

## Remoção de diclofenac de águas residuais por processo híbrido de adsorção/ nanofiltração

DÉBORA CRISTINA NOBRE DUARTE

Licenciatura em Engenharia Química e Biológica, Ramo Ambiente

Trabalho Final de Mestrado para obtenção do grau de

Mestre em Engenharia da Qualidade e Ambiente

Orientadores:

Doutora Ana Maria G. H. Barreiros Joanaz de Melo, ISEL

Doutor Rui Manuel Carvalho Viegas, LNEC

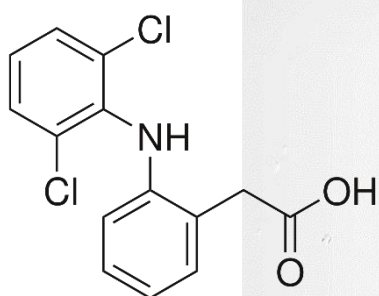
**Júri**

Presidente: Doutora Maria Teresa Loureiro dos Santos, ISEL

Vogais: Doutora Maria Margarida Páscoa Campinas, LNEC  
Doutor Rui Manuel Carvalho Viegas, LNEC

dezembro de 2019





## Remoção de diclofenac de águas residuais por processo híbrido de adsorção/ nanofiltração

DÉBORA CRISTINA NOBRE DUARTE

Licenciatura em Engenharia Química e Biológica, Ramo Ambiente

Trabalho Final de Mestrado para obtenção do grau de

Mestre em Engenharia da Qualidade e Ambiente

### Orientadores

Doutora Ana Maria G. H. Barreiros Joanaz de Melo, ISEL

Doutor Rui Manuel Carvalho Viegas, LNEC

### Júri

Presidente: Doutora Maria Teresa Loureiro dos Santos, ISEL

Vogais: Doutora Maria Margarida Páscoa Campinas, LNEC

Doutor Rui Manuel Carvalho Viegas, LNEC



“A tarefa não é tanto ver aquilo que ninguém viu, mas pensar o que ninguém ainda pensou sobre aquilo que o mundo todo vê.”

Arthur Schopenhauer



Dedico este trabalho ao meu Pai, à minha Mãe e à minha Mana



## Agradecimentos

A realização desta dissertação para obtenção do grau de Mestre revelou-se uma tarefa exigente a todos os níveis, desde académico, profissional e pessoal. Foi uma experiência que me marcará para a vida e que só com o apoio e motivação por parte de um conjunto de pessoas consegui concretizar este grande objetivo. Assim, não poderia deixar de prestar algumas palavras sinceras de agradecimento.

Gostaria de começar por agradecer à minha orientadora, Professora Ana Maria Barreiros, pela sugestão do tema e pelo acompanhamento e supervisão indispensáveis à realização desta dissertação. O seu apoio e disponibilidade em ajudar a ultrapassar as dificuldades com que me deparei ao longo deste trabalho foram essenciais.

O meu segundo agradecimento é destinado ao Engenheiro Rui Viegas que me acompanhou no laboratório do LNEC e esteve sempre disponível para esclarecer as minhas dúvidas e questões. O seu conhecimento acerca do tema é tão amplo e sempre o partilhou comigo. Toda a exigência imposta fez-me adquirir mais sabedoria.

A uma amiga que tive a sorte de conhecer e com quem tive o prazer de trabalhar: Ana Rita Fonseca, o percurso de ambas foi complicada, mas o apoio incondicional foi imprescindível para eu realizar este sonho.

Quero agradecer a uma pessoa muito especial por toda a paciência que teve, especialmente nos últimos meses, e pelas palavras de apoio e segurança que sempre me transmitiu. Sem ti, este trabalho tinha sido muito mais difícil de elaborar. Obrigada, Rodrigo.

Não poderia deixar de prestar os meus agradecimentos à minha família, pelo seu afeto incondicional, confiança demonstrada e força transmitida ao longo de toda a minha vida.

À minha irmã, minha grande amiga, agradeço o apoio e carinho manifestado e que a conclusão deste trabalho sirva de inspiração e motivação para o seu futuro.

O meu maior agradecimento é dirigido aos meus pais a quem devo tudo o que sou hoje. Por todos os momentos mais complicados que passámos, pelas alegrias que partilhámos e os dissabores que dividimos.

Muito obrigada do fundo do coração, Pai e Mãe.



## Resumo

A lista de Contaminantes de Interesse Emergente (CIE) de grande relevância para o ambiente e para a saúde pública não para de crescer sendo acompanhada por uma crescente pressão para o aumento do grau de exigência da legislação, o que se irá refletir numa maior exigência no tratamento de água e de águas residuais. Anualmente são criados aproximadamente 120 novos produtos químicos, com potencial de contaminação dos recursos hídricos durante a sua produção, utilização ou descarga. As ETAR são consideradas o principal meio de entrada destas substâncias nos meios hídricos, sendo também as principais barreiras.

Em estudos anteriores foi demonstrada a elevada eficiência de remoção de compostos farmacêuticos, uma família de CIE, de águas residuais pelo processo híbrido de adsorção com carvão ativado em pó (PAC) / nanofiltração (NF). Neste estudo o principal objetivo foi estudar o impacto de diferentes parâmetros operacionais do processo PAC/NF na remoção de diclofenac (DCF), um composto farmacêutico recalcitrante em ETAR e presente na primeira lista de vigilância de compostos a monitorizar em cada estado membro da EU, de acordo com a Decisão de Execução (EU) 2015/495.

Para o efeito foram realizados ensaios com uma instalação PAC/NF à escala laboratorial, com soluções modelo de DCF em matriz mineral semelhante à da água residual tratada da ETAR de El Prat, Espanha.

Foram estudadas diversas estratégias de operação do processo híbrido de PAC/NF, onde se variou: (i) a concentração de PAC utilizado (8 e 16 mg/L); (ii) o modo de adição do PAC (em contínuo, por pulsos e no início); (iii) a taxa de recirculação (25%, 50% e sem recirculação); e (iv) o tempo de residência hidráulico (TRH) no tanque de mistura (30 e 60 minutos).

Os resultados permitiram concluir que o TRH demonstrou ser o fator determinante na remoção de DCF, tendo-se obtido remoções mais elevadas para 60 minutos do que para 30 minutos, sendo as primeiras semelhantes às obtidas em estudos em batch. Por outro lado, os diferentes modos de adição de PAC e as diferentes taxas de recirculação estudadas não mostraram impacto na remoção de DCF.

Foi ainda observado não ocorrer aumento de pressão transmembranar durante a operação do processo o que indica que, na gama de condições e tempos de operação estudados (até 8 horas), não ocorreu colmatação da membrana.

**Palavras-chave:** Adsorção, Compostos farmacêuticos, Contaminantes de Interesse Emergente (CIE), Diclofenac, Nanofiltração, PAC/NF



## Abstract

The list of Contaminants of Emerging Concern (CECs) of great relevance to the environment and public health is constantly growing and is accompanied by an increasing pressure for more demanding legislation, which will imply higher requirements for water and wastewater treatment. Approximately 120 new chemicals are created each year, with the potential for water resources contamination during their production, use or discharge. Wastewater treatment plants are considered the main means of entry of these substances into the water environment, being also the main barriers.

In previous studies the high efficiency of removing pharmaceutical compounds, a family of CECs, from wastewater by the hybrid process of adsorption with powder activated carbon (PAC) / nanofiltration (NF) was demonstrated. In this study the main objective was to study the impact of different operational parameters of the PAC/NF process on the removal of diclofenac (DCF), a recalcitrant pharmaceutical compound in WWTPs and present in the first monitoring list of compounds to be monitored in each EU member state, according to the Commission Implementing Decision (EU) 2015/495.

For this purpose, tests were carried out with a PAC/NF laboratory scale unit with DCF model solutions in a mineral matrix similar to the treated wastewater of El Prat WWTP, Spain.

Several operation strategies of the PAC/NF hybrid process were studied: (i) the PAC concentration used (8 and 16 mg/L); (ii) the PAC addition mode (continuous, by pulses and at the beginning); (iii) the recirculation rate (25%, 50% and without recirculation); and (iv) the hydraulic residence time (HRT) in the mixing tank (30 and 60 minutes).

The results allowed concluding that the HRT proved to be the determining factor in the removal of DCF, with higher removals obtained for 60 minutes than for 30 minutes, the first ones being similar to those obtained in batch studies. On the other hand, the different PAC addition modes and the different recirculation rates studied showed no impact on the removal of DCF.

It was also observed that there was no increase in the transmembrane pressure during the operation of the process, which indicates that in the range of conditions and operation times studied (up to 8 hours), no membrane fouling occurred.

**Keywords:** Adsorption, Contaminants of emerging concern (CECs) Diclofenac, Nanofiltration, PAC/NF, Pharmaceutical compounds (PhCs)



# Índice

1. Introdução.....	3
1.1. Enquadramento .....	3
1.2. Objetivo .....	5
1.3. Metodologia .....	5
1.4. Estrutura do trabalho .....	6
2. Impacte do diclofenac no Ciclo Urbano da Água.....	9
2.1. Poluentes Emergentes .....	9
2.2. Enquadramento Legal .....	11
2.3. Diclofenac.....	12
2.3.1. Informação ecológica.....	16
2.3.1.1. Resumo das implicações de exposição para o ambiente.....	16
2.3.1.2. Destino ambiental .....	17
2.3.2. Biodegradação .....	18
2.3.3. Degeneração abiótica.....	18
2.3.4. Concentrações nos efluentes .....	18
3. Estações de Tratamento de Águas Residuais .....	21
3.1. Requisitos legais para o tratamento de águas residuais .....	22
3.2. Níveis de tratamento de águas residuais urbanas .....	23
3.2.1. Tratamento preliminar.....	24
3.2.2. Tratamento primário .....	24
3.2.3. Tratamento secundário.....	25
3.2.4. Tratamento terciário.....	25
4. Remoção de Diclofenac por diferentes processos de tratamento .....	29
4.1. Sistemas de remoção de diclofenac .....	29
4.1.1. Lamas ativadas .....	30
4.1.2. Biorreator de membrana.....	31

4.1.3.	Leitos percoladores .....	31
4.1.4.	Leitos de macrófitas.....	32
4.1.5.	Ozonização .....	32
4.1.6.	Processos oxidativos avançados (POA) .....	33
4.1.6.1.	UV .....	33
4.1.6.2.	UV com H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> .....	33
4.1.6.3.	Processo Fenton e Fenton com UV .....	34
4.1.7.	Ultrafiltração .....	35
4.1.8.	Osmose inversa e Nanofiltração .....	35
4.2.	Adsorção .....	36
4.2.1.	Otimização e Design de Sistemas de Adsorção .....	38
4.2.2.	Cinética de adsorção .....	38
4.2.3.	Isotérmica de adsorção .....	39
4.2.4.	Modelos matemáticos.....	39
4.3.	Nanofiltração .....	41
4.3.1.	Fatores que afetam a membrana.....	42
4.3.1.1.	Limpeza de Membranas e Regeneração.....	44
4.3.1.2.	Backwash .....	44
4.3.1.3.	Flush.....	45
4.3.1.4.	Lavagem química.....	45
4.4.	Processo híbrido de adsorção com nanofiltração .....	46
4.4.1.	Design de processo .....	47
4.4.2.	Seleção de membrana.....	50
4.4.3.	Otimização da adsorção de PAC .....	50
4.4.4.	Custos .....	50
5.	Materiais e métodos .....	55
5.1.	Materiais.....	55

5.1.1.	Solução Mineral .....	55
5.1.2.	Diclofenac.....	56
5.1.3.	PAC.....	57
5.1.4.	Características do módulo de membranas.....	57
5.2.	Otimização do método de quantificação de diclofenac .....	60
5.3.	Estudos de filtrabilidade.....	62
5.4.	Estudo da adsorção do diclofenac à membrana .....	66
5.5.	Estratégias de funcionamento do processo híbrido PAC/NF.....	68
6.	Resultados e Discussão de Resultados .....	77
6.1.	Quantificação de diclofenac.....	77
6.2.	Estudos de filtrabilidade.....	78
6.2.1.	Permeabilidade da membrana.....	78
6.2.2.	Efeito da Solução Mineral na Permeabilidade da membrana.....	80
6.2.3.	Impacte da presença de Diclofenac na permeabilidade da membrana .....	81
6.2.4.	Impacte da presença de PAC na permeabilidade da membrana .....	83
6.2.4.1.	Estudo do efeito da concentração de PAC na permeabilidade da membrana.....	85
6.2.5.	Resumo do efeito das diferentes soluções na permeabilidade da membrana.....	87
6.3.	Estudos de adsorção de Diclofenac à membrana.....	89
6.4.	Estratégias de operação do processo PAC/NF.....	96
6.4.1.	Efeito da taxa de recirculação.....	99
6.4.2.	Efeito do modo de adição de PAC.....	103
6.4.3.	Efeito de diferentes tempos de retenção hidráulica.....	107
6.4.4.	Efeito da concentração de PAC.....	109
7.	Conclusões e perspectivas futuras.....	115
7.1.	Conclusões.....	115
7.2.	Perspetivas futuras .....	117
	Referências Bibliográficas .....	119

Anexo 1 .....	133
Anexo 2 .....	134
Anexo 3 .....	137
Anexo 4 .....	138
Anexo 5 .....	139
Anexo 6 .....	141
Anexo 7 .....	144
Anexo 8 .....	145
Anexo 9 .....	146
Anexo 10 .....	150

## Índice de figuras

Figura 1: Estrutura do diclofenac adaptada do site PubChem a) 3D; b) 2D .....	14
Figura 2: Evolução da qualidade das águas superficiais em Portugal continental (Monte et al., 2016).....	22
Figura 3: Esquema do tratamento das fases líquida, sólida e gasosa das AR (Monte et al., 2016) .....	23
Figura 4: Esquemas de tratamento para reutilização de uma água de alta qualidade envolvendo nanofiltração e adsorção através de carvão ativado (Adaptado de Kazner, 2011). .....	46
Figura 5: Esquema do processo PAC/NF (Adaptado de Kazner, 2011) .....	48
Figura 6: Esquema de operação da membrana (PENTAIR).....	58
Figura 7: Otimização do método de medição de DCF.....	61
Figura 8: Representação esquemática da unidade laboratorial (Adaptado de Viegas <i>et al.</i> , 2015) .....	62
Figura 9: Pontos de medição do caudal.....	63
Figura 10: Planeamento dos estudos de permeabilidade.....	65
Figura 11: Objetivo dos ensaios de adsorção .....	67
Figura 12: Perfil de adição de PAC .....	68
Figura 13: Representação esquemática da unidade laboratorial de PAC/NF (Adaptado de Viegas et al., 2015).....	70
Figura 14: Sistema real utilizado .....	71
Figura 15: Planeamento dos ensaios em contínuo .....	73
Figura 16: Variação do fluxo de permeado com a PTM a 20°C, utilizando Água Milli-Q...79	
Figura 17: Variação do fluxo de permeado a 20°C com a PTM, utilizando SM para diferentes velocidades de recirculação .....	80
Figura 18: Estudo da permeabilidade da membrana com SM e DCF, com o fluxo corrigido a 20 °C.....	82
Figura 19: Estudo da permeabilidade da membrana com SM e PAC, com o fluxo corrigido a 20°C.....	83

Figura 20: Permeabilidade da membrana a 100, 200 e 500 mg/L de PAC.....	86
Figura 21: Evolução da concentração de DCF ao longo do tempo nas correntes de alimentação, recirculação e de permeado, para a concentração inicial de DCF = 4,91 mg/L .....	90
Figura 22: Variação da concentração de DCF na corrente de alimentação ao longo do tempo para as diferentes concentrações iniciais de DCF.....	90
Figura 23: Quantidades de DCF adsorvidas em função do tempo à membrana .....	92
Figura 24: Estudo cinético para uma concentração de a)0,77 mg/L; b) 2,55 mg/L; c) 4,06 mg/L e d) 4,91 mg/L de DCF.....	93
Figura 25: Ajuste da isotérmica de Freundlich aos dados experimentais .....	95
Figura 26: Fotografia do sistema em operação do processo PAC/NF .....	97
Figura 27: Concentração de DCF na alimentação, recirculação e permeado nos ensaios, sem recirculação, com uma taxa de recuperação de 25% e respetiva remoção de DCF .	99
Figura 28: Concentração de DCF na alimentação, recirculação e permeado nos ensaios, sem recirculação, com uma taxa de recuperação de 50% e respetiva remoção de DCF .....	100
Figura 29: Concentração de DCF na alimentação, recirculação e permeado nos ensaios, sem recirculação e respetiva remoção de DCF.....	101
Figura 30: Concentração de DCF na alimentação, recirculação e permeado para uma taxa de recirculação de 25% e adição de PAC no início do ensaio.....	103
Figura 31: Concentrações de DCF na alimentação, recirculação e permeado para uma taxa de recirculação de 25% e adição de PAC em 5 pulsos .....	104
Figura 32: Concentrações de DCF na alimentação, recirculação e permeado para uma taxa de recirculação de 25%, TRH de 30 minutos e respectivas remoções.....	107
Figura 33: Concentrações de DCF na alimentação, recirculação e permeado para uma taxa de recirculação de 25% e concentração de PAC de 8 mg/L .....	109
Figura 34: Gráfico de calibração do rotâmetro de Recirculação.....	135
Figura 35: Gráfico de calibração do rotâmetro de Permeado.....	136
Figura 36: Gráfico de calibração do rotâmetro de Alimentação.....	136
Figura 37: Permeabilidade da membrana ao PAC, estudando a velocidade de Recirculação .....	137

Figura 38: Permeabilidade da membrana ao aumento da concentração de PAC .....	138
Figura 39: Varrimento da solução de DCF em matriz mineral para determinação do comprimento de onda máximo de adsorção .....	139
Figura 40: Varrimento da solução de DCF em matriz mineral para determinação do comprimento de onda máximo de adsorção .....	139
Figura 41: Retas de calibração entre soluções de DCF de diferentes concentrações e a absorvância nos UV a 3 comprimentos de onda .....	140
Figura 42: Reta de calibração do diclofenac .....	142
Figura 43: Leitura de absorvância de todas as amostras .....	143
Figura 44: Leitura da absorvância média de cada amostra .....	143



## Índice de tabelas

Tabela 1: Propriedades do diclofenac (adaptado de Pubchem, 2019) .....	15
Tabela 2: Relação entre o $K_{ow}$ , potencial de adsorção e o potencial de bioacumulação ..	15
Tabela 3: Remoções de DCF alcançadas em diferentes sistemas de tratamento .....	30
Tabela 4: Fatores que afetam a adsorção (Adaptado de Metcalf & Eddy, 2004).....	37
Tabela 5: Processos de separação por membranas com pressão como força motriz (Adaptado de Kazner, 2011) .....	41
Tabela 6: Fatores que afetam o desempenho do processo PAC/NF (Bellona et al., 2004; Crittenden et al., 2005; Snyder et al., 2007; Schäfer et al., 2005; Quintanilla, 2010) .....	49
Tabela 7: Valores de referências dos meios necessários para a implementação de um módulo de membranas. (Adaptado de Guerra & Pellegrino, 2012) .....	51
Tabela 8: Caracterização da solução mineral .....	56
Tabela 9: Características dos reagentes.....	56
Tabela 10: Resumo das características do módulo de membranas.....	59
Tabela 11: Condições estudadas.....	69
Tabela 12: Permeabilidade e coeficientes de correlação do estudo da permeabilidade da Membrana com solução mineral .....	81
Tabela 13: Equações e Coeficientes de correlação do estudo da permeabilidade da Membrana com DCF.....	82
Tabela 14: Equações e Coeficientes de correlação do estudo da permeabilidade da Membrana com PAC.....	84
Tabela 15: Quadro resumo da permeabilidade da membrana para diferentes ensaios....	87
Tabela 16: Quadro resumo da permeabilidade para as três condições estudadas .....	88
Tabela 17: Evolução da concentração de diclofenac ao longo do tempo, até se atingir o equilíbrio.....	93
Tabela 18: Parâmetros da equação de Freundlich para a adsorção do diclofenac .....	94
Tabela 19: Quadro resumo da influência da taxa de recirculação.....	102
Tabela 20: Quadro resumo da influência do modo de adição de PAC .....	105
Tabela 21: Quadro resumo da influência do TRH .....	108

Tabela 22: Quadro resumo da influência da concentração de PAC .....	110
Tabela 23: Quadro resumo da influência dos diferentes parâmetros estudados .....	111
Tabela 24: Requisitos para as descargas do efluente das ETAR sujeitas ao apresentado nos artigos 5º e 6º do Decreto-Lei n.º 152/97 (Quadro 1 do Decreto-Lei n.º 152/97) .....	133
Tabela 25: Calibração do rotâmetro de Recirculação.....	134
Tabela 26: Calibração do rotâmetro de Permeado.....	135
Tabela 27: Calibração do rotâmetro de Alimentação.....	135
Tabela 28: Coeficiente de correlação e respetivas equações para os diferentes comprimentos de onda .....	140
Tabela 29: Absorvâncias obtidas a 286 nm para cada amostra e respetiva média .....	141
Tabela 30: Absorvância para a determinação do LD e do LQ .....	144
Tabela 31: Parâmetros medidos e calculados para a determinação da permeabilidade da membrana à Água Milli-Q .....	145
Tabela 32: Dados do ensaio de cinética para uma concentração de 0,77 mg/L de DCF146	
Tabela 33: Dados do ensaio de cinética para uma concentração de 2,55 mg/L de DCF147	
Tabela 34: Dados do ensaio de cinética para uma concentração de 4,06 mg/L de DCF148	
Tabela 35: Dados do ensaio de cinética para uma concentração de 4,91 mg/L de DCF149	

## Lista de acrónimos e abreviaturas

AR Água Residual

ARB Água Residual Bruta

ARI Água Residual Industrial

ART Água Residual Tratada

ARU Água Residual Urbana

CA Carvão Ativado

CAG Carvão Ativado Granulado

CAS Chemical Abstracts Service

CIE Compostos de Interesse Emergente

COD Carbono Orgânico Dissolvido

COT Carbono Orgânico Total

CSTR Reator Contínuo Completamente Agitado

CTO Carência Total de Oxigénio

DCF Diclofenac

DQA Diretiva Quadro da Água

DL Decreto-Lei

ECHA European Chemicals Agency

EEA European Environment Agency

ETAR Estação de Tratamento de Águas Residuais

FDA Food and Drug Administration

IUPAC International Union of Pure and Applied Chemistry (União Internacional de Química Pura e Aplicada)

LD Limite de Detecção

LQ Limite de Quantificação

NF Nanofiltração

NQA Normas da Qualidade Ambiental

PAC Carvão Ativado em Pó

POA Processos Oxidativos Avançados

PE Poluentes Emergentes

PP Poluentes Prioritários

PTM Pressão Transmembranar

RASARP Relatório Anual dos Serviços de Águas e Resíduos em Portugal

REACH *Registration, Evaluation, Authorisations and Restriction of Chemicals*

SM Solução Mineral

SP Substâncias Prioritárias

SS Sólidos Suspensos

SST Partículas sólidas em suspensão

TRH Tempo de Retenção Hidráulico

UE União Europeia

---

# Capítulo 1

---

## *Introdução*

*Neste primeiro capítulo é apresentado o enquadramento da temática do impacto, a nível ambiental, do diclofenac, assim como alguma da legislação associada a este contaminante de interesse emergente e alguma da sua história. O objetivo da presente dissertação é apresentado de seguida e pretende mostrar o que motivou à abordagem deste tema. A metodologia de trabalho pretende apresentar de forma resumida o que foi elaborado e a estrutura do presente documento mostra como está organizado o trabalho.*



# 1. Introdução

## 1.1. Enquadramento

A ocorrência de substâncias químicas produzidas pelo Homem a nível ambiental já é conhecida desde os anos 70. Um estudo desenvolvido por Garrison *et al.* em 1976, nos Estados Unidos da América, verificou a presença de ácido clofíbrico (herbicida) em águas residuais domésticas não tratadas e em efluentes de ETAR, um ano mais tarde, Hignite e Azamoff (1977) detetaram a presença de ácido salicílico nos afluentes e nos efluentes de ETAR.

Atualmente os medicamentos são classificados como uma classe emergente de contaminantes ambientais, amplamente utilizados na medicina humana e na medicina veterinária (Mompelat *et al.*, 2009).

As ETAR são vistas como o principal meio de entrada de medicamentos e outros contaminantes no ambiente. Houve, portanto, um crescente aumento da pressão para criar legislação para controlar, quer seja a entrada de medicamentos no ambiente, quer sejam outro tipo de contaminantes considerados emergentes e com impacte no meio ambiente.

A Decisão de Execução (UE) 2015/495 da Comissão de 20 de março de 2015 apresenta uma lista de vigilância de substâncias, onde é possível ver, entre outras, a presença do diclofenac (DCF), a monitorizar a nível da UE no domínio da política da água. Esta foi revogada pela Decisão de Execução (EU) 2018/840 da Comissão de 5 de junho de 2018, onde o DCF já não se encontra presente, uma vez que, em 2017 a Comissão analisou os dados do primeiro ano de monitorização das substâncias presentes na primeira lista de vigilância e concluiu que já existem dados de monitorização suficientes, para fazer uma análise de risco de DCF nas massas de água de alta para esta substância poder ser retirada da lista de substâncias em vigilância.

A escolha do DCF, prende-se com o facto de ser um composto farmacêutico representativo da classe dos anti-inflamatórios, hidrófobo e aniónico, trata-se de um composto farmacêutico que é recalcitrante nos tratamentos biológicos presentes nas ETAR e fazia parte da lista de vigilância de substâncias de 2015.

Existem diversos estudos, na literatura científica, de ocorrência de DCF em águas residuais, águas de superfície e águas para consumo humano, em diversos países, como Alemanha (Ternes, 1998; Heberer *et al.*, 2002) Espanha (Gracia Lor *et al.*, 2012), Coreia (Han *et al.*, 2006; S. D. Kim *et al.*, 2007; Sim *et al.*, 2011), Reino Unido

(Roberts & Thomas, 2006) e Portugal (Gaffney *et al.*, 2017; Lolić *et al.*, 2014; Salgado *et al.*, 2010).

O estudo elaborado por Gaffney *et al.*(2017), mostra que existem tratamentos de águas residuais que podem eliminar ou remover uma quantidade substancial de compostos farmacêuticos, mas que ainda existem concentrações significativas dos mesmos nos efluentes. A título de exemplo, é apresentada a ETAR de Beirolas, situada na zona de Lisboa e que faz as suas descargas de efluentes no estuário do Tejo. O seu principal objetivo foi quantificar um grupo de 32 compostos farmacêuticos, nos diferentes processos de tratamentos utilizados na ETAR de Beirolas.

Foram efetuadas 12 campanhas de amostragem de AR aos diferentes tratamentos aplicados na ETAR, no período de 2013-2014, com o intuito de estudar as suas eficiências de remoção. No final do estudo, os autores concluíram que o DCF só estava a ser removido a 21% no tratamento secundário e cerca de 39% no global. Dos 32 compostos farmacêuticos estudados, o DCF foi o segundo com menor taxa de remoção.

O estudo elaborado por Salgado *et al.*(2010), em 5 ETAR concluiu que em cada 10 amostras de efluente tratado verificou-se a presença de DCF em 7. Não só nas águas, mas também nas lamas. A sua resistência perante os atuais processos e operações existentes nas ETAR e o impacte que apresenta em diferentes espécies de invertebrados, algas e peixes, demonstram a urgente necessidade de monitorizar, controlar e minimizar este contaminante à saída das ETAR (Papageorgiou *et al.*, 2016).

Porém, não é só nas águas residuais que este composto é encontrado. Nas águas de consumo humano também é possível detetar DCF. As concentrações são inferiores às encontradas nos efluentes das ETAR. Na literatura científica encontram-se vários estudos que demonstram a sua presença a nível mundial, como por exemplo na Alemanha (Mompelat *et al.*, 2009), Eslovénia (Santos *et al.*, 2010), França (Mompelat *et al.*, 2009) e Estados Unidos da América, EUA (Santos *et al.*, 2010). Na Europa, as concentrações de DCF detetadas variaram entre 0,0025 e 0,006 µg/L.

## 1.2. Objetivo

O principal objetivo do trabalho foi estudar o efeito de diferentes parâmetros operacionais no desempenho do processo híbrido PAC/NF para remover o DCF de soluções modelo.

De modo a que a otimização do processo ocorresse, foi necessário otimizar o método de deteção do DCF e determinar os limites de quantificação (LQ) e de deteção (LD).

Este trabalho foi desenvolvido no Laboratório Nacional de Engenharia Civil (LNEC) e resulta de um projeto denominado *LIFE aWARE- “Innovative hybrid MBR-(PAC-NF) systems to promote Water Reuse”*, que lida com a questão da escassez de água, remoção de contaminantes prioritários e emergentes no ciclo urbano da água, como referencia a página do projeto. É um desenvolvimento do estudo elaborado por Viegas *et al.*, (2015) no âmbito de aplicação da tecnologia híbrida adsorção/ nanofiltração no tratamento de águas residuais para reutilização.

## 1.3. Metodologia

A metodologia aplicada no presente trabalho consistiu em:

- Pesquisa bibliográfica;
- Validação do método de análise;
- Determinação do limite de deteção e do limite de quantificação do DCF;
- Avaliação do impacte do diclofenac e de diferentes soluções na permeabilidade da membrana;
- Estudar diferentes condições no sistema e analisar a eficiência de remoção do DCF para cada ensaio;
- Concluir quais as condições ótimas de funcionamento para os diferentes parâmetros operacionais analisados;

## 1.4. Estrutura do trabalho

Esta dissertação está organizada em 8 capítulos distintos, iniciando com uma abordagem geral, particularizando o tema em estudo de capítulo para capítulo.

No capítulo 2 é feito um enquadramento à temática dos medicamentos e do seu efeito no meio ambiente.

No capítulo 3 é abordado o tema das estações de tratamento de águas residuais, quais os níveis de tratamento e quais os processos ou equipamentos que existem e que são utilizados atualmente.

No capítulo 4 é apresentada uma comparação entre os diferentes processos de tratamento de ETAR com implicações na remoção de DCF.

No capítulo 5 são introduzidos os materiais e métodos que foram utilizados ao longo de toda a componente laboratorial deste trabalho.

No capítulo 6 são apresentados os resultados obtidos para os diferentes ensaios e é feita uma análise dos mesmos.

No capítulo 7 é apresentado um breve resumo do resultado dos principais ensaios e uma conclusão sobre o sistema como um todo, ou seja, quais as melhores condições de operação estudadas que vão maximizar a remoção de DCF das águas residuais.

---

## *Capítulo 2*

---

### *Impacte do diclofenac no Ciclo Urbano da Água*

*Neste capítulo é feita uma abordagem teórica ao conceito de poluente, com principal incidência no diclofenac, dado ser o poluente em estudo.*

*As implicações do diclofenac no meio ambiente são também apresentadas, com a finalidade de dar ênfase na dimensão da problemática que o diclofenac é para o meio ambiente.*



## 2. Impacte do diclofenac no Ciclo Urbano da Água

### 2.1. Poluentes Emergentes

Os contaminantes constituem um vasto grupo de compostos químicos utilizados abrangente e extensivamente, quer seja no domínio da saúde, da higiene pessoal, da alimentação, do vestuário, da indústria, etc. basicamente, existem contaminantes em quase tudo o que o ser humano faz e produz no seu quotidiano.

A *NORMAN network* define poluente como:

*“qualquer substância introduzida no ambiente que afeta negativamente a utilidade de um recurso ou a saúde de seres humanos, animais ou ecossistemas.”*

Atualmente estão registadas cerca de 30 000 substâncias químicas no sistema regulador *REACH* (*Registration, Evaluation, Authorisations of CHemicals*), com informações referentes à eventual perigosidade das substâncias químicas e como lidar com os respetivos riscos.

Bases de dados como o *REACH*, a *NORMAN network* ou a *ECHA* (*European CHemicals Agency*), permitem um melhor conhecimento das substâncias químicas que se encontram registadas, contudo, todos os anos são descobertas novas substâncias químicas e nem todas estão ainda registadas ou apresentam estudos de ecotoxicologia.

Muitas substâncias acabam por ser reconhecidas como contaminantes, devido à sua aplicabilidade e à definição de contaminante, porém não se sabe o impacte que podem vir a ter nos ecossistemas devido à inexistência de estudos mais elaborados acerca das novas substâncias químicas. Só na Europa, no meio aquático, foram identificadas pelos menos 700 substâncias que se encontram catalogadas em 20 classes (*REACH*, 2019).

As substâncias ambientais emergentes não são necessariamente novas substâncias químicas. São substâncias que muitas vezes têm estado presentes no meio ambiente, mas cuja presença e significado só agora estão sendo esclarecidas.

Segundo a *NORMAN network*, poluente emergente (PE) é:

*“uma substância que atualmente não está incluída nos programas rotineiros de monitorização ambiental e que pode ser candidata a legislação no futuro devido aos seus efeitos adversos e/ou persistência.”*

Quer isto dizer que, existem substâncias químicas que aquando do seu registo não se tinha conhecimento do seu efeito tóxico no meio ambiente, mas que com o passar do tempo e devido à quantidade utilizada pelo ser humano, têm tido implicações na boa qualidade dos ecossistemas e têm implicado efeitos prejudiciais nos mesmos.

Um número significativo de PE resultantes da poluição difusa e pontual estão presentes nos ecossistemas aquáticos.

Atualmente existe um novo conceito de contaminantes que inclui os produtos farmacêuticos e de cuidados pessoais que é chamado de “*Contaminants of emerging concern* (CEC) ou Contaminantes de Interesse Emergente (CIE) em português, que segundo *Sauvé & Desrosiers* (2014) é definido como sendo:

*“produtos químicos ou materiais de ocorrência natural, fabricados pelo homem, que foram descobertos ou são suspeitos de estarem presentes em vários compartimentos ambientais e cuja toxicidade ou persistência provavelmente altera significativamente o metabolismo de um ser vivo.”*

## 2.2. Enquadramento Legal

A 20 de março de 2015, saiu a Decisão de Execução (UE) 2015/495 da Comissão que estabelece uma lista de vigilância das substâncias para monitorização a nível da União no domínio da política da água nos termos da Diretiva 2008/105/CE do Parlamento Europeu e do Conselho. A poluição química das águas de superfície representa uma ameaça para os ecossistemas, com efeitos como toxicidade aguda e crónica para os organismos que neles habitam, perdas de habitats e de biodiversidade e a possível ameaça que constituem para a saúde humana.

Um dos objetivos da Diretiva Quadro da Água (DQA), a Diretiva nº 2000/60/CE é assegurar o bom estado químico, “*o estado químico alcançado por uma massa de águas de superfície em que as concentrações de poluentes não ultrapassam as normas de qualidade ambiental*”. No que respeita à avaliação do estado químico das águas superficiais, as substâncias a considerar são as identificadas como substâncias prioritárias (SP) no âmbito da Decisão 2455/2001/CE e da Diretiva filha das Substâncias Prioritárias, a Diretiva 2008/105/CE, alterada pela Diretiva 2013/39/EU.

Além das SP, existe um conjunto de PE que podem ser incluídos na lista de SP das versões atualizadas da DQA. Os compostos farmacêuticos, em particular, são um grupo de contaminantes emergentes que estão a receber uma atenção crescente devido aos seus potenciais efeitos nocivos para o meio ambiente e para a saúde humana.

A implementação das atuais normas da DQA em termos de contaminantes prioritários e emergentes requer a monitorização e controlo da sua concentração, mantendo-a abaixo dos limites estabelecidos, de forma a garantir a proteção dos ecossistemas aquáticos. A principal fonte de contaminantes prioritários e emergentes no ciclo da água são as águas residuais de origem industrial, agrícola e urbana. Visto que a maior parte das águas residuais geradas no ciclo urbano da água são tratadas em estações de tratamento de águas residuais (ETAR) convencionais, que não estão preparadas para a remoção de contaminantes prioritários e emergentes, os seus efluentes foram identificados como sendo a principal fonte de contaminação no meio aquático.

Com o objetivo de melhorar o conhecimento para a futura revisão da lista de SP a Diretiva 2013/39/EU determina que deve ser estabelecida e atualizada uma lista de vigilância. Na lista devem ser incluídas substâncias que possam representar um risco significativo para o meio aquático, substâncias utilizadas e descarregadas para o meio aquático que raramente sejam monitorizadas. Para as substâncias da lista de vigilância

devem ser recolhidos dados de monitorização suficientes para efetuar uma análise de risco. Se no final da monitorização se considerar que a substância representa um risco significativo, esta deve ser incluída na lista de SP e deve ser estabelecido a NQA (Normas de Qualidade Ambiental) que deverá ser respeitada. A Diretiva 2013/39/EU prevê ainda que se existir informação suficiente para que possa ser efetuada uma avaliação de risco a substância seja retirada da lista de vigilância na atualização seguinte.

O DCF foi um dos medicamentos incluídos na primeira lista de substâncias a vigiar na Decisão de Execução (UE) 2015/495.

Em 2017, a Comissão analisou os dados do primeiro ano de monitorização das substâncias da primeira lista de vigilância. Com base nessa análise, concluiu que se dispõe de dados de monitorização de alta qualidade suficientes para as substâncias trihalato, oxadiazão, 2,6-di-terc-butil-4-metilfenol e diclofenac, pelo que estas substâncias foram retiradas da lista de vigilância constante na Decisão de Execução (UE) 2018/840 da comissão.

A prevenção da emissão de contaminantes prioritários e emergentes para o meio ambiente através dos efluentes das ETAR requer o desenvolvimento de tecnologias de tratamento que assegurem a qualidade da água descarregada nos meios recetores devido à necessidade de ultrapassar a escassez e melhorar a utilização de recursos de água alternativos. As estações de recuperação e reutilização devem ainda ter em consideração os contaminantes prioritários e emergentes de forma a fornecer água de qualidade adequada ao uso a que se destina. Atualmente, na UE ainda não é necessário controlar e remover os PE, mas tendo a Suíça como exemplo, a sua legislação obriga a que, determinadas ETAR (com caudais maiores), removam 80% de um grupo de referência de PE (Kazner, 2011).

### 2.3. Diclofenac

Por volta da década de 60, o DCF sódico foi fabricado, com o intuito da obtenção de um anti-inflamatório não esteroide que proporcionasse uma atividade eficiente e que apresentasse uma tolerância consideravelmente elevada (PubChem, 2019).

É um composto farmacêutico pertencente à classe dos compostos anti-inflamatórios não-esteroide com ações antipiréticas e analgésicas. Presentemente, é utilizado tanto por humanos como na medicina veterinária, mais especificamente, por mamíferos. É indicado

para o tratamento agudo e crónico de sinais e sintomas de osteoartrite reumatóide (PubChem, 2019).

Segundo o PubChem (2019), o DCF é um derivado do ácido benzenoacético e o seu nome IUPAC é 2-[2-(2,6-dicloroanilo) fenil] ácido acético.

Foi primeiro introduzido no mercado Japonês, em 1974, pela *Geigy Pharmaceuticals*, sob o nome comercial Voltaren®. A partir daqui o seu uso foi difundido para mais de 120 países e, no ano de 1986, aproximadamente 150 milhões de pacientes em todo o mundo já utilizavam esta terapia. Contudo, apesar da sua larga utilização a uma escala mundial, este só foi aprovado em julho de 1988, pelo órgão regulador americano *Food and Drug Administration- FDA*.

O DCF é eliminado através do metabolismo e posterior excreção urinária e biliar do glucuronido e dos respetivos metabolitos. A quantidade de DCF inalterado livre que é excretado na urina é uma quantidade ínfima. Aproximadamente 65% da dose é excretada na urina e aproximadamente 35 % na bile como conjugados de metabolitos.

Aceita-se que os efeitos anti-inflamatórios do DCF são decorrentes da inibição da migração de leucócitos e da enzima cito-oxigenase (COX-1 e COX-2), levando à inibição periférica da síntese de prostaglandinas. À medida que as prostaglandinas sensibilizam recetores de dor, a inibição da sua síntese é responsável pelos efeitos analgésicos do DCF. Os efeitos antipiréticos podem ser decorrentes da ação no hipotálamo, resultando na dilatação periférica, aumento do fluxo sanguíneo cutâneo e subsequentemente dissipação de calor.

Segundo o DrugBank (2019), entre produtos prescritos, produtos genéricos prescritos e produtos não aprovados, existem cerca de 480 produtos farmacêuticos que possuem DCF na sua constituição. Os modos de administração mais frequentes são via oral e tópica, contudo existem outros meios, tais como por via intravenosa, oftálmico, transdérmico e retal.

É uma molécula química que apresenta muitas características que facilitam a contaminação do meio ambiente. A sua propagação é possível no ar, devido à sua pressão de vapor estimada ser muito reduzida ( $6,1 \times 10^{-8}$  mmHg a 25°C). O mesmo se sucede para a sua propagação na água e nos solos, mas devido a propriedades físico-químicas distintas, dependendo do meio que se pretende analisar.

A interação dos grupos substituintes é de grande importância na determinação das propriedades estruturais e de vibração da molécula.

Os grupos funcionais de carboxilo (-COOH) e de halogéneos (nomeadamente os dois substituintes cloro), permitem ao DCF de estabelecer interações com a membrana, daí ser de grande importância o conhecimento destas interações de modo a ser possível prever o comportamento do DCF no interior da membrana, existindo a possibilidade de adsorção do DCF à membrana.

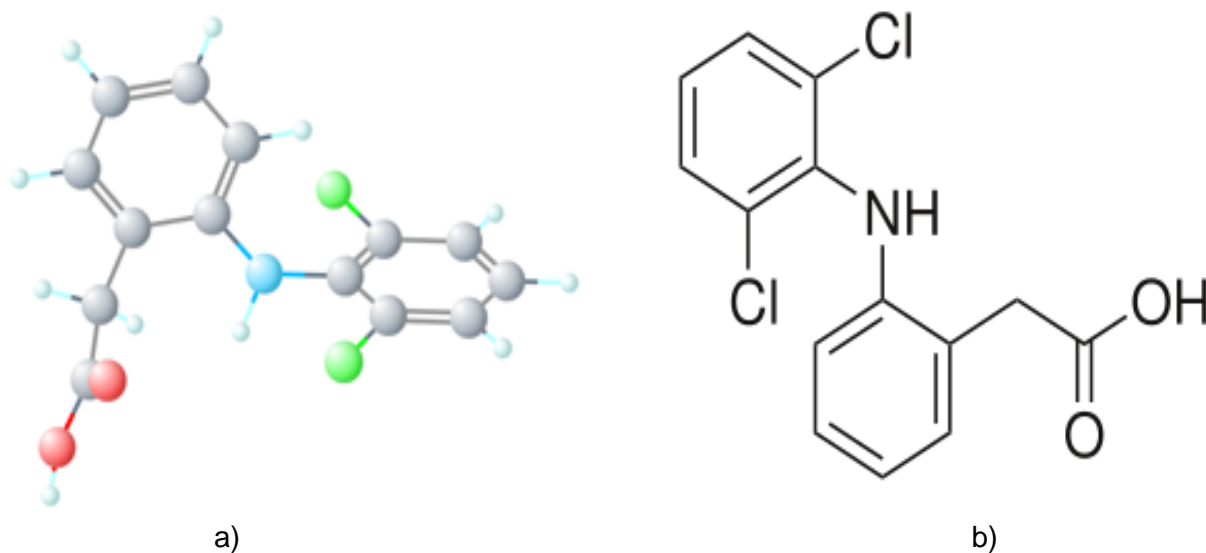


Figura 1: Estrutura do diclofenac adaptada do site PubChem a) 3D; b) 2D

Na **tabela 1** é apresentado um quadro resumo com as principais propriedades físico-químicas de interesse ao estudo.

Tabela 1: Propriedades do diclofenac (adaptado de Pubchem, 2019)

Diclofenac	
<b>Fórmula Molecular</b>	C <sub>14</sub> H <sub>11</sub> Cl <sub>2</sub> NO <sub>2</sub>
<b>Nome IUPAC</b>	Ácido 2-[2-(2,6dicloroanilino) fenil] acético
<b>Número CAS</b>	15307-86-5
<b>Massa Molecular</b>	296,147 g/ mol
<b>Solubilidade na água</b>	2,37 mg/L
<b>pKa</b>	4,15
<b>Log K<sub>ow</sub></b>	4,51
<b>Ponto de Fusão</b>	283 °C- 285 °C
<b>Pressão de Vapor</b>	6,1x10 <sup>-8</sup> mmHg a 25°C
<b>K<sub>oc</sub></b>	245

O coeficiente de partição octanol- água, K<sub>ow</sub>, é um indicador da tendência que os compostos têm de se ligar à matéria-orgânica e é uma importante ferramenta para ajudar a perceber o destino do composto no meio ambiente.

É ainda uma medida de bioacumulação, que representa a capacidade dos compostos para se acumularem nos organismos, quer por exposição direta, quer pela ingestão de água e alimentos contaminados, neste caso, com DCF.

Tabela 2: Relação entre o K<sub>ow</sub>, potencial de adsorção e o potencial de bioacumulação

Log K <sub>ow</sub>	Potencial de Adsorção (Jones <i>et al.</i> , 2004)	Log K <sub>ow</sub>	Potencial de Bioacumulação (ECHA, citado por Söderberg,2008)
< 2,5	Baixo	<4,5	Sem potencial de bioacumulação significativo
2,4 < K <sub>ow</sub> < 4	Médio	≥4,5	Potencial para a bioacumulação em organismos aquáticos
> 4	Alto		

Analisando a **tabela 2** espera-se que, com base na sua hidrofobia, o DCF tenha um elevado potencial de adsorção, nomeadamente ao carvão ativado. No entanto existem outros aspetos a considerar como a carga e aromaticidade dos compostos, por exemplo.

Alexander (1999) definiu a bioacumulação como sendo o termo que descreve um processo pelo qual as substâncias (ou compostos químicos) são absorvidas pelos organismos. Ocorre num nível trófico e representa o aumento da concentração de uma substância nos tecidos ou órgãos dos organismos e a bioconcentração ocorre quando as substâncias são absorvidas pelos organismos em concentrações mais elevadas do que o ambiente circundante.

De uma forma geral, a bioconcentração e a bioacumulação ocorrem no interior de um organismo.

O facto do DCF ter um elevado potencial de bioacumulação, faz com que este contaminante seja facilmente absorvido pelos organismos que estejam em contato com as águas contaminadas com este.

### 2.3.1. Informação ecológica

#### 2.3.1.1. Resumo das implicações de exposição para o ambiente

A produção e o uso de DCF como anti-inflamatório podem resultar na sua libertação para o meio ambiente através de vários fluxos de resíduos (*Hazardous Substances Data Bank*, 2018).

Se for liberado para o ar, uma pressão de vapor estimada de  $6,1 \times 10^{-8}$  mm Hg a  $25^\circ \text{C}$  indica que o DCF existirá nas fases de vapor e partículas na atmosfera ambiente. O DCF em fase de vapor será degradado na atmosfera por reação com radicais hidroxilo produzidos fotoquimicamente. O DCF que se encontra sob a forma de partículas é removido da atmosfera por deposição húmida e seca.

Se for libertado para o solo, é esperado que tenha mobilidade moderada com base no  $K_{oc}$  estimado.

A exposição profissional ao DCF pode ocorrer através do contacto dérmico com este composto nos locais de trabalho onde o DCF é produzido ou usado.

Os dados de monitorização indicam que a população em geral pode estar exposta ao DCF por ingestão de água potável, contato dérmico com este composto e uso farmacêutico de produtos de consumo contendo DCF.

### 2.3.1.2. Destino ambiental

O pKa do DCF (**tabela 1**) indica que este composto existirá quase que inteiramente na forma dissociada no ambiente, a nível dos solos, a valores de pH entre 5 e 9 (Pubchem, 2019).

A volatilização do solo húmido não é esperada porque o composto existe como um anião e os aniões não se volatilizam.

Do DCF não se espera que se volatilize a partir de superfícies de solo seco com base na sua pressão de vapor estimada (**tabela 1**). Usando um solo agrícola de Corrstown, County Dublin, Irlanda, foi medido um Log  $K_{oc}$  de 2,39. De acordo com um esquema de classificação, este valor  $K_{oc}$  estimado sugere que o DCF deverá ter mobilidade moderada no solo (Pubchem, 2019).

De acordo com a **tabela 2** e tendo em conta o valor do Log  $K_{ow}$  (**tabela 1**), sugere que o potencial de bioacumulação em organismos aquáticos é elevado. O coeficiente de partição octanol-água de uma substância é o quociente entre as concentrações dessa substância numa mistura bifásica constituída por dois solventes em equilíbrio imiscíveis. Assim, este coeficiente mede a solubilidade diferencial de um soluto nos dois solventes (n-octanol e água) e permite simular o carácter hidrofóbico de uma substância ou a afinidade em relação a lípidos de uma substância dissolvida de água (ECHA, citado por Söderberg, 2008).

Para um Log  $K_{ow} > 4,50$ , implica que a concentração de soluto dissolvida em octanol é superior à concentração do mesmo soluto dissolvido na água.

O DCF trata-se de uma substância hidrofóbica o que lhe permite uma maior distribuição na bicamada fosfolipídica da pele do ser humano, o que lhe confere uma alta absorção dérmica.

De acordo com um modelo de partição de gás/partículas de compostos orgânicos semi-voláteis na atmosfera, o DCF existirá tanto em fase de vapor como em partículas na atmosfera ambiente.

O DCF em fase de vapor é degradado na atmosfera por reação com radicais hidroxilo produzidos fotoquimicamente.

O DCF de fase particulada pode ser removido do ar por deposição húmida ou seca.

### 2.3.2. Biodegradação

A baixas concentrações (3-35  $\mu\text{M}$ ), o composto foi biodegradado, em condições aeróbias, quando incubado na presença de sedimentos do rio Muenzbach. Já em condições anaeróbias, o DCF, presente a 204  $\mu\text{g/L}$ , exibiu 1-13 % de produção acumulada de metano em 181 dias, utilizando um inóculo de águas residuais da planta de tratamento de esgoto de Jyvaskyla, Finlândia, incubado sob condições anaeróbicas (Pubchem, 2019).

### 2.3.3. Degeneração abiótica

A constante de velocidade para a reação em fase de vapor do DCF com radicais hidroxilo produzidos fotoquimicamente foi estimada como  $1,6 \times 10^{-10} \text{ cm}^3/\text{molécula-seca}$  a 25 °C. Isto corresponde a uma semivida atmosférica de cerca de 0,8 horas a uma concentração atmosférica de  $5 \times 10^{+5}$  radicais hidroxilo por metro quadrado (Pubchem, 2019).

Não se espera que o DCF sofra hidrólise no ambiente devido à falta de grupos funcionais hidrolisáveis.

A fotólise direta é o processo de remoção predominante em água doce, exibindo uma taxa de eliminação média de 0,082/dia. A redução do composto por degradação fotolítica natural também pode depender de condições eutróficas.

### 2.3.4. Concentrações nos efluentes

As eficiências de degradação do DCF das estações de tratamento de águas residuais urbanas convencionais variam entre 0 a 80%, mas concentram-se principalmente na faixa dos 21-40%. A inexistência de tecnologias, nas ETAR, que sejam capazes de remover o DCF, fez com que a descarga total estimada em 2002 de ETAR para rios e fontes industriais nos Países Baixos tenha sido de 4.075 toneladas/ano. As concentrações de afluentes e efluentes variaram de 112-438 ng/L (média de 286 ng/L) e 35,3 a 463 ng/L (média de 185 ng/L), respetivamente (Pubchem, 2019).

Devido a estas baixas remoções de DCF, ele encontra-se presente nas grandes massas de água e conseqüentemente é possível detetá-lo no leite materno. Num estudo elaborado, o uso prolongado de 150 mg por dia produziu concentrações de 100 ng/g no leite materno. Um bebé de 4 a 5 kg consumindo um litro de leite por dia, ingerirá aproximadamente 0,03 mg/kg/dia (Pubchem, 2019).

---

# Capítulo 3

---

## *Estações de Tratamento de Águas Residuais e Tratamentos aplicáveis ao Diclofenac*

*Neste capítulo é feita uma abordagem teórica ao conceito de ETAR, com e uma breve explicação dos diferentes tratamentos que se aplicam nas Estações de Tratamento de Águas Residuais.*

*Serão apresentadas e descritas de forma sucinta as diferentes etapas de uma ETAR, bem como os tratamentos e processos que ocorrem, ou que podem ocorrer, nas diversas ETAR que existem atualmente em todo o mundo.*



### 3. Estações de Tratamento de Águas Residuais

As ETAR são infraestruturas que têm como finalidade reduzir a carga poluente das águas residuais (AR), de modo a que a descarga do efluente tratado não afete tão negativamente o meio recetor. Assim sendo, as ETAR são ferramentas importantes no âmbito da proteção ambiental. O benefício ambiental das ETAR é facilmente testemunhado na União Europeia (UE), onde a aplicação da Diretiva n.º 91/271/CEE, relativa ao tratamento de águas residuais urbanas (ARU), constituiu um fator determinante para a melhoria observada na qualidade das águas naturais da UE (EEA, 2012, citado por Monte *et al.*, 2016), pois cerca de 53% das águas é considerada como tendo atingido o bom estado ecológico (corresponde à ausência de pressões antropogénicas significativas e sem que se façam sentir os efeitos da industrialização, urbanização ou intensificação da agricultura, ocorrendo apenas pequenas alterações físico-químicas, hidromorfológicas e biológicas) e químico, conforme a DQA (Monte *et al.*, 2016).

Esta diretiva foi elaborada com base na consideração de que a poluição devida ao tratamento insuficiente das águas residuais num Estado-membro afeta frequentemente as águas de outro Estado-membro e se torna, portanto, necessário atuar ao nível comunitário (Diretiva 91/271/CEE do Conselho) e constitui um dos mais importantes instrumentos da UE no domínio da política da água, pois tem como objetivo a proteção do ambiente dos efeitos nefastos das descargas de ARU de aglomerados e das águas residuais industriais (ARI) biodegradáveis do setor agroalimentar (Monte *et al.*, 2016).

A aplicação da Diretiva n.º 91/271/CEE constitui um pré-requisito para a realização dos objetivos ambientais enunciados na DQA. Efetivamente, a DQA, transposta para o direito interno pela Lei n.º 58/2005 (Lei da Água) de 29 de dezembro, cuja última alteração foi efetuada pelo Decreto-Lei n.º 130/2012 de 22 de junho, e complementada pelo Decreto-Lei n.º 77/2006 de 30 de março, estabelece o objetivo ambiental de, em 2015, todos os Estados-membros terem alcançado o bom estado das águas superficiais e subterrâneas (Artigo 4.º, DQA).

A aplicação da Diretiva n.º 91/271/CEE em Portugal, através do Decreto-Lei n.º 152/97 de 19 de junho também produziu efeitos benéficos para a qualidade da água.

Relativamente à qualidade da água superficial do país é evidenciado, na **figura 2**, que a partir do ano de 2009 a percentagem de estações de monitorização de qualidade das águas superficiais com qualidade excelente ou boa em Portugal, superou a percentagem de estações com águas de superfície de má ou muito má qualidade.

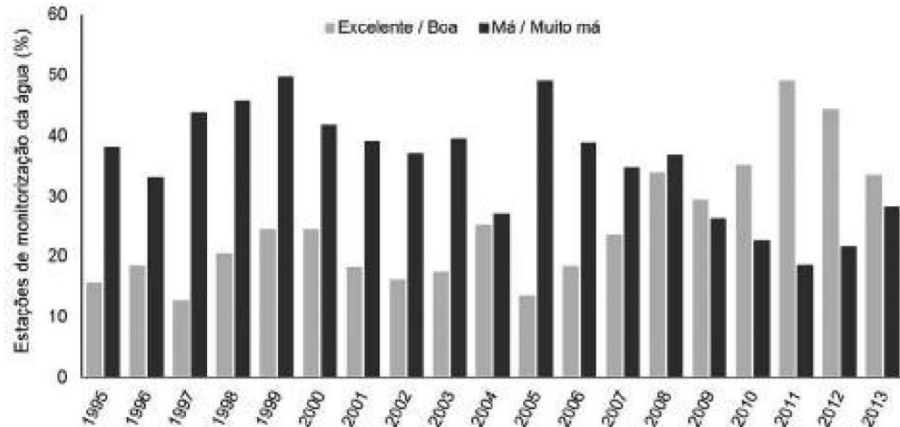


Figura 2: Evolução da qualidade das águas superficiais em Portugal continental (Monte *et al.*, 2016)

### 3.1. Requisitos legais para o tratamento de águas residuais

Uma ETAR é uma instalação que trata águas residuais de origem doméstica e industrial para depois serem escoadas para o mar ou rio com um nível de poluição inofensivo para o meio ambiente recetor (Monte *et al.*, 2016).

Uma ETAR abrange uma fileira de operações e processos unitários de tratamento destinados a remover as substâncias contaminantes e também, em certos casos, os microrganismos patogénicos presentes nas AR, de modo a produzir um efluente – água residual tratada (ART) – com a qualidade pretendida. A qualidade pretendida para as ART é a requerida na licença de descarga da ETAR, emitida pela autoridade competente do Ministério do Ambiente, com base na legislação relativa à descarga no meio recetor (Decreto-Lei n.º 152/97), ou noutra, caso o destino desse efluente seja a reutilização. No **Anexo 1**, do presente decreto-lei são apresentados os requisitos para as descargas das estações de tratamento de águas residuais urbanas sujeitas ao disposto nos artigos 5º (Tratamento Secundário) e 6º (Tratamento para descarga em zonas sensíveis).

### 3.2. Níveis de tratamento de águas residuais urbanas

Como foi dito anteriormente, uma ETAR é uma instalação com o objetivo de diminuir a quantidade de contaminantes que sejam nefastos para o meio ambiente recetor.

Os contaminantes a remover podem encontrar-se dissolvidos e/ou em suspensão (coloidal, fina e grosseira). A separação destes contaminantes ao longo da fileira da ETAR dá origem ao efluente tratado, a resíduos sólidos e origina ainda resíduos gasosos.

As fileiras de tratamento de uma ETAR podem ser mais simples ou mais elaboradas, dependendo dos requisitos estabelecidos para a qualidade do efluente, porém, de um modo genérico, é possível distinguir cinco níveis de tratamento de AR, designados por:

- Tratamento preliminar
- Tratamento primário
- Tratamento secundário
- Tratamento terciário
- Tratamento avançado, ou afinação

A **figura 3** esquematiza os níveis de tratamento das AR numa ETAR, os produtos resultantes e o destino final dos mesmos.

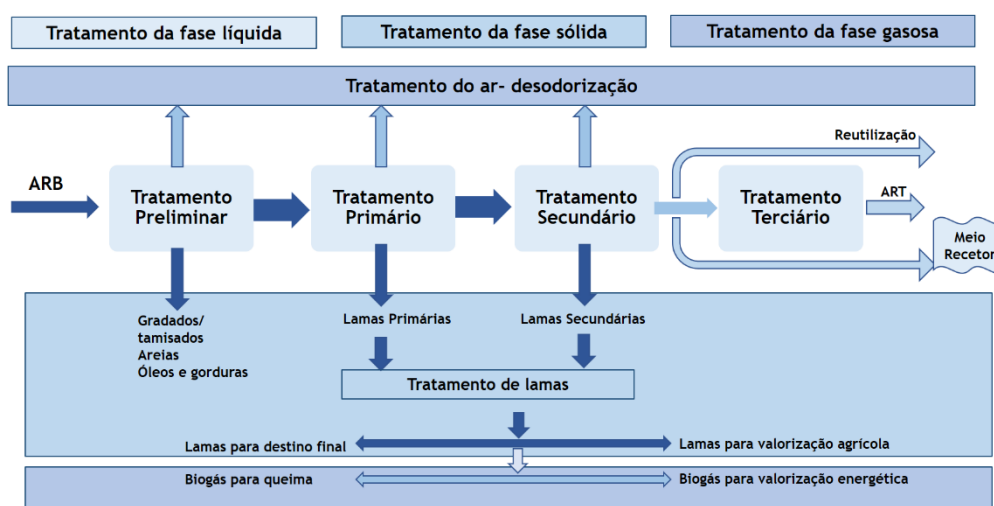


Figura 3: Esquema do tratamento das fases líquida, sólida e gasosa das AR (Monte *et al.*, 2016)

### 3.2.1. Tratamento preliminar

O tratamento preliminar consiste num conjunto de operações físicas com o objetivo de remover da água residual, tecidos, madeiras, areias, gorduras e quaisquer outros tipos de materiais que poderão vir juntamente com a água, bem como evitar obstruções dos circuitos hidráulicos e contaminações das águas e lamas, garantido, desta forma, uma maior eficiência e, conjuntamente, proteger os órgãos e processos de tratamento que se seguem (Metcalf & Eddy, 2004; Monte *et al.*, 2016).

As operações unitárias passíveis de serem combinadas ao nível do tratamento preliminar são as que se apresentam de seguida.

- Gradagem
- Tamisação
- Desarenação, ou Tanques de remoção de areias

### 3.2.2. Tratamento primário

A Agência Portuguesa do Ambiente (APA) descreve esta etapa como podendo ser constituída por processos físicos e químicos e tem a função de remover uma porção de sólidos suspensos e sólidos sedimentáveis, e de matéria orgânica, que não tenham sido removidos no pré-tratamento.

Com este tratamento pretende-se reduzir a  $CBO_5$  das AR, no mínimo, em 20 % e o total das partículas sólidas em suspensão (SST) das AR seja reduzido, no mínimo, em 50 % (Metcalf & Eddy, 2004).

- Decantação
- Flotação
- Filtração

### 3.2.3. Tratamento secundário

Legalmente, o tratamento secundário é definido como o tratamento suscetível de produzir um efluente que respeite os requisitos de qualidade presentes no Decreto-Lei 152/97.

O tratamento secundário é constituído geralmente por processos biológicos e tem a função de remover a matéria orgânica biodegradável (em solução e/ou em suspensão) e os sólidos suspensos existentes no efluente.

Os processos biológicos podem ser aeróbios (na presença de oxigénio), anaeróbios (na ausência de oxigénio), anóxicos (sem oxigénio dissolvido e na presença de nitritos e/ou nitratos) e processos mistos. Estes processos podem ser:

- Lamas ativadas (mais comum)
- Lagoas
- Leitos percoladores
- Discos biológicos ou biodiscos
- Leitos de macrófitas

### 3.2.4. Tratamento terciário

O tratamento terciário complementa as etapas anteriores de tratamento de águas residuais, quer pela exigência de qualidade do meio recetor quer pelos usos previstos para o mesmo. Assim, este tratamento poderá ter como objetivo a remoção de determinados contaminantes que se mantêm na água após terem passado pelos tratamentos anteriores, como partículas, microrganismos patogénicos, nutrientes, ou outros compostos, como herbicidas ou pesticidas (APA, 2017).

Alguns dos processos de tratamento utilizados nesta fase são:

- Coagulação/ Floculação
- Filtração rápida/ lenta
- Decantação
- Processos de membranas
- Ozonização
- Carvão ativado
  - Granular
  - Pó



---

# Capítulo 4

---

## *Remoção de Diclofenac por diferentes processos de tratamento*

*Neste capítulo é feita uma descrição acerca do processo híbrido e do modo de funcionamento do sistema em questão e são ainda apresentadas algumas remoções de diclofenac encontradas em diferentes estudos, com diferentes tecnologias de tratamento.*



## 4. Remoção de Diclofenac por diferentes processos de tratamento

Os produtos farmacêuticos são considerados um dos contaminantes emergentes mais perigosos existentes nas águas (Sarici-Ozdemir & Önal 2010; Bagheri *et al.* 2014). Estes contaminantes são encontrados (normalmente em ng/L e µg/L) em águas superficiais, águas residuais, águas subterrâneas e até água potável (World Health Organization 2011). Os produtos farmacêuticos mais comuns são antibióticos, analgésicos, anti-inflamatórios, analgésicos e hormonas.

Na literatura mais recente é possível encontrar estudos que afirmam que as ETAR convencionais não são eficazes para remover/ degradar esses compostos porque não foram especificamente projetadas para lidar com contaminantes vestigiais (Baccar *et al.* 2012; Bagheri *et al.* 2014). Portanto, os fármacos continuam a ser introduzidos nos recursos hídricos representando um risco ambiental tanto para os ecossistemas como para os seres humanos (Önal *et al.*, 2007; Yu *et al.*, 2008; Sarici-Ozdemir & Önal, 2010; Baccar *et al.*, 2012).

### 4.1. Sistemas de remoção de diclofenac

Atualmente existem já alguns processos de remoção de DCF de águas, porém nem todos apresentem eficiências de remoção satisfatórias.

O objetivo é explicar de forma sucinta como os autores realizaram os ensaios e os valores que obtiveram, única e exclusivamente para o diclofenac. Assim, analisando a **tabela 3**, observa-se que existem sistemas de remoção com eficiências de remoção mais elevadas quando comparadas com o sistema utilizado neste trabalho.

Alguns destes sistemas foram abordados no capítulo 3 e dado que não são o foco deste trabalho, não serão descritos ou explicados em profundidade.

Neste ponto é ainda apresentado e explicado o sistema híbrido de PAC/NF.

Tabela 3: Remoções de DCF alcançadas em diferentes sistemas de tratamento

Sistema de Tratamento	Eficiência Observada (%)	Caraterísticas	Referência Bibliográfica
Lamas ativadas	39	Água residual real	Gaffney <i>et al.</i> (2017)
Biorreator de membrana	87	Água residual real, escala laboratorial	Radjenovic <i>et al.</i> (2007)
Leitos percoladores	85	Água residual real	Tauxe-Wuersch <i>et al.</i> (2005)
Leitos de macrófitas	66	Água residual real	Matamoros <i>et al.</i> (2008)
Ozonização	95	Água residual real, escala piloto	Beijer <i>et al.</i> (2017)
UV	30	Água ultrapura, escala laboratorial	Maćerak <i>et al.</i> (2018)
UV+H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	90	Água desionizada	Maćerak <i>et al.</i> (2018)
Processo Fenton	55	Água residual real, escala laboratorial	Catrinescu <i>et al.</i> (2017)
UV+Fenton	92	Água residual real, escala laboratorial	Catrinescu <i>et al.</i> (2017)
Ultrafiltração	26	Água residual real, escala laboratorial	Sheng <i>et al.</i> (2016)
Osiose inversa	98	Água ultrapura, escala laboratorial	Licona <i>et al.</i> (2018)

#### 4.1.1. Lamas ativadas

O estudo de Gaffney *et al.* (2017), foi elaborado com águas residuais reais, provenientes da ETAR de Beirolos, Lisboa. As amostras de águas residuais foram recolhidas em garrafas de vidro âmbar em quatro pontos de amostragem (afluente, efluente do pré-tratamento, efluente do tratamento primário e no efluente final). Foram realizadas doze campanhas de amostragem de águas residuais, entre o outono de 2013 e a primavera de 2014, e foram analisados 32 compostos farmacêuticos.

O processo biológico de lamas ativadas é realizado num reator de biomassa dispersa.

No final, os autores concluíram que, nas condições monitorizadas, conseguia-se remover 39% do DCF com o processo de lamas ativadas.

#### 4.1.2. Biorreator de membrana

No estudo de Radjenovic *et al.* (2007), foram monitorizados os comportamentos de vários compostos farmacêuticos. Durante o tratamento de águas residuais num bioreactor de membrana (MBR). Os resultados obtidos foram comparados com a remoção dos mesmos compostos, através do processo de lamas ativadas. De modo a averiguar a estabilidade operacional a longo prazo do reactor, a monitorização foi feita por dois meses, na ETAR de Rubí, em Espanha.

Os pontos de amostragem foram no efluente do tanque de sedimentação primária, no efluente do processo de lamas ativadas e no efluente do MBR.

O MBR, à escala laboratorial, tinha 21 L de volume, com duas membranas de 0,106 m<sup>2</sup> de área e 0,4 µm (microfiltração) de poro. Embora a porosidade nominal das membranas fosse de 0,4 µm, uma camada de proteínas e microrganismos formados na superfície das membranas, reduziu a porosidade efetiva para 0,01 µm (ultrafiltração).

Os autores concluíram que o MBR consegue uma eliminação de 87% de DCF. Concluíram ainda que o CAS tinha remoção de 50% e atribuíram a diferença à maior idade das lamas e/ou quantidade das lamas.

#### 4.1.3. Leitos percoladores

Os leitos percoladores, consistem num leito de material altamente permeável, nos quais os microrganismos se aderem e se faz passar a água a ser tratada.

O estudo de Tauxe-Wuersch *et al.* (2005) centrou-se em cinco substâncias amplamente consumidas na Suíça e entre elas encontra-se o DCF. Foram analisadas três ETAR, com tempos de retenção hidráulica entre 0,9 e 1,2 horas e como enchimento tinham areias e telas.

As amostras foram recolhidas em três pontos: afluente, efluente do tratamento primário e no efluente final.

A eficiência de remoção, deste processo, para o DCF foi de 85%.

#### 4.1.4. Leitos de macrófitas

Este tratamento resulta de uma combinação de diversos processos físicos e químicos, com o tratamento biológico a ser efetuado por populações de bactérias não nocivas, que habitualmente se desenvolvem junto das raízes de plantas aquáticas ([centralprojectos.pt](http://centralprojectos.pt), 2019).

Matamoros *et al.* (2007), determinaram, entre 2003 e 2006, a taxa de emissões em massa de 12 poluentes de um efluente secundário de uma ETAR num dos afluentes do rio Beso no nordeste de Espanha e para isso, construíram uma área húmida com fluxo superficial (SFCW) de 1 ha e entre 300 a 400 cm de profundidade, para avaliação da remoção dos poluentes.

O SFCW era alimentado com uma parte do efluente secundário tratado da ETAR de Granollers. Esta ETAR tem um caudal afluente de cerca de 45% proveniente de águas residuais industriais e os restantes 55% de águas residuais domésticas.

Foram recolhidas amostras diariamente durante 5 dias, no afluente e no efluente das terras húmidas. Este afluente é o efluente secundário da ETAR.

No final, chegaram à conclusão de que o tempo de retenção hidráulica (TRH) elevado (aproximadamente de 1 mês) promovia uma eficiência de remoção mais elevada, além disso, as tendências sazonais e especiais mostraram uma alta dependência da temperatura (biodegradação) e da irradiação solar (foto-degradação). Para o DCF, este método apresentou uma remoção entre 66 e 97%.

#### 4.1.5. Ozonização

O ensaio de Beijer *et al.* (2017), foi realizado em duas ETAR (Käppala e Uppsala) ambas na Suécia. O projeto piloto consistia num compartimento de ozonização com um gerador de ozono (ICT-10, Ozone Tech Systems), com refrigerador a água, um injetor *Venturi* (Mazzei Injector Company LLC), de modo a adicionar ozono enriquecido com oxigénio na água residual, uma coluna de 5 m de altura e 150 mm de diâmetro e um tanque de arejamento final com uma capacidade de 200 L, com a finalidade de remover resíduos resultantes da ozonização. O tempo de retenção variou entre 10 e 30 minutos e uma dose de ozono entre 1 e 10 g O<sub>3</sub>/m<sup>3</sup>.

Em Käppala, o efluente ozonizado foi também tratado por filtração de areia, as linhas de ozonização foram alimentadas com os efluentes dos filtros de areia.

No caso da ETAR de Käppala, as concentrações de DCF foram inferiores aos LQ (<10 ng/L) e na ETAR de Uppsala observaram os mesmos resultados.

A remoção de DCF por ozonização apesar de apresentar elevadas eficiências, tem o inconveniente de, devido à presença de ácidos carboxílicos nas moléculas de DCF, as moléculas de ozono permanecerem como subprodutos desta reação.

#### 4.1.6. Processos oxidativos avançados (POA)

Os POA podem ser definidos como métodos de oxidação em fase aquosa baseados na interação de espécies altamente reativas, que levam à destruição do poluente alvo.

##### 4.1.6.1) UV

No estudo de Maćerak *et al.* (2018) foi avaliada a remoção de DCF e de metformina, a uma escala laboratorial, num reactor.

Utilizaram uma lâmpada a 254 nm coberta com um tubo de quartzo e colocada no centro do reactor.

As condições operacionais do processo foram: 10 mg/L de DCF e de metformina e tempo de reação de 3 horas. A quantificação foi feita por espectrofotometria UV/Vis (Shimadzu UV-1800, Japan) a um comprimento de onda de 276 nm.

Os resultados obtidos traduzem-se em eficiências de remoção de 30% e de 50%. Contudo, os testes de toxicidade apresentaram valores elevados. Os autores concluíram que a utilização de UV para a degradação de DCF, a toxicidade diminuía de 75% para 33%.

##### 4.1.6.2) UV com H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>

Nas mesmas condições do estudo anterior, mas com diferenças nas condições operacionais do processo, verificou-se que os resultados obtidos traduzem-se em eficiências de remoção de 90% e de 100%. Contudo, os testes de toxicidade apresentaram valores elevados. Os autores concluíram que quando adicionavam o peróxido de hidrogénio, a toxicidade aumentava de 75% para 78%.

#### 4.1.6.3) Processo Fenton e Fenton com UV

O processo Fenton consiste numa solução de peróxido de hidrogénio e num catalisador de ferro e baseia-se na actividade potencial dos iões de ferro para produzir radicais hidroxilos na presença de peróxido de hidrogénio.

Em 2017 Catrinescu *et al.* elaboraram um estudo com incidência na remoção de DCF dos efluentes secundários das estações de tratamento de águas residuais, a uma escala laboratorial.

As amostras de água foram recolhidas da ETAR de Iasi e foram caracterizadas em termos de pH, COD (Carbono Orgânico Dissolvido), COT (Carbono Orgânico Total), nitritos e nitratos, azoto total, metais e componentes fenólicos.

Para ambos os ensaios, a influência dos fatores  $Fe^{3+}$ , a presença/ausência de UV-A e  $H_2O_2$ , foi estudada em testes de oxidação de 4 horas, em condições de pH ácido e neutro.

No final do estudo, os autores concluíram que em pH ácido, o uso de radiação UV-A e de  $H_2O_2$  aumentam a eficiência de remoção de DCF, contudo, a concentração de  $Fe^{3+}$  não teve qualquer influência.

Em pH neutro, a radiação UV-A é o fator que mais contribui para a remoção de DCF, para além de que, a adição de ferro conduziu a uma diminuição na eficiência de remoção do DCF de 56% para 29%. Assim, o aumento da concentração de ferro tem efeitos diferentes na remoção do DCF, consoante a gama de pH a que se trabalha.

#### 4.1.7. Ultrafiltração

Segundo o estudo de Sheng *et al.* (2016), as amostras foram recolhidas de cinco ETAR localizadas na região Noroeste do Estado de Indiana, Estados Unidos. Em cada recolha, eram retiradas duas amostras, uma no afluente e outra no efluente da ETAR.

As amostras foram testadas usando cromatografia líquida de alta *performance* (HPLC) acoplada a dois detetores de espectrometria de massa. (LC-MS/MS), e o limite de deteção utilizado para o DCF foi de 0,01 µg/L.

A instalação experimental para remoção de contaminantes farmacêuticos consistiu módulo tubular de cerâmicas de 100 kDa de *Molecular Weight Cut-Off* (MWCO) inseridas num invólucro inoxidável. Cada membrana tinha um diâmetro interno de 11,93 mm, um comprimento de 300 mm e uma área de filtração ativa de 240 cm<sup>2</sup>. A PTM e o pH foram controlados, de modo a garantir as mesmas condições de operação e a fim de proteger as membranas.

No final, o sistema de membrana de ultrafiltração foi capaz de eliminar, apenas, cerca de 26% do DCF presente à entrada da ETAR. E isso deve-se ao facto de a membrana apresentar um poro com 100 kDa, enquanto que o DCF tem apenas uma dimensão de 0,296 kDa.

#### 4.1.8. Osmose inversa e Nanofiltração

Em 2018, Licon *et al.*, estudaram o potencial da nanofiltração e da osmose inversa na remoção de compostos farmacêuticos tóxicos presentes nas águas.

Para este estudo, eles utilizaram uma água ultrapura para as amostras e adicionaram o DCF e outros reagentes. A experiência iniciou-se com a descarga do permeado e com a recirculação do fluxo de concentrado para o tanque de alimentação. O sistema funcionou em descontínuo (*batch*) com recirculação.

Recolheram amostras na corrente de alimentação, recirculação e de permeado e de seguida detetaram a presença do composto seleccionado a um comprimento de onda de 280 nm.

As membranas de osmose inversa e de nanofiltração podem remover eficientemente quase todos os compostos farmacêuticos estudados, com mais de 98% de rejeição.

## 4.2. Adsorção

A adsorção (física) é um fenómeno superficial, em que as moléculas da fase fluida são reversivelmente retidas na superfície de um sólido (adsorvente) por forças de *Van der Waals*, formando uma camada (monocamada) ou multicamadas de moléculas. Uma vez que a adsorção é um fenómeno de superfície, é importante que os adsorventes proporcionem uma grande área superficial externa e interna associada à sua estrutura porosa. A capacidade de adsorção depende, portanto, do tipo e tamanho dos poros, bem como da sua distribuição, e da natureza da superfície do adsorvente. (*in labvirtual.eq.uc.pt*) O adsorvato é a substância que será removida da fase líquida na interface. O adsorvente é a fase sólida, líquida ou gasosa na qual o adsorvato se acumula.

Duas características importantes do adsorvente sólido são (1) a sua área superficial extremamente grande em relação ao volume e (2) a sua afinidade preferencial para certos constituintes na fase líquida (Metcalf & Eddy, 2004). A **tabela 4** apresenta alguns dos fatores que afetam a adsorção.

À medida que se aumenta o TRH, os sítios de adsorção são ocupados progressivamente. Esta ocupação depende de vários fatores, tais como: a concentração inicial do adsorvato em solução, o valor do pH da solução, a massa de adsorvente, o tamanho das partículas do adsorvente (à medida que o tamanho das partículas aumenta, a quantidade adsorvida diminui). O tamanho da partícula afeta a cinética de adsorção e a quantidade adsorvida para tempos curtos. A velocidade de agitação e a temperatura do meio de adsorção (caso o processo seja endotérmico, o aumento da temperatura vai promover um aumento da adsorção, caso o processo seja exotérmico, o aumento da temperatura vai desfavorecer a adsorção) (Davis, 2010; Worch, 2012).

Esse método de tratamento pode oferecer várias vantagens para a purificação da água, dado que pode ser operado em diferentes cenários, além da facilidade de uso, flexibilidade, design versátil, reduzidos requisitos de energia e compromisso de custo/benefício (Bonilla *et al.*, 2017).

A viabilidade económica e técnica dos processos de adsorção depende de vários fatores, incluindo o tipo de adsorvente, propriedades do fluido e contaminantes a serem removidos, condições operacionais, configuração do processo, regeneração e destino final de resíduos (Bonilla *et al.*, 2017).

A adsorção simultânea de vários adsorbatos pode implicar efeitos sinérgicos ou antagónicos, dependendo do adsorvente, do número e tipo de adsorbatos (ou seja,

contaminantes), e das suas concentrações, além das propriedades do fluido, como temperatura e pH. A natureza físico-química complexa dos sistemas multi-componentes da vida real impõe novos desafios para tecnologias de tratamento de água, incluindo processos de adsorção (Davis, 2010; Worch, 2012; Bonilla *et al.*, 2017).

Para ser possível expressar a capacidade de adsorção do PAC em fase líquida, é efetuado um estudo cinético, onde é possível distinguir as etapas existentes durante o processo global de adsorção. As etapas deste mecanismo são realizadas da seguinte ordem:

- Transferência de massa – deslocamento das moléculas do soluto existente em solução até à superfície externa do adsorvente;
- Difusão intrapartícula – difusão das moléculas de soluto pelos poros do adsorvente até aos centros activos de adsorção;
- Adsorção – ocorre finalmente a adsorção das moléculas de soluto na superfície dos poros internos do adsorvente.

**Tabela 4:** *Fatores que afetam a adsorção (Adaptado de Metcalf & Eddy, 2004)*

<b>Adsorvente</b>	<b>Adsorvato</b>	<b>Condições de operação</b>
<ul style="list-style-type: none"> <li>• Área superficial;</li> <li>• Densidade</li> <li>• Distribuição do tamanho dos poros;</li> <li>• Conteúdo de cinzas;</li> <li>• Volume dos poros;</li> <li>• Tamanho das partículas;</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Polaridade;</li> <li>• Hidrofobicidade;</li> <li>• Tamanho Molecular;</li> <li>• Solubilidade;</li> <li>• Acidez ou alcalinidade;</li> <li>• Aromaticidade;</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Temperatura;</li> <li>• pH;</li> <li>• Polaridade do solvente;</li> <li>• Velocidade de agitação</li> <li>• Concentração inicial (do adsorvato e do adsorvente);</li> <li>• Presença de outras espécies competidoras pelos locais de adsorção;</li> <li>• Tempo de contacto;</li> </ul>

#### 4.2.1. Otimização e Design de Sistemas de Adsorção

O desempenho do adsorvente no tratamento da água é uma função não linear de vários parâmetros operacionais, incluindo propriedades do fluido (por exemplo, pH, temperatura), características e concentração dos contaminantes e a presença de outros adsorvatos. É bem conhecido que tanto as características dos adsorventes como dos adsorvatos determinam o mecanismo de adsorção, o qual pode incluir troca iónica, interações eletrostáticas, precipitação superficial, reações químicas ou uma combinação delas.

#### 4.2.2. Cinética de adsorção

A teoria de adsorção orientada para a prática, consiste em três elementos principais: o equilíbrio de adsorção, a cinética de adsorção e a dinâmica de adsorção. O equilíbrio de adsorção descreve a dependência da quantidade adsorvida na concentração de adsorvato e na temperatura. A cinética de adsorção descreve a dependência temporal do processo de adsorção, o que significa o aumento da carga com o tempo ou, alternativamente, a diminuição da concentração na fase líquida com o tempo. O conhecimento sobre o equilíbrio de adsorção é uma pré-condição para a aplicação de modelos de adsorção cinética e dinâmica (Worch, 2012; Bonilla *et al.*, 2017). O estudo das cinéticas de adsorção, permitem avaliar o progresso do processo de adsorção ao longo do tempo e são classificadas em Pseudo-primeira ordem e Pseudo-segunda ordem. As **equações 1 e 2**, correspondem aos modelos cinéticos de Pseudo-primeira ordem e Pseudo-segunda ordem, respetivamente.

$$\frac{dq_t}{dt} = K_1 \times (q_{m\acute{a}x} - q_t) \quad \text{Equação 1}$$

$$\frac{dq_t}{dt} = K_2 \times (q_{m\acute{a}x} - q_t)^2 \quad \text{Equação 2}$$

Onde,

$K_1$ - constante cinética da equação de Pseudo-primeira ordem,  $s^{-1}$

$K_2$ - constante cinética da equação de Pseudo-segunda ordem,  $s^{-1}(mg/g)^{-1}$

$q_{m\acute{a}x}$ - quantidade máxima adsorvida, mg/g

$q_t$ - quantidade adsorvida no instante  $t$ , mg/g

O modelo cinético de Pseudo-primeira ordem foi proposto por Lagergren (1898) e tem por base a adsorção de um soluto em fase líquida num adsorvente sólido. A equação deste modelo considera que a força motriz é a diferença entre a quantidade máxima de soluto adsorvido no equilíbrio e a quantidade de soluto adsorvido num determinado tempo  $t$ , e  $K$  é a constante de velocidade de Pseudo-primeira ordem.

O modelo cinético de Pseudo-segunda ordem foi proposto por Ho & McKay (1999) e considera que a força motriz do processo é o quadrado da diferença de concentrações proposta por Lagergren e é determinada pela **equação 2** e os parâmetros presentes na equação são os mesmos apresentados para o modelo cinético de Pseudo-primeira ordem.

#### 4.2.3. Isotérmica de adsorção

As isotérmicas de adsorção são curvas que representam: a forma como o adsorvente adsorve a substância e a quantidade máxima de substância que o adsorvente adsorve por unidade de área, porém, não existe nenhuma equação isotérmica universal, capaz de descrever todas as curvas de isotérmicas experimentais com a mesma precisão. Atualmente existem seis tipos de isotérmicas. Algumas das equações isotérmicas foram derivadas de considerações teóricas, outras são empíricas. Às vezes, as isotérmicas derivadas teoricamente são aplicáveis aos dados experimentais, embora as pré-condições para a derivação não sejam cumpridas, de modo que sejam, de facto, empíricas. Encontrar uma equação matemática apropriada que permita descrever os dados da isotérmica da maneira mais simples possível, é o mais importante (Worch, 2012).

A maioria das isotérmicas de soluto único foram desenvolvidas para adsorção de gás ou vapor, onde a carga de equilíbrio é tipicamente expressa como uma função da pressão de gás ou vapor. Depois de substituir a pressão de equilíbrio pela concentração de equilíbrio, essas isotérmicas também podem ser aplicadas à adsorção de solutos (Worch, 2012).

#### 4.2.4. Modelos matemáticos

O modelo da isotérmica de adsorção de Langmuir (**equação 3**) explica a adsorção assumindo que a adsorção ocorre numa superfície homogénea, e a massa que é adsorvida aumenta infinitamente com um aumento na concentração (Bonilla *et al.*, 2017). O modelo de Langmuir baseia-se na hipótese de movimento das moléculas adsorvidas pela superfície da membrana, de modo que, à medida que mais moléculas são adsorvidas, há uma distribuição uniforme formando uma monocamada que cobre toda a superfície.

$$q = \frac{q_{max} \cdot K_L \cdot C_{eq}}{1 + K_L \cdot C_{eq}}$$

Equação 3

onde,

$q$  - massa de adsorvato adsorvida por massa de adsorvente;

$q_{max}$  é a quantidade máxima adsorvida, em mg/g;

$C_{eq}$  é a concentração de adsorvato no equilíbrio, em mg/L;

$K_L$  é a constante de Langmuir,  $(\text{mg/L})^{-1}$ , relacionada com a energia de adsorção.

O modelo de adsorção de Freundlich pressupõe que a adsorção ocorre numa superfície heterogénea, e a quantidade que é adsorvida aumenta infinitamente com um aumento na concentração (Bonilla *et al.*, 2017).

A **equação 4** tenta incorporar o papel das interações adsorvato-adsorvente que ocorrem na superfície (Bonilla *et al.*, 2017).

A constante de Freundlich ( $K_F$ ) está relacionada com a energia média de adsorção e o parâmetro  $n$  indica como estão distribuídos os sítios de adsorção quanto à sua energia, e  $n > 1$  significa que os sítios onde ocorre a adsorção são heterogéneos energeticamente, são consideradas isotérmicas desfavoráveis (Worch, 2012).

$$q = K_F \cdot C_{eq}^{1/n}$$

Equação 4

onde,

$q$  é a massa de adsorvato adsorvida por massa de adsorvente, mg/g;

$C_{eq}$  é a concentração de adsorvato no equilíbrio, mg/L;

$K_F$  é a constante de Freundlich,  $(\text{mg/g})(\text{L/mg})^{1/n}$ ;

$n$  é o coeficiente exponencial de Freundlich, que indica o grau de interação entre adsorvente-adsorvato.

### 4.3. Nanofiltração

A nanofiltração é um processo de separação por membranas, cuja força motriz é a diferença de pressão. O concentrado será a fração da alimentação retida pela membrana. É uma alternativa à osmose inversa, com inúmeras vantagens, em particular, na diminuta rejeição de sais monovalentes e na utilização de uma menor pressão operacional e como tal menor consumo energético (Kazner, 2011).

Existem vários processos de filtração por membranas cuja força motriz é a pressão, nomeadamente: a microfiltração, a ultrafiltração, a nanofiltração e a osmose inversa. A principal diferença entre os diversos processos de filtração está na dimensão dos poros da membrana e nas pressões utilizadas, como é apresentado na **tabela 5**.

As membranas se destinam, podem ser classificadas consoante as suas **características morfológicas** (porosidade da membrana, tamanho dos poros e grau de simetria), segundo o **tipo de material** que as constitui (por exemplo: Poliamida, Polisulfona, Acetato de Celulose e Poliacrilonitrilo), dado que uma das principais características a serem analisadas na fabricação das membranas está relacionada com o grau de hidrofobicidade e hidrofiliabilidade, pois quanto maior for a hidrofiliabilidade de uma membrana, mais elevados serão os fluxos de permeado obtidos na filtração de soluções aquosas (Berg & Smolders, 1992; Stratton & Meagher, 1994; Zeman 1983) e ainda consoante a forma e o **tipo de módulos**, configurações modulares, (módulos de membranas planas, enroladas em espiral, fibras ocas e tubulares) em que estão inseridas (Harbert *et al.*, 2000).

**Tabela 5:** Processos de separação por membranas com pressão como força motriz (Adaptado de Kazner, 2011)

	Pressão (bar)	Diâmetro do poro ( $\mu\text{m}$ )
<b>Ultrafiltração</b>	0,7-7	0,005-0,2
<b>Nanofiltração</b>	5-10	0,001-0,01
<b>Microfiltração</b>	0,07-1	0,08-2
<b>Osmose Inversa</b>	8,5-70	<0,001

### 4.3.1. Fatores que afetam a membrana

A eficiência de um processo de membranas é avaliada, para além de outros aspetos, pelo fluxo de permeado e pela seletividade da membrana. O fluxo de permeado (**J**) é definido como sendo o caudal de água residual que atravessa a membrana por unidade de área, conforme a **equação 5**. O fluxo de permeado será tanto maior quanto mais elevado for o gradiente de pressão aplicado através da membrana, diminuindo com o aumento da resistência à permeação  $R_p$ , (**equação 6**) (Monte *et al.*,2016).

$$J = \frac{Q}{A} \quad \text{Equação 5}$$

Onde,

Q- caudal da corrente de Permeado, L/h;  
 A-área da membrana, m<sup>2</sup>;  
 J- fluxo da membrana, em L/(h.m<sup>2</sup>).

$$J = \frac{\text{Força motriz}}{\text{Resistência}} = \frac{\Delta P}{\mu * R_p} \quad \text{Equação 6}$$

Onde,

$\Delta P$ - gradiente de pressão;  
 $R_p$ -resistência à permeação ;  
 $\mu$ - viscosidade, m<sup>2</sup>/s.

O inverso da resistência à permeação é a permeabilidade hidráulica, característica muito importante e específica de cada membrana (Monte *et al.*,2016).

A permeabilidade e o fluxo de permeado dependem da viscosidade e conseqüentemente da temperatura. Existem várias expressões para correlacionar a dependência do fluxo de permeado com a temperatura (Monte *et al.*,2016), como por exemplo a **equação 7**, que foi cedida pela Pentair.

$$J_{20^\circ\text{C}} = J * (42,5 + T)^{-1,5} * 497 \quad \text{Equação 7}$$

Onde,

T- temperatura da solução, °C;  
 $J_{20^\circ\text{C}}$  - Fluxo normalizado a 20 °C.

Se houver colmatação, a resistência à permeação aumenta ao longo do tempo de operação (Monte *et al.*,2016).

Distinguem-se dois fenómenos de degradação do fluxo e são eles a polarização de concentração e a colmatação.

A polarização da concentração é descrita por Evenblij (2006), como sendo a acumulação de substâncias na interface membrana/ solução até se formar uma camada que conseqüentemente vai avançando em direção ao efluente, cria-se um gradiente de concentração com difusão no sentido contrário da membrana.

No caso da colmatação o efeito na membrana é diferente ao da polarização da concentração. No caso de ocorrer colmatação podem ocorrer danos, totais ou parciais, irreversíveis à membrana, que Metcalf & Eddy (2004) definiram por ser qualquer fenómeno que leve ao decréscimo contínuo, uma vez mais, do caudal de permeado ao longo do tempo, e que seja responsável pela redução da eficiência da membrana.

A colmatação, devido à adesão e deposição de partículas e coloides na superfície da membrana e nos poros da membrana, é o maior desafio associado à operação de processos de membranas de baixa pressão. Habitualmente a NF não é considerada nos processos de baixas pressões mas, nos últimos anos, têm surgido opções de mercado com membranas de NF que operam a baixa pressão, como acontece neste estudo. A colmatação aumenta a pressão necessária para gerar o mesmo volume desejado de água e requer, por isso, uma limpeza frequente. A colmatação irreversível, que não pode ser removida por qualquer tipo de limpeza, reduz o desempenho das membranas ao longo do tempo e, eventualmente, requer a substituição das mesmas (Guerra, 2012). A análise destes fenómenos de colmatação permitem formar uma ideia do tipo de tratamento preliminar necessário, o tipo e a frequência de limpeza das membranas, as condições de operação, os custos associados e o desempenho propriamente dito das membranas.

Os fenómenos de colmatação, provocam um aumento da PTM, que é observável por uma diminuição do fluxo do permeado, daí ser importante controlar a pressão à entrada e à saída da membrana.

O aumento da PTM é diretamente proporcional ao aumento do fluxo. Como foi visto no ponto 4.3., existem vários processos de filtração e cada um deles funciona a diferentes pressões e apresentam diferentes dimensões de poros. Dado que se vai utilizar a nanofiltração e uma membrana que suporta pressões, no limite, até 6 bar, a PTM foi um fator que se controlou e que não se ultrapassou dos 2 bar. A realização do ensaio a pressões inferiores às suportadas pelo sistema, conduzem a um menor consumo de energia.

#### 4.3.1.1. Limpeza de Membranas e Regeneração

A colmatação da membrana, resulta na perda de produtividade e é inevitável em quase todas as aplicações de filtração. Por vezes a colmatação na membrana é reversível e pode ser removido da membrana através de limpeza hidráulica e / ou química, mas a colmatação irreversível não pode ser removida e, eventualmente, acabará por requerer a substituição da membrana. Ambos os tipos de colmatação diminuirão o desempenho da membrana (Guerra, 2012).

#### 4.3.1.2. Backwash

O *backwash* é realizado pela passagem da água do permeado através da membrana, do lado do permeado para o lado de alimentação, para remover os contaminantes da superfície da membrana (Guerra, 2012). É o termo em inglês para lavagem em contracorrente.

A lavagem em contracorrente é usada para manter o alto fluxo nos sistemas de membranas entre limpezas químicas e é usada para minimizar o uso de produtos químicos e geração de resíduos, reduzindo a frequência de limpeza química (Guerra, 2012).

Hofs *et al.* realizou um estudo focado principalmente na lavagem dos dois tipos de membranas após lavagem em contracorrente devido à filtração de água superficial contendo matéria orgânica natural (Hofs, Ogier *et al.* 2011). Os autores concluíram que as membranas mais hidrofílicas exibiam um *backwash* menos eficiente.

A frequência de lavagem relatada na literatura para membranas cerâmicas e poliméricas varia de 3 a 90 minutos (Sondhi & Bhave 2001; Gilbert 2010). Lerch *et al.* usaram uma frequência de lavagem em contracorrente de 30 minutos e com uma duração de 30 segundos (Lerch & Panglisch *et al.* 2005).

#### 4.3.1.3. Flush

O sistema de lavagem de membranas mais vulgar consiste em lavar o módulo de membranas fazendo passar água, a altas velocidades, através do módulo, durante um determinado tempo.

Este foi o método de lavagem utilizado para o módulo de membranas em estudo. Fazia-se passar água destilada pelo sistema, à velocidade máxima de recirculação de 1 m/s e recolhia-se amostras nas diferentes correntes e avaliava-se a presença de PAC e a presença de DCF. Quando estes dois parâmetros apresentavam valores nulos, o módulo estava preparado para outro ensaio, avaliando sempre a pressão transmembranar e o fluxo transmembranar.

#### 4.3.1.4. Lavagem química

A lavagem química é utilizada para recuperar incrustações que não são removidas por lavagem com água ou por lavagem em contracorrente. A limpeza química é normalmente seguida por descargas de água de alimentação para remover produtos químicos da limpeza do sistema de membranas antes de uma nova filtração.

Como a limpeza química requer tempo de inatividade da planta e gera desperdícios, a frequência da limpeza deve ser minimizada. Em 2015, Bogati *et al.* publicaram uma revisão abrangente sobre a limpeza de membranas, onde explicam que a limpeza consiste nos seguintes processos:

- Transporte do agente de limpeza através das camadas incrustantes, até à superfície da membrana;
- Solubilização e libertação do material incrustante da superfície da membrana;
- Transporte do material incrustante para a solução.

A eficiência dos processos descritos acima depende da seleção adequada dos produtos químicos de limpeza e das condições de limpeza aplicadas. (Guerra, 2012)

#### 4.4. Processo híbrido de adsorção com nanofiltração

Da mesma forma que o processo de adsorção foi abordado em vários projetos, também a nanofiltração (NF) foi abordada durante a última década, particularmente para a remoção de micropoluentes (por exemplo, Schäfer *et al.*, 2005; Nghiem *et al.*, 2005; Drewes *et al.*, 2008; Verliefde, 2008; Quintanilla, 2010).

Desde então, várias estratégias de tratamentos, combinando a nanofiltração e o carvão ativado, como mostrado na **figura 4**, foram desenvolvidas em busca de processos híbridos otimizados e propostos para tratamento avançado de água:

- Processo PAC/NF- carvão ativado em pó seguido de nanofiltração (Meier & Melin, 2005; Meier, 2008);
- Processo GAC/NF- carvão ativado granular seguido de nanofiltração (Roorda, 2005);
- NF/GAC- nanofiltração seguida de carvão ativado granular (Ernst, 2000; Verliefde, 2008).

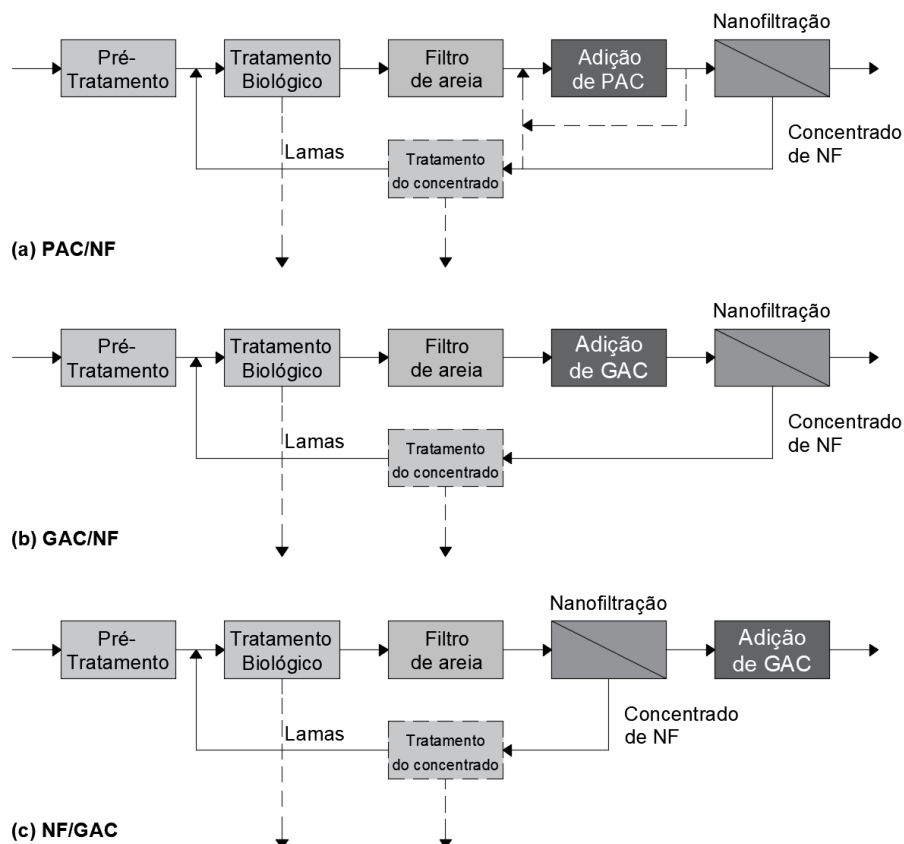


Figura 4: Esquemas de tratamento para reutilização de uma água de alta qualidade envolvendo nanofiltração e adsorção através de carvão ativado (Adaptado de Kazner, 2011).

A combinação de CA (carvão ativado) em pó seguido de nanofiltração foi aplicada pela primeira vez no tratamento de lixiviados de aterros (Eltner, 1998; Meier *et al.*, 2002) e posteriormente adaptada ao tratamento de efluentes (Meier & Melin, 2005; Meier, 2008) usando membranas de nanofiltração capilar (Futselaar *et al.*, 2002). Investigando o efeito do carvão ativado em pó na nanofiltração, Meier (2008) mostrou que as partículas de carvão ativado têm uma influência significativa na operacionalidade, particularmente em termos de abrasão da membrana, que ocorreu para altas taxas de tensão de corte acima de  $18000 \text{ s}^{-1}$ .

A baixas velocidades, a deposição de partículas, principalmente a fração de partículas pequenas, levou à formação de uma camada de bolo, que reduziu o fluxo de permeado e comprometeu a rejeição do soluto.

Neste tipo de processos híbridos, que envolvam CA e membranas é necessário ter em conta a possibilidade de ocorrência de deposição das partículas de CA.

Como referido na secção 4.2., à medida que se aumenta o TRH, os sítios de adsorção são ocupados progressivamente. Esta ocupação depende de vários fatores, tais como: a concentração inicial do adsorvato em solução, o valor do pH da solução, a massa de adsorvente, o tamanho das partículas do adsorvente (à medida que o tamanho das partículas aumenta, a quantidade adsorvida diminui), a velocidade de agitação e a temperatura do meio de adsorção (caso o processo seja endotérmico, o aumento da temperatura vai promover um aumento da adsorção, caso o processo seja exotérmico, o aumento da temperatura vai diminuir a adsorção).

#### 4.4.1. Design de processo

O carvão ativado em pó é doseado ao efluente da ETAR num reactor completamente agitado (CSTR). A suspensão é, então, alimentada a uma unidade de nanofiltração. O concentrado contém o PAC carregado com os compostos retidos. Este PAC pode ser reciclado para o tanque CSTR.

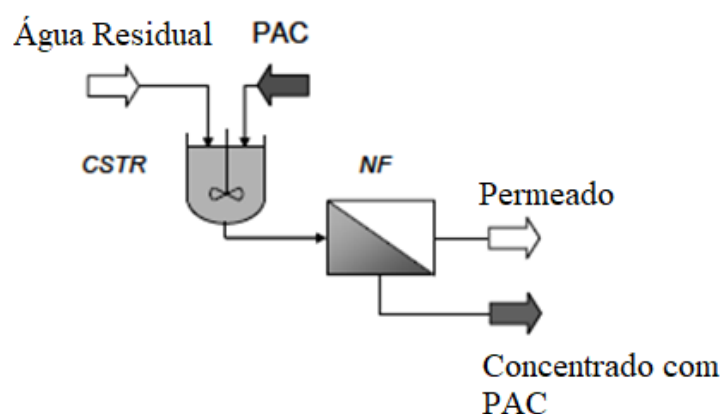


Figura 5: Esquema do processo PAC/NF (Adaptado de Kazner, 2011)

Devido às vantagens da produção de água de alta qualidade sem pré-tratamento adicional, como exigido pela osmose inversa, o processo PAC/NF, em particular, deve ter um bom potencial para recuperação de água (Meier & Melin, 2005).

Meier *et al.* (2002) resumiram as vantagens dos processos considerados com processos de membrana com PAC:

- Melhor permeabilidade, pois a adsorção ao PAC proporciona a pré-limpeza do efluente terciário, resultando em uma melhor qualidade de permeado em relação aos contaminantes orgânicos e a permeabilidade de uma membrana é uma das propriedades fundamentais da membrana que permite a passagem de certas substâncias e a retenção de outras;
- Maior fluxo, pois o PAC atua como um auxiliar de filtração e evita que potenciais colmatantes entrem em contato com a membrana;
- Melhor remoção da camada de colmatantes devido a partículas de carvão ativado não polares incrustadas na camada;

Em contraste com a adsorção de leito fixo, a dosagem de PAC pode ser ajustada à qualidade da alimentação. No entanto, em um estudo detalhado do impacto do carvão ativado em pó na nanofiltração em concentrações de 200 a 500 mg/L de PAC, Meier (2008) não pôde confirmar a redução da colmatação e fluxos mais altos. Observou-se que a dosagem de carvão ativado em pó teve um impacto ligeiramente positivo na colmatação da membrana apenas para fluxos abaixo de 20 L/ (m<sup>2</sup>.h). Para fluxos maiores, foi detetada uma resistência à membrana ligeiramente aumentada.

Do ponto de vista operacional, o PAC/NF é um processo muito complexo. Diversos fatores influenciam o desempenho do processo PAC / NF (**tabela 6**). A parte mais desafiante é a otimização da nanofiltração, especialmente no que diz respeito ao controlo dos fenómenos de colmatação. Segundo Meier (2008), a formação de uma camada de bolo, dificilmente pode ser evitada completamente e é vantajosa para evitar a abrasão. O processo PAC/NF deve ser operado em condições de processo para depósito leve de carvão ativado com taxas de tensão de corte entre 6000 e 18000 s<sup>-1</sup> e usar descargas hidráulicas e limpeza química para limitar a formação de uma camada de bolo.

Considerações teóricas e experiências confirmaram a importância do tamanho das partículas de carvão ativado para a formação da camada de bolo (Meier, 2008) com partículas finas abaixo de 0,4 µm depositando preferencialmente.

**Tabela 6:** Fatores que afetam o desempenho do processo PAC/NF (Bellona *et al.*, 2004; Crittenden *et al.*, 2005; Snyder *et al.*, 2007; Schäfer *et al.*, 2005; Quintanilla, 2010)

	<b>PAC</b>	<b>NF</b>
<b>Propriedades do material</b>	Área superficial Distribuição do tamanho dos poros Distribuição do tamanho da partícula Matéria-prima e origem Volume dos poros Grupos funcionais na superfície	Limite de Exclusão Molecular Porosidade Carga superficial Rigidez da superfície Gama de pH aplicável Resistência contra oxidantes
<b>Características da água</b>	Temperatura Valor do pH Matriz aquosa Salinidade	Temperatura Valor do pH Matriz aquosa Concentração de iões
<b>Características do soluto</b>	Log K <sub>ow</sub> e Log D Carga (pKa) Difusividade	Peso molecular Log K <sub>ow</sub> Carga (pKa) Tamanho molecular
<b>Condições operacionais</b>	Concentração de carvão Tipo de reator Agitação Tempo de Retenção Hidráulica Presença de outras espécies competidoras pelos locais de adsorção	Fluxo de permeado Recuperação Pressão Transmembranar Velocidade <i>crossflow</i> Método de limpeza da membrana Dosagem de produtos químicos

#### 4.4.2. Seleção de membrana

A membrana de NF deve idealmente apresentar uma alta rejeição para os micropoluentes dificilmente adsorvíveis e deve ainda funcionar a fluxos elevados e a pressões baixas.

No entanto, as elevadas taxas de rejeição para micropoluentes requerem uma nanofiltração muito densa. Isso pode levar a um aumento do risco de degradação juntamente com problemas associados à rejeição de concentrados de NF altamente salinos. Portanto, o PAC / NF deve preferir membranas de NF de densidade média, permitindo boa retenção de micropoluentes críticos, mas rejeitando apenas parcialmente os iões monovalentes.

#### 4.4.3. Otimização da adsorção de PAC

A seleção do tipo de carvão ativado apropriado é o fator chave para a remoção do soluto alvo numa determinada matriz de água. Após a seleção do carvão ativado com base nas isotérmicas de adsorção para os compostos alvo e matriz de água, a otimização aborda a cinética de adsorção. Outros fatores principais que influenciam são o tamanho da partícula, a distribuição do tamanho dos poros, e o volume dos poros, sobretudo de micro e mesoporos.

#### 4.4.4. Custos

A adoção, por parte das ETAR, de um processo híbrido de adsorção com nanofiltração representa um investimento em grande escala a nível monetário, porém a nível espacial, é uma tecnologia extramente compacta.

Quanto aos equipamentos e materiais necessários, as ETAR terão de acrescentar bombas para fazerem a adição de PAC ao tanque de mistura, o módulo de membranas, medidores de caudal para controlar os caudais das correntes de Alimentação, de Recirculação e de Permeado, medidores de pressão à entrada e à saída do módulo de membranas, um sistema de mistura, para promover o contacto do PAC com a solução e bombas para pressurização e para recirculação do concentrado.

A **tabela 7** adaptada de Guerra & Pellegrino em 2012, apresenta valores de referência com os custos de implementação para um sistema de membranas. A isto, é ainda necessário acrescentar o custo do PAC.

**Tabela 7:** Valores de referências dos meios necessários para a implementação de um módulo de membranas. (Adaptado de Guerra & Pellegrino, 2012)

<b>Nome</b>	<b>Descrição</b>	<b>Unidade</b>	<b>Valor</b>
n	Plano de vida	anos	40
$Q_d$	Caudal diário tratado	L/d	18 925 000
$C_e$	Custo de eletricidade	\$/kWh	0,1
$O_m$	Tempo <i>offline</i>	min/d	10
$F_i$	Frequência de testes de integridade	1/d	1
$D_i$	Duração dos testes de integridade	min	20
$\eta$	Eficiência da bomba	%	80
$C_m$	Custo do material da membrana	\$	50 a 500



---

# Capítulo 5

---

*Materiais*

*e*

*Métodos*

*Neste capítulo estão descritos os reagentes e os equipamentos utilizados, e é apresentado um esquema e uma explicação do funcionamento do sistema. Vai ainda ser abordado os procedimentos seguidos nos diversos ensaios realizados, desde a calibração dos equipamentos até à determinação dos LQ e LD, assim como a reta de calibração do diclofenac e o comprimento de onda a que iriam ser feitas as leituras de absorvância para todos os ensaios e as condições de alguns dos ensaios.*



## 5. Materiais e métodos

Este estudo teve início a 13 de março de 2018, no Laboratório Nacional de Engenharia Civil, no Departamento de Hidráulica e Ambiente, no Núcleo de Engenharia Sanitária e terminou no dia 15 de março de 2019.

Durante um período de trabalho de cerca de 10 meses, pretendeu-se concretizar os objetivos propostos, apresentados na **secção 1.2**.

- Determinar e otimizar um método de quantificação do DCF em soluções modelo *single-solute*;
- Estudar a remoção de DCF de soluções modelo pelo processo híbrido PAC/NF;
- Identificar alguns parâmetros operacionais chave do processo híbrido;

### 5.1. Materiais

#### 5.1.1. Solução Mineral

Nos ensaios efetuados utilizou-se uma solução mineral (SM), com características semelhantes a uma água residual da ETAR de *El Prat* em termos da componente inorgânica, com o mesmo pH ( $7,6 \pm 0,1$ ) e com a mesma condutividade elétrica a  $25^{\circ}\text{C}$  ( $2,2 \text{ mS/cm} \pm 0,1$ ). Em termos de componente orgânica, a SM não se assemelha à água residual da ETAR de modo a minimizar as interferências de outras substâncias orgânicas, com o sistema e garantir uma composição constante, dado que a presença de matéria orgânica iria interferir com a membrana e com a adsorção, devido à dimensão que alguns compostos apresentam. A SM foi preparada com água Milli-Q (Gradiat A-10) e a sua composição é apresentada na **tabela 8**. Caso o pH fosse mais elevado era possível acertá-lo com a adição de ácido clorídrico.

A Água Milli-Q é uma água obtida por purificação da água num sistema Milli-Q, capaz de remover praticamente todos os sais e metais presentes na água. Devido a um sistema de filtração pelo qual a água passa, é ainda possível remover partículas e microrganismos que tenham conseguido suportar as etapas de purificação, pelas quais a água passou previamente.

Tabela 8: Caracterização da solução mineral

Reagentes e Parâmetros	Valor
<b>Cloreto de Sódio (mM)</b>	12,3
<b>Cloreto de Cálcio Dihidratado (mM)</b>	7,6
<b>Hidrogenocarbonato de Sódio (mM)</b>	2,7
<b>pH</b>	7,6 ± 0,1
<b>Condutividade elétrica a 25°C (mS/cm)</b>	2,2 ± 0,1

A solução mineral foi caracterizada em termos de pH, de temperatura e de condutividade elétrica a 25 °C, por potenciometria (potenciómetro multiparamétrico Consort C863T), com um erro de leitura de 0,001 pH, 0,1 °C e 0,001  $\mu\text{S/cm}$  para a condutividade.

Os reagentes utilizados apresentam um elevado grau de pureza ( $\geq 99\%$ ) e as suas características estão presentes na **tabela 9**.

Tabela 9: Características dos reagentes

Reagente	Fórmula	Massa Molar (g/mol)	Marca	Pureza (%)
<b>Cloreto de Sódio</b>	NaCl	58,44	PanReac AppliChem	99,5
<b>Cloreto de Cálcio Dihidratado</b>	CaCl <sub>2</sub> .2H <sub>2</sub> O	147,02	Reidel-de Haën Ale	99
<b>Hidrogenocarbonato de Sódio</b>	NaHCO <sub>3</sub>	84,0	PanReac	99,7

### 5.1.2. Diclofenac

A solução de DCF utilizada em todos os ensaios experimentais foi preparada dissolvendo a concentração necessária de DCF (Diclofenac Sal Sódico da Glentham life Sciences) na solução mineral (**secção 5.1.1., tabela 8**).

### 5.1.3. PAC

O carvão ativado em pó (PAC), SAUF 8012-1, da marca *Norit*, com uma área de superfície total (B.E.T.) de 1200 m<sup>2</sup>/g e partículas de D<sub>50</sub> até 5 µm, foi escolhido como sendo o adsorvente do estudo. A escolha do PAC foi efetuada em estudos anteriores elaborados por Viegas *et al.* (2015) e teve como ponto de partida os contaminantes emergentes em estudo, detetados na ETAR de El Prat e no rio Llobregat. A seleção de PAC teve em conta os seguintes aspetos:

- A elevada área e elevado volume de microporos, por forma a maximizar a capacidade de adsorção dos PE, dado que estes apresentam baixo peso molecular, na generalidade na ordem de 300 Da;
- O pH básico (ou seja, com carga global positiva ao pH dos ensaios, 7,3), privilegiando a adsorção de EC compostos aniónicos face aos catiónicos;
- O pequeno diâmetro de partícula, por forma a maximizar a velocidade de adsorção.

Em todos os ensaios onde se utilizou PAC, preparou-se a suspensão com 24 horas de antecedência. O PAC era pesado e colocado com Água Milli-Q, na quantidade mínima, suficiente para cobrir todo o PAC.

### 5.1.4. Características do módulo de membranas

O módulo de fibras ocas com membranas de NF hidrofílicas de polisulfona modificada e polisulfona da X-Flow HFW1000 foi operado verticalmente com fluxo tangencial conforme a **figura 6**.

As membranas utilizadas nos ensaios possuem um limite de exclusão molecular de 1000 Da, que têm a principal função de reter o PAC. Não é expectável que o DCF seja retido por exclusão molecular porque apresenta um peso molecular de 296 Da, muito inferior ao limite de exclusão molecular da membrana. No entanto poderá existir retenção do DCF por repulsão eletrostática ou por adsorção à membrana.

A membrana tem também a característica de ser hidrofílica e composta por polisulfona modificada e polisulfona, com uma estrutura microporosa. O facto de a membrana ser hidrofílica minimiza as interações com o composto que se pretende remover, o DCF.

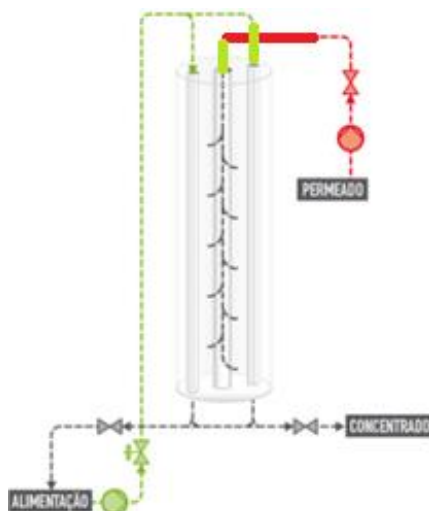


Figura 6: Esquema de operação da membrana (PENTAIR)

Na **tabela 10** apresentam-se as principais características e propriedades do módulo de membranas.

Tabela 10: Resumo das características do módulo de membranas

Parâmetro	Valor
Área da membrana (m <sup>2</sup> )	0,0754
Área superficial (m <sup>2</sup> )	6,03x10 <sup>-05</sup>
Número de fibras	120
Diâmetro das fibras (m)	0,0008
Comprimento do módulo (m)	0,3
Espessura da resina (m)	0,025
Comprimento útil (m)	0,25
Velocidade mínima (m/s)	0,20
Velocidade máxima (m/s)	1,00
Caudal mínimo (L/h)	43
Caudal máximo (L/h)	217
Pressão máxima (bar)	6

De modo a garantir as mesmas condições iniciais de operação, o módulo era lavado após cada ensaio, por *flush*, fazendo passar, primeiramente água corrente e após  $\pm 30$  minutos fazia-se passar água destilada por todo o sistema. A lavagem era efetuada à velocidade máxima de recirculação de 1 m/s.

Para avaliar se ainda existia DCF no sistema, eram retiradas amostras, a cada 15 minutos, das correntes de recirculação e de permeado e procedia-se à leitura da absorvância a 286 nm. O sistema era considerado lavado quando as leituras de absorvância eram nulas ou negativas.

Quanto à presença de PAC, no fim da lavagem efetuava-se uma filtração para verificar se existiam partículas de PAC. Caso se verificassem, procedia-se a uma nova lavagem.

Na etapa de lavagem do módulo, não se fazia recirculação da solução, garantindo assim, que a solução que alimentava o módulo era sempre água ou água destilada fresca.

## 5.2. Otimização do método de quantificação de diclofenac

A quantificação do diclofenac ao longo dos ensaios, foi efetuada por espectrofotometria UV (espectrofotómetro evolution 201 UV-visible spectrophometer, Thermo Scientific) com uma célula de quartzo, com um comprimento de 1 cm.

Na determinação e otimização de um método de quantificação do DCF começou-se por escolher o comprimento de onda mais adequado para efetuar a sua mediação através da elaboração de vários espectros de absorção onde se variou o comprimento de onda entre 240 e 600 nm para soluções de DCF com diferentes concentrações e constituições – DCF em água Milli-Q e DCF em SM. Para o comprimento de onda escolhido determinou-se a reta de calibração e determinaram-se o limite de deteção (LD) e o limite de quantificação (LQ).

O Limite de Deteção (LD) corresponde ao teor mínimo, a partir do qual é possível detetar a presença do analito com uma certeza estatística razoável. Este limite corresponde à quantidade de substância que pode ser detetada numa amostra, mas não necessariamente quantificada como valor exato. O LD é determinado pela **equação 8** (Guia Relacre 13, 2000)

O Limite de Quantificação (LQ) corresponde à menor concentração medida a partir da qual é possível quantificar o analito, com uma determinada exatidão e precisão. O LQ é determinado pela **equação 9** (Guia Relacre 13, 2000)

$$LD = \bar{x} + 3,3 * \sigma \quad \text{Equação 8}$$

$$LQ = \bar{x} + 10 * \sigma \quad \text{Equação 9}$$

Onde:

$\bar{x}$  – Média dos valores obtidos;  
 $\sigma$  – Desvio padrão dos valores obtidos

O procedimento de determinação dos limiares analíticos do método consistiu em:

- ler a absorvância a 286 nm da Solução mineral de 15 amostras, tendo como branco a água Milli-Q;
- determinar a média e o desvio-padrão das leituras de absorvância;

- aplicaram-se as **equações 8 e 9** para o cálculo destes parâmetros.

A **figura 7** sintetiza o planeamento dos ensaios de otimização do método de medição da concentração de DCF.

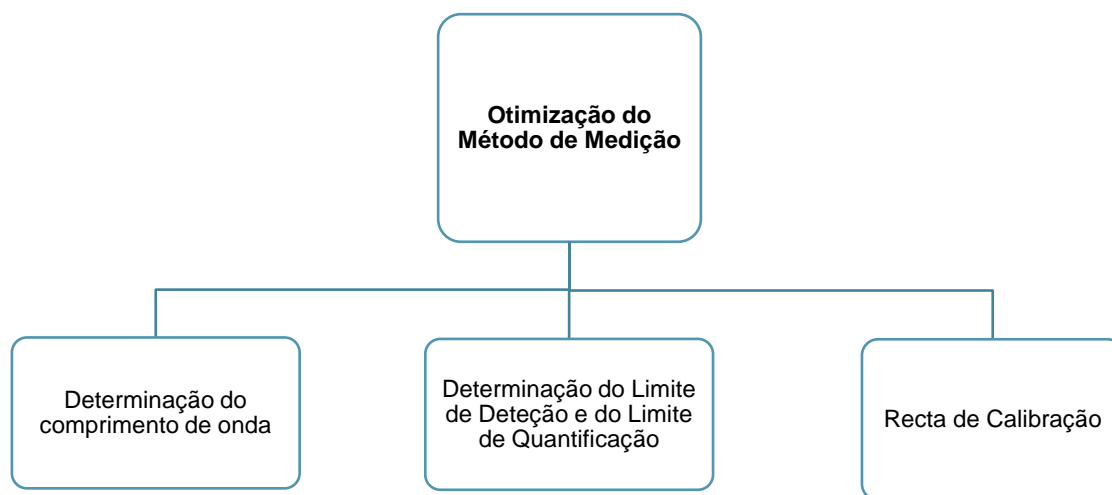
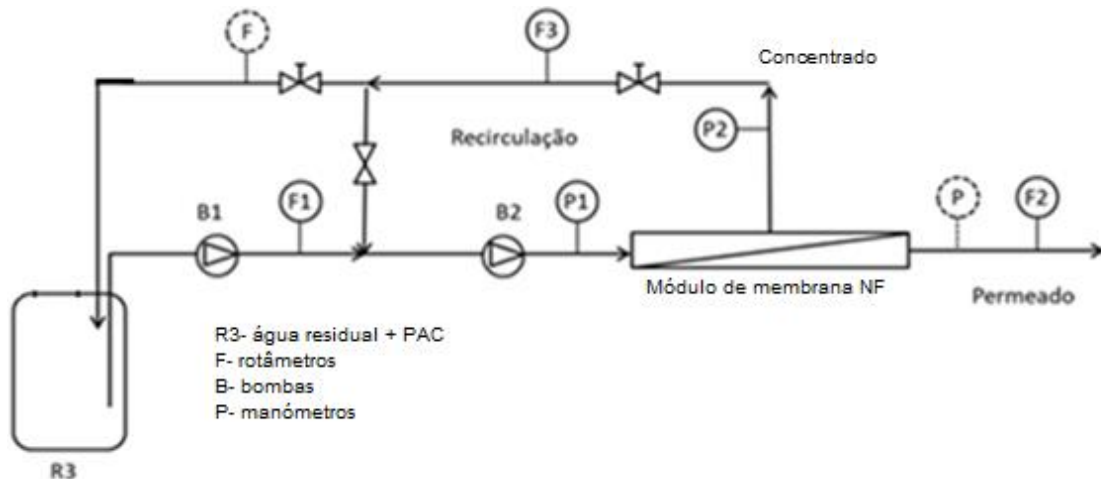


Figura 7: Otimização do método de medição de DCF

### 5.3. Estudos de filtrabilidade

A determinação da permeabilidade da membrana a 20°C e a avaliação do impacto de diferentes soluções (SM, SM + DCF e SM + PAC com diferentes concentrações) na permeabilidade da membrana de NF foi realizada numa unidade laboratorial idêntica à representada na **Figura 8**. De modo a fazer variar as velocidades de recirculação, manipulava-se o rotâmetro **F3**.



**Figura 8:** Representação esquemática da unidade laboratorial (Adaptado de Viegas *et al.*, 2015)

A pressão de permeado foi assumida como sendo zero, porque não foi imposta nenhuma pressão.

É importante que o trabalho se inicie com a calibração dos rotâmetros, uma vez que nos vai permitir determinar e impor velocidades de recirculação (**F3**) (55 L/h, 108 L/h, 149 L/h e 190 L/h), de alimentação (**F1**) (1,52 L/h, 1,93 L/h, 2,30 L/h, 2,91 L/h e 3,23 L/h) e até mesmo de permeado (**F2**) (0,49 L/h, 0,73 L/h, 1,13 L/h, 1,78 L/h, 2,35 L/h e 2,75 L/h) ao longo de todo o processo.

Assim sendo, começou-se por calibrar os rotâmetros (**F1**, **F2** e **F3**), fazendo passar água pelo sistema, apresentado na **figura 8**. A calibração dos rotâmetros foi uma etapa essencial ao estudo, porque foi através dos ajustes dos rotâmetros, em particular do rotâmetro **F3**, que se fez variar a velocidade de recirculação.

O tanque **R3**, neste ensaio, vai conter a SM e o PAC ou a SM e o DCF. A mistura da SM com o DCF ou com o PAC é feita neste tanque, que através da bomba **B1**, vai alimentar o sistema.

Para cada rotâmetro, registou-se a posição da boia de flutuação, mediu-se um volume e registou-se o tempo. Com estes dados elaborou-se um gráfico e com uma linha de tendência obteve-se uma reta que iria permitir calcular velocidades ou posições que seriam necessárias ao longo do ensaio. No **Anexo 2** são apresentadas as tabelas de calibração e os gráficos obtidos.

Este estudo teve início com a determinação da permeabilidade da membrana e da influência da velocidade. A permeabilidade da membrana foi determinada fazendo passar água Milli-Q pelo sistema (**figura 8**), a diferentes caudais de permeado, medindo a pressão à entrada (**P1**) e à saída (**P2**) da membrana, de modo a determinar a pressão transmembranar (**equação 10**) (Kazner, 2011) e o volume de solução recolhida e o tempo de recolha, a fim de calcular o caudal da corrente de permeado (**equação 11**), e de seguida o fluxo de permeado (**equação 5**).

A **figura 9** ajuda a perceber onde foram feitas as medições de caudal e ao que correspondem.

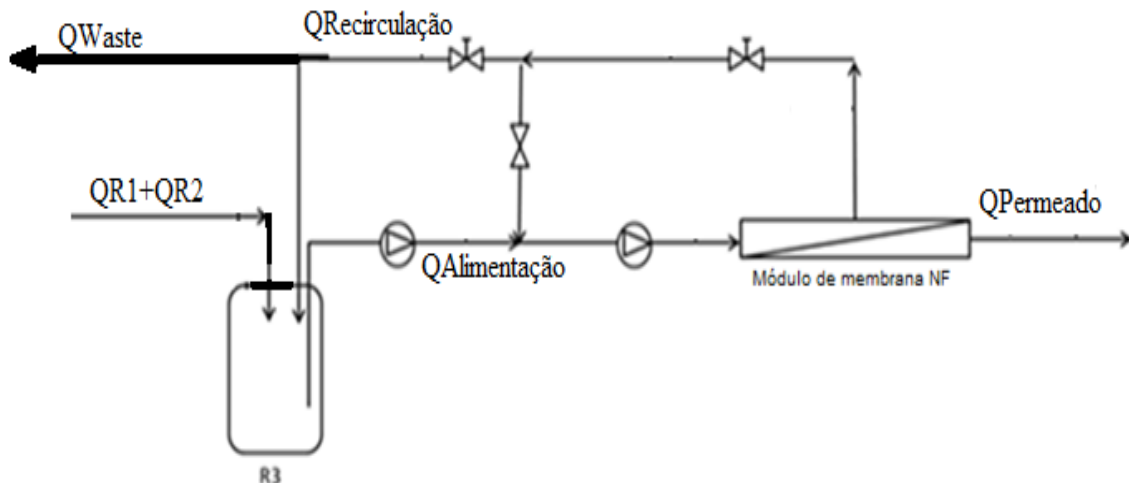


Figura 9: Pontos de medição do caudal

$$PTM = \frac{P_{in} + P_{out}}{2} - P_{Permeado} \quad \text{Equação 10}$$

$$Q = \frac{V}{t} \quad \text{Equação 11}$$

$$J = \frac{Q}{A} \quad \text{Equação 12}$$

Onde,

PTM- pressão transmembranar, bar;  
 $P_{in}$ - pressão à entrada da membrana, bar;  
 $P_{out}$ - pressão à saída da membrana, bar;  
 V- volume recolhido, L;  
 t- tempo de recolha, h;

Todos os ensaios foram realizados à temperatura ambiente por isso, de modo a ser possível comparar os resultado de ensaio realizados a temperaturas diferentes, o fluxo de permeado foi corrigido de acordo com a **equação 7**, de acordo com a Folha de Cálculo da Pentair, para uma temperatura constante de 20°C, deste modo normaliza-se o fluxo para a temperatura, uma vez que este é um parâmetro que se encontra relacionado com a viscosidade da solução.

Tendo a permeabilidade definida, procedeu-se aos estudos com a SM, com a SM + DCF e SM + PAC. Os resultados são apresentados no **capítulo 6**.

Quanto ao modo como foram efetuados os ensaios, o procedimento foi em tudo muito semelhante ao ensaio que se fez só com água Milli-Q.

Os ensaios de SM + DCF e SM + PAC foram realizados para três velocidades de recirculação, 0,25 m/s, 0,50 m/s e 1,00 m/s, e os valores recolhidos foram a temperatura, a pressão à entrada e à saída do módulo, o caudal de recirculação e o caudal de alimentação.

Nos ensaios com o PAC, para se determinar a quantidade de PAC que ficou retida na instalação, determinaram-se os sólidos suspensos totais (SST), tal como descrito no Standard Method, 20ª edição. As amostras foram previamente filtradas com um filtro de PTFE, com um diâmetro de 25 mm e um poro de 0,45 µm, ou com filtros de microfibras de vidro sem ligante, com um diâmetro de 47 mm e um poro de 0,7 µm. De seguida, após a filtração, o filtro (PAC) era colocado numa estufa a 105 °C, durante 1 hora e de seguida era colocado a arrefecer no exsiccador, até ao dia seguinte. Na manhã seguinte era pesado até peso constante.

A **figura 10** resume os ensaios efetuados e as diferentes condições em que foram realizados.

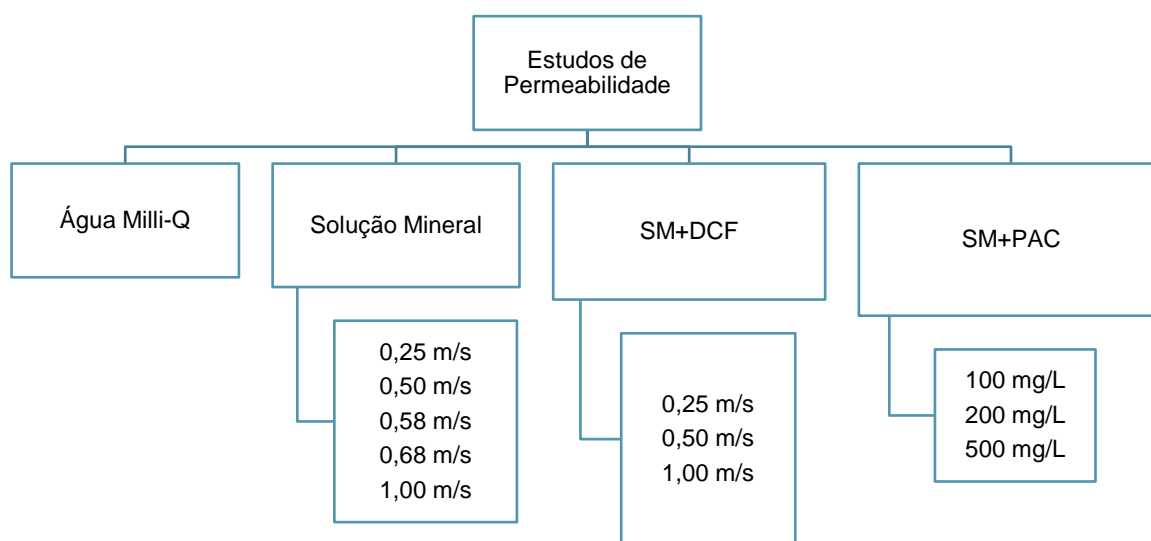


Figura 10: Planeamento dos estudos de permeabilidade

Para estudar a influência que o PAC pode ter na permeabilidade da membrana, realizaram-se dois ensaios. No primeiro ensaio estudou-se, para uma concentração de 100 mg/L PAC, a influência que a velocidade de recirculação poderia ter na permeabilidade da membrana (0,25 m/s, 0,50 m/s e 1,00 m/s).

No **Anexo 3** é possível observar o gráfico e as retas obtidas para cada velocidade.

No segundo ensaio preparou-se também uma SM como descrita na **secção 5.1.** e prepararam-se três concentrações de PAC (100 mg/L, 200 mg/L e 500 mg/L).

Ao contrário do primeiro ensaio, neste segundo pretendeu-se estudar o efeito que o aumento da concentração de PAC teria na permeabilidade da membrana. Assim, entre cada concentração não foi efetuada uma lavagem ao sistema.

No **Anexo 4** é apresentado num único gráfico as concentrações de PAC estudadas e as respetivas equações obtidas.

## 5.4. Estudo da adsorção do diclofenac à membrana

O estudo foi feito medindo-se as absorvâncias das correntes de recirculação, alimentação e permeado, de modo a ser possível quantificar a concentração de DCF que estava presente em cada uma das correntes, num dado instante, até se atingir um equilíbrio entre as correntes de alimentação e de recirculação.

As absorvâncias foram convertidas em concentrações de DCF e de seguida construíram-se gráficos da quantidade adsorvida em função do tempo (**equações 20 e 21**).

Este ensaio foi realizado a uma velocidade de recirculação constante, de 1 m/s, a um fluxo de permeado constante de 25 L/(m<sup>2</sup>.h) e os parâmetros monitorizados foram a temperatura, a pressão à entrada e à saída do módulo de membranas e o caudal de recirculação.

No estudo de adsorção, avaliou-se a evolução da concentração de DCF ao longo do tempo e estudou-se as cinéticas de adsorção para cada uma das concentrações com os modelos cinéticos de Pseudo-primeira ordem (**equação 1**) e de Pseudo-segunda ordem (**equação 2**). Por integração das **equações 1 e 2**, expressas em quantidade para a fase sólida, obtém-se as **equações 13 e 14**. Neste trabalho determinou-se a quantidade adsorvida por área de membrana em vez da quantidade adsorvida por massa de adsorvente, uma vez que se pretende estudar a adsorção à membrana.

O estudo de adsorção à membrana foi feito com um sistema idêntico ao apresentado na **figura 8**. Fez-se passar uma solução de SM com 4 concentrações crescentes de DCF. Para cada uma das concentrações estudadas de DCF, mediu-se, a cada 5 minutos, a concentração de DCF presente nas correntes de Recirculação, de Permeado e de Alimentação, até se chegar a um ponto, onde as concentrações de DCF nas correntes de Recirculação e de Alimentação eram iguais ou muito próximas. Registaram-se as pressões à entrada e à saída da membrana e a temperatura no tanque de mistura.

O estudo da cinética de adsorção visa determinar o tempo e a concentração no equilíbrio.

$$q' = q_e - q_e^{-K_1 * t} \quad \text{Equação 13}$$

$$q' = q_e - \frac{q_e}{1 + K_2 * q_e * t} \quad \text{Equação 14}$$

Onde,

$q_e$ - quantidade adsorvida no equilíbrio, mg/g;  
 $K_1$ - constante de velocidade de primeira ordem, min<sup>-1</sup>;  
 $K_2$  - constante de velocidade de segunda ordem, min<sup>-1</sup>(mg/g)<sup>-1</sup>;  
 $t$ - instante t, minutos.

O procedimento e os parâmetros medidos foram iguais para todas as concentrações de DCF utilizadas no estudo da cinética de adsorção. O caudal, a temperatura e as pressões à entrada e à saída da membrana, também foram monitorizadas para efeitos de controlo do funcionamento da membrana.

A **figura 11** mostra quais as cinéticas e quais os modelos de isotérmicas estudados.

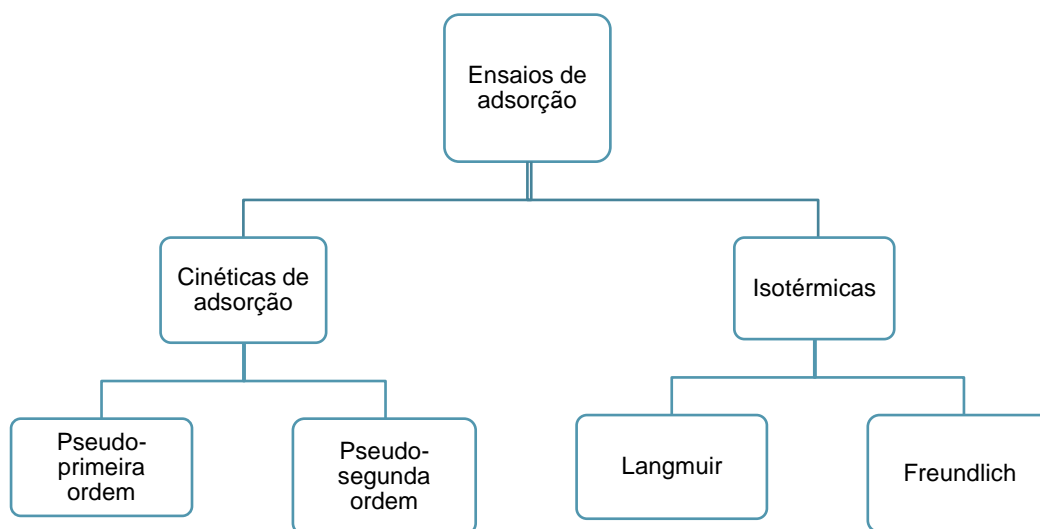


Figura 11: Objetivo dos ensaios de adsorção

## 5.5. Estratégias de funcionamento do processo híbrido PAC/NF

Nesta última fase, estudou-se o impacto que alguns parâmetros iriam ter na eficiência de remoção de DCF da solução, nomeadamente, o TRH (30 minutos e 60 minutos), as estratégias de adição de PAC (**figura 12**) (contínuo, com 16 mg/L de PAC, pulsos de 30 mg de PAC, no início, com 152 mg de PAC), a concentração de PAC (8 mg/L e 16 mg/L) e a taxa de recirculação (50%, 25% e 0%). A taxa de recirculação corresponde à percentagem do caudal de alimentação, que sai do tanque de mistura, **R3**, e é recirculado de volta para o **R3** após sair do módulo de membranas.

Em aplicações a águas residuais, a adição do PAC todo no início poderá ser contraproducente, na medida em que há maior risco de ocorrer colmatação da membrana, devido à quantidade de PAC e devido à matéria orgânica que, devido às dimensões, não consegue atravessar a membrana.

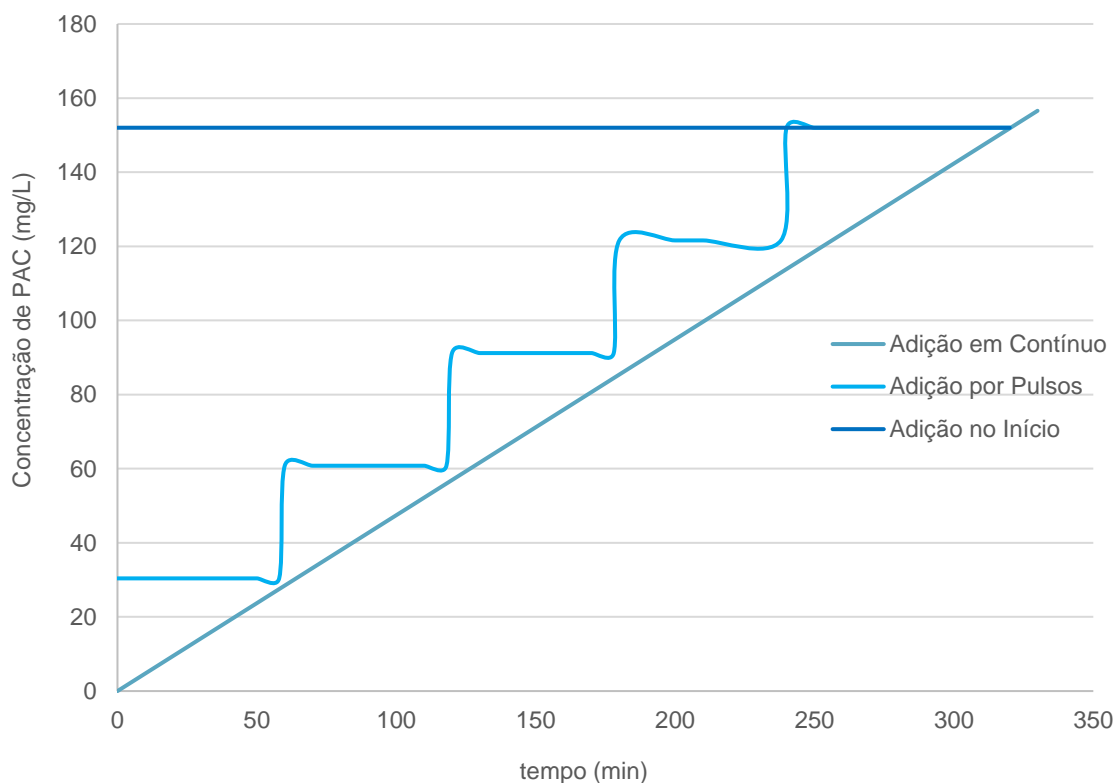


Figura 12: Perfil de adição de PAC

Em todos os ensaios manteve-se constante o caudal de alimentação (caudal que sai do tanque **R3**) e caudal de permeado, ( $Q_A=2372$  mL/h e  $Q_P=1779$  mL/h), a velocidade de recirculação utilizada na membrana, 1 m/s e a concentração de DCF na alimentação ao

sistema, 2,5 mg/L. O ensaio que serviu como referência, para posteriores comparações, foi o ensaio em que se utilizou uma estratégia de adição de PAC em contínuo, um TRH de 60 minutos, uma concentração de PAC na alimentação de 16 mg/L e uma taxa de recirculação 25%. Os ensaios realizados foram os apresentados na **tabela 11**.

Tabela 11: Condições estudadas

	Ensaio 1	Ensaio 2	Ensaio 3	Ensaio 4	Ensaio 5	Ensaio 6	Ensaio 7
<b>Modo de Adição do PAC</b>	Contínuo	Contínuo	Contínuo	Contínuo	Contínuo	Pulsos (5 pulsos)	Início
<b>Q<sub>Waste</sub> (mL/h)</b>	0	0	593	0	0	0	0
<b>Q<sub>in</sub> (mL/h)</b>	1779	1779	2372	1779	1788	1779	1779
<b>Taxa de recirculação</b>	25	50	0	25	25	25	25
<b>V<sub>tanque</sub> (mL)</b>	1800	1800	1800	1800	900	1800	1800
<b>V<sub>global</sub> (mL)</b>	1920	1920	1920	1920	1020	1920	1920
<b>TRH<sub>global</sub> (min)</b>	61	61	58	61	57	61	61
<b>TRH<sub>tanque</sub> (min)</b>	60	60	52	59	27	60	60
<b>PAC<sub>in</sub> (mg)</b>	0	0	0	0	0	30	152
<b>[PAC] (mg/L)</b>	16	16	16	8	16	---	---
<b>Taxa Recuperação Módulo (%)</b>	80	50	75	48	50	75	48
<b>Taxa Recuperação Global (%)</b>	100	100	75	100	100	100	100

Para o cálculo dos tempos de retenção hidráulica, utilizaram-se as seguintes **equações 15** e **16**.

$$TRH_{Tanque} = \frac{V_{Tanque}}{Q_A} \quad \text{Equação 15}$$

$$TRH_{Global} = \frac{V_{Global}}{Q_{in}} \quad \text{Equação 16}$$

Para o cálculo das taxas de recuperação, utilizaram-se as seguintes **equações 17** e **18**.

$$\text{Taxa de Recuperação Global} = \frac{Q_{R1+R2}}{Q_{in}} \quad \text{Equação 17}$$

$$\text{Taxa de Recuperação Módulo} = \frac{Q_{Permeado}}{Q_{in}+Q_R} \quad \text{Equação 18}$$

Onde:

$V_{\text{Tanque}}$ - volume do tanque= 1800 mL;

$V_{\text{Global}}$ - volume do tanque e do sistema= 1920 mL;

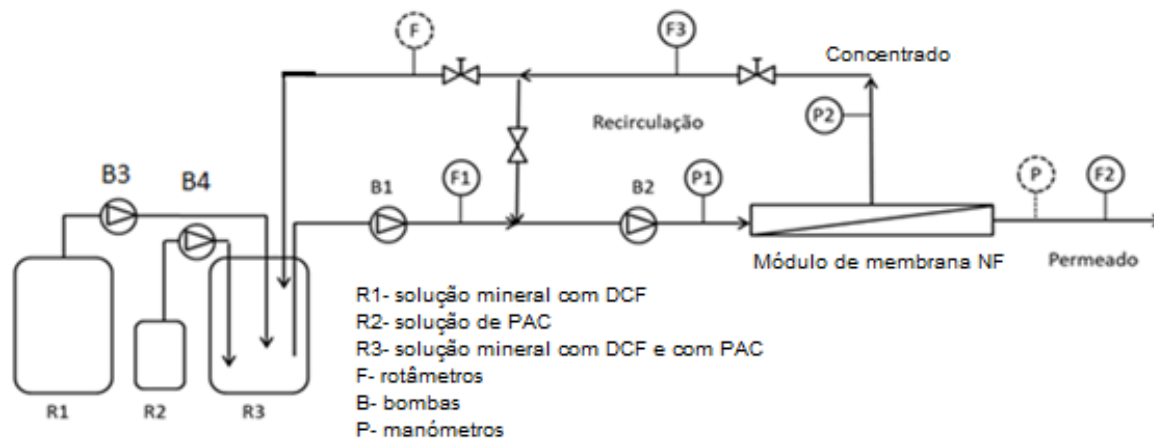
$TRH_{\text{Tanque}}$ - tempo de retenção hidráulica no tanque de mistura, R3, min;

$TRH_{\text{Total}}$ - tempo de retenção hidráulica em todo o sistema, min;

$Q_{R1+R2}$ - caudal de R1 e caudal de R2, mL/h;

$Q_{\text{Alimentação}}$ - caudal que sai do tanque de mistura, R3, mL/h.

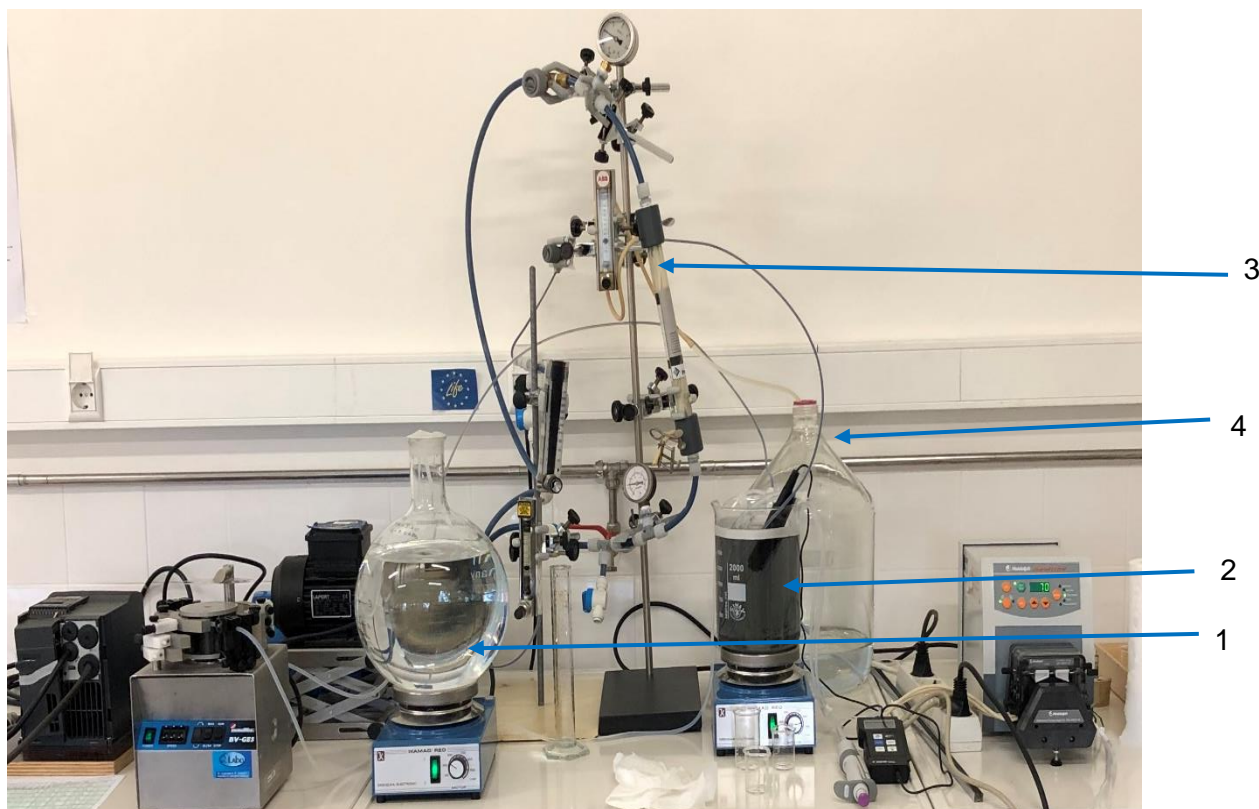
Quando se iniciou o estudo do processo híbrido PAC/NF, a instalação foi modificada. Nomeadamente a adição de dois tanques e de duas bombas (**figura 13**).



**Figura 13:** Representação esquemática da unidade laboratorial de PAC/NF (Adaptado de Viegas et al., 2015)

O tanque **R1** é onde se coloca a suspensão de PAC que vai alimentar o tanque de mistura **R3** através de uma bomba peristáltica, **B3**.

No tanque **R2** está presente uma solução de SM com DCF, que vai alimentar o tanque de mistura **R3**, através de uma bomba, **B4**, peristáltica.



1) Tanque R1; 2) Tanque R3; 3) Membrana; 4) Tanque de recolha da corrente de Permeado

Figura 14: Sistema real utilizado

A **figura 14** mostra uma fotografia da instalação laboratorial de PAC/NF. O que não é visível nessa figura é o tanque **R2**, onde está a suspensão de PAC. Devido aos volumes elevados que tinham de ser preparadas desta solução, o tanque ficava no chão, em cima de uma placa de agitação, com agitação permanente.

Pela **figura 14**, as diferenças que se observariam, caso se tratasse da outra configuração, seriam nas duas bombas peristálticas bem visíveis na figura e no tanque **R1**, representado por um erlenmeyer de 5 Litros, também com agitação.

As bombas **B3** e **B4** são bombas doseadoras para alimentar o carvão e a solução de alimentação, a bomba **B1** para pressurizar a alimentação para a membrana e a bomba **B2** para induzir uma determinada velocidade de recirculação.

É de notar que o caudal de alimentação, ou seja, o caudal que sai do tanque **R3** e vai alimentar a membrana e o caudal de permeado, foi um dos parâmetros impostos inicialmente, desta forma era fácil calcular o caudal de recirculação.

O Permeado Acumulado foi calculado através da regra dos trapézios, que no *Excel* traduz-se pela **equação 19**. A percentagem de remoção (**equação 20**) foi calculado com o

permeado acumulado e a **equação 21** mostra como foi feito, bem como o cálculo da remoção pontual.

$$\text{Permeado acumulado} = \frac{(f(a)+f(b))*(b-a)}{2} \quad \text{Equação 19}$$

Onde:

a- Instante  $t_0$

b- Instante  $t_i$

f(a)- concentração de DCF no permeado no instante  $t_0$

f(b)- concentração de DCF no permeado no instante  $t_i$

$$\text{Remoção Acumulada (\%)} = 1 - \frac{\text{Permeado Acumulado}}{[DCF]_0} * 100 \quad \text{Equação 20}$$

$$\text{Remoção pontual (\%)} = 1 - \frac{[Permeado]}{[DCF]_0} * 100 \quad \text{Equação 21}$$

Para o cálculo das estratégias de funcionamento sistema (**secção 6.4**), utilizaram-se, também, as seguintes equações.

- Cálculo da quantidade de PAC necessária para o ensaio:

$$[PAC] = \frac{[PAC]*(Q_{R1}+Q_{R2})}{Q_{R2}+Q_{R1}} \quad \text{Equação 22}$$

- Cálculo da quantidade de DCF necessária para o ensaio:

$$[DCF] = \frac{[DCF \text{ da solução mãe}]*(Q_{R1}+Q_{R2})}{Q_{R1}} \quad \text{Equação 23}$$

- Cálculo do caudal de  $R_1$ :

$$Q_{R1} = Q_{\text{permeado}} - Q_{R2} \quad \text{Equação 24}$$

Onde:

$Q_{R2}$ -caudal da suspensão de PAC, mL/h;

$Q_{R1}$ - caudal da solução de DCF, mL/h;

Em todos os ensaios manteve-se constante a concentração de DCF (2,5 mg/L), o fluxo de permeado (25 L/m<sup>2</sup>.h) e a velocidade de recirculação (1 m/s). analisaram-se os resultados de PTM resultantes.

Utilizaram-se 2,5 mg/L de DCF, que apesar de ser uma concentração muito superior às detetadas nas ETAR, foi a concentração utilizada no estudo em *Batch* de Viegas *et al.*, 2015. Para além de que, com a utilização de uma concentração superior à detetada nas ETAR, foi possível avaliar o comportamento da membrana.

A **figura 15** esquematiza de uma forma simplista os ensaios efetuados.

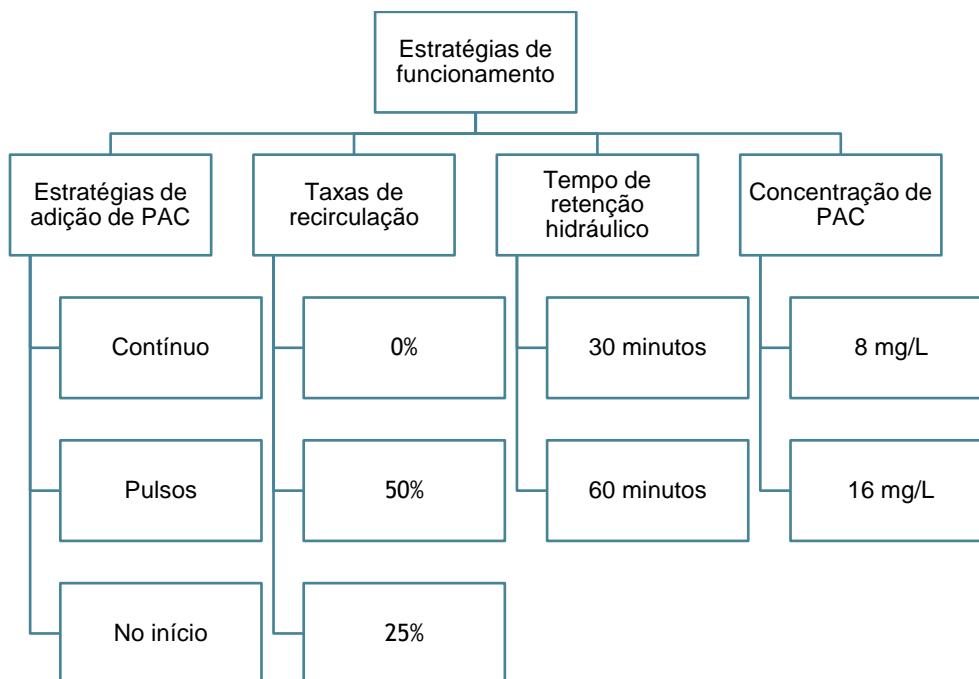


Figura 15: Planeamento dos ensaios em contínuo



---

# Capítulo 6

---

*Resultados*

&

*Discussão de Resultados*

*Neste capítulo apresentam-se e analisam-se os resultados obtidos na metodologia desenvolvida.*

*É ainda apresentado a metodologia de preparação das soluções que se elaboraram de forma a desenvolver a metodologia aplicada.*

*Serão ainda analisados e comentados alguns dos valores obtidos.*



## 6. Resultados e Discussão de Resultados

### 6.1. Quantificação de diclofenac

A determinação do comprimento de onda foi efetuada após vários varrimentos, entre 240 e 600 nm (ver **Anexo 5**), da solução mineral e de soluções com diferentes concentrações de DCF compreendidas entre 0,005 mg/L e 2,5 mg/L, tendo-se verificado que a absorvância máxima ocorre entre 280 a 290 nm. A melhor reta de calibração, com maior correlação foi obtida a 286 nm (**equação 25**), (**Anexo 6**), com padrões compreendidos entre 0,005 mg/L e 2,50 mg/L.

No **Anexo 7** encontra-se os valores medidos de absorvância a 286 nm.

$$\text{Abs} = 0,0326[\text{DCF}] - 0,0042$$

Equação 25

$$R^2 = 0,9992$$

Com a aplicação da **equação 25** obtiveram-se concentrações aparentemente muito baixas. Com estas concentrações verificaram-se absorvâncias negativas (**Anexo 6**) o que parece indicar que um limite de quantificação e de deteção mais altos do que os obtidos com a aplicação das fórmulas. De qualquer modo, as concentrações analisadas não ficaram condicionadas, estando acima da concentração mais baixa utilizada na reta de calibração.

Para o comprimento de onda a 286 nm, o LD e o LQ obtidos a partir das **equações 8 e 9**, foram:

$$\text{LD} = 0,0073 \text{ mg/L}$$

$$\text{LQ} = 0,0206 \text{ mg/L}$$

Isto significa que é possível detetar diclofenac, até uma concentração de 0,0073 mg/L, mas só é possível quantificá-lo com alguma exatidão e precisão até uma concentração de 0,0206 mg/L.

## 6.2. Estudos de filtrabilidade

### 6.2.1. Permeabilidade da membrana

A permeabilidade da membrana foi obtida operando a instalação laboratorial da **figura 8** com água Milli-Q, medindo a variação do fluxo de permeado corrigido a 20°C com a PTM para diferentes velocidades de recirculação.

Os dados experimentais recolhidos, nomeadamente a temperatura, a pressão à entrada e à saída da membrana e o caudal de permeado, e os cálculos, encontram-se no **Anexo 8** apresentados sob a forma de tabela.

A **figura 16** representa o fluxo de permeado medido, corrigido a 20 °C em função da pressão transmembranar. Pela equação da reta apresentada, observou-se que a permeabilidade da membrana é de 22 L/(h.m<sup>2</sup>.bar) a 20 °C. O coeficiente de correlação de 99,6% é um bom indicador de uma relação linear entre a PTM e o fluxo corrigido a 20 °C.

A permeabilidade à água pura é avaliada como sendo um padrão normalizado das membranas, é calculada com o fluxo normalizado por pressão da água desionizada através da membrana e é comumente usada para descrever membranas de baixa pressão (Guerra, 2012).

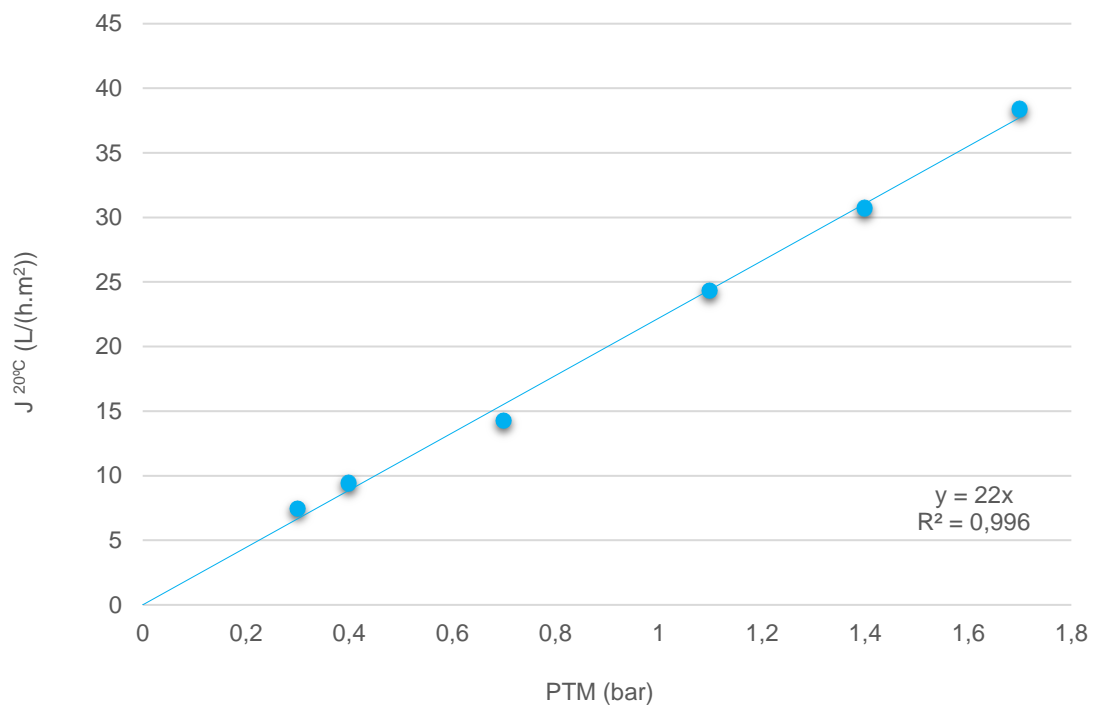
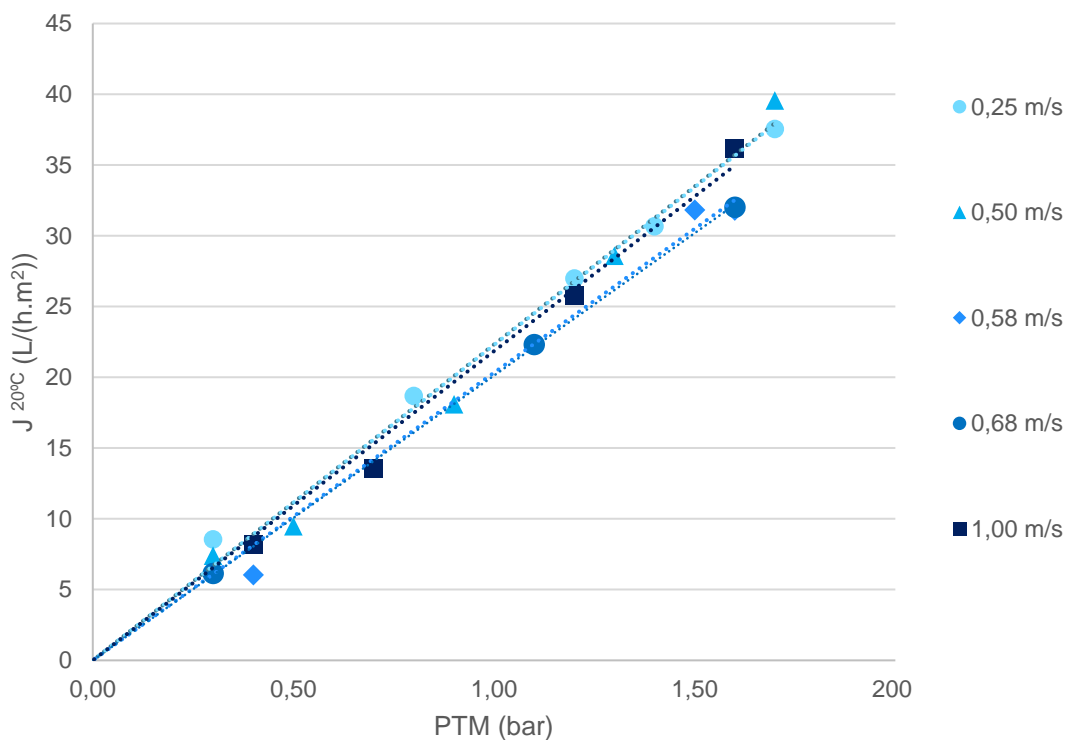


Figura 16: Variação do fluxo de permeado com a PTM a 20°C, utilizando Água Milli-Q

### 6.2.2. Efeito da Solução Mineral na Permeabilidade da membrana

Para verificar o impacto da componente inorgânica na permeabilidade da membrana foram realizados ensaios a diferentes velocidades de recirculação com a solução mineral, em que se estudou a variação do fluxo normalizado a 20°C em função da PTM. Os resultados obtidos para as diferentes velocidades de recirculação estão representados na **figura 17**.

Para todas as velocidades de recirculação obteve-se uma boa linearidade entre os valores do fluxo e a PTM (coeficiente de correlação > 0,99) e valores de permeabilidade muito próximos do valor obtido só com a água Milli-Q (secção 6.2.). Tendo em conta os resultados obtidos, **tabela 12**, é possível concluir que a presença de iões não afeta a permeabilidade da membrana, dado que a permeabilidade obtida nestes ensaios, apresentada na **figura 17**, é também na ordem dos 22 L/(h.m<sup>2</sup>.bar), semelhante à obtida só com água Milli-Q.



**Figura 17:** Variação do fluxo de permeado a 20°C com a PTM, utilizando SM para diferentes velocidades de recirculação

Tabela 12: Permeabilidade e coeficientes de correlação do estudo da permeabilidade da Membrana com solução mineral

Velocidade (m/s)	Permeabilidade (L/(h.m <sup>2</sup> .bar))	R <sup>2</sup>
0,25	22	0,99
0,50	22	0,99
0,58	20	0,99
0,68	21	0,99
1,00	22	0,99

### 6.2.3. Impacte da presença de Diclofenac na permeabilidade da membrana

Para verificar o impacte de DCF na permeabilidade da membrana foram realizados ensaios a diferentes velocidades de recirculação com uma solução de DCF + SM, em que se estudou a variação do fluxo normalizado a 20°C em função da PTM. . Os resultados obtidos para as diferentes velocidades de recirculação estão representados na **figura 18**. Foram retiradas amostras de 15 em 15 minutos das correntes de alimentação e de permeado, de modo a quantificar a concentração de DCF, através da leitura de absorvância a 286 nm

Para todas as velocidades de recirculação obteve-se uma boa linearidade entre os valores do fluxo e da PTM (coeficiente de correlação > 0,95) e valores de permeabilidade muito próximos do valor obtido só com a água Milli-Q (ponto **6.2.1**). Tendo em conta os resultados da **tabela 12**, é possível concluir que a presença de DCF não afeta a permeabilidade da membrana.

Esta solução apresenta um pH de  $\approx 7,6$ , enquanto que a Água Milli-Q possui um pH de 5,5. A diferença no valor da permeabilidade poderá ser devido à diferença do valor de pH das soluções.

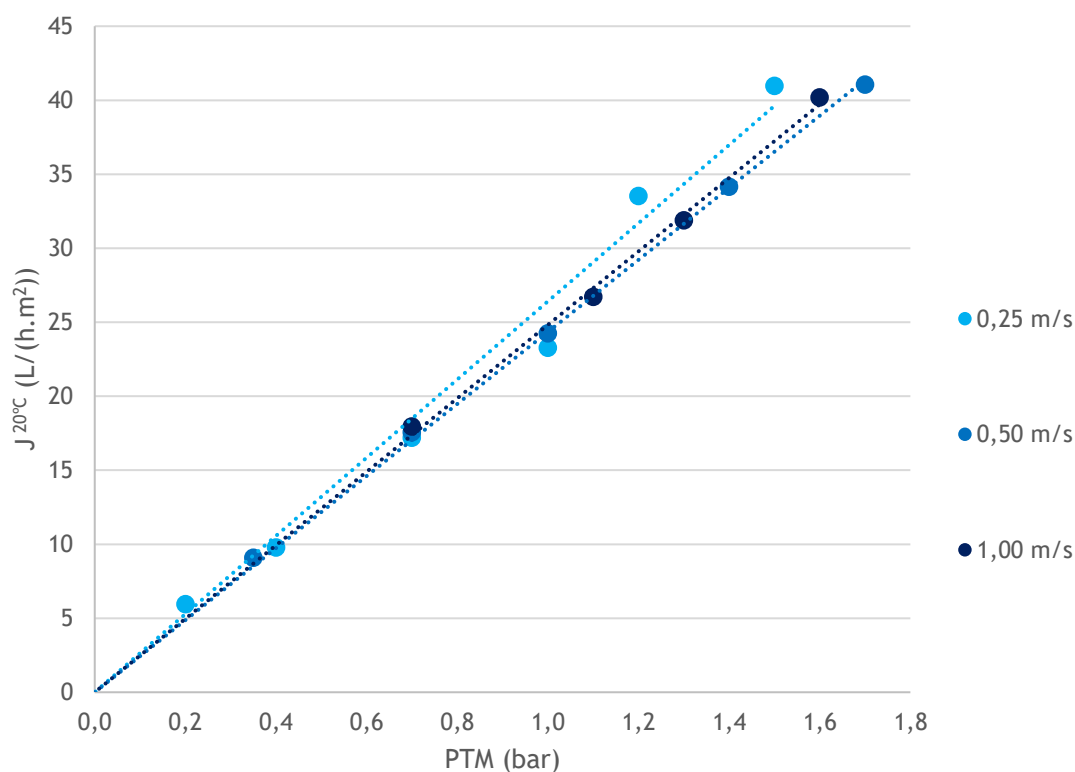


Figura 18: Estudo da permeabilidade da membrana com SM e DCF, com o fluxo corrigido a 20 °C

Tabela 13: Equações e Coeficientes de correlação do estudo da permeabilidade da Membrana com DCF

Velocidade (m/s)	Permeabilidade (L/(h.m <sup>2</sup> .bar))	R <sup>2</sup>
<b>0,25</b>	25	0,95
<b>0,50</b>	24	0,99
<b>1,00</b>	24	0,98

A permeabilidade obtida é mais elevada quando comparada com a permeabilidade da membrana com Água Milli-Q. Contudo, os erros são também maiores, o que se vai traduzir numa permeabilidade alterada. Um pH mais neutro, ou a existência de erros experimentais, podem ter influência na alteração da permeabilidade. Contudo, a diferença é na ordem dos 10%.

Os coeficientes de correlação são também, ligeiramente, mais baixos quando comparados com os das equações para a permeabilidade à SM e à Água Milli-Q.

#### 6.2.4. Impacte da presença de PAC na permeabilidade da membrana

O estudo do impacte do PAC na permeabilidade da membrana prende-se com o facto deste se poder acumular na superfície da membrana e deste modo colmatar a membrana, diminuindo assim a permeabilidade da mesma. Para avaliar o efeito da velocidade de recirculação e a influência da concentração de PAC na colmatação da membrana, realizaram-se dois ensaios.

Para estudar o efeito da velocidade de recirculação foi preparada uma solução de SM com uma concentração de PAC de 100 mg/L. A **figura 19** mostra as linhas de tendência obtidas para cada uma das velocidades estudadas.

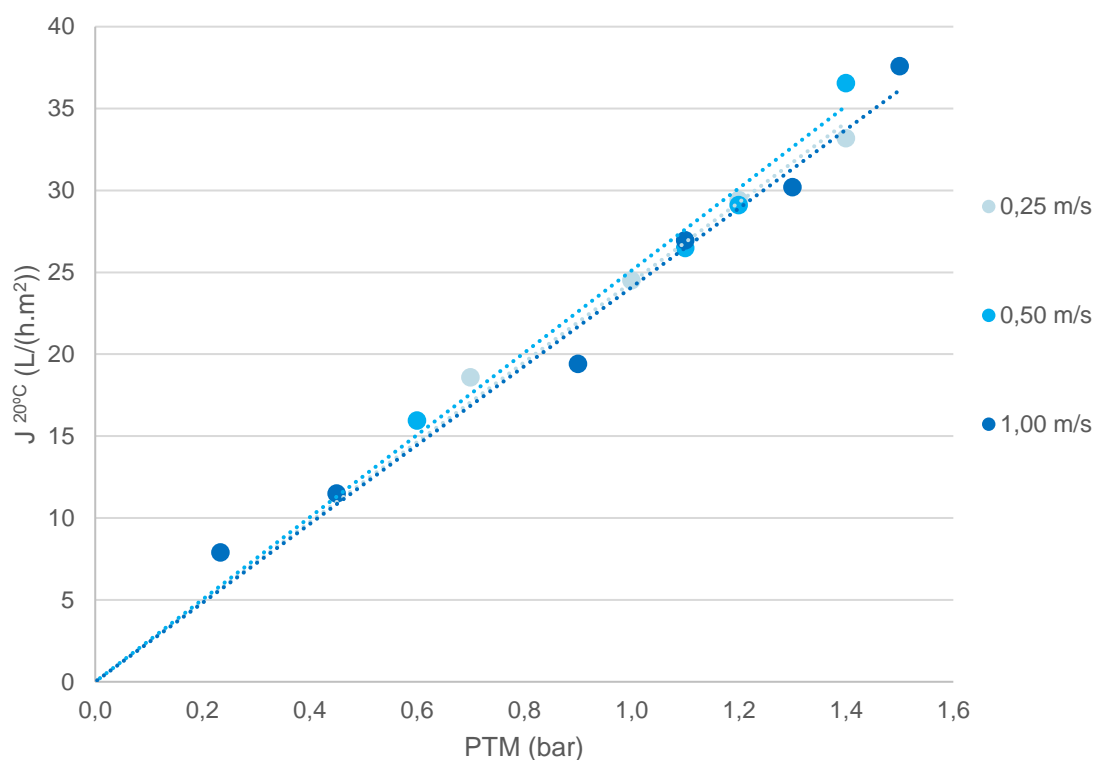


Figura 19: Estudo da permeabilidade da membrana com SM e PAC, com o fluxo corrigido a 20°C

**Tabela 14:** Equações e Coeficientes de correlação do estudo da permeabilidade da Membrana com PAC

Velocidade (m/s)	Permeabilidade (L/(h.m <sup>2</sup> .bar))	R <sup>2</sup>
<b>0,25</b>	24	0,98
<b>0,50</b>	25	0,98
<b>1,00</b>	24	0,98

Para cada velocidade de Recirculação foi obtida uma equação que representa uma permeabilidade diferente, tendo sempre em conta a velocidade.

Como se verificou anteriormente, os iões presentes na SM por si só não têm influência na permeabilidade da membrana, e por sua vez a adição de 100 mg/L de PAC também não influencia a permeabilidade da membrana. A diferença que se observa na permeabilidade característica da membrana (22 L/(h.m<sup>2</sup>.bar)) e na permeabilidade obtida após a utilização de 100 mg/L de PAC ( $\pm 24$  L/(h.m<sup>2</sup>.bar)) está dentro de um erro de 10%, que corresponde aos erros provenientes do operador.

Como se pode ver na **tabela 14**, os coeficientes de correlação são também, ligeiramente, mais baixos quando comparados com os das equações para a permeabilidade à SM e à Água Milli-Q.

Após cada ensaio, a quantidade de PAC que se conseguiu recuperar foi muito diminuta. A taxa de recuperação para uma velocidade de 0,25 m/s foi de apenas 15%, para uma velocidade de 0,5 m/s foi de 29% e para uma velocidade de 1 m/s foi de 54%, não tendo sido contabilizado o que ficou retido nas tubagens, o que indica que quanto maior a velocidade, maior a percentagem de PAC que se consegue recuperar, não esquecendo que uma maior velocidade de recirculação implica um maior gasto energético.

#### 6.2.4.1. Estudo do efeito da concentração de PAC na permeabilidade da membrana

Com o ensaio anterior, estudou-se a permeabilidade da membrana ao PAC para diferentes velocidades de recirculação, tal como foi executado para a SM e para o DCF, contudo, esse estudo foi apenas elaborado com uma concentração de PAC, mais especificamente com 100 mg/L de PAC.

No entanto, pretendeu-se avaliar a permeabilidade da membrana a um aumento na concentração de PAC e como tal, este ensaio tem o objetivo de estudar e avaliar o efeito da concentração de PAC na permeabilidade da membrana.

O mais importante neste estudo foi averiguar se existiam fenómenos de colmatação.

A **figura 20** mostra as linhas de tendência de cada uma das três concentrações de PAC estudadas, para uma mesma velocidade de recirculação de 1 m/s.

Começou-se por estudar o efeito da concentração de PAC na permeabilidade na membrana, com uma concentração de 100 mg/L de PAC. No fim deste ensaio não se efetuou a lavagem do sistema como é habitual de se fazer, dado que o pretendido era saturar a membrana e ver até que quantidade de PAC a membrana conseguia manter a sua permeabilidade.

Para 100 mg/L, como é mostrado na **tabela 14**, a permeabilidade da membrana é de 23 L/h.m<sup>2</sup>.bar, com um coeficiente de correlação de 0,98.

Terminado o ensaio com 100 mg/L de PAC, passou-se ao ensaio seguinte que apresentava o dobro da concentração de PAC, 200 mg/L.

Como foi dito anteriormente, a membrana não foi previamente lavada e pela **tabela 15** pode-se observar que a permeabilidade da membrana é de 23 L/(h.m<sup>2</sup>.bar), é praticamente igual à permeabilidade da membrana para 100 mg/L de PAC, quer isto dizer que, até uma concentração de 200 mg/L não existe colmatação da membrana, ou perda de eficiência por parte da membrana.

Terminado o ensaio com 200 mg/L de PAC, passou-se ao último ensaio, que apresentava uma concentração de 500 mg/L de PAC. Uma concentração cinco vezes superior com a que se iniciou o ensaio.

Analisando a **figura 20** e a **tabela 15** pode-se observar que a permeabilidade da membrana é de 24 L/(h.m<sup>2</sup>.bar), praticamente igual à permeabilidade da membrana para 100 mg/L e 200 mg/L de PAC, quer isto dizer que, até uma concentração de 500 mg/L não se verificou nas condições deste estudo, colmatação da membrana, ou perda de eficiência por parte da membrana.

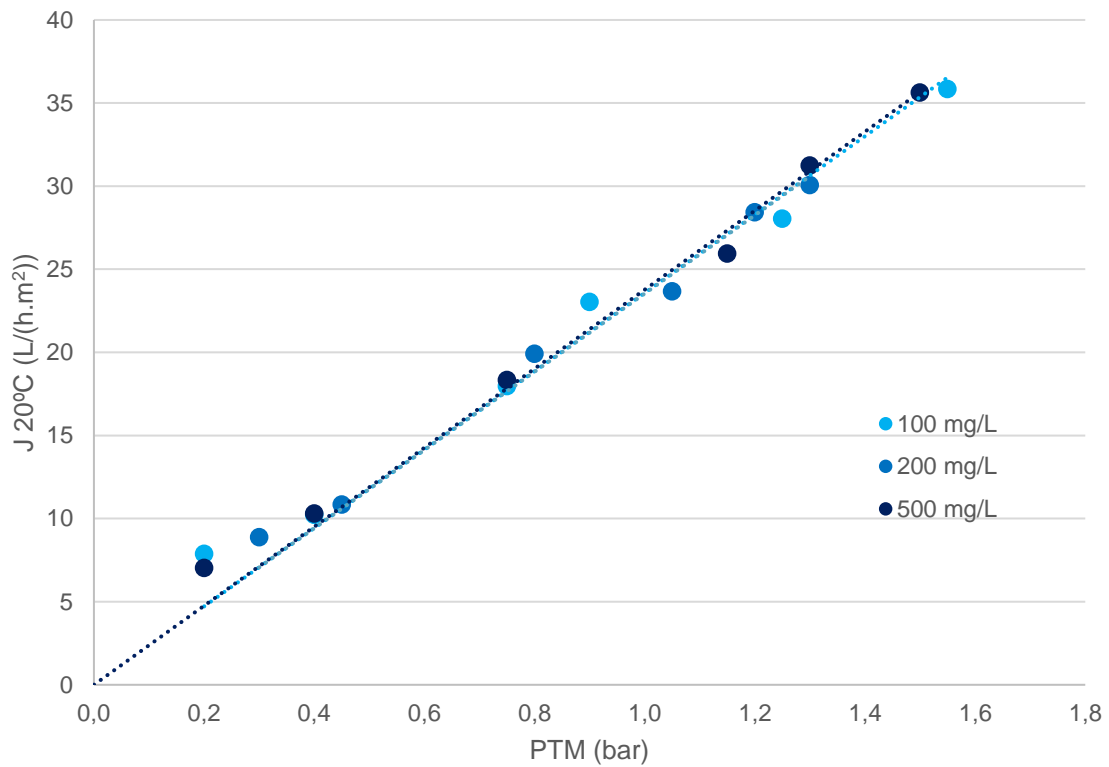


Figura 20: Permeabilidade da membrana a 100, 200 e 500 mg/L de PAC

### 6.2.5. Resumo do efeito das diferentes soluções na permeabilidade da membrana

As permeabilidades determinadas para as diferentes condições, permitem concluir que para PTM inferiores a 2 bar não há colmatação da membrana.

A membrana utilizada nos ensaios é uma membrana hidrofílica e o DCF é de uma substância hidrofóbica, assim sendo, não era expectável existir interação entre a membrana e o DCF.

O modo de filtração tangencial pode minimizar a incrustação na superfície da membrana, facilitando o transporte do DCF e do PAC.

Nos ensaios com o PAC, não era expectável que a permeabilidade fosse sempre a mesma, contudo, existem estudos elaborados por Campinas & Rosa (2010), onde mostram que a utilização só de PAC não tem influência na permeabilidade de uma membrana hidrofílica de ultrafiltração. Os estudos de Campinas & Rosa (2011) mostram, também, que o PAC não afetava a permeabilidade da membrana hidrofílica de ultrafiltração. No estudo de Viegas *et al.* (2018), também não foi verificado um aumento na PTM durante os ciclos de filtração, em condições *batch*. Estes estudos servem como base para justificar o facto de a concentração de PAC não afetar a permeabilidade da membrana.

De seguida é apresentada a tabela onde se encontra resumida as permeabilidades para as diferentes condições estudadas.

**Tabela 15:** Quadro resumo da permeabilidade da membrana para diferentes ensaios

Solução	Permeabilidade (L/(h.m <sup>2</sup> .bar))	R <sup>2</sup>
Água Milli-Q	22	0,99
Solução Mineral	22	0,99
2,5 mg/L DCF	24	0,98
100 mg/L PAC	23	0,98
200 mg/L PAC	23	0,99
500 mg/L PAC	24	0,99

Analisando a **tabela 15**, verifica-se que existe uma elevada correlação, entre o Fluxo e a PTM. Ou seja, com o aumento do fluxo é espectável que ocorra um aumento de PTM, de uma forma praticamente linear. Observando a **tabela 15**, verificou-se que o coeficiente de correlação apresenta valores entre 98% e 99%.

É, contudo, importante realçar que a PTM não excedeu os 2 bar.

O ensaio onde se utilizou 500 mg/L de PAC serviu também para ter uma noção de quanto PAC era possível recuperar e chegou-se a uma recuperação de 83%, ou seja, dos 9002 mg adicionados, conseguiu-se recuperar 7501,9 mg.

A **tabela 16**, apresenta um quadro resumo dos valores de permeabilidade obtidas para uma velocidade de recirculação de 1 m/s, para as diferentes soluções estudadas.

**Tabela 16:** Quadro resumo da permeabilidade para as três condições estudadas

Velocidade de Recirculação (m/s)	Permeabilidade (L/(h.m <sup>2</sup> .bar))		
	SM	SM+ DCF	SM+PAC
<b>0,25</b>	22	25	25
<b>0,5</b>	22	25	25
<b>0,58</b>	20	----	----
<b>0,68</b>	21	----	----
<b>1,00</b>	22	24	24

### 6.3. Estudos de adsorção de Diclofenac à membrana

Durante os estudos de filtrabilidade em que se utilizou uma solução de DCF verificou-se que a concentração de DCF diminuía na alimentação, no entanto a prestação da membrana manteve-se inalterada, o fluxo e a PTM mantiveram-se constantes ao longo dos ensaios, e a permeabilidade da membrana não se alterou. Com o objetivo de verificar se existe DCF adsorvido à membrana efetuaram-se uma série de ensaios em descontínuo, com recirculação total onde se variou a concentração inicial de DCF na alimentação.

Todos os ensaios foram realizados na unidade laboratorial da **figura 8** mantendo-se constante a velocidade de recirculação de 1 m/s e o fluxo de permeado de 25 L/(m<sup>2</sup>.h). No decorrer de todos os ensaios, foram recolhidas amostras, a cada 5 minutos, das correntes de alimentação, de recirculação e de permeado, com o objetivo de monitorizar a concentração de DCF. Além da recolha de amostras foi medida a pressão à entrada e à saída da membrana para monitorizar a variação da PTM. No início de cada ensaio avaliou-se o estado da membrana, medindo a permeabilidade da membrana com água Milli-Q. Mediu-se ainda o volume inicial e final de modo a verificar e existia perdas, tendo verificado que ao longo dos diferentes ensaios perdeu-se cerca de 9 % de solução, fase ao volume inicial. Esta perda não é significativa e é explicada pela transferência de amostras do sistema para copos, a fim de efetuar a leitura de absorvância das três correntes. Todos os ensaios terminaram quando as concentrações nas três correntes não variavam mais do que 5 %.

A **figura 21** apresenta um exemplo da evolução da concentração de DCF nas diferentes correntes analisadas ao longo do tempo para a concentração inicial de DCF na alimentação de 4,9 mg/L.

No **Anexo 9**, apresentam-se os resultados experimentais obtidos para as diferentes concentrações iniciais de DCF na alimentação: 0,8 mg/L, 2,6 mg/L, 4,1 mg/L e 4,9 mg/L.

A **figura 22** apresenta um exemplo da variação da concentração de DCF na corrente de alimentação ao longo do tempo para as diferentes concentrações iniciais.

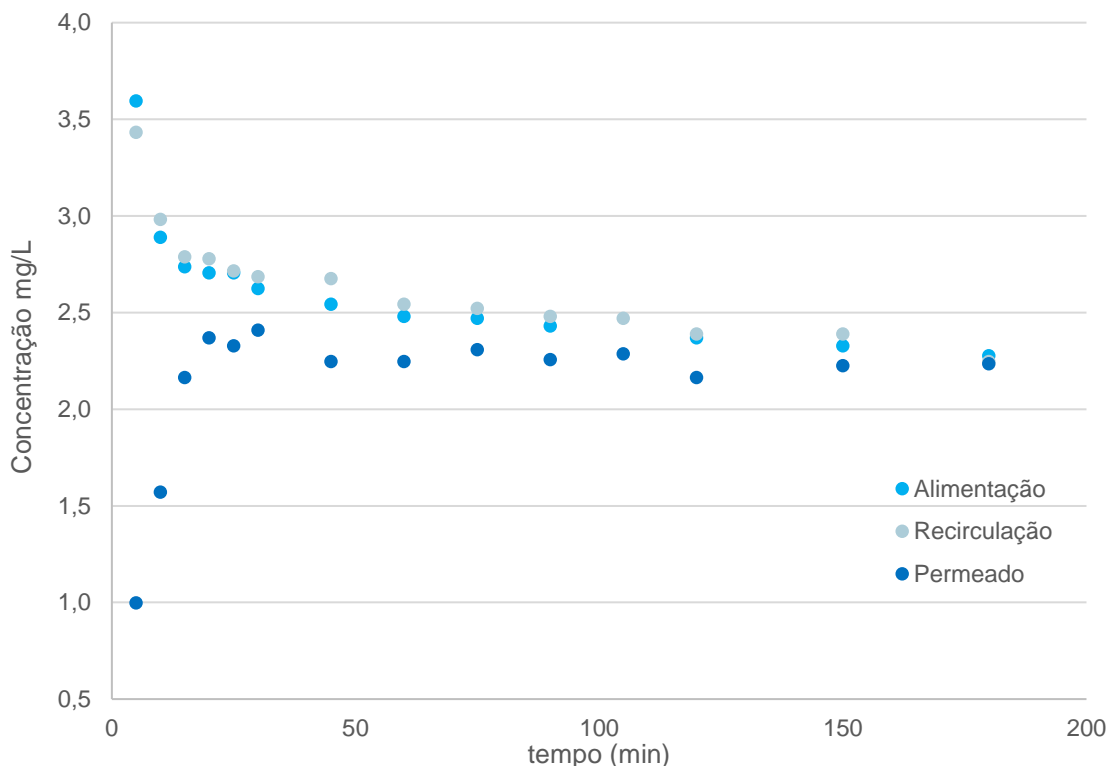


Figura 21: Evolução da concentração de DCF ao longo do tempo nas correntes de alimentação, recirculação e de permeado, para a concentração inicial de DCF = 4,91

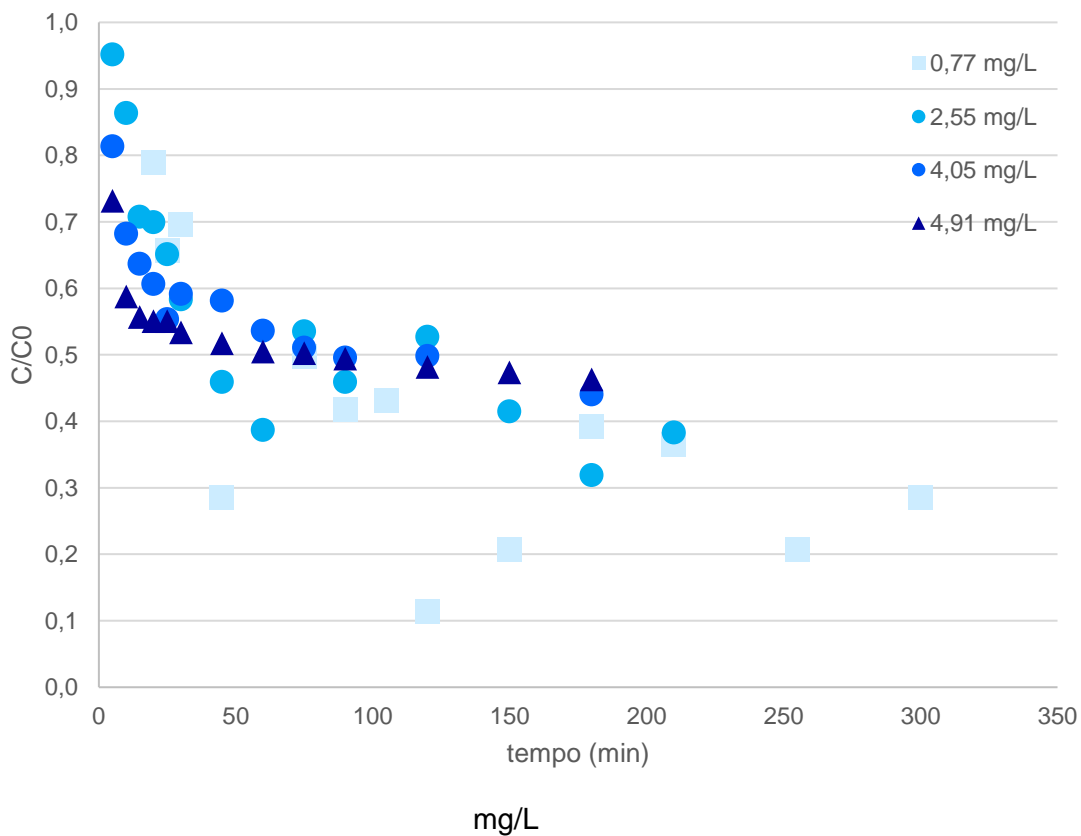


Figura 22: Variação da concentração de DCF na corrente de alimentação ao longo do tempo para as diferentes concentrações iniciais de DCF

A partir dos resultados experimentais obtidos para as diferentes concentrações iniciais, calculou-se a quantidade de DCF ao longo do tempo pela **equação 26** e a quantidade e a concentração de DCF no equilíbrio pela **equação 27**.

$$q'_t = \frac{C_0 - C_t}{A_{membrana}} * V \quad \text{Equação 26}$$

$$q'_e = \frac{C_0 - C_{eq}}{A_{membrana}} * V \quad \text{Equação 27}$$

Onde,

$A_{membrana} = 0,0754 \text{ m}^2$

$V$  - volume do reator = 1 L

$C_0$  – concentração de DCF inicial na alimentação, mg/L;

$C_t$  – concentração de DCF na alimentação no instante  $t$ , mg/L;

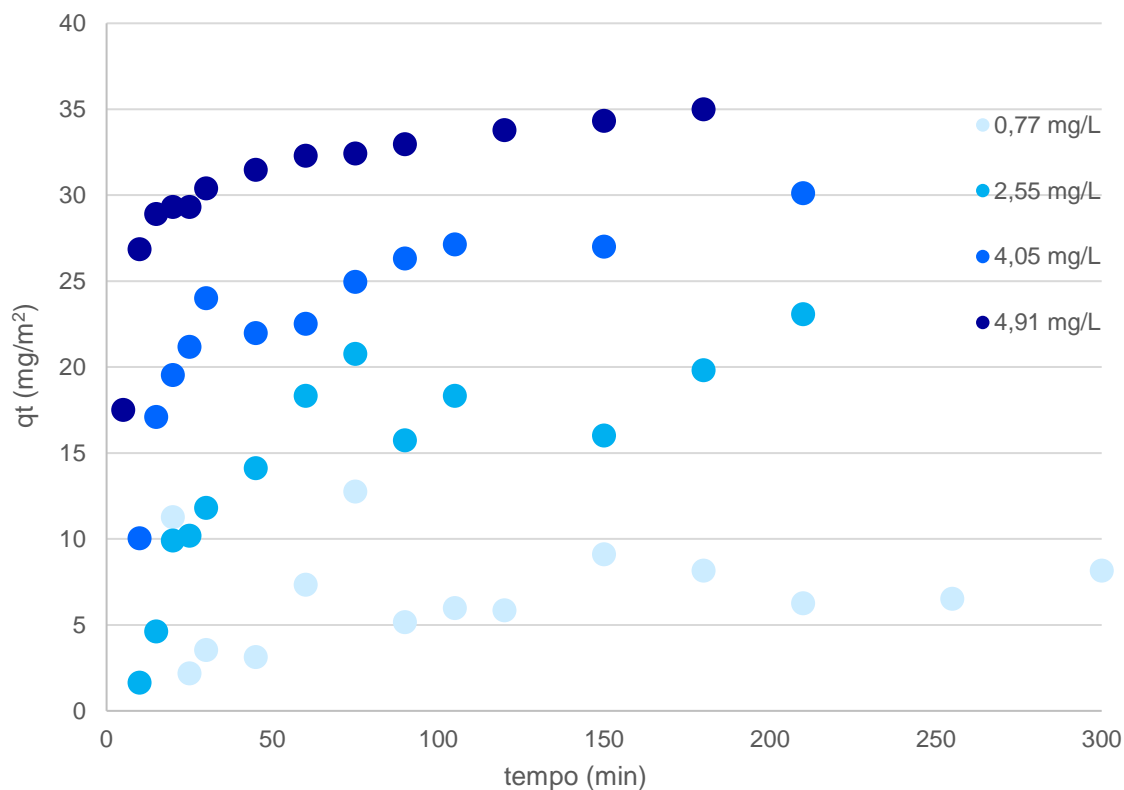
$q'_t$  – quantidade de DCF adsorvido por área de membrana no instante  $t$ , mg/m<sup>2</sup>.

$C_{eq}$  – concentração de DCF no equilíbrio, mg/L;

$q'_e$  - quantidade de DCF adsorvida por área de membrana no equilíbrio, mg/m<sup>2</sup>.

Observando a variação da concentração do DCF ao longo do tempo para as diferentes concentrações (**figura 22**), pode-se concluir que existe uma maior eficiência de remoção em soluções de menores concentrações de soluto. No entanto o aumento da concentração inicial ( $C_0$ ) da solução, proporciona um aumento na velocidade inicial de adsorção de DCF, uma vez que a força motriz (*driving force*) aumenta (**figura 23**).

A variação da massa de DCF adsorvida por área de membrana ao longo do tempo para as diferentes concentrações iniciais, na corrente de alimentação, está representada na **figura 23**.



**Figura 23:** Quantidades de DCF adsorvidas em função do tempo à membrana

De modo a determinar as condições no equilíbrio: a concentração de DCF, a massa de DCF adsorvida por área de membrana no equilíbrio e o tempo que se demora a atingir o equilíbrio ajustou-se um modelo cinético de Pseudo-primeira ordem e um modelo de Pseudo-segunda ordem aos resultados experimentais. Os parâmetros  $K'_1$ ,  $K'_2$ , e  $q'_e$  foram determinados usando o *solver* no *Excel*, construíram-se duas tabelas, uma para a Pseudo-primeira ordem e outra para a Pseudo-segunda ordem. Na primeira coluna de cada tabela eram colocados os  $q'_t$  calculados, através da **equação 13** e **equação 14**, respetivamente, e na segunda coluna de cada tabela era calculado o desvio<sup>2</sup>, que basicamente era o quadrado da diferença entre o valor de  $q'_t$  e o valor de  $q'_t$  calculado. Fez-se o somatório dos desvios e definiu-se como sendo o objetivo do *solver*, para um mínimo deste somatório dos desvios, alterando os valores de  $q'_e$  e  $K'_2$ .

Os resultados obtidos para o modelo de cinética de 2ª ordem são representados na **figura 24** e apresentados na **tabela 17**.

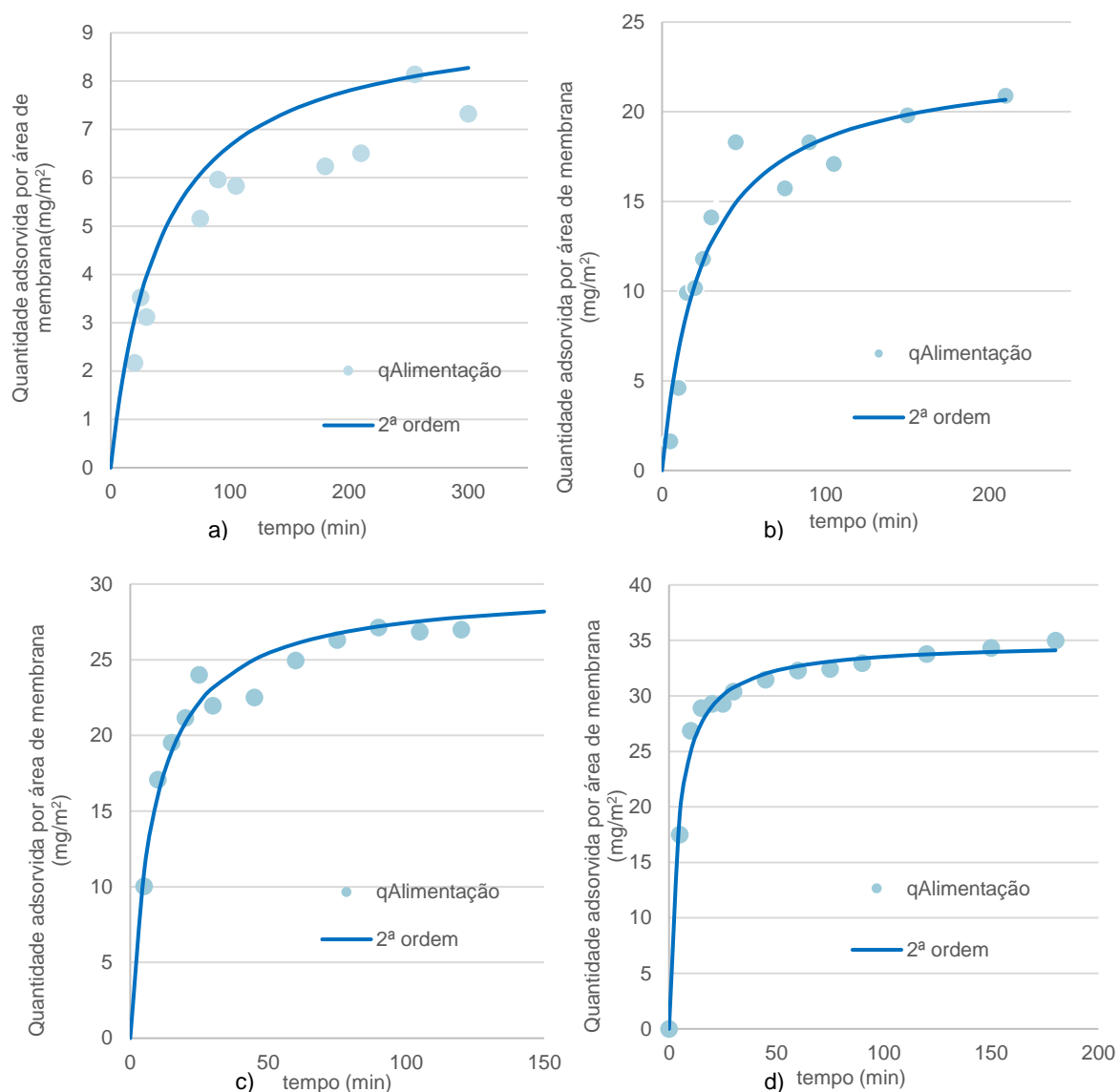


Figura 24: Estudo cinético para uma concentração de a) 0,77 mg/L; b) 2,55 mg/L; c) 4,06 mg/L e d) 4,91 mg/L de DCF

Tabela 17: Evolução da concentração de diclofenac ao longo do tempo, até se atingir o equilíbrio

[DCF] <sub>0</sub> (mg/L)	[DCF] <sub>eq.</sub> (mg/L)	t <sub>eq.</sub> (min)	K <sub>2</sub> (min <sup>-1</sup> (mg/g) <sup>-1</sup> )	q <sub>eq.</sub> (mg/m <sup>2</sup> )
<b>0,77</b>	0,08	347	0,003	9,4
<b>2,55</b>	0,9	545	0,002	23,1
<b>4,06</b>	1,7	248	0,004	29,8
<b>4,91</b>	2,3	136	0,007	34,9

Analisando os valores da **tabela 17**, verifica-se que, quanto maior for a concentração de DCF, menor será o seu tempo de equilíbrio e maior será a quantidade de DCF adsorvida.

Pela **figura 24** observa-se que um modelo de Pseudo-segunda ordem ajusta muito bem as quantidades de DCF na adsorvidas à membrana.

O cálculo da cinética de Pseudo-segunda ordem, na fase sólida, permite obter a quantidade adsorvida no equilíbrio, bem como o tempo de equilíbrio. Quando se iniciar os ensaios do processo híbrido de adsorção/nanofiltração, é de esperar que o tempo de equilíbrio diminua e que a quantidade de DCF adsorvida aumente, dado que o PAC passa a estar presente.

Determinadas as concentrações de DCF no equilíbrio pelo ajuste da equação cinética de Pseudo-segunda ordem, averiguou-se qual a isotérmica de adsorção que melhor descrevia o processo de adsorção do DCF à superfície da membrana, a isotérmica de Langmuir ou a isotérmica de Freundlich. Para os resultados obtidos experimentalmente e a partir das cinéticas, foi a isotérmica de Freundlich que melhor se ajustava aos dados.

**Tabela 18:** Parâmetros da equação de Freundlich para a adsorção do diclofenac

Parâmetros	Modelo de Freundlich
Equação	$q'_e=24,72 \times C_e^{0,3854}$
$R^2$	0,99
$1/n$	0,38
$K'_F (mg/g)(mg/L)^{1/n}$	24,72

O modelo de Freundlich apresenta uma elevada aproximação aos dados obtidos experimentalmente, uma vez que este modelo apresenta um coeficiente de correlação de 99,9%.

Analisando os parâmetros obtidos, temos que:

- Para a isotérmica de Freundlich, o parâmetro  $1/n$  está relacionado com o grau de heterogeneidade da superfície e como o valor deste parâmetro é de 0,38, pode-se considerar que a adsorção do DCF na membrana foi favorável.
- O parâmetro  $K'_F$  sugere uma alta adsorção de DCF e indica que a membrana tem uma elevada capacidade de reter o DCF.

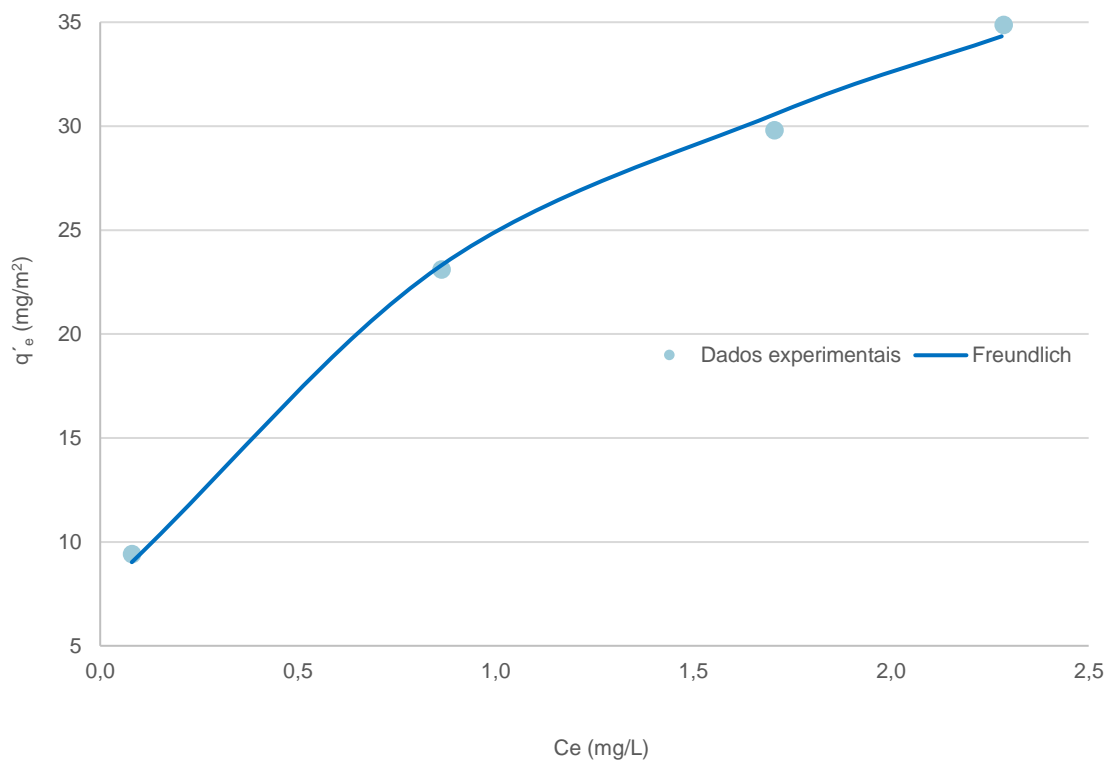


Figura 25: Ajuste da isotérmica de Freundlich aos dados experimentais

## 6.4. Estratégias de operação do processo PAC/NF

Na secção 6.4. serão apresentados os ensaios efetuados, colocando em prática o processo híbrido de PAC/NF, apresentado na secção 4.4.

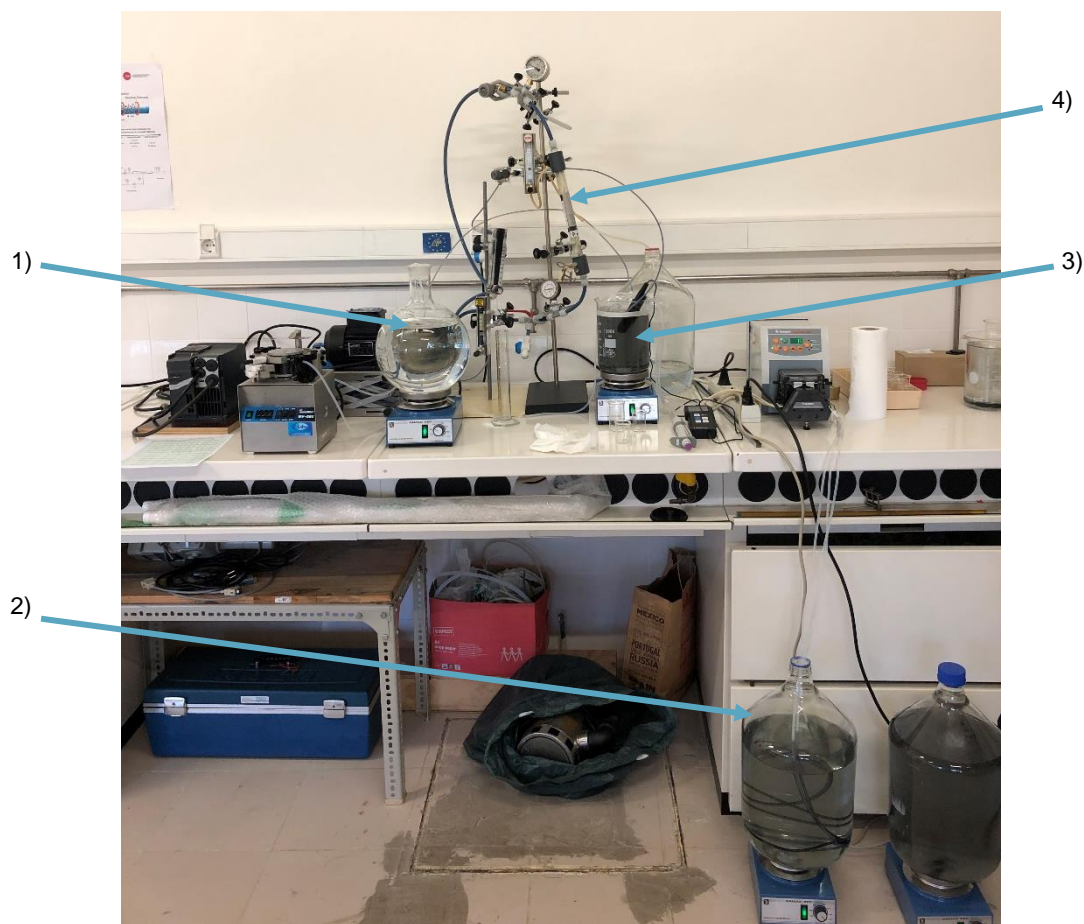
O objetivo principal destes ensaios, é avaliar estratégias de funcionamento do processo PAC/NF avaliando a influência dos diferentes parâmetros referidos na **tabela 11**.

As melhores condições traduzem-se nas que apresentarem eficiências de remoção mais elevadas e concentrações de Permeado Acumulado mais reduzidas.

O esquema apresentado na **figura 13** é o mais concordante com estes ensaios, uma vez que se vai combinar o processo de PAC com o de NF. Assim, perante os ensaios realizados anteriormente, houve a adição de mais duas bombas, dois tanques e duas placas de agitação.

A fotografia apresentada na **figura 26** mostra, de uma forma mais realista, o sistema num todo. Há ainda alguns elementos que estão identificados de modo a ser mais perceptível a interpretação da figura.

Realizaram-se 7 ensaios (**tabela 11**) e os resultados obtidos para algumas condições foram semelhantes, porém, houve ensaios em que as condições estudadas não apresentaram resultados tão ou mais vantajosos que outras condições.



**Figura 26:** Fotografia do sistema em operação do processo PAC/NF

Legenda: 1) **Tanque R1**- Este tanque fornece a alimentação ao tanque R3 com uma água que simula uma água residual; 2) **Tanque R2**- Este tanque alimenta o tanque R3 com PAC; 3) **Tanque R3**- É o tanque de alimentação à membrana, que consoante o ensaio em questão, pode ter diferentes TRH, diferentes concentrações de PAC, ou diferentes métodos de adição de PAC; 4) **Membrana**

Para todas as condições foi definido um fluxo de permeado de  $25 \text{ L}/(\text{m}^2 \cdot \text{h})$  que correspondia a, aproximadamente, um caudal de  $1520 \text{ mL}/\text{h}$ .

Sabendo o caudal da corrente de Permeado e sabendo a relação entre os caudais da corrente de Permeado e de Recirculação, era possível obter o caudal da corrente de Alimentação à membrana e determinar todos os outros caudais que fossem necessários para ajustar cada bomba à condição em estudo.

As condições que utilizaram uma relação de 75/25, significa que, a corrente de Permeado tem um caudal que é 75% do caudal da corrente de Alimentação à membrana e a corrente de Recirculação tem um caudal que corresponde a 25% do caudal da corrente de Alimentação à membrana. Para uma condição verificou-se uma relação de 50/50, com a mesma interpretação.

As condições que se estudaram foram, diferentes TRH (30 minutos ou 60 minutos), diferentes formas de adição de PAC (em contínuo, no início, ou em pulso (5 pulsos)) e diferentes quantidades de PAC adicionada (8 mg/L ou 16 mg/L).

Foram recolhidas amostras, nas correntes de Alimentação, Recirculação e Permeado e mediu-se a absorvância a 286 nm de modo a quantificar a concentração de DCF.

A determinação do permeado acumulado e a eficiência de remoção foram feitas pelas equações **19** e **20**.

O Permeado Acumulado foi medido de modo a comparar com os valores calculados, contudo os valores obtidos eram muito dispares. Isto deveu-se ao facto de a solução não estar a ser agitada, não promovendo a mistura com a solução que já existia no depósito. Outra dificuldade prendeu-se com o facto de nos primeiros tempos de ensaio, era difícil recolher a amostra, uma vez que se tratava de um caudal reduzido.

### 6.4.1. Efeito da taxa de recirculação

Para se estudar o efeito de alguns fatores na permeabilidade da membrana, começou-se por estudar a influência da taxa de recirculação na percentagem de DCF removido, mantendo constante a concentração de PAC (16 mg/L) e o método de adição de PAC (contínuo). Fez-se variar a taxa de recirculação entre:

- 25% (ensaio 1)
- 50% (ensaio 2)
- Sem recirculação (ensaio 3)

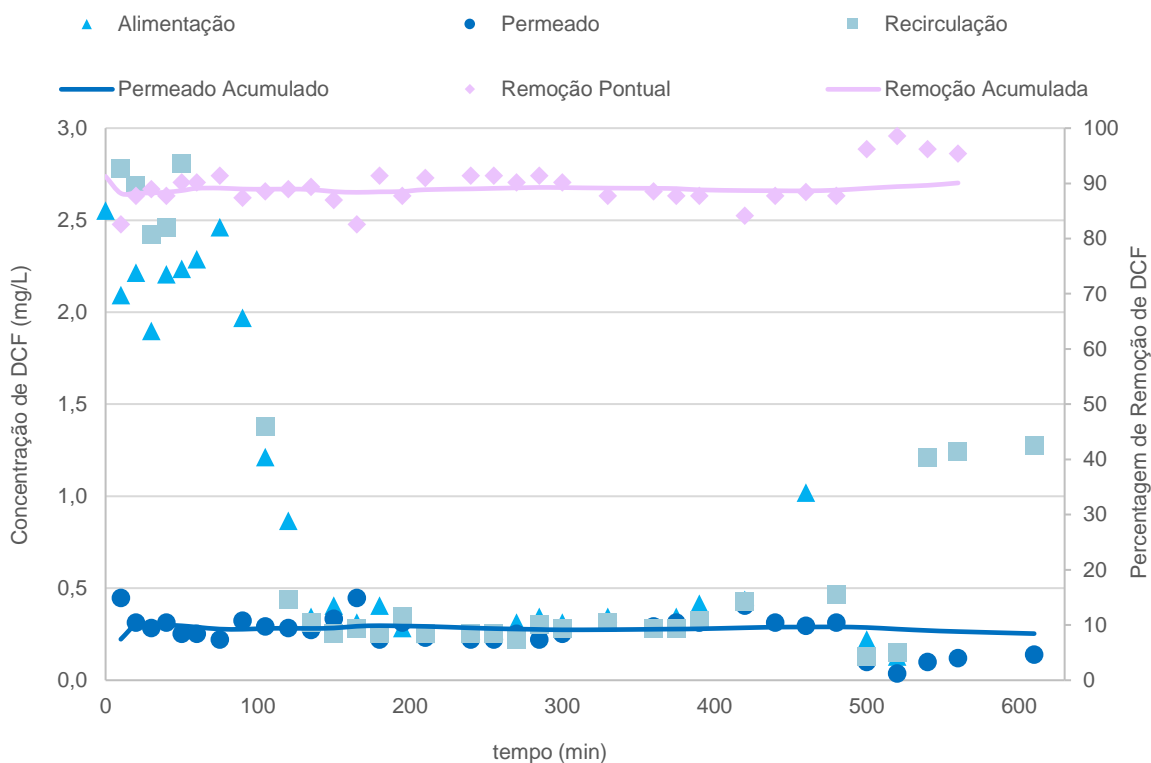


Figura 27: Concentração de DCF na alimentação, recirculação e permeado nos ensaios, sem recirculação, com uma taxa de recuperação de 25% e respetiva remoção de DCF

O ensaio teve a duração de 610 minutos (10h10min), contudo aos 210 minutos (3h30min) o equilíbrio entre a corrente de Recirculação e a corrente de Permeado já tinha sido atingido.

Neste ensaio obteve-se uma percentagem de remoção de 90% ao fim de 210 minutos. Esta eficiência de remoção corresponde a uma remoção de 11,4 mg de DCF dos 12,8 mg adicionados. A quantidade de Permeado Acumulado aos 210 minutos era de 0,3 mg/L.

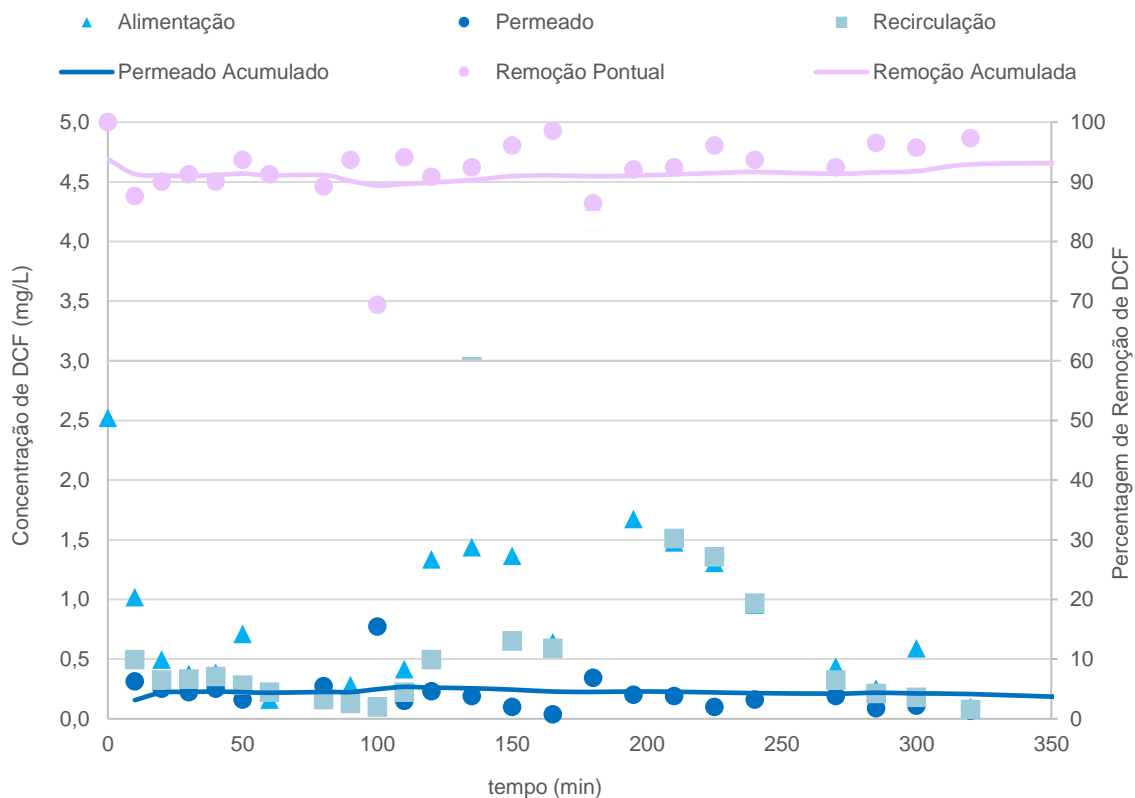


Figura 28: Concentração de DCF na alimentação, recirculação e permeado nos ensaios, sem recirculação, com uma taxa de recuperação de 50% e respetiva remoção de DCF

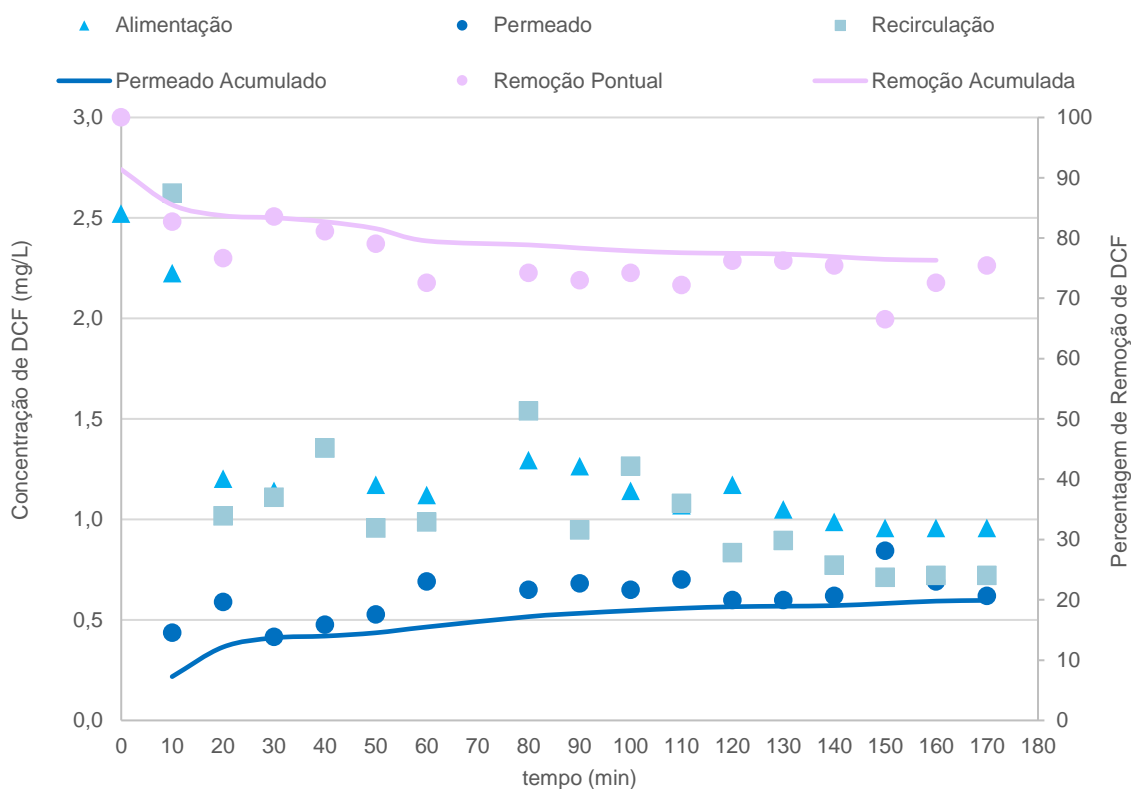
O ensaio teve a duração de 420 minutos (7h), apesar do equilíbrio, entre a corrente de Recirculação e a corrente de Permeado, ocorrer aos 300 minutos.

Neste ensaio o PAC foi adicionado ao longo do ensaio, tal como aconteceu no ensaio 1.

Analisando a **figura 28**, observa-se que a corrente de Permeado não apresenta uma concentração de DCF estável.

Quanto à corrente de Alimentação, o pico sucedeu aos 180 minutos de ensaio. Contudo, esta corrente também não apresenta um comportamento estável ao longo de todo o ensaio.

A concentração acumulada no Permeado aos 300 minutos era de 0,3 mg/L e a percentagem de remoção foi de 90%.



**Figura 29:** Concentração de DCF na alimentação, recirculação e permeado nos ensaios, sem recirculação e respetiva remoção de DCF

O ensaio teve a duração de 170 minutos (2h50 min).

Neste ensaio, o equilíbrio ocorre quando a corrente de Alimentação se mantém constante, que ocorreu aos 140 minutos

Ao contrário dos ensaios anteriores, a corrente de Recirculação não volta para o sistema, correspondendo a uma taxa de recirculação de 0%.

Analisando a **figura 29**, observa-se variações na concentração de DCF no permeado.

Neste ensaio obteve-se uma percentagem de remoção de 70% ao fim dos 140 minutos. Esta condição, em comparação com as anteriores, apresenta valores de remoção muito mais inferiores e isso é também verificado na massa removida de DCF que é de apenas 6,1 mg de um total de massa adicionada de 10 mg.

A concentração acumulada de Permeado aos 140 minutos foi de 0,7 mg/L.

De modo a comparar os três ensaios nas mesmas condições, selecionou-se um consumo de PAC de cerca de 56,94 mg.

Tabela 19: Quadro resumo da influência da taxa de recirculação

Ensaio	Percentagem de Remoção (%)	Permeado Acumulado (mg/L)
Ensaio 1	90	0,3
Ensaio 2	90	0,3
Ensaio 3	70	0,7

Analisando a **tabela 19**, pode afirmar-se que uma relação de 50/50 de Recirculação/Permeado apresenta eficiências de remoção mais elevadas e concentrações acumuladas no Permeado inferiores às dos outros dois ensaios.

#### 6.4.2. Efeito do modo de adição de PAC

Para se estudar o efeito que o modo de adição de PAC ao sistema tinha na remoção de DCF, compararam-se 3 ensaios: adição de PAC no início (ensaio 7); adição de PAC por pulsos (ensaio 6); e adição de PAC em contínuo (ensaio 1). E em todos os ensaios manteve-se a taxa de recirculação, o mesmo TRH, e o mesmo fluxo de permeado. A quantidade de PAC adicionada no início e por pulsos foi calculada. Esta quantidade de PAC foi calculada a partir do ensaio 1. Observou-se que massa de PAC tinha sido consumida até se atingir um estado estacionário. De modo a comparar os três ensaios nas mesmas condições, selecionou-se um consumo de PAC de cerca de 152 mg.

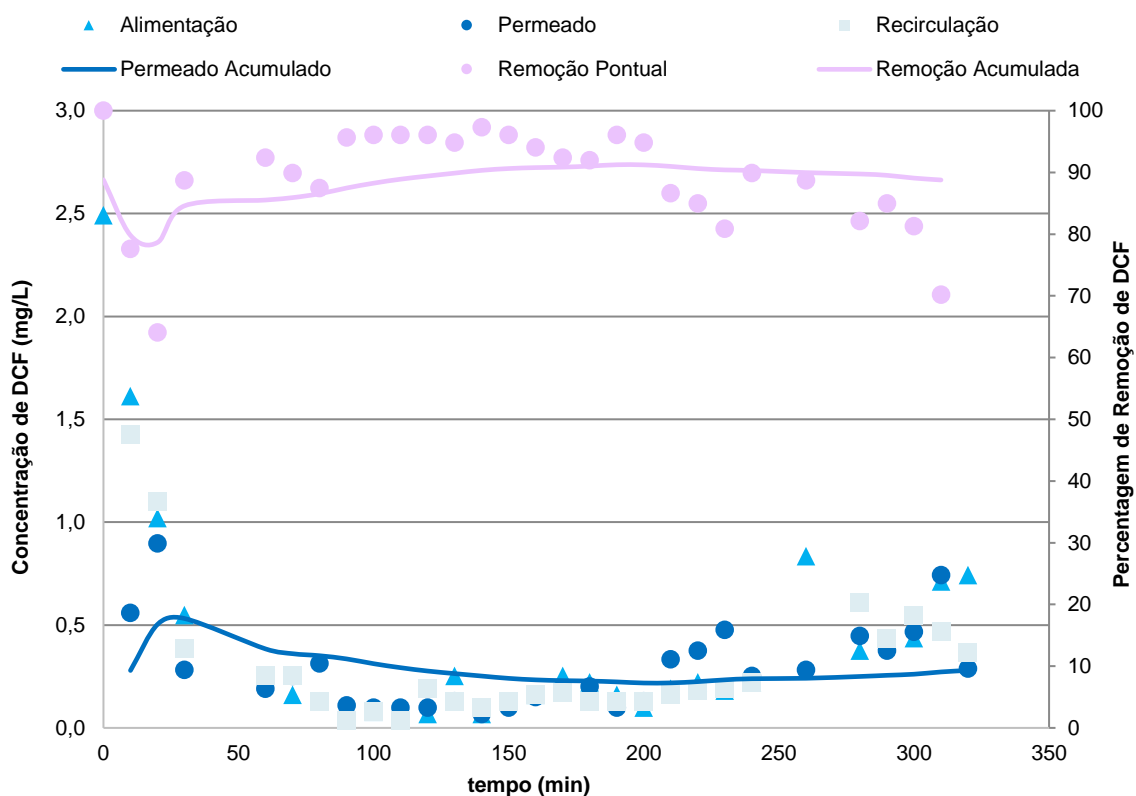


Figura 30: Concentração de DCF na alimentação, recirculação e permeado para uma taxa de recirculação de 25% e adição de PAC no início do ensaio.

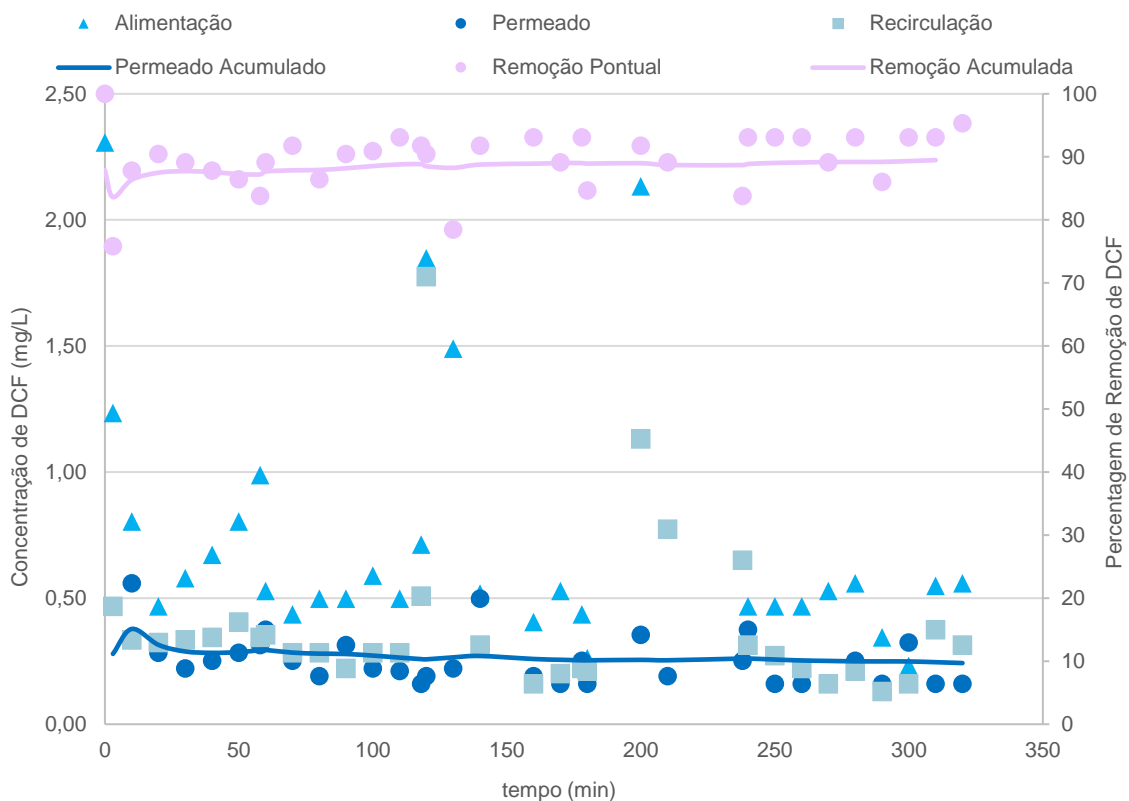
Analisando a **figura 30**, observa-se que a corrente de Permeado apresenta um comportamento estável, sem grandes variações na concentração de DCF, expeto no minuto 20 que ocorre um aumento da concentração de DCF, mas de seguida volta ao comportamento expectável.

Aquando da estabilização da concentração de DCF na corrente de Recirculação, ocorreu uma diminuição e manteve-se semelhante à concentração presente na corrente de Permeado.

Esta condição apresenta uma percentagem de remoção de 90% ao fim dos 170 minutos. Este tempo corresponde a uma mesma quantidade de PAC consumida, quando comparada com os ensaios 1 e 6.

A concentração acumulada no Permeado aos 170 minutos foi de 0,3 mg/L.

Observando a **figura 30**, verifica-se que aos 200 minutos a corrente de Recirculação e de Permeado estão, ainda, em equilíbrio. Esta percentagem de remoção corresponde a uma remoção de aproximadamente 40 mg dos 44,8 mg de DCF adicionados.



**Figura 31:** Concentrações de DCF na alimentação, recirculação e permeado para uma taxa de recirculação de 25% e adição de PAC em 5 pulsos

O ensaio teve a duração de 320 minutos (5h20 min). O equilíbrio entre a corrente de Recirculação e a corrente de Permeado ocorre por volta dos 300 minutos.

A quantidade de PAC adicionada foi calculada através do ensaio anterior e foi adicionado de hora a hora, sempre na quantidade de 30 mg. Em 5 horas de ensaio perfaz os 152 mg.

Analisando a **figura 31**, observa-se que a corrente de Permeado apresenta um comportamento instável, com variações na concentração de DCF nesta corrente entre 0,4 mg/L e 0,16 mg/L. No minuto 140 ocorre um aumento da concentração de DCF para 0,5 mg/L, mas de seguida volta para o intervalo de valores apresentado anteriormente.

Na corrente de Recirculação, os primeiros 118 minutos apresentam alguma estabilidade, com um pico máximo de concentração de DCF de 1,8 mg/L e 3,4 mg/L a 120 minutos e a 130 minutos, respetivamente. De seguida, a concentração diminuiu e manteve-se semelhante à concentração presente na corrente de Permeado.

Quanto à corrente de Alimentação, o pico sucedeu aos 200 minutos de ensaio, com uma concentração de DCF de 2,1 mg/L. Esta solução está constantemente a ser alimentada com uma solução fresca de solução mineral com DCF e com 30,4 mg de PAC de 60 em 60 minutos.

Esta condição apresenta uma percentagem de remoção de 90% ao fim de 300 minutos, que se traduz numa remoção de cerca de 16,6 mg dos 18,5 mg presentes no início do ensaio.

A quantidade de Permeado Acumulado aos 300 minutos é de 0,3 mg/L.

Aos 120 minutos e aos 200 minutos, é possível observar na **figura 31** um pico nas correntes de Alimentação e de Recirculação. No primeiro caso, coincide com a adição de PAC e no segundo caso sucede 20 minutos após a adição de PAC.

O facto de o carvão poder já estar saturado, pode levar a que a concentração de DCF aumente na corrente de Alimentação. O facto de ocorrer um pico aos 120 minutos e diminuir no instante seguinte imediatamente, é coerente com esta afirmação.

**Tabela 20:** Quadro resumo da influência do modo de adição de PAC

Ensaio	Percentagem de Remoção (%)	Permeado Acumulado (mg/L)	Modo de doseamento de PAC
Ensaio 7	90	0,3	Início
Ensaio 6	90	0,3	Pulsos (5)
Ensaio 1	90	0,3	Contínuo

Analisando a **tabela 20**, observa-se que as percentagens de remoção para os três modos de adição de PAC são similares. Sendo este parâmetro idêntico para os três ensaios, utiliza-se a concentração de DCF no Permeado Acumulado e aí observa-se que a adição de PAC por pulsos, parece ter uma ligeira vantagem, uma vez que apresenta uma concentração de Permeado Acumulado inferior à dos outros modos de adição.

### 6.4.3. Efeito de diferentes tempos de retenção hidráulica

Para se estudar o efeito que o tempo de retenção hidráulica tem no sistema, elaborou-se um estudo, mantendo como constante a concentração de PAC (16 mg/L), a taxa de recirculação (25%) e o modo de adição de PAC (contínuo). O estudo foi feito com base nos seguintes TRH:

- 60 minutos (ensaio 1)
- 30 minutos (ensaio 5)

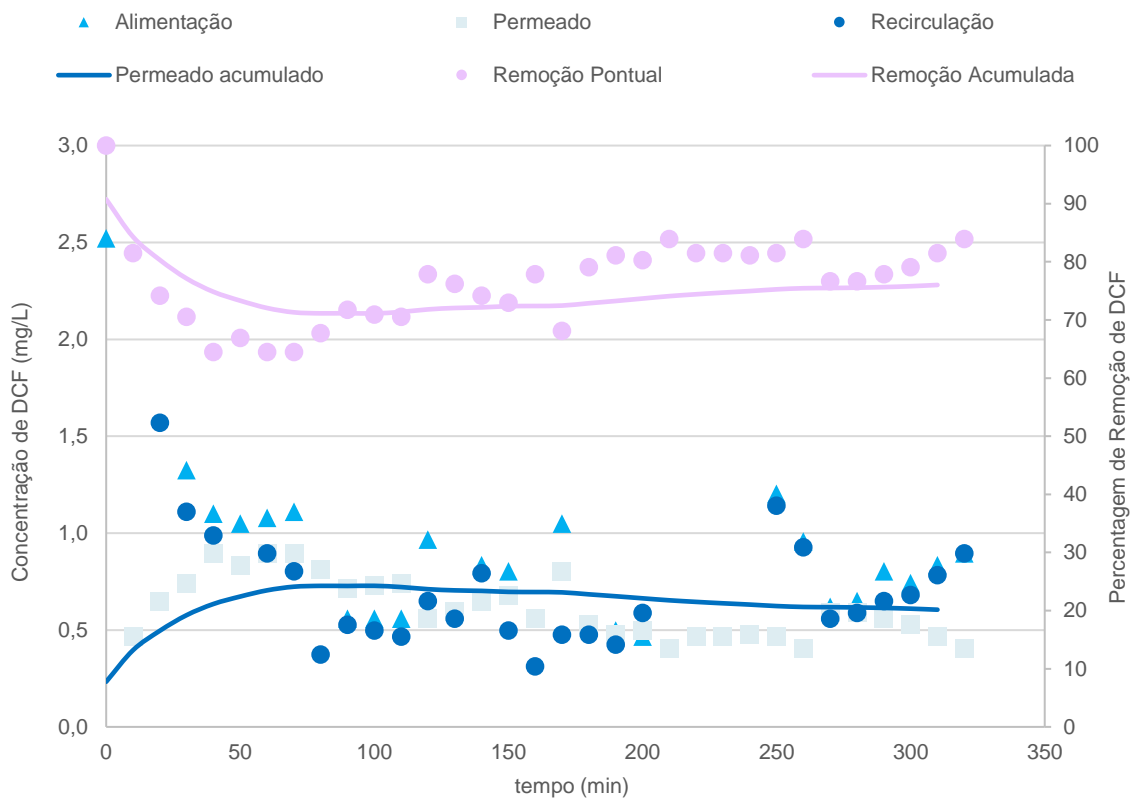


Figura 32: Concentrações de DCF na alimentação, recirculação e permeado para uma taxa de recirculação de 25%, TRH de 30 minutos e respectivas remoções

O ensaio teve a duração de 320 minutos (5h20 min). O equilíbrio entre a corrente de Recirculação e a corrente de Permeado ocorreu aos 190 minutos.

O TRH foi de 30 minutos.

Analisando a **figura 32**, observa-se que a corrente de Permeado apresenta um comportamento instável, com variações na concentração de DCF entre 0,9 mg/L e 0,4 mg/L.

Esta condição apresenta uma percentagem de remoção de 70% aos 190 minutos de ensaio e a quantidade de Permeado Acumulado no mesmo instante é de 0,8 mg/L.

Para se poder comparar as eficiências de remoção de DCF de cada um dos TRH estudados, analisou-se a concentração de PAC, ou seja, para uma concentração de PAC igual aos dois TRH, as suas eficiências de remoção, assim como o Permeado Acumulado, serão diferentes.

De modo a comparar os dois ensaios nas mesmas condições, selecionou-se um consumo de PAC de cerca de 57 mg.

Tabela 21: Quadro resumo da influência do TRH

Ensaio	Percentagem de Remoção (%)	Permeado Acumulado (mg/L)
Ensaio 1	90	0,3
Ensaio 5	70	0,8

Analisando a **tabela 21**, pode afirmar-se que o tempo de retenção hidráulica que melhor se adequa ao objetivo dos ensaios é de 60 minutos.

Para além das diferenças nas percentagens de remoção, a concentração de Permeado Acumulado é de 248% superior à concentração de Permeado Acumulado obtida para um TRH de 60 minutos.

#### 6.4.4. Efeito da concentração de PAC

Para se estudar o efeito que a concentração de PAC tem no sistema, elaborou-se um estudo, mantendo constante a taxa de recirculação (25%), o modo de adição de PAC (contínuo) e o TRH (60 min). O estudo foi feito com base nas seguintes concentrações de PAC:

- 16 mg/L (ensaio 1)
- 8 mg/L (ensaio 4)

Neste ensaio, todas as condições estudadas apresentam uma relação de 75/25.

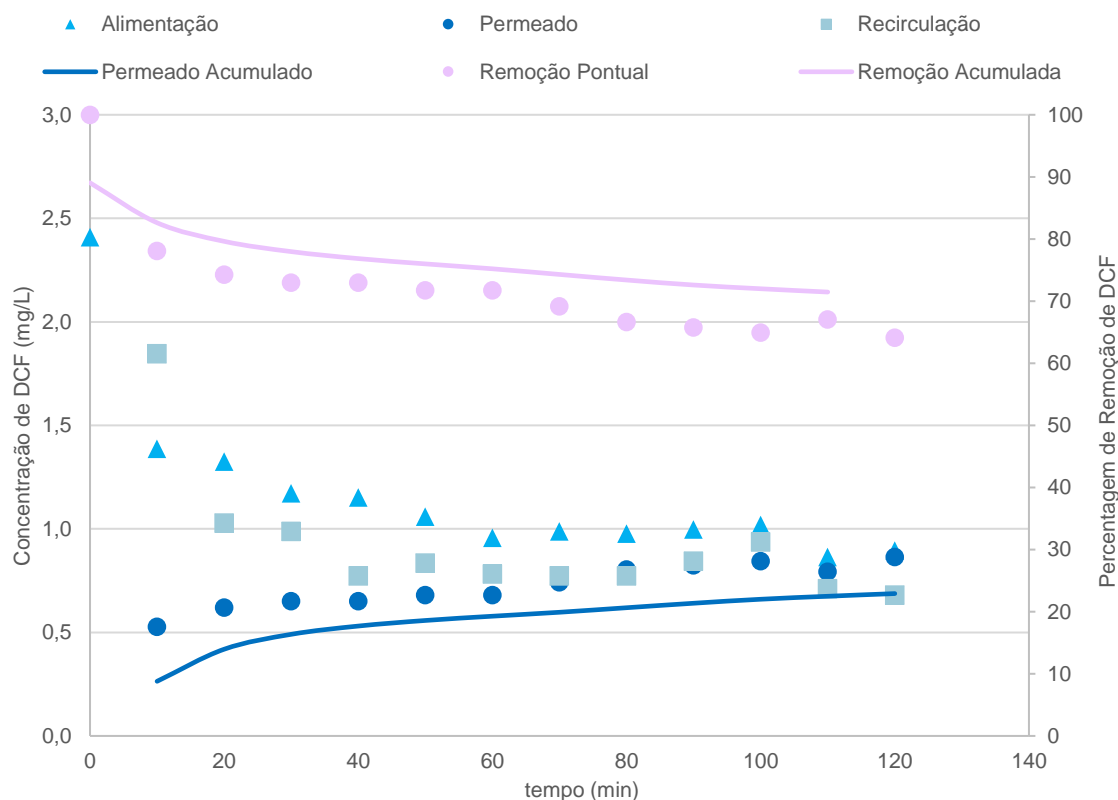


Figura 33: Concentrações de DCF na alimentação, recirculação e permeado para uma taxa de recirculação de 25% e concentração de PAC de 8 mg/L

O ensaio teve a duração de 120 minutos. O equilíbrio entre a corrente de Recirculação e a corrente de Permeado ocorre aos 70 minutos.

Analisando a **figura 33**, observa-se que a corrente de Permeado apresenta um comportamento crescente, mas sem grandes variações na concentração de DCF nesta corrente.

Na corrente de Recirculação, a concentração de DCF é mais constante e apresenta valores entre 1,0 mg/L e 0,7 mg/L. A partir do minuto 40, a corrente de Permeado e a corrente de Recirculação apresentam concentrações de DCF cada vez mais próximas. Esta situação é o esperado tendo em conta que se pretende atingir o equilíbrio.

Quanto à corrente de Alimentação, o comportamento é muito semelhante ao da corrente de Recirculação. Ao longo do ensaio, a concentração de DCF vai diminuindo ligeiramente de 2,4 mg/L para 0,9 mg/L ao fim de 120 minutos de ensaio.

Nenhuma das correntes apresenta picos na concentração de DCF.

Esta condição apresenta uma percentagem de remoção de 70% ao fim dos 70 minutos. Tendo como base de partida 12 mg de DCF, apenas foi possível remover 7,1 mg.

A quantidade de Permeado Acumulado aos 70 minutos é de 0,8 mg/L.

De modo a comparar os dois ensaios nas mesmas condições, selecionou-se um consumo de PAC de cerca de 30 mg.

**Tabela 22:** Quadro resumo da influência da concentração de PAC

Ensaio	Percentagem de Remoção (%)	Permeado Acumulado (mg/L)
<b>Ensaio 1</b>	90	0,3
<b>Ensaio 4</b>	70	0,8

Para a comparação destes ensaios, selecionou-se um instante no ensaio que utilizou 8mg/L de PAC e recolheu-se a percentagem de remoção e o permeado acumulado. Para a concentração de 16 mg/L, selecionou-se metade do tempo escolhido para o ensaio de 8 mg/L de PAC, uma vez que esta concentração era metade. Assim sendo, selecionou-se o instante  $t=120$  minutos para o ensaio dos 8 mg/L de PAC e  $t=60$  minutos para o ensaio dos 16 mg/L de PAC, com um consumo de PAC de 28,5 mg em ambos os ensaios .

Analisando a **tabela 22**, observa-se uma percentagem de remoção inferior para uma concentração de PAC de 8 mg/L, comparativamente ao ensaio que apresenta 16 mg/L de PAC, apesar do consumo de PAC ser o mesmo.

- O principal objetivo destes ensaios era definir uma condição que apresentasse um Permeado com baixas concentrações de DCF e com eficiências de remoção elevadas,

tendo em conta o TRH, a concentração de PAC e o modo de adição de PAC que são necessárias para atingir este objetivo.

Outro fator que foi tido em consideração foi a taxa de Recirculação, uma vez que, uma maior taxa de Recirculação implica que o sistema está a ser alimentado com uma SM com PAC e com DCF, o que irá sobrecarregar mais a solução que alimenta a membrana.

É de notar que a PTM foi monitorizada ao longo de todos os ensaios e não se observaram alterações significativas, até pelo contrário, a PTM manteve-se constante.

Na **tabela 23**, estão compilados os resultados de cada um dos ensaios, bem como a Percentagem de Remoção e a concentração no Permeado Acumulado.

**Tabela 23:** Quadro resumo da influência dos diferentes parâmetros estudados

Propriedades	Ensaio 1	Ensaio 2	Ensaio 3	Ensaio 4	Ensaio 5	Ensaio 6	Ensaio 7
<b>TRH (min)</b>	60	60	52	59	27	60	60
<b>Modo doseamento</b>	Contínuo	Contínuo	Contínuo	Contínuo	Contínuo	Pulso (5 pulsos)	Início
<b>Concentração de PAC (mg/L)</b>	16	16	16	8	16	16	16
<b>Permeado Acumulado</b>	0,3	0,3	0,5	0,8	0,8	0,3	0,3
<b>Percentagem de Remoção (%)</b>	90	90	70	70	70	90	90
<b>Taxa de recirculação (%)</b>	25	50	0	25	25	25	25

Assim, os ensaios que exibem melhores resultados, apresentam concentrações de PAC de 16 mg/L, TRH de 60 minutos, adição de PAC em contínuo porque as restantes são idênticas em remoção e concentração.

O que diferencia três dos sete ensaios foram: a massa de DCF que foi possível remover (Percentagem de Remoção); e a concentração de DCF presente no Permeado Acumulado. O que distingue estes ensaios entre si é o modo de adição do PAC, se é feito em contínuo ou se é feito por pulsos e a taxa de recirculação se é de 25% ou se é de 50%.

Como foi dito anteriormente, uma taxa de Recirculação de 50% implica uma maior massa de DCF com PAC no tanque de alimentação.

Uma desvantagem das condições com adição de PAC em contínuo é que implicam o funcionamento de uma bomba durante todo o tempo, enquanto que na adição por pulsos isso não se verifica. Deste modo, as condições que melhor se ajustam são:

- TRH de 60 minutos;
- Concentração de PAC de 16 mg/L;
- Adição de PAC por pulsos de 60 em 60 minutos.

---

# Capítulo 7

---

## Conclusões

*Neste capítulo são apresentadas as principais conclusões do trabalho realizado e desenvolvido nos capítulos anteriores, assim como são apresentadas as hipóteses de trabalhos futuros com o desenvolvimento do mesmo tema.*



## 7. Conclusões e perspectivas futuras

### 7.1. Conclusões

O presente trabalho teve como principal objetivo estudar o impacto de diferentes parâmetros operacionais do processo híbrido de adsorção com carvão ativado em pó (PAC) e nanofiltração (NF) na remoção de DCF de soluções modelo. O composto farmacêutico estudado foi o diclofenac, dado ser um dos compostos farmacêuticos que estava presente na lista de vigilância a monitorizar em cada estado membro da EU, de acordo com a Decisão de Execução (EU) 2015/495. Para quantificar o DCF em soluções *single-solute* utilizou-se o método de espectrofotometria por UV, tendo sido otimizado o seu método de deteção e determinados os seus limites de quantificação (LQ= 0,0206 mg/L) e de deteção (LD= 0,0073 mg/L).

Para a validação da metodologia, foi necessário avaliar o comprimento de onda a que DCF melhor absorvia e verificar se a solução mineral não tinha interferência no comprimento de onda escolhido. Foi selecionado 286 nm como o comprimento de onda que melhor se ajustava à solução de DCF, não se tendo verificado a interferência da solução mineral na quantificação do diclofenac. Os limites de quantificação e de deteção destes parâmetros foram muito inferiores às concentrações de DCF que se estudaram, o que deu uma grande margem de segurança para validar os resultados obtidos.

Em termos de gama de trabalho, equação de quantificação do DCF apresentou um ajuste linear bastante elevado de 0,999 e assim foi possível validar o método de deteção de diclofenac.

Com o método validado e com os LD e LQ determinados, foi possível começar a estudar as diferentes condições no sistema e analisar a eficiência de remoção do diclofenac para cada ensaio. Primeiramente efetuaram-se estudos de filtrabilidade.

Os estudos de filtrabilidade serviram para se avaliar a permeabilidade da membrana na presença de diferentes alimentações, nomeadamente solução mineral, solução mineral com diclofenac e suspensão mineral com PAC. Não se observou alterações da permeabilidade da membrana com a presença de iões, diclofenac ou PAC. De facto, na tentativa de saturar a membrana, realizaram-se ensaios com concentrações de PAC até 500 mg/L e a permeabilidade da membrana manteve-se constante. Foram também realizados ensaios a velocidades crescentes de recirculação e a permeabilidade da membrana não sofreu alterações. Os diferentes valores de permeabilidade que se

observam no trabalho, estão dentro de um erro de 10% que é facilmente atribuído a erros de operador.

De seguida, efetuaram-se os ensaios de adsorção do diclofenac à membrana. Verificou-se que existia adsorção de DCF à membrana que aumentava com o aumento da concentração inicial de DCF. A adsorção à membrana tinha o comportamento de uma cinética de adsorção a tender para o equilíbrio. Utilizaram-se modelos de cinéticas de adsorção de Pseudo-primeira ordem e de Pseudo-segunda ordem de modo a avaliar qual dos modelos descrevia melhor a massa de diclofenac adsorvida à membrana, tendo-se obtido bons ajustes com a cinética de adsorção de Pseudo-segunda ordem.

Por fim, estudou-se o efeito de parâmetros operacionais chave do processo PAC/NF na remoção de DCF. Realizaram-se 8 ensaios, onde se fez variar a Recirculação (25%, 50%, 0%), o modo de adição do carvão ativado em pó (em contínuo, pulsos, início), o tempo de retenção hidráulica (30 min. e 60 min.) e, por fim, a concentração de PAC que se adicionava (8 mg/L e 16 mg/L).

A pressão transmembranar foi um parâmetro que em todos os ensaios foi monitorizada, porém não se observou nenhuma alteração na permeabilidade da membrana (22 L/(h.m<sup>2</sup>.bar) a 20 °C), o que sugere que a membrana não colmatou em nenhum dos ensaios e que a concentração de PAC não tem impacte na pressão de operação.

O que se concluiu com estes estudos foi que, uma taxa de recirculação de 25% ou 50% não apresentam diferenças significativas uma em relação à outra. Quanto ao modo de adição do PAC, as três configurações estudadas permitiram concluir que este não é um fator determinante pois todas elas apresentam valores de eficiências de remoção e de concentrações de Permeado acumulado muito semelhantes entre si. Quanto ao TRH, verificou-se ser um fator determinante dado que se obtiveram remoções mais elevadas para 60 minutos do que para 30 minutos. O mesmo se aplica à concentração de PAC utilizada, uma maior concentração de PAC permitiu obter melhores resultados que uma concentração mais reduzida.

Quanto ao modo de adição de PAC, existem vantagens e desvantagens. A adição de todo PAC no início do ensaio, tem a vantagem de reduzir a utilização de uma bomba para adição do PAC ao tanque de mistura, porém, para grandes quantidades, poderá ocorrer, com águas reais, colmatação da membrana. Uma desvantagem da adição de PAC em contínuo é que implica o funcionamento de uma bomba durante todo o tempo, enquanto que na adição por pulsos isso não se verifica.

## 7.2. Perspetivas futuras

Os ensaios realizados obtiveram excelentes resultados em termos de remoção do diclofenac, funcionamento da membrana e adsorção por parte do carvão ativado em pó. Contudo estes ensaios foram realizados em condições ideais, dado que a alimentação não continha competidores, nomeadamente matéria dissolvida ou particulada.

No sentido de avaliar a aplicabilidade deste método a uma escala real, devem ser feitos primeiramente ensaios com água residual real, recolhida após o tratamento secundário, e realizar os ensaios de modo a averiguar, se na presença de competição, o PAC consegue adsorver o diclofenac e se a membrana não fica colmatada, com a carga orgânica existente numa água residual real.

Uma outra abordagem, que pode ser utilizada futuramente, consiste na incorporação de mais compostos farmacêuticos, em simultâneo, nos ensaios desenvolvidas. Neste sentido, os fatores principais a considerar serão sempre as propriedades químicas dos compostos farmacêuticos e a possibilidade de ter de utilizar outro carvão, ou uma membrana com outro tipo de características.

Em última instância, um dos principais ganhos com este estudo recai sobre o facto de se saber que é, efetivamente, possível remover diclofenac, a baixas pressões (1 bar) e com elevadas taxas de remoção.

Todas as tecnologias disponíveis, devem ser estudadas e avaliadas, com o intuito de promover uma água com mais qualidade, á saída das ETAR.



# Referências Bibliográficas



## Referências Bibliográficas

- Agência Portuguesa do Ambiente, disponível em: <https://www.apambiente.pt>, consultado no dia 25 de setembro de 2018.
- Alexander, D. E. (1999) *Bioacumulação, bioconcentração, biomagnificação*. Em: Geologia Ambiental. Enciclopédia da Ciência da Terra. Springer, Dordrecht.
- Baccar R., Sarra M., Bouzid J., Feki M., Blánquez P. (2012). *Removal of pharmaceutical compounds by activated carbon prepared from agricultural by-product*. Chemical Engineering Journal 211–212, 310–317.
- Bagheri H., Roostaie A., Baktash M. Y. (2014). *A chitosan-polypyrrole magnetic nanocomposite as  $\mu$ -sorbent for isolation of naproxen*. Analytica Chimica Acta 816, 1-7.
- Bastian, R. K. e Hammer, D. A. (1993). *The use of constructed wetlands for wastewater treatment and recycling*. G. A. Moshiri. Constructed wetlands for water quality improvement. United States of America: CRC Press, Inc., 59-110.
- Beijer K., Björlenius B., Shaik S., Lindberg R. H., Brunström B., Brandt I., (2017). *Removal of pharmaceuticals and unspecified contaminants in sewage treatment effluents by activated carbon filtration and ozonation: Evaluation using biomarker responses and chemical analysis*. Chemosphere, 176, 342-351.
- Bellona C., Drewes J.E., Xu P. and Amy G. (2004) *Factors affecting the rejection of organic solutes during NF/RO treatment - a literature review*. Water Research 38, 2795-2809.
- Berg, G.B. Van den e Smolders, C.A. (1992), *Diffusional phenomena in membrane separation processes*. J. Membrane Sci. 73, (2-3), 103-118.
- Bitton, G. Wastewater Microbiology (2011). 4<sup>th</sup> edition. New Jersey, John Wiley & Sons
- Bogati, R., Goodwin, C., Marshall, K., Leung, K. T., Liao, B. Q. (2015). *Optimization of Chemical Cleaning for Improvement of Membrane Performance and Fouling Control*. Drinking Water Treatment. Separation Science & Technology, 50, (12), 1835-1845.
- Bonilla, A. P., Mendoza, D. I., C. e Reynel, H. E. A., (2017). *Adsorption Processes for Water Treatment and Purification*. Switzerland: Springer International Publishing
- Calgon Carbon Corp. disponível em: <https://www.calgoncarbon.com/>, consultado em março de 2018.

- Campinas, M., Rosa, H. J., (2011). *PAC/UF for Removing Cyanobacterial Cells and Toxins from Drinking Water*, *Expanding Issues in Desalination*. 233-252.
- Campinas, M., Rosa, H. J., (2010). *Assessing PAC contribution to the NOM fouling control in PAC/UF systems*. *Water Research*, (44), 1636-1644.
- Catrinescu, C., Chela, A., Teodosiu, C., Apopei, P. (2017). *Removal of diclofenac from secondary wastewater effluents by Fenton based processes*, 16 (4), 765-771.
- Central de Projectos, disponível em: <http://www.centralprojectos.pt/conteudos/blog>, consultado no dia 18 de junho de 2019.
- Cervantes, F.J., Pavlostathis S.G., Van Haandel A.C. (2006) *Advanced Biological Treatment Processes for Industrial Wastewaters: Principles and Applications*. London: IWA Publishing.
- Clesceri, Lenore S., et al., *Standard Methods for the examination of Water & Wastewater* (1998); 20<sup>th</sup> edition, APHA, AWWA, WEF– 2540C; 2-56.
- Crittenden J.C., Trussell R.R., Hand D.W., Howe K.J. and Tchobanoglous G. (2005) *Water Treatment: Principles and Design*. 2nd ed., John Wiley & Sons, Hoboken, NJ.
- Davis, M. L. (2010). *Water and Wastewater Engineering, Design Principles and Practice*. United States of America: The McGraw-Hill Companies, Inc.
- Gaffney, V., J., Cardoso, V.V., Cardoso, E. et al. (2017) *Occurrence and behaviour of pharmaceutical compounds in a Portuguese wastewater treatment plant: Removal efficiency through conventional treatment processes*, *Environment Science Pollution*, (24), 14717-14734.
- Decisão de Execução (UE) 2015/495 da Comissão de 20 de março de 2015, que estabelece uma lista de vigilância das substâncias para monitorizar a nível da União do domínio da política da água nos termos da Diretiva 2008/105/CE do Parlamento Europeu e do Conselho.
- Decisão de Execução (UE) 2018/840 da Comissão de 5 de junho de 2018, que estabelece uma lista de vigilância das substâncias a monitorizar a nível da União no domínio da política da água, nos termos da Diretiva 2008/105/CE do Parlamento Europeu e do Conselho, e que revoga a Decisão de Execução (UE) 2015/495 da Comissão.

- Decreto-Lei nº 152/97 de 19 de junho. Diário da República n.º 139/1997, Série I-A. Transpõe para o direito interno a Diretiva n.º 91/271/CEE, do Conselho, de 21 de maio de 1991, relativamente ao tratamento de águas residuais urbanas.
- Diretiva nº 91/271/CEE, do Conselho, de 21 de maio de 1991, relativa ao tratamento de águas residuais urbanas
- Diretiva nº 2000/60/CE do Parlamento Europeu e do Conselho de 23 de outubro de 2000, que estabelece um quadro de acção comunitária no domínio da política da água
- Drewes J., Bellona C., Xu P., Amy G., Filteau G. and Oelker G. (2008) *Comparing Nanofiltration and Reverse Osmosis for Treating Recycled Water*. AwwaRF Report 91212, IWA Publishing, London, UK.
- <https://drugbank.ca>, consultado no dia 23 de janeiro de 2018
- Eltner A. (1998), *Treatment of highly polluted wastewater by activated carbon and activated carbon/nanofiltration – comparison and evaluation of technologies*. PhD thesis, Department of Chemical Engineering, RWTH Aachen University.
- Ernst M. (2000) *Separation of organic compounds from municipal wastewater treatment plant effluents by means of ultra- and nanofiltration membranes for artificial groundwater recharge*. VDI series 15, Environmental Engineering 221, VDI Verlag, Dusseldorf.
- Futselaar H., Schonewille H and van der Meer W. (2002) *Direct capillary nanofiltration – a new high-grade purification concept*, Desalination 145, 75-80.
- Garrison, A. W., Pope, J. D., & Allen, F. R. (1976). *Identification and analysis of organic pollutants in water*. Keith, United States
- Gilbert, E. (2010). *Kruger Ceramic Membrane*. Ceramic Membranes for Water Treatment - Technical Status and Economic Update, Webinar, Infocast.
- Gracia-Lor, E.; V. Sancho, J.; Serrano, R.; Hernández, F. (2002), *Occurrence and removal of pharmaceuticals in wastewater treatment plants at the Spanish Mediterranean area of Valencia*, Chemosphere, 87, (5), 453-462
- Guerra, K., Pellegrino, J., et al. (2012). *Impact of operating conditions on permeate flux and process economics for cross flow ceramic membrane ultrafiltration of surface water*. Separation and Purification Technology 87, 47–53.

- Simões, C.; Rosmaninho, I., Henriques, A. G. (2008), Guia para a Avaliação de Impacte Ambiental de Estações de Tratamento de Águas Residuais, APA, IRAR, Lisboa.
- Guia RELACRE 13, (2000), Validação de Métodos Internos de Ensaio em Análise Química. Consultado no dia 19 de outubro de 2018.
- Guidance on Information Requirements and Chemical Safety Assessment, (2017) Capítulo R.11, versão 3.0
- Han, G. H., Hur, H. G. and Kim, S. D. (2006), *Ecotoxicological risk of pharmaceuticals from wastewater treatment plants in Korea: Occurrence and toxicity to Daphnia magna*. Environmental Toxicology and Chemistry. 25, (1), 265-271.
- Hao X., Wang Q., Cao Y., van Loosdrecht MCM, (2010) *Measuring the activities of higher organisms in activated sludge by means of mechanical shearing pretreatment and oxygen uptake rate*. Water Research 44, 3993-4001.
- Harbert, A. C.; Borges, C. P.; Nobrega, R., (2000) *Processos de separação com membranas*. Programa de Engenharia Química.
- Hazardous Substances Data Bank (HSDB), disponível em: <https://toxnet.nlm.nih.gov>, consultado no dia 25 de setembro de 2018
- Heberer, T. (2002), *Occurrence, fate and removal of pharmaceuticals residues in the aquatic Environment: a review of recent research data*, Toxicology Letters, 131, (1-2), 5-17.
- Hignite, C., Azarnoff, D. L. (1977), *Drugs and drug metabolites environmental contaminants: Chlorophenoxyisobutyrate and salicylic acid in sewage water effluent*, Life Sciences, 20, (2), 337-341.
- Ho, Y. S. & G. McKay, (1999) *The sorption of lead (II) ions on peat*, Water Res., 33, (2), 578–584.
- Hofs, B., Ogier, J., et al. (2011). *Comparison of ceramic and polymeric membrane permeability and fouling using surface water*. Separation and Purification Technology 79 (3), 365–374.
- Juang, R. S.; Wu, F. C.; Tseng, R. L. (2002) *Characterization and use of activated carbons prepared from bagasses for liquid-phase adsorption*. Colloids and Surfaces A: Physicochem. And Eng. Aspects, 201, pp. 191-199

- Kadlec, Robert H.; Knight, Robert L.; Vymazal, Jan; Brix, Hans; Cooper, Paul; Haberl, Raimund. (2000) *Constructed Wetlands for Pollution Control - Processes, performance, design and operation*. London: IWA Publishing. IWA Specialist Group on Use of Macrophytes in Water Pollution Control, Scientific and Technical Report nº8.
- Kazner, C. (2011) *Advanced Wastewater Treatment by Nanofiltration and Activated Carbon for High Quality Water Reuse*. Dissertação de Doutoramento na Universidade de Engenharia Mecânica de Rheinisch-Westfälischen
- <https://www.kent.co.in/blog/handy-tips-for-efficiently-using-your-ro-water-purifiers/>, consultado no dia 5 de março de 2018
- Kim, S. D.; Cho, J.; Kim, In S., (2007) *Occurrence and removal of pharmaceuticals and endocrine disruptors in South Korean surface, drinking, and waste waters*, Water Research, 41, (5), 1013-1021.
- <http://labvirtual.eq.uc.pt>, consultado no dia 26 de novembro de 2019
- Lerch, A., Panglisch, S. *et al.* (2005). *Direct river water treatment using coagulation/ceramic membrane microfiltration* Desalination 179 (1–3), 41–50.
- Lerch, A., Panglisch, S. *et al.* (2005). *Research experiences in direct potable water treatment using coagulation/ultrafiltration* Water Science and Technology 51 (6), 221-229.
- Licona, K. P. M. *et al.* (2018). *Assessing potential of nanofiltration and reverse osmosis for removal of toxic pharmaceuticals from water* Journal of Water Process Engineering 25, 195-204.
- <http://www.life-aware.eu>, consultado no dia 17 de janeiro de 2018
- Lolić, A.; Paíga, P.; Santos, L. H. M. L. M.; Ramos, S.; Correia, M.; Delerue-Matos, C., (2015), *Assessment of non-steroidal anti-inflammatory and analgesic pharmaceuticals in seawaters of North of Portugal: Occurrence and environmental risk*. Science of the Total Environment, 508, 240-250.
- Maćerak, AL; Kerkez, Đ.; Bečelić-Tomin, M.; Pilipović, DT; Kulić, A.; Jokić, J.; Dalmacija, B., (2018) *Removal of Diclofenac and Metformin from Water in Laboratory Photo Reactor. Proceedings*, 2, (20), 1288.

- Matamoros, V., García, J. e Bayona, J. (2008), *Organic micropollutant removal in a full-scale surface flow constructed wetland fed with secondary effluent*, Water Research, 42, (3), 653 – 660.
- Meier J. and Melin T. (2005) *Wastewater reclamation by the PAC/NF process*, Desalination, 178, (1-3), 27-40.
- Meier J. (2008) *Auswirkungen von Pulveraktivkohle auf die Nanofiltration von Kläranlagenablauf (Effect of powdered activated carbon on the nanofiltration of sewage plant effluent)*. PhD thesis, Department of Chemical Engineering, RWTH Aachen University, <http://darwin.bth.rwth-aachen.de/opus3/volltexte/2008/2556/> (consultado em maio de 2019).
- Mestre, A. S., Pires, J., Nogueira, J. M. F e Carvalho, A. P. (2007) *Activated carbons for the adsorption of ibuprofen* Carbon, 45, (10), 1979–1988.
- Metcalf and Eddy (2004), *Wastewater Engineering: Treatment and Reuse*, 4<sup>th</sup> ed. McGraw-Hill, Boston.
- Mompelat, S.; Le Bot, B.; Olivier, T. (2009), *Occurrence and Fate of Pharmaceutical Products and By-Products, from Resource to Drinking Water*, Environmental International, 35 (5), 802-814.
- Monte, H. M; Santos, M.T.; Barreiros, A.M.; Albuquerque, A. (2016), *Tratamento de Águas Residuais- Operações e Processos de Tratamento Físico e Químico*, ERSAR, ISEL, UBI, Lisboa.
- Moura, I. (2012). *Opções de tratamento de águas residuais por sistemas clássicos de lamas ativadas numa perspetiva de minimização de recursos aplicados*. Dissertação de mestrado da FCT/UNL. Disponível em:  
[https://run.unl.pt/bitstream/10362/8525/1/Moura\\_2012.pdf](https://run.unl.pt/bitstream/10362/8525/1/Moura_2012.pdf)
- Nghiem D.L., Schäfer A.I. and Elimelech M. (2005) *Nanofiltration of hormone mimicking trace organic contaminants*, Separation Science & Technology, (40), 2633-2649.
- <http://www.norman-network.net>, consultado no dia 12 de fevereiro de 2019.
- O. Jones, N. Voulvoulis, and J. Lester, (2004) *Potential ecological and human health risks associated with the presence of pharmaceutically active compound in the aquatic environment*, Critical reviews in toxicology, 34, (4), 335-350.

- Önal Y, Basar, A. C., Sarici, C. O. (2007) *Elucidation of the naproxen sodium adsorption onto activated carbon prepared from waste apricot: kinetic, equilibrium and thermodynamic Characterization*, Journal Hazard Mater, 148, 727–734.
- Papageorgiou, M., Kosma, C., Dimitra, L., 2016. *Seasonal Occurrence, removal, mass loading and environmental risk assessment of 55 pharmaceuticals and personal care products in a municipal wastewater treatment plant in Central Greece*, Science of the Total Environment, 543, (Parte A), 547-569.
- <https://pubchem.ncbi.nlm.nih.gov>, consultado no dia 23 de janeiro de 2018.
- <https://puretecwater.com/reverse-osmosis/what-is-reverse-osmosis#performance-and-design-calculations-for-reverse-osmosis-systems>, consultado no dia 5 de março de 2018.
- Quinteiro, Andreia (2012). *Análise da eficiência relativa de remoção dos leitos percoladores da ETAR do Choupal*. Trabalho final de Mestrado (TFM) da Faculdade ISEC disponível em:  
[http://files.isec.pt/DOCUMENTOS/SERVICOS/BIBLIO/Teses/Tese\\_Mest\\_Andreia-Quinteiro.pdf](http://files.isec.pt/DOCUMENTOS/SERVICOS/BIBLIO/Teses/Tese_Mest_Andreia-Quinteiro.pdf)
- Radjenovic, J., Petrovic, M. e Barceló, D. (2007), *Analysis of pharmaceuticals in wastewater and removal using a membrane Bioreactor*, Analytical and Bioanalytical Chemistry, 387, 1365–1377.
- Roberts, P. H., Thomas, K. V., (2006) *The Occurrence of selected pharmaceuticals in wastewater effluent and surface waters of the lower Tyne catchment*, Science of The Total Environment, 356, (1- 3), 143-153.
- Roorda J.H., Woertel N.C. and van Dalen R. (2005) *New process for treatment of organically fouled water: experiences with WWTP effluent*. Desalination, 178, 141- 148.
- Salgado, R., Noronha, J. P., Oehmen, A., Carvalho, G. and Reis, A. M. (2010) *Analysis of 65 pharmaceuticals and personal care products in 5 wastewater treatment plants in Portugal using a simplified analytical methodology*. Water Science & Technology. 62, (12), 2862- 2871.
- Santos, L. H. M. L. M. *et al.* (2010) *Ecotoxicological aspects related to the presence of pharmaceuticals in the aquatic Environment*. Journal of hazardous materials. 175, 45–95.

- Sarici-Ozdemir, C. e Önal, Y. (2010) *Study to investigate the importance of mass transfer of naproxen sodium onto activated carbon* Chemical Engineering Process 49, 1058–1065.
- Sauv e, S. e Desrosiers, M. (2014) *A review of what is an emerging contaminant* Chemistry Central Journal, 8, 15.
- Sch afer A. I., Fane, A.G. and Waite T.D. (2005) *Nanofiltration: Principles and Applications*. Elsevier, Advanced Technology, Oxford, UK.
- Sheng C., Nnanna A. G. A., Liu Y., Vargo J. D. (2016) *Removal of Trace Pharmaceuticals from Water using coagulation and powdered activated carbon as pretreatment to ultrafiltration membrane system* Science of the Total Environment 5, 50, 1075-1083.
- Signorile G., Molinari A., Lugoli F., Sciancalepore L., Montemurro P., De Donno A. (2010) *Study of the correlation between microfauna and the macrostructure of activated sludge and the efficiency of biological wastewater treatment plants*. Journal of Preventive Medicine and Hygiene 51, (1), 15-19.
- Sim, Won-Jin, *et al.*, (2011) *Occurrence and distribution of pharmaceuticals in wastewater from households, livestock farms, hospitals and pharmaceuticals manufactures*, Chemosphere, 82, (2), 179-186.
- Snyder, S., Adham, S., Redding, A., Cannon, F., DeCarolis, J., OPPENHEIMER, J., Wert, E. e Yoon, Y. (2007), *Role of membranes and activated carbon in the removal of endocrine disruptors and pharmaceuticals*, Desalination, 202, 156-181.
- Sondhi, R. e Bhawe, R. (2001). *Role of backpulsing in fouling minimization in crossflow filtration with ceramic membranes* Journal of Membrane Science 186(1), 41–52.
- Stephenson R. L., Blackbur J. B. Jr., (1998) *The industrial wastewater systems handbook*, Lewis Publishers, Boca Raton
- Stoddard A. (2002) *Municipal wastewater treatment: evaluating improvements in national water quality*. New York: John Wiley and Sons.
- Stratton, J; Meagher, M. (1994), *Effects of membrane pore size and chemistry on cross flow filtration of E. coli and S cerevisiae: Simultaneous evaluation of different membranes using a versatile flat-sheet membrane module*. Bioseparations, 4, 255-262.

- Tauxe-Wuersch, A., Alencastro, L., Grandjean, D. e Tarradellas, J. (2005), *Occurrence of several acidic drugs in sewage treatment plants in Switzerland and risk assessment*, Water Research, 39, 1761–1772.
- Teixeira, R. Tecnologias de Tratamento de Águas Residuais Urbanas, escrito por d’Azevedo, disponível em <http://naturlink.pt>, consultado em setembro de 2018
- Ternes, T. A., 1998, *Occurrence of drugs in German sewage treatment plants and rivers*, Water Research, Volume 32, 1ª edição, pp. 3245-3260
- Ternes T. e Joss A. (2006) *Human pharmaceuticals, hormones and fragrances – the challenge of micropollutants in urban water management*. IWA Publishing, London.
- Theres Söderberg, 2008, *Powdered Activated Carbon used as absorbent of Active Pharmaceutical Ingredients and Estrogens in the Biological Treatment of Wastewater*, Lund University, Denmark, Master Thesis in Environmental Science
- Verliefe A.R.D. (2008) *Rejection of organic micropollutants by high pressure membranes (NF/RO)*. PhD thesis, TU Delft, NL, Water Management Academic Press.
- Vesilind P. A. (2003) *Wastewater treatment plant design*. IWA Publishing
- Viegas, R. et al (2015), *Aplicação da tecnologia híbrida adsorção/ nanofiltração no tratamento de águas residuais para reutilização*, Encontro Nacional de Entidades Gestoras de Água e Saneamento (ENEG 2015), Porto
- Viegas, R. et al (2018), *Designing a PAC/NF Advanced process for controlling pharmaceutical compounds in reclaimed water*, Sanitation approaches and solutions and the sustainable development goals, ERSAR, EWA, APESB, CERIS
- Worch, E. (2012) *Adsorption Technology in Water Treatment*, Germany, Gruyter GmbH & Co.
- World Health Organization (2011) *Pharmaceuticals in drinking water*. WHO Press, Geneva
- Yangali Quintanilla V.A. (2010) *Rejection of emerging organic contaminants by nanofiltration and reverse osmosis membranes: Effects of fouling, modelling and water reuse*. PhD thesis, UNESCO-IHE, Delft, CRC Press/Balkema, Leiden, NL
- Yu, Z., Peldszus S., Huck, P. M. (2008) *Adsorption characteristics of selected pharmaceuticals and endocrine disrupting compound-naproxen, carbamazepine and nonylphenol-on activated carbon*. Water Resources 42, 2873–2882.

- Ziylan A., Ince N. H., (2011) *The occurrence and fate of anti-inflammatory and analgesic pharmaceuticals in sewage and fresh water: Treatability by conventional and non-conventional processes*. Journal of Hazardous Materials, 187 (1-3), 24-36.
- Zeman, L. J., (1983) *Adsorption effects in rejection of macromolecules by ultrafiltration membranes*. J. Membr. Sci., 15, (3), 213-230.

# Anexos



## Anexo 1

**Tabela 24:** Requisitos para as descargas do efluente das ETAR sujeitas ao apresentado nos artigos 5º e 6º do Decreto-Lei n.º 152/97 (Quadro 1 do Decreto-Lei n.º 152/97)

Parâmetro	Concentração	Percentagem mínima de redução <sup>(18)</sup>	Método de referência de medição
<b>Carência bioquímica de oxigénio (CBO<sub>5</sub> a 20 °C) sem nitrificação <sup>(19)</sup></b>	25 mg/l O <sub>2</sub>	70-90	Amostra homogeneizada, não filtrada e não decantada. Determinação do oxigénio dissolvido antes e depois da incubação de cinco dias a 20 °C ±1 °C, na total ausência de luz. Adição de um inibidor da nitrificação.
<b>Carência química de oxigénio (CQO)</b>	125 mg/l O <sub>2</sub>	75	Amostra homogeneizada, não filtrada, não decantada. Dicromato de potássio.
<b>Total de partículas sólidas em suspensão <sup>(20)</sup></b>	35 mg/l <sup>(6)</sup> 35 nos casos previstos no n.º3 do artigo 5.º (e. p. sup. a 10 000). 60 nos casos previstos no n.º3 do artigo 5.º (e. p. de 2 000 a 10 000).	90 <sup>(6)</sup> 90 nos casos previstos no n.º3 do artigo 5º (e. p. sup. a 10 000). 70 nos casos previstos no n.º3 do artigo 5.º (e. p. de 2 000 a 10 000).	Filtração de uma amostra representativa através de um filtro de membrana de 0,45 µm. Secagem a 105 °C e pesagem. Centrifugação de uma amostra representativa (durante pelo menos cinco minutos a uma aceleração média de 2800 g a 3200 g). Secagem a 105 °C e pesagem.

<sup>18</sup> Redução em relação à carga do afluente.

<sup>19</sup> O parâmetro pode ser substituído por outro: carbono orgânico total (COT) ou carência total de oxigénio (CTO), se for possível estabelecer uma relação entre CBO<sub>5</sub> e o parâmetro de substituição.

<sup>20</sup> Este requisito é facultativo

## Anexo 2

As equações obtidas para cada rotâmetro passam a ser as utilizadas na determinação da posição do rotâmetro para a velocidade imposta ou o inverso, também é possível definir uma posição para um dos rotâmetros e a partir daí calcular a que velocidade corresponde.

Para cada uma das equações obtidas do tipo:

$$y=mx+b$$

**y** corresponde ao caudal da corrente em questão,

**x** caudal no rotâmetro.

Assim, como o auxílio das equações, é possível impor uma velocidade a cada uma das correntes.

Os coeficientes de correlação estão situados entre 98% e 99%, o que é indicativo de uma elevada relação linear entre o caudal e a posição no rotâmetro, ou seja, as equações dos três rotâmetros é fiável na calibração dos mesmos e na definição de uma posição para uma determinada velocidade pretendida.

**Tabela 25:** Calibração do rotâmetro de Recirculação

Posição	V (mL)	t (s)	Q (mL/h)
<b>60</b>	460	30	55200
<b>120</b>	900	30	108000
<b>180</b>	825	20	148500
<b>240</b>	950	18	190000

Tabela 26: Calibração do rotâmetro de Permeado

Posição	V (mL)	t (s)	Q (mL/h)
10	20	147	490
15	20	98	733
20	20	64	1129
25	20	40	1782
30	20	31	2353
35	20	26	2748

Tabela 27: Calibração do rotâmetro de Alimentação

Posição	V (mL)	t (s)	Q (mL/h)
10	20	62	1152
12,5	20	37	1933
15	20	31	2304
17,5	20	25	2909
20	50	56	3229

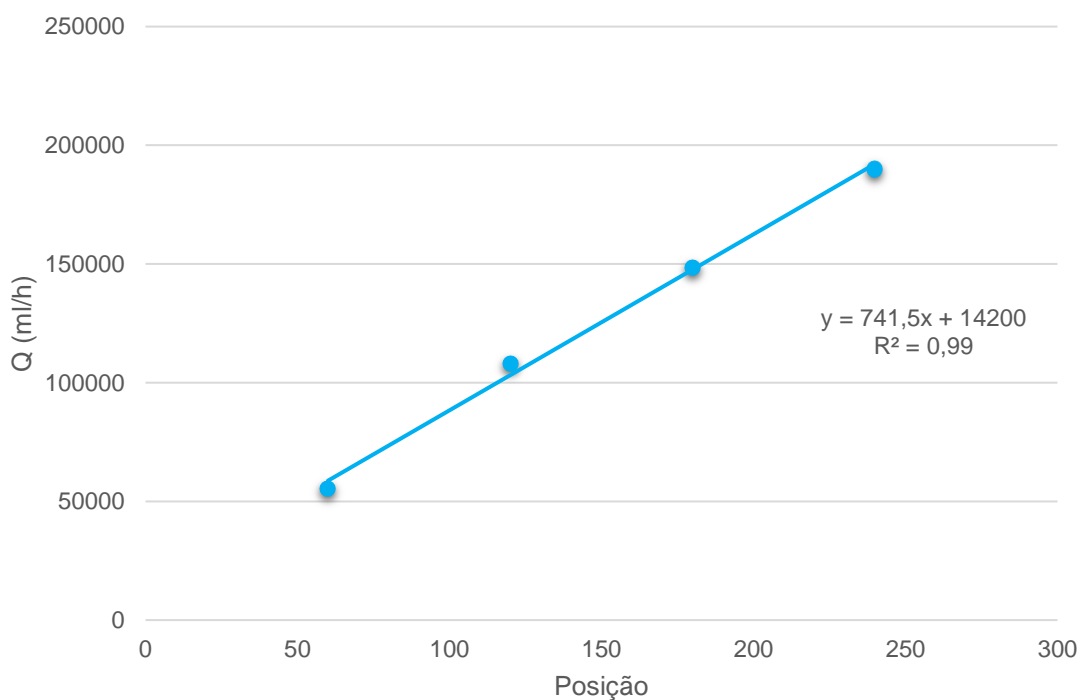


Figura 34: Gráfico de calibração do rotâmetro de Recirculação

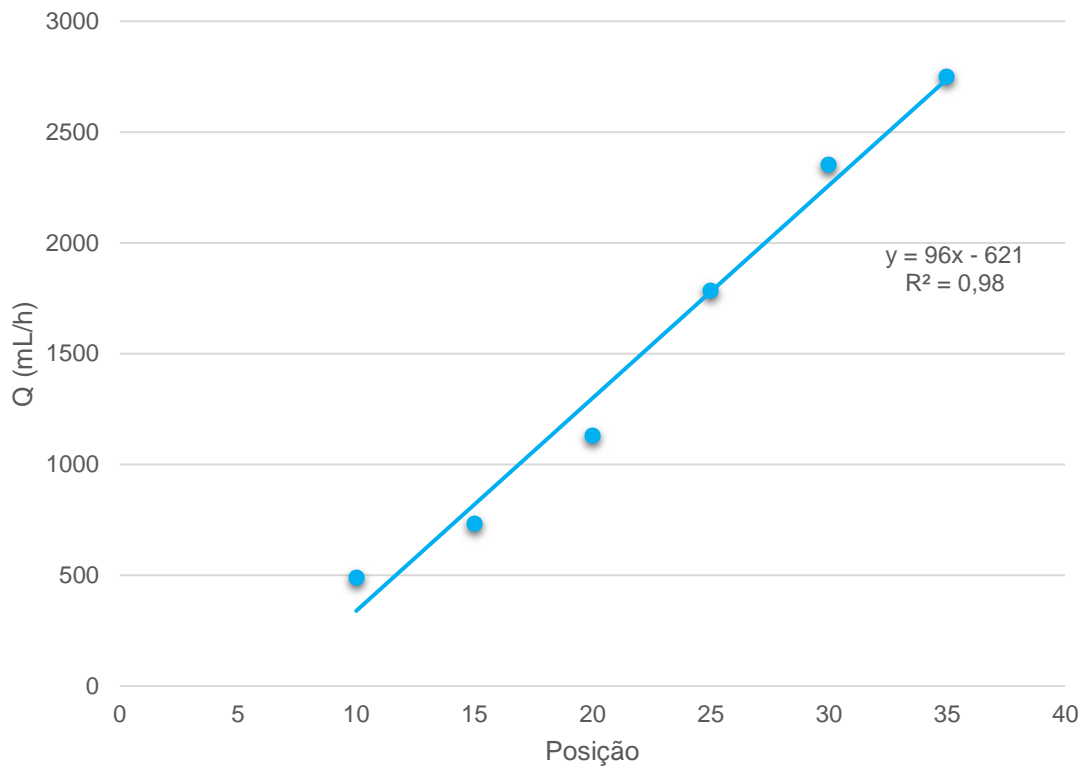


Figura 35: Gráfico de calibração do rotâmetro de Permeado

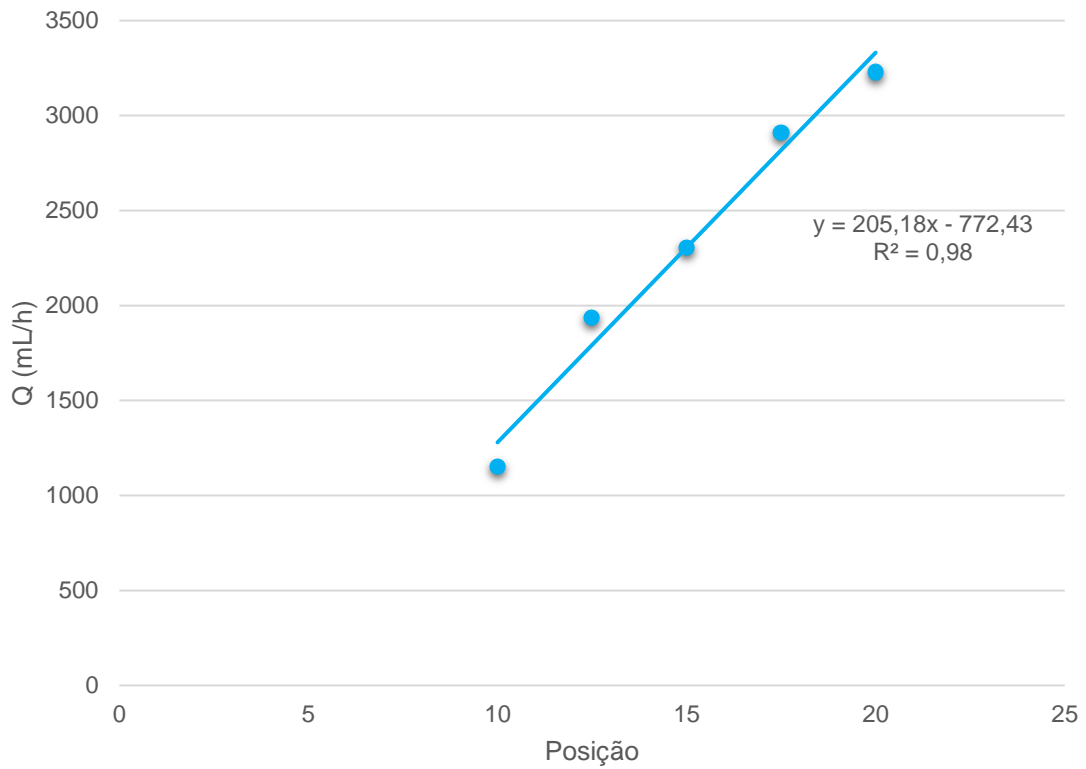


Figura 36: Gráfico de calibração do rotâmetro de Alimentação

### Anexo 3

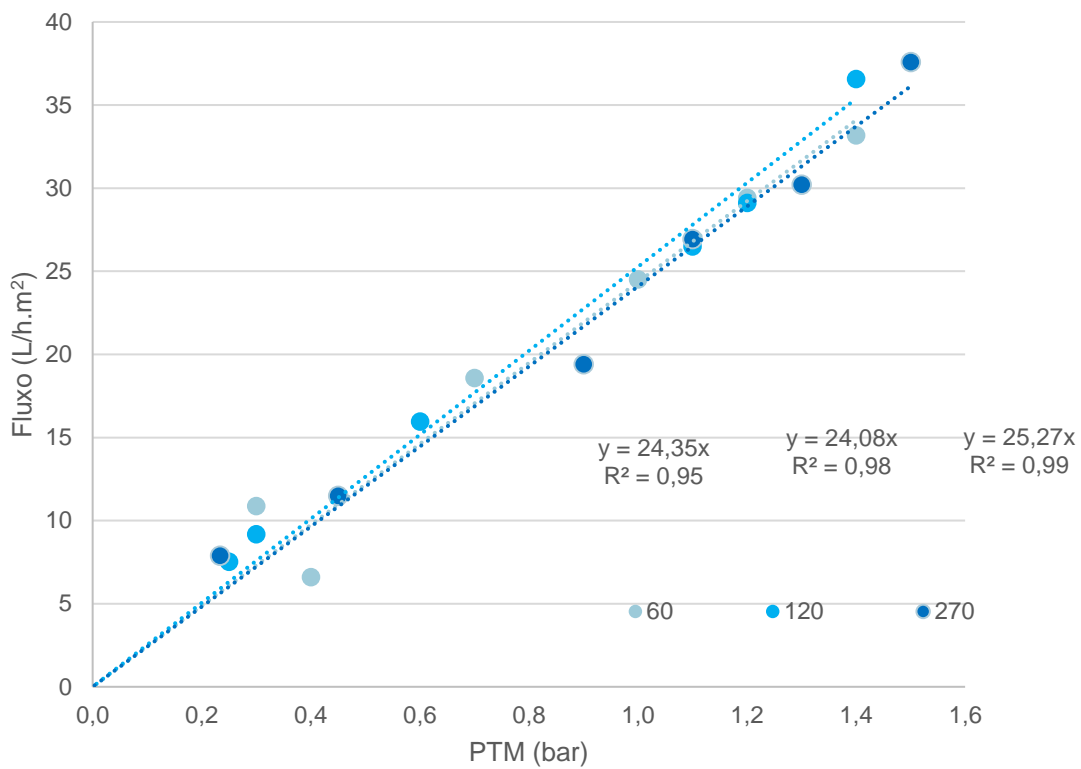


Figura 37: Permeabilidade da membrana ao PAC, estudando a velocidade de Recirculação

## Anexo 4

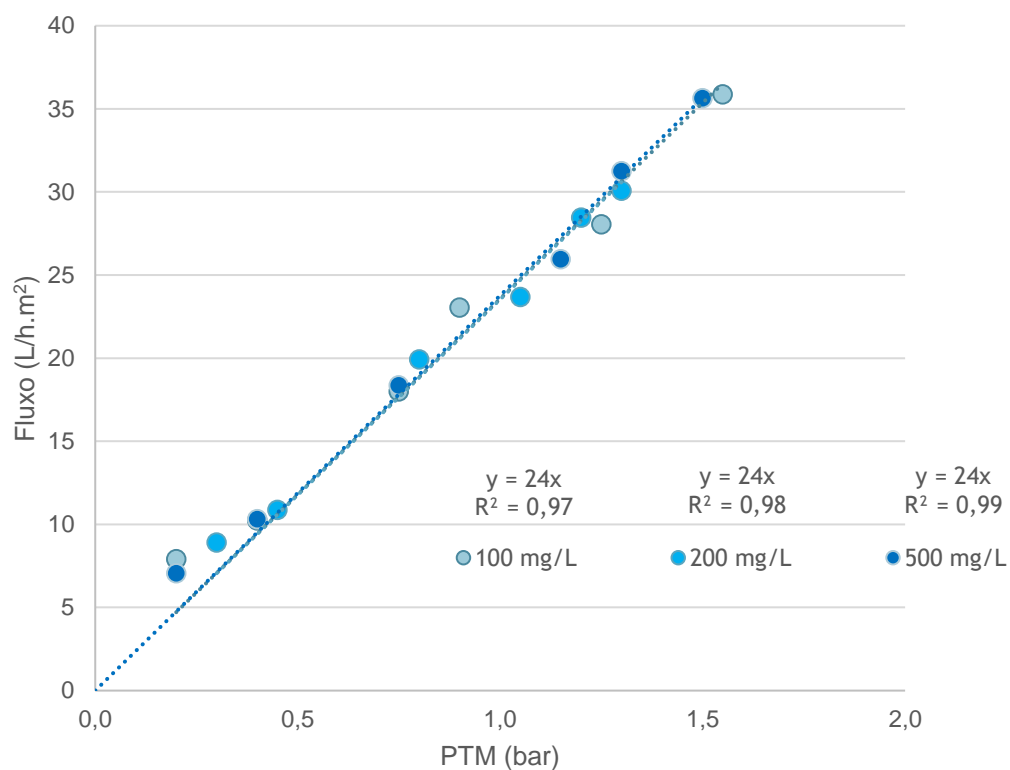


Figura 38: Permeabilidade da membrana ao aumento da concentração de PAC

## Anexo 5

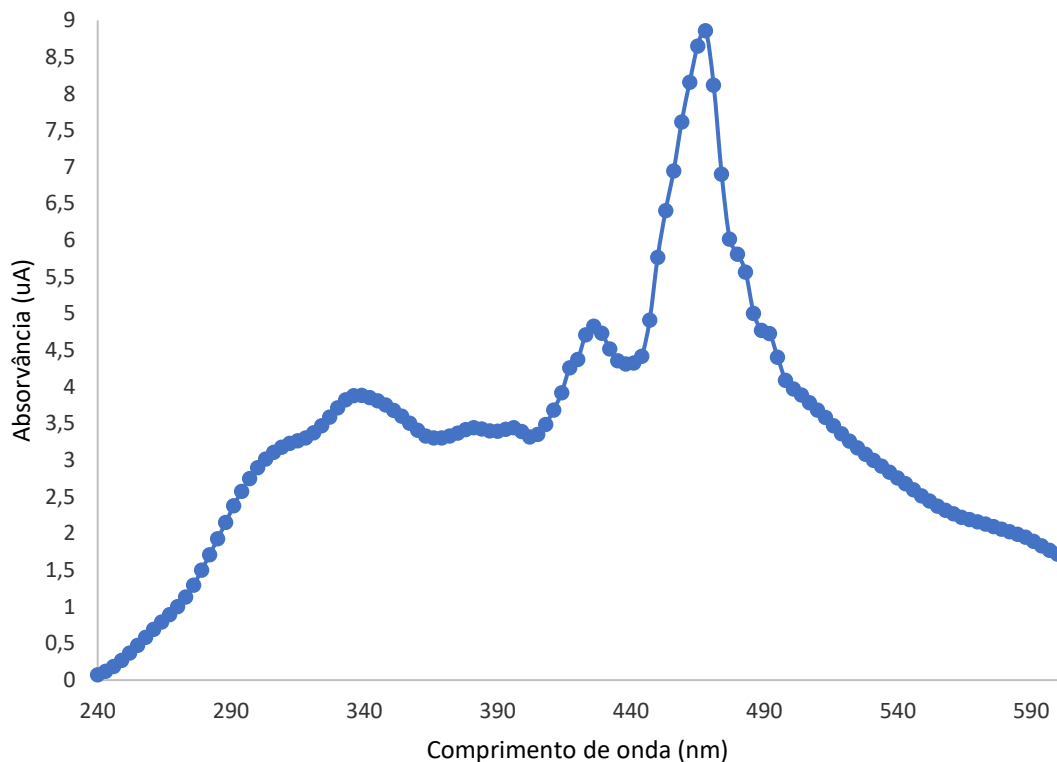


Figura 39: Varrimento da solução de DCF em matriz mineral para determinação do comprimento de onda máximo de adsorção

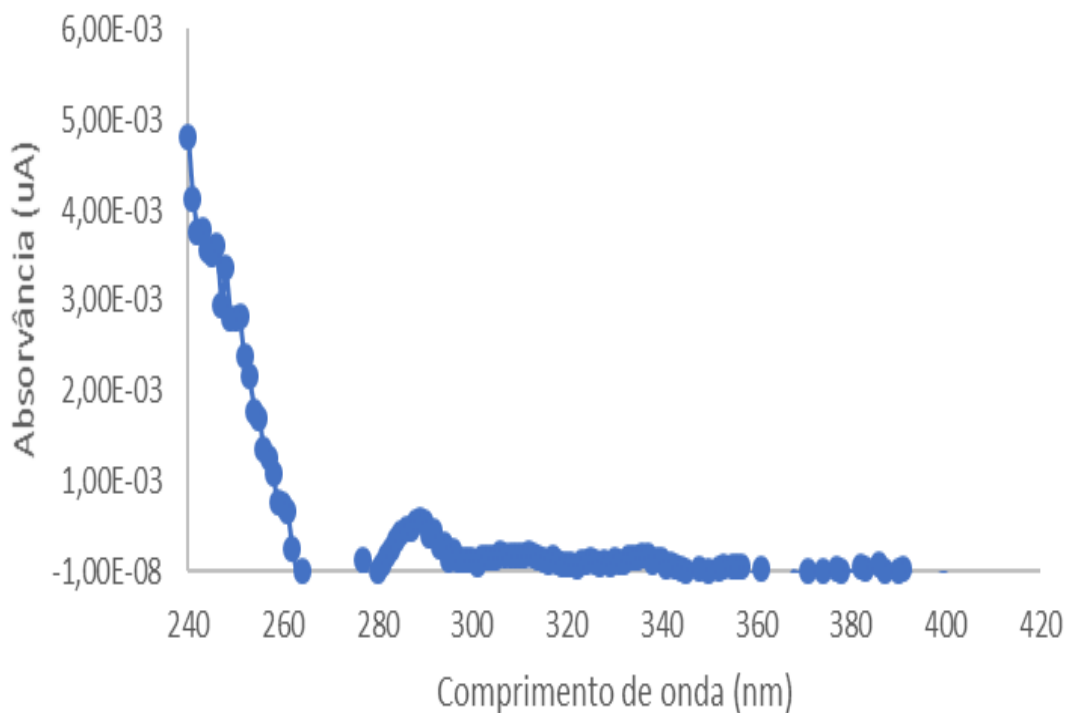


Figura 40: Varrimento da solução de DCF em matriz mineral para determinação do comprimento de onda máximo de adsorção

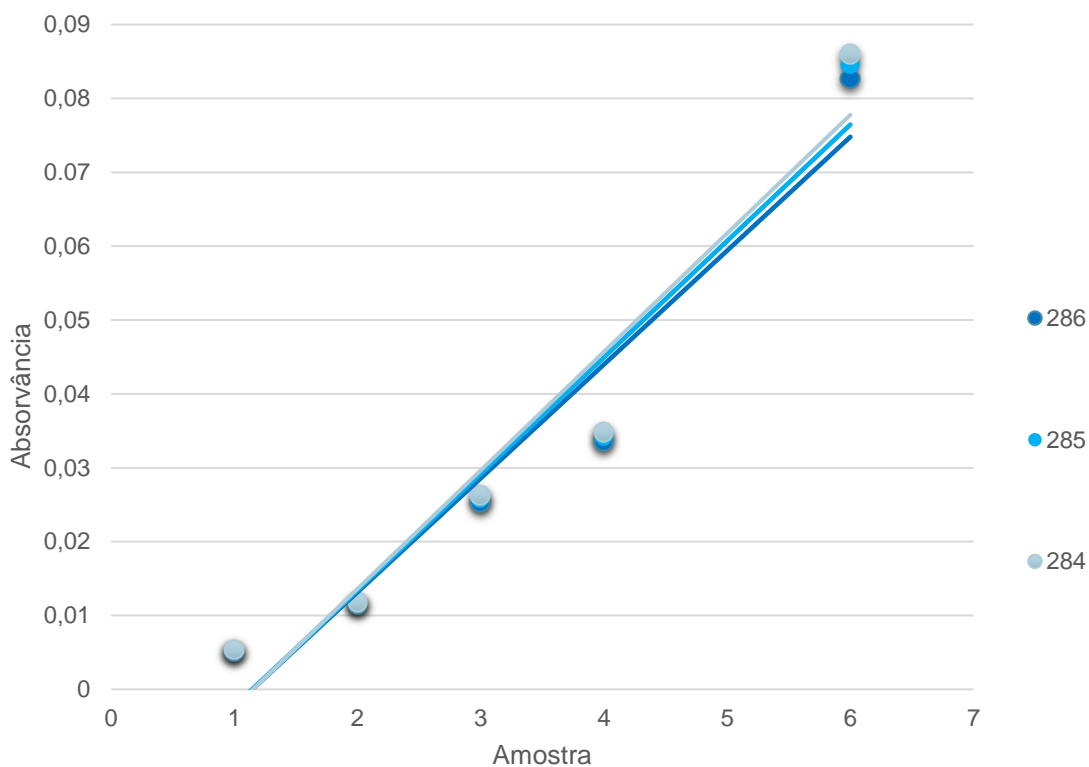


Figura 41: Retas de calibração entre soluções de DCF de diferentes concentrações e a absorvância nos UV a 3 comprimentos de onda

Tabela 28: Coeficiente de correlação e respetivas equações para os diferentes comprimentos de onda

Comprimento de onda	Equação	R <sup>2</sup>
284 nm	Abs=0,016x[DCF]-0,0185	0,94
285 nm	Abs=0,0158x[DCF]-0,0181	0,94
286 nm	Abs=0,0154x[DCF]-0,0177	0,94

## Anexo 6

Tabela 29: Absorvâncias obtidas a 286 nm para cada amostra e respetiva média

[DCF] (mg/L)	Amostra	Abs	Média Absorvância
<b>0,005</b>	1	0,00225	0,002273
	2	0,00226	
	3	0,00231	
<b>0,01</b>	4	-0,00372	-0,00372
	5	-0,00368	
	6	-0,00377	
<b>0,025</b>	7	-0,003	-0,00306
	8	-0,00308	
	9	-0,00309	
<b>0,05</b>	10	-0,00175	-0,00187
	11	-0,00193	
	12	-0,00194	
<b>0,20</b>	16	0,00265	0,00261
	17	0,00261	
	18	0,00257	
<b>0,50</b>	19	0,01161	0,01178
	20	0,01173	
	21	0,012	
<b>1,00</b>	22	0,02788	0,02821
	23	0,02818	
	24	0,02857	
<b>1,10</b>	25	0,03261	0,032883
	26	0,03288	
	27	0,03316	
<b>1,25</b>	28	0,03518	0,035493
	29	0,03562	
	30	0,03568	
<b>2,50</b>	31	0,07688	0,077427
	32	0,07747	
	33	0,07793	

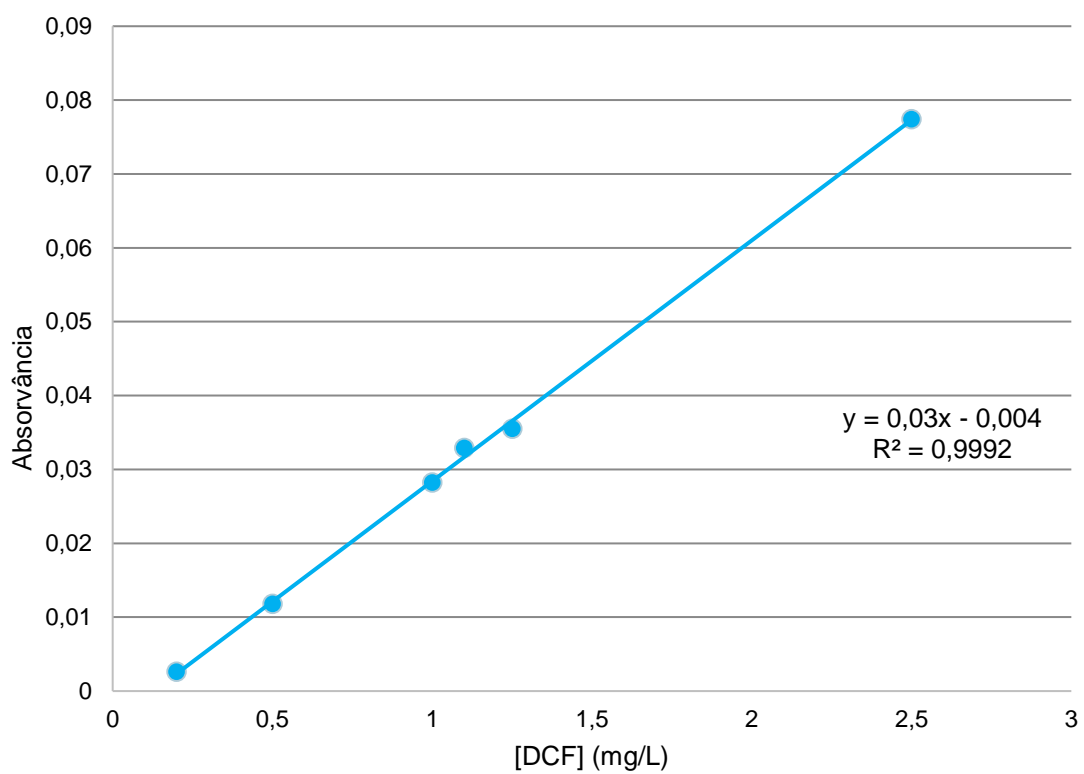


Figura 42: Reta de calibração do diclofenac

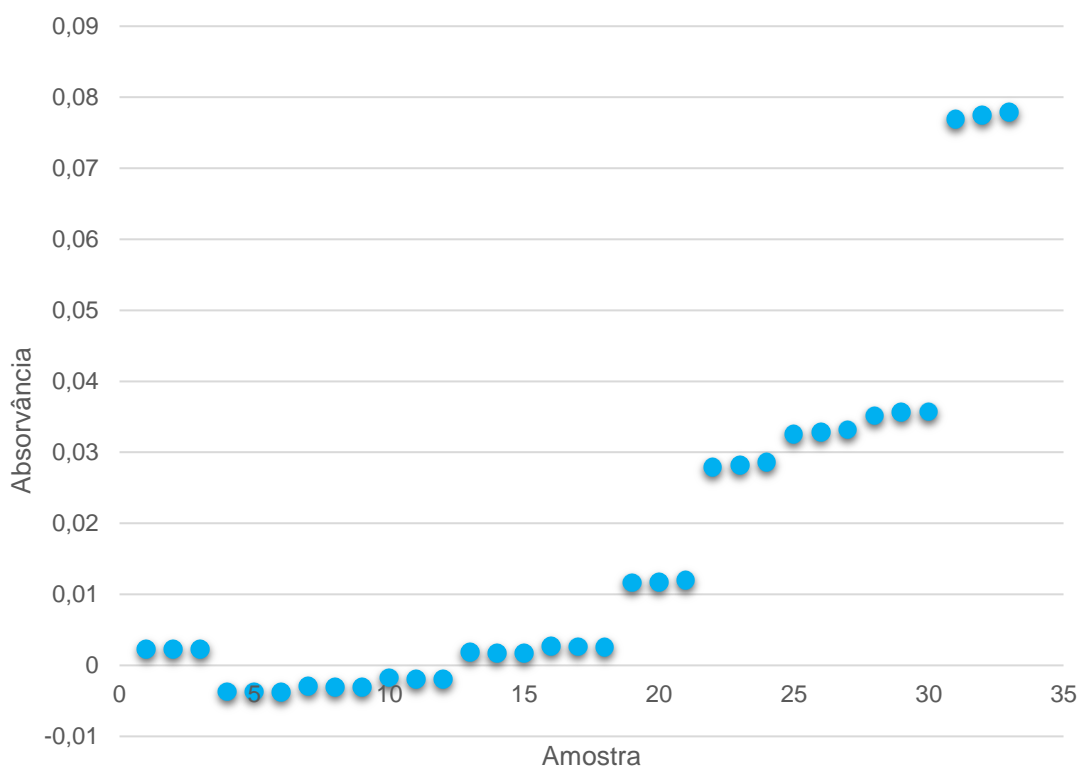


Figura 43: Leitura de absorvância de todas as amostras

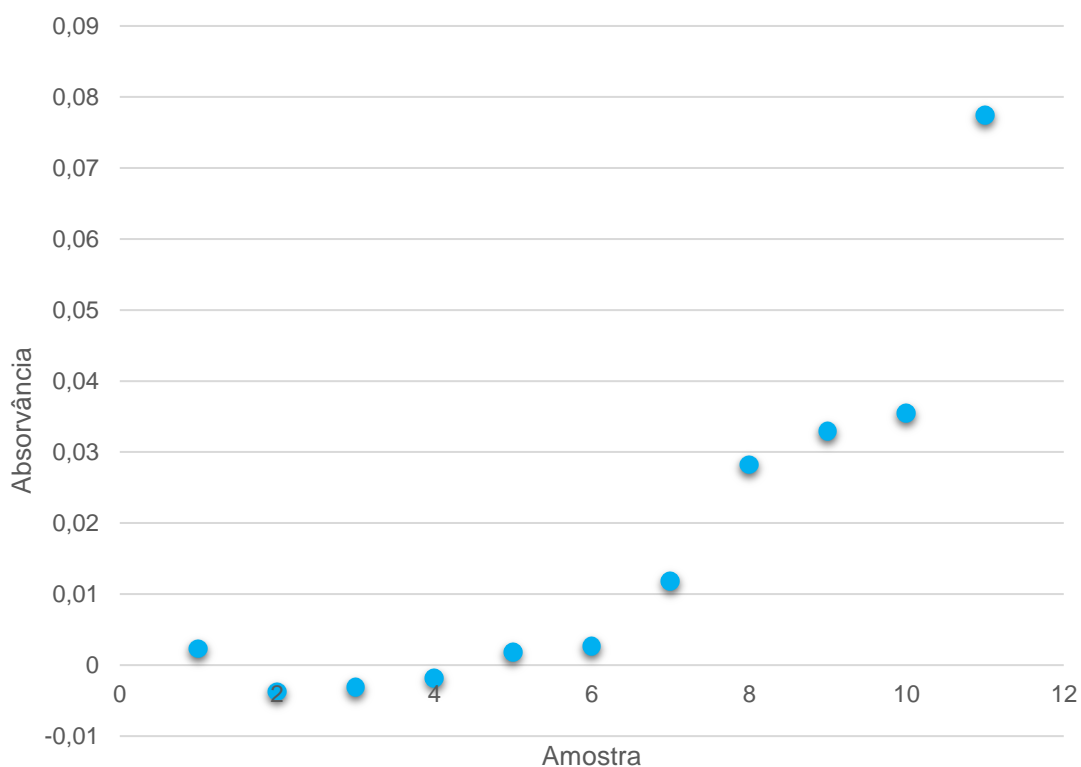


Figura 44: Leitura da absorvância média de cada amostra

## Anexo 7

Tabela 30: Absorvância para a determinação do LD e do LQ

<b>Amostra</b>	<b>Abs. a 286 nm</b>
<b>Branco</b>	--
<b>1</b>	0,0016
<b>3</b>	0,0073
<b>5</b>	0,0016
<b>7</b>	0,0015
<b>8</b>	0,0027
<b>9</b>	0,0008
<b>10</b>	0,0015
<b>11</b>	0,0004
<b>12</b>	0,0004
<b>13</b>	0,0009
<b>14</b>	0,0006
<b>15</b>	0,0008

Anexo  
8

Temp. (°C)	P <sub>entrada</sub> (bar)	P <sub>saída</sub> (bar)	P <sub>tm</sub> (bar)	tempo (s)	VOLUME (mL)	Caudal (mL/s)	Caudal (mL/h)	Caudal (L/h)	Fluxo (mL/h.m <sup>2</sup> )	Fluxo (L/h.m <sup>2</sup> )	Permeabilidade da membrana a 20°C (L/h.m <sup>2</sup> .bar)	Fluxo (L/h.m <sup>2</sup> ) a 20°C
20,8	0,3	0,3	0,3	128	20	0,16	562,5	0,56	7460,4	7,5	25	7,36
20,8	0,3	0,3	0,3	127	20	0,16	566,9	0,57	7519,2	7,5	25	7,42
20,8	0,3	0,3	0,3	127	20	0,16	566,9	0,57	7519,2	7,5	25	7,42
<b>20,8</b>	<b>0,3</b>	<b>0,3</b>	<b>0,3</b>	<b>127</b>	<b>20</b>	<b>0,16</b>	<b>566,9</b>	<b>0,57</b>	<b>7519,2</b>	<b>7,5</b>	<b>25</b>	<b>7,42</b>
20,8	0,4	0,4	0,4	98	20	0,20	734,7	0,73	9744,2	9,7	24	9,62
20,8	0,4	0,4	0,4	100	20	0,20	720	0,72	9549,3	9,6	24	9,42
20,8	0,4	0,4	0,4	105	20	0,19	685,7	0,69	9094,6	9,1	22	8,97
<b>20,8</b>	<b>0,4</b>	<b>0,4</b>	<b>0,4</b>	<b>100</b>	<b>20</b>	<b>0,20</b>	<b>720</b>	<b>0,72</b>	<b>9549,3</b>	<b>9,6</b>	<b>24</b>	<b>9,42</b>
20,8	0,7	0,7	0,7	65	20	0,31	1107,7	1,11	14691,3	14,7	21	14,50
20,8	0,7	0,7	0,7	67	20	0,30	1074,6	1,07	14252,3	14,2	20	14,07
20,8	0,7	0,7	0,7	66	20	0,30	1090,9	1,09	14468,7	14,5	20	14,28
<b>20,8</b>	<b>0,7</b>	<b>0,7</b>	<b>0,7</b>	<b>66</b>	<b>20</b>	<b>0,30</b>	<b>1090,9</b>	<b>1,09</b>	<b>14468,7</b>	<b>14,5</b>	<b>20</b>	<b>14,28</b>
20,8	1,1	1,1	1,1	97	50	0,52	1855,7	1,86	24611,7	24,6	22	24,29
20,8	1,1	1,1	1,1	100	50	0,50	1800	1,80	23873,3	23,9	21	23,56
20,8	1,1	1,1	1,1	97	50	0,52	1855,7	1,86	24611,7	24,6	22	24,29
<b>20,8</b>	<b>1,1</b>	<b>1,1</b>	<b>1,1</b>	<b>97</b>	<b>50</b>	<b>0,52</b>	<b>1855,7</b>	<b>1,86</b>	<b>24611,7</b>	<b>24,6</b>	<b>22</b>	<b>24,29</b>
20,6	1,4	1,4	1,4	77	50	0,65	2337,7	2,34	31004,3	31,0	22	30,74
20,7	1,4	1,4	1,4	76	50	0,66	2368,4	2,37	31412,3	31,4	22	31,07
20,6	1,4	1,4	1,4	81	50	0,62	2222,2	2,22	29473,3	29,5	21	29,22
<b>20,63</b>	<b>1,4</b>	<b>1,4</b>	<b>1,4</b>	<b>77</b>	<b>50</b>	<b>0,65</b>	<b>2337,7</b>	<b>2,34</b>	<b>31004,3</b>	<b>31,0</b>	<b>22</b>	<b>30,72</b>
20,3	1,7	1,7	1,7	60	50	0,83	3000	3,00	39788,8	39,8	23	39,74
20,4	1,7	1,7	1,7	62	50	0,81	2903,2	2,90	38505,3	38,5	23	38,36
20,5	1,7	1,7	1,7	63	50	0,79	2857,1	2,86	37894,2	37,9	22	37,66
<b>20,4</b>	<b>1,7</b>	<b>1,7</b>	<b>1,7</b>	<b>62</b>	<b>50</b>	<b>0,81</b>	<b>2903,2</b>	<b>2,90</b>	<b>38505,3</b>	<b>38,5</b>	<b>22</b>	<b>38,36</b>

Tabela 31: Parâmetros medidos e calculados para a determinação da permeabilidade da membrana à Água Milli-Q

## Anexo 9

Tabela 32: Dados do ensaio de cinética para uma concentração de 0,77 mg/L de DCF

tempo (min)	Alimentação		Permeado		Recirculação	
	Abs	Concentração	Abs	Concentração	Abs	Concentração
0	0,021	0,77				
5	0,029	1,02	0,008	0,37	0,034	1,17
10	0,028	1,00	0,004	0,26	0,026	0,93
15	-0,007	-0,08	-0,021	-0,51	-0,006	-0,06
20	0,016	0,61	0,003	0,22	0,020	0,75
25	0,012	0,51	0,001	0,16	0,011	0,48
30	0,013	0,54	0,001	0,16	0,014	0,55
45	0,003	0,22	0,011	0,46	0,001	0,15
60	-0,010	-0,19	-0,019	-0,45	-0,009	-0,16
75	0,008	0,38	0,000	0,12	0,006	0,31
90	0,006	0,32	0,003	0,21	0,008	0,38
105	0,007	0,33			0,003	0,21
120	-0,001	0,09	-0,012	-0,23	-0,005	-0,04
150	0,001	0,16	-0,001	0,10	0,001	0,17
180	0,006	0,30	0,004	0,26	0,008	0,37
210	0,005	0,28	0,001	0,15	0,004	0,24
255	0,001	0,16	-0,004	0,01	0,002	0,19
300	0,003	0,22	0,000	0,13	0,000	0,13

Tabela 33: Dados do ensaio de cinética para uma concentração de 2,55 mg/L de DCF

tempo (min)	Alimentação		Permeado		Recirculação	
	Abs	Concentração	Abs	Concentração	Abs	Concentração
0	0,0790	2,55				
5	0,0750	2,43	0,0070	0,34	0,0790	2,55
10	0,0677	2,20	0,0163	0,63	0,0630	2,06
15	0,0547	1,81	0,0173	0,66	0,0597	1,96
20	0,0540	1,78	0,0200	0,74	0,0550	1,82
25	0,0500	1,66	0,0233	0,84	0,0507	1,68
30	0,0443	1,49	0,0170	0,65	0,0440	1,48
45	0,0340	1,17	0,0097	0,43	0,0323	1,12
60	0,0280	0,99	0,0107	0,46	0,0280	0,99
75	0,0403	1,37	0,0230	0,83	0,0400	1,36
90	0,0340	1,17	0,0160	0,62	0,0287	1,01
105			0,0180	0,68	0,0300	1,05
120	0,0397	1,35	0,0233	0,84	0,0393	1,34
150	0,0303	1,06	0,0150	0,59	0,0280	0,99
180	0,0223	0,81	0,0130	0,53	0,0213	0,78
210	0,0277	0,98	0,0230	0,83	0,0230	0,83

Tabela 34: Dados do ensaio de cinética para uma concentração de 4,06 mg/L de DCF

tempo (min)	Alimentação		Permeado		Recirculação	
	Abs	Concentração	Abs	Concentração	Abs	Concentração
0	0,1280	4,05				
5	0,1033	3,30	0,0087	0,40	0,1080	3,44
10	0,0860	2,77	0,0310	1,08	0,0870	2,80
15	0,0800	2,58	0,0490	1,63	0,0790	2,55
20	0,0760	2,46	0,0547	1,81	0,0757	2,45
25	0,0690	2,24	0,0520	1,72	0,0750	2,43
30	0,0740	2,40	0,0583	1,92	0,0713	2,32
45	0,0727	2,36	0,0603	1,98	0,0717	2,33
60	0,0667	2,17	0,0573	1,89	0,0653	2,13
75	0,0633	2,07	0,0557	1,84	0,0637	2,08
90	0,0613	2,01	0,0483	1,61	0,0570	1,88
105	0,0615	2,03	0,0550	1,82	0,0653	2,13
120	0,0617	2,02	0,0513	1,70	0,0603	1,98
150	0,0233	0,84	0,0167	0,64	0,0223	0,81
180	0,0540	1,79	0,0510	1,69	0,0510	1,69

Tabela 35: Dados do ensaio de cinética para uma concentração de 4,91 mg/L de DCF

tempo (min)	Alimentação		Permeado		Recirculação	
	Abs	Concentração	Abs	Concentração	Abs	Concentração
0	0,1560	4,91				
5	0,1130	3,60	0,0283	1,00	0,1077	3,43
10	0,0900	2,89	0,0470	1,57	0,0930	2,98
15	0,0850	2,74	0,0663	2,16	0,0867	2,79
20	0,0840	2,71	0,0730	2,37	0,0863	2,78
25	0,0840	2,71	0,0717	2,32	0,0843	2,72
30	0,0813	2,62	0,0743	2,41	0,0833	2,69
45	0,0787	2,54	0,0690	2,25	0,0830	2,68
60	0,0767	2,48	0,0690	2,25	0,0787	2,54
75	0,0763	2,47	0,0710	2,31	0,0780	2,52
90	0,0750	2,43	0,0693	2,26	0,0767	2,48
105			0,0703	2,29	0,0763	2,47
120	0,0730	2,37	0,0663	2,16	0,0737	2,39
150	0,0717	2,33	0,0683	2,22	0,0737	2,39
180	0,0700	2,28	0,0687	2,24	0,0690	2,25

## Anexo 10



**Removal of diclofenac from wastewaters by a hybrid  
adsorption/nanofiltration process**

D. N. Duarte<sup>\*1</sup>, A. M. Barreiros<sup>1</sup>, R. M. C. Viegas<sup>2</sup>

<sup>1</sup> ISEL, Lisbon, Portugal;

<sup>2</sup> LNEC – National Civil Engineering Laboratory, Portugal

[a36373@alunos.isel.pt](mailto:a36373@alunos.isel.pt)

**Abstract:**

The worldwide occurrence of pharmaceutical compounds (PhCs) in water sources has been increasingly reported (Ebele *et al.*, 2017, in <http://doi.org/10.1016/j.emcon.2016.12.004>). Due to the increased presence in water bodies, diclofenac (DCF) was classified as a contaminant of emerging concern (CEC). Besides the potential risk, DCF is recalcitrant to conventional treatment in water and wastewater treatment plants (WTPs and WWTPs) and has high potential for bioaccumulation.

Although these compounds aren't (yet) regulated, in the scope of the Water Framework Directive (Directive 2000/60/EC) a first watch list for Union-wide monitoring was published (Commission Implementing Decision 2015/495), including the non-steroid anti-inflammatory DCF.

In order to control DCF discharges into the environment, advanced treatment processes are being developed or optimized. Amongst them, hybrid processes comprising powdered activated carbon (PAC) adsorption and membrane filtration such as nanofiltration (NF), PAC/NF, are particularly promising due to their low risk of oxidation by-product formation and low operating pressures (< 2 bar). The PAC can effectively adsorb PhCs, whereas these membranes safely retain turbidity, bacteria, intermediate-high molar mass organic matter and the fine PAC particles.

Following LIFE aWARE project (<http://www.life-aware.eu/>) in which different PAC/NF configurations were assessed for enhanced PhC removal from wastewaters, the main objective of this study was to further evaluate different operation strategies to optimize DCF removal through the hybrid PAC/NF process.

For the studies, model solutions of DCF (2,5 mg/L) in inorganic background were used. As analytical methods, spectrophotometry (286nm) was used to quantify the presence of DCF and the inorganic matrix was characterized in terms of pH and conductivity at 25 °C by potentiometry. (Viegas *et al.*, 2018, in [www.ersar.pt](http://www.ersar.pt)).

The lab-scale PAC/NF unit comprised a hollow fiber module, X-Flow HFW1000, with hydrophilic modified polysulfone NF membrane (1000 Da), operated in continuous crossflow filtration mode at constant permeate flow rate (Fig.1). The PAC used was the Norit SA-UF, dosed at 16 mg/L.

In order to maximize DCF removal, the PAC/NF performance was evaluated under different operating conditions: PAC dosing mode (continuous or in pulse), hydraulic residence time (HRT) and concentrate recycle/permeate flow rates ratio.

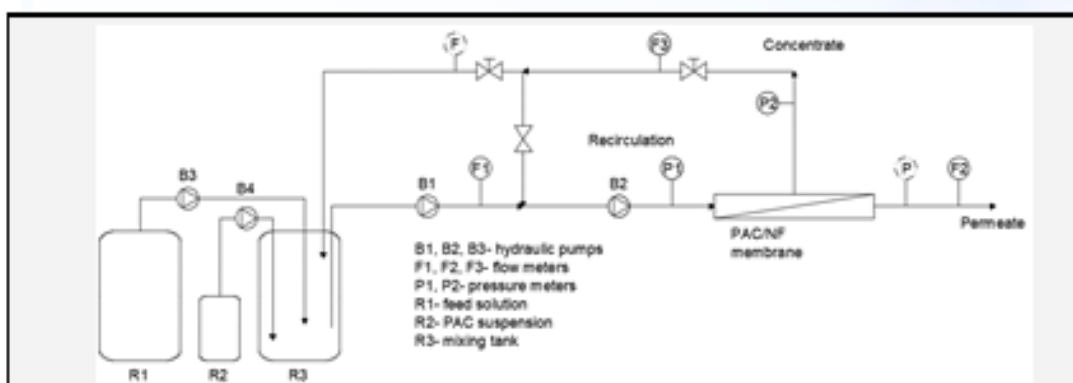


Fig.1: Schematic representation of the PAC/NF lab unit

The experimental tests were run up to 7 hours and for all the conditions tested no pressure increase was observed, corresponding to a TMP of 1.1 bar, showing that the PAC doesn't promote membrane fouling.

The results obtained showed that PAC continuous dosing is more efficient than the pulse dosing mode. The results also showed that increasing the HRT up to 1 h allowed enhanced removal of DCF while for longer contact times no significant improvement was observed. Regarding the tested concentrate recycle/permeate flow rates ratio, the higher DCF removals were obtained for a 50/50 ratio.

Figure 2 depicts the DCF permeate concentration and the process removal efficiency (accumulated) versus time for the selected configuration, detailed above, leading to DCF removals of 93 %.

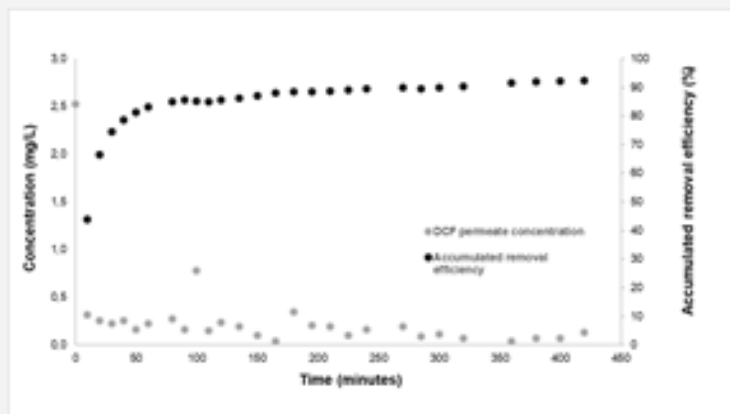


Fig.2: DCF permeate concentration and accumulated process removal efficiency versus time for the selected configuration

The results obtained showed the high potential of this hybrid technology for enhanced removal of DCF, and of other recalcitrant CECs, from wastewaters.