

UNIVERSIDADE FEDERAL DE MINAS GERAIS
Escola de Engenharia
Programa de Pós-Graduação em Saneamento, Meio Ambiente e Recursos Hídricos

Bárbara Caroline Ricci Nunes

**BIORREATOR ANAERÓBIO OSMÓTICO ACOPLADO À DESTILAÇÃO ASSISTIDA
POR MEMBRANAS COMO ALTERNATIVA PARA POTABILIZAÇÃO DE ESGOTO
DOMÉSTICO**

Belo Horizonte
2019

Bárbara Caroline Ricci Nunes

**BIORREATOR ANAERÓBIO OSMÓTICO ACOPLADO À DESTILAÇÃO ASSISTIDA
POR MEMBRANAS COMO ALTERNATIVA PARA POTABILIZAÇÃO DE ESGOTO
DOMÉSTICO**

Tese apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Saneamento, Meio Ambiente e Recursos Hídricos da Universidade Federal de Minas Gerais, como requisito parcial à obtenção do título de Doutor em Saneamento, Meio Ambiente e Recursos Hídricos.

Área de concentração: Meio Ambiente

Linha de pesquisa: Caracterização, prevenção e controle da poluição

Orientador: Dra. Míriam Cristina Santos Amaral Moravia

Coorientador: Dra. Liséte Celina Lange

Belo Horizonte
2019

N972b

Nunes, Bárbara Caroline Ricci.

Biorreator anaeróbio osmótico acoplado à destilação assistida por membranas como alternativa para potabilização de esgoto doméstico [recurso eletrônico] / Bárbara Caroline Ricci Nunes. - 2019.

1 recurso online (171 f. : il., color.) : pdf.

Orientadora: Míriam Cristina Santos Amaral.

Coorientadora: Liséte Celina Lange.

Tese (doutorado) - Universidade Federal de Minas Gerais, Escola de Engenharia.

Inclui bibliografia.

1. Engenharia sanitária - Teses. 2. Meio ambiente - Teses. 3. Biorreatores - Teses. 4. Destilação - Teses. 5. Esgotos domésticos - Teses. I. Amaral, Míriam Cristina Santos. II. Lange, Lisete Celina. III. Universidade Federal de Minas Gerais. Escola de Engenharia. IV. Título.

CDU: 628(043)



UNIVERSIDADE FEDERAL DE MINAS GERAIS

Escola de Engenharia

Programa de Pós-Graduação em Saneamento, Meio Ambiente e Recursos Hídricos

Avenida Antônio Carlos, 6627 - 4º andar - 31270-901 - Belo Horizonte - BRASIL

Telefax: 55 (31) 3409-1882 - posgrad@desa.ufmg.br

<http://www.smarh.eng.ufmg.br>

FOLHA DE APROVAÇÃO

Biorreator Anaeróbio Osmótico Acoplado À Destilação Assistida Por Membranas
Como Alternativa Para Potabilização de Esgoto Doméstico

BÁRBARA CAROLINE RICCI

Tese defendida e aprovada pela banca examinadora constituída pelos Senhores:

Miriam E.S. Amoral Moravia

Profª MIRIAM CRISTINA SANTOS AMARAL

Lisete Celina Lange

Profª LISÉTE CELINA LANGE

Lucilaine Valéria de Souza

Profª LUCILAINE VALÉRIA DE SOUZA

Cristiano Piasek Borges

Prof. CRISTIANO PIACSEK BORGES

Ann Honor Mounteer

Profª ANN HONOR MOUNTEER

Luza Serquina de França Neta

Profª LUZIA SERGINA DE FRANÇA NETA

Aprovada pelo Colegiado do PG SMARH

Taciana Toledo de Almeida Albuquerque

Profª. Taciana Toledo de Almeida Albuquerque
Subcoordenadora

Belo Horizonte, 27 de agosto de 2019.

Versão Final aprovada por

Miriam E.S. Amoral Moravia

Profª. Miriam Cristina Santos Amaral Moravia
Orientadora

*Dedico à memória da minha tia Didina.
Exemplo de fé, bondade e esperança*

AGRADECIMENTOS

Agradeço a Deus por ter me dado força e coragem para enfrentar os desafios profissionais e pessoais dessa jornada, por continuamente oferecer-me novas oportunidades e por ter colocado tantas pessoas especiais no meu caminho.

Ao meu amado esposo, Lucas, pelo apoio incondicional durante esses anos. Obrigada por compreender as minhas ausências e apoiar-me nas minhas decisões. Obrigada por ser aquele que, por inúmeras vezes, ficou acordado, como forma de me apoiar nos estudos durante a madrugada. Sem o seu constante incentivo, carinho e cuidado eu não haveria chegado até aqui.

À minha orientadora Míriam, exemplo de profissionalismo e dedicação, pelas inúmeras oportunidades fornecidas, pelo constante incentivo e pela confiança em mim depositada. Posso dizer que as oportunidades que você me propiciou, desde a época do mestrado, fizeram-me crescer tanto pessoalmente quanto profissionalmente, mudando o rumo da minha história. Serei para sempre grata a você.

À minha tia Didina (*in memoriam*), cujo incentivo e apoio, desde a minha infância, contribuíram para essa conquista. Obrigada pelo exemplo de amor e altruísmo.

À minha querida avó Hilda (*in memoriam*), cujo cuidado, abdicção, dedicação e amor foram essenciais para minha formação pessoal e profissional. À minha mãe, pela constante preocupação e por ter me fornecido uma educação de qualidade. Obrigada por ter cumprido tão bem o desafio de ser “pãe”. Ao Ed, pelo seu constante incentivo e curiosidade sobre os meus estudos. Obrigada pelo carinho dedicado à nossa família. À minha querida irmã, Paula, exemplo de coragem e dedicação, por ter me dado suporte durante todo esse tempo. À minha sobrinha Raphaela, por trazer alegria durante essa jornada. Também à minha tia Iara, pela sua constante preocupação e doçura. Aos meus primos, pelo constante incentivo. Ao querido Apolo, cuja fidelidade se mostra presente diariamente. Você tem me ensinado como as coisas mais simples da vida são aquelas que trazem mais alegria.

À Clara Faria, por dividir os desafios, pela constante ajuda e pelos bons (e nem tão bons) momentos compartilhados. Obrigada por ter dividido o desafio de enfrentar “o

massas” e pelo o apoio durante todo esse tempo. Sua companhia e amizade tornaram essa jornada mais leve. Sem o seu apoio, com certeza, não teria chegado até aqui. Muito obrigada!

Aos meus queridos alunos e ex-alunos de TCC e iniciação científica, Lucas Diniz, Marcela Rachid, Isadora Clímaco, Celine Mancel, Marina Frias, Fernanda Lisboa, Flávia Rodrigues, Beatriz Paulinelli, Brenda Melina, Aline Amaral, Clara Bretas, Ayanne Figueiró, Yan Ladeira, Cícero Celestino, Sarah Marques, Gabriel Rodrigues, Juliano Perez, que me acompanharam durante essa caminhada. Obrigada por terem sido, por inúmeras vezes, meus braços no laboratório. Sem o apoio de vocês esse trabalho nunca sairia do plano das ideias. Agradeço o compromisso e por terem acreditado nesse projeto. Serei eternamente grata a cada um de vocês.

À minha querida amiga Laurinha, pela sua amizade e companheirismo durante todos esses anos, tanto nos bons e nos maus momentos. Obrigada por sua constante presença e disponibilidade. Agradeço também pela leitura cuidadosa desse texto (e de tantos outros).

Aos amigos do Geaps e Grupoa, pelo companheirismo durante esses anos. Em especial, as amigas Aline Alkmim, Priscila Moser, Natalie Cristine, Mariana Zico, Beatriz Gasparini, Luiza Grossi, Ramatisa Ramos, Gemima Arcanjo, Amanda Santos, Ana Flávia Rezende, Ana Flávia Foureaux, Eduarda Reis, Rafaela Brito, Maria Clara, Elisângela Pinheiro, Marília Cleto.

Aos amigos da PUC Minas, pela amizade e compreensão durante todo esse período.

Ao Sr. Daniel da Acrildam pela disponibilidade e paciência, conseguindo materializar com seu talento o módulo idealizado nesse projeto.

Aos professores Konrad Koch, Bertram Skibinski e Jörg Drews pela disponibilidade e pela receptividade na Universidade Técnica de Munique durante a realização do doutorado sanduíche. A Rofida Wahman pela sua doce amizade durante esse período.

À professora Liséte Celina Lange, por gentilmente ter aceitado ser minha coorientadora e por seus ensinamentos.

Aos professores Ann Honor Munteer, Cristiano Piacsek Borges, Lucilaine Valéria de Souza Santos e Luzia Sergina França, por terem prontamente aceitado o convite para participação de minha banca. Obrigada pelas importantes contribuições.

À CAPES, pela bolsa concedida. Enfim, a todos os amigos e familiares, que porventura não foram mencionados, que participaram de alguma forma da realização desse trabalho.

RESUMO

Na presente tese foi investigado o desempenho de um biorreator osmótico anaeróbio acoplado à destilação assistida por membranas (BRMO-DM) no tratamento de esgoto doméstico, com o foco na remoção de micropoluentes e potabilização do esgoto. O estudo foi dividido em três etapas. A primeira compreendeu o desenvolvimento de uma nova configuração de módulo de membranas submerso, que visou associar em uma mesma unidade os processos de osmose direta (OD) e de destilação por membranas (DM). Para esse módulo, determinaram-se as condições de operação em regime permanente (ponto do acoplamento), as quais foram: temperatura de alimentação, solução osmótica (SO) e destilado correspondentes à 20, 45 e 20°C, respectivamente. Elevadas eficiências de remoção de matéria orgânica (94,9%), nitrogênio total (93,8%), nitrogênio amoniacal (99,8%), micropoluentes (>99,3%) e salinidade (98%) foram verificadas. A segunda fase consistiu na avaliação do efeito da salinidade na remoção dos micropoluentes selecionados, a partir de ensaios de biodegradabilidade anaeróbia. Para tanto, realizou-se a simulação de um BRMO, de forma a determinar sua salinidade em regime permanente, a qual foi utilizada nos ensaios (20,7 g.L⁻¹ de NaCl). A salinidade ocasionou a inibição da produção de biogás, enquanto a presença dos fármacos ocasionou um aumento da produção. Ademais, a salinidade impactou de maneira distinta as eficiências de remoção dos fármacos avaliados. Para aqueles removidos majoritariamente por mecanismos abióticos, constatou-se um não comprometimento das eficiências obtidas. Para a betametasona, removida por mecanismos bióticos, observou-se uma redução da eficiência, seguida de uma posterior recuperação, indicando uma possível aclimação das espécies microbianas responsáveis pela degradação desse fármaco. Para o fluconazol e cetoprofeno, verificou-se que a salinidade reduziu ainda mais as eficiências de remoção, as quais já eram limitadas mesmo na ausência do sal. Para o 17 α -etinilestradiol, o aumento da salinidade reduziu sua remoção, o que foi associado a uma possível inibição dos microrganismos que atuam na sua biodegradação. A última fase contemplou o acoplamento do módulo desenvolvido a um biorreator anaeróbio, o que configurou um BRMO-DM. Elevadas eficiências de remoção de matéria orgânica (97,1%), nitrogênio amoniacal (76,3%), fósforo (>94,9%) e micropoluentes (97%) foram verificadas. O atendimento a 8 dos 9 parâmetros referentes à potabilidade mostrou a potencialidade da aplicação do sistema BRMO-DM em sistemas de reuso de efluentes para fins potáveis.

Palavras-chave: Biodegradabilidade anaeróbia. Biorreator com membranas osmótico. Destilação assistida por membranas. Micropoluentes orgânicos. Reuso potável.

ABSTRACT

The performance of the integration of an anaerobic osmotic membrane bioreactor to membrane distillation (OMBR-MD) in the treatment of domestic sewage was assessed, aiming at the removal of micropollutants and the water potabilization. The study was divided into three stages. The first comprised the development of an submerged membrane module, that associated in the same unit the forward osmosis (FO) and the membrane distillation (MD) process. The steady-state operating conditions determined for this module were: feed temperature, SO and distillate corresponding to 20, 45 and 20 ° C, respectively. High removal efficiencies of organic matter (94.9%), total nitrogen (93.8%), ammonia nitrogen (99.8%), micropollutants (> 99.3%) and salinity (98%) were verified for hybrid module at the steady-state condition. In the second part of this study, the effect of salinity on the removal of the selected micropollutants were determined by anaerobic biodegradability assays. The salinity used in the tests were determined by simulation of an OMBR. The steady-state salinity determined were 20.7 g.L⁻¹. Salinity inhibited the biogas production, while the presence of micropollutants increased it. The salinity had a different impact on the removal efficiencies of the micropollutants. For those mostly removed by abiotic mechanisms, salinity did not compromised the removal efficiencies. For betamethasone, removed by biotic mechanisms, a reduction in efficiency was observed, followed by subsequent recovery of the removal efficiencies. This indicated a possible acclimatization of the microbial species responsible for the degradation of this compound. For fluconazole and ketoprofen, salinity further reduced removal efficiencies, which were already lower even in the absence of salt. For 17 α -ethinylestradiol, the salinity reduced its removal. This was associated with a possible inhibition of microorganisms that specifically act on its biodegradation. The final part of this study was the assessment of the integration of the hybrid module to an anaerobic bioreactor, configuring an OMBR-MD. High removal efficiencies of organic matter (97.1%), ammonia nitrogen (76.3%), phosphorus (> 94.9%) and micropollutants (97%) were verified. Additionally, 8 of the 9 parameters complied with the drinking water guidelines, among them *Escherichia coli*. This demonstrated the potential of the system in the sewage potabilization.

Keywords: Anaerobic biodegradability. Membrane distillation. Micropollutants. Osmotic membrane bioreactor. Potable reuse.

LISTA DE FIGURAS

Figura 2.1 - Diagrama esquemático do aparato experimental utilizado nos ensaios com módulo externo.....	40
Figura 2.2 - Diagrama esquemático do módulo integrado de OD e DM. Em (a) dimensões dos canais internos; (b) dimensões das placas externas; (c) diagrama esquemático com destaque para as membranas de DM, em laranja, e OD, em azul; (d) fotografia do módulo desenvolvido com destaque para os canais de solução osmótica, em vermelho, e destilado, em azul.....	41
Figura 2.3 - Diagrama esquemático do aparato experimental utilizado nos ensaios com módulo integrado.....	42
Figura 2.4 - : Monitoramento da massa da alimentação em função do tempo e temperatura para os ensaios de OD utilizado módulo externo. Em (a) resultados obtidos utilizando água destilada como alimentação e em (b) resultados obtidos utilizando esgoto doméstico após tratamento secundário como alimentação.	55
Figura 2.5 - Monitoramento da massa do destilado nos ensaios de DM utilizando o módulo externo em função da temperatura da alimentação.	60
Figura 2.6 - Efeitos relativos da polarização de temperatura, do decréscimo da pressão de vapor da alimentação devido à presença de solutos não voláteis e da concentração por polarização na DM para o módulo externo.....	62
Figura 2.7 - Dados de fluxo de permeado para a OD e DM utilizados para estimar a temperatura da SO para operação em regime permanente do módulo híbrido. As barras de erro representam a incerteza padrão combinada para fluxos de permeado.	64
Figura 2.8 - Resultados dos ensaios com o módulo híbrido para as temperaturas de 40, 45 e 50°C. Em (a) resultados de monitoramento da massa da SO e em (b) resultados de monitoramento da massa do destilado.	65
Figura 2.9 - Resultados do monitoramento da salinidade no módulo híbrido submerso, para as temperaturas de 40°C (a), 45°C (b) e 50°C (c).....	69
Figura 2.10 - Resultados de rejeição de diferentes micropoluentes orgânicos em função da massa molar compilados dos estudos de Alturki <i>et al.</i> (2013) e Valladares <i>et.al</i> (2011).	72
Figura 3.1 - Diagrama esquemático da unidade de filtração empregada nos ensaios de determinação dos coeficientes de permeabilidade a água e ao sal.	79

Figura 3.2 - Célula de aço inox utilizada nos ensaios de determinação dos coeficientes de permeabilidade à água e ao sal: (a) Diagrama esquemático e (b) Vista da parte interna.	80
Figura 3.3 - Diagrama esquemático de um biorreator osmótico com membrana submersa.....	83
Figura 3.4 - Dependência do acúmulo de salinidade (CmI) com o tempo de monitoramento para diferentes tempos de detenção hidráulica (HRT) e utilizando as condições apresentadas na Tabela 8. Em destaque, a salinidade determinada em regime permanente para cada uma das condições.....	85
Figura 3.5 - Dados experimentais de rejeição ao cloreto de sódio (R) em função da pressão efetiva ($\Delta P - \Delta \pi$).....	93
Figura 3.6 - Resultados obtido na simulação do BRMO em função do tempo de operação. Em (a) concentração de NaCl no licor reacional do reator e em (b) fluxo de permeado.	94
Figura 3.7 - Produção acumulada específica de biogás em função do tempo de monitoramento. Na figura, os pontos representam os dados experimentais, enquanto as linhas pontilhadas representam as curvas teóricas obtidas por meio do ajuste do modelo de Gompertz aos dados experimentais.	96
Figura 3.8 - Produção acumulada específica de metano em função do tempo de monitoramento. Na figura, os pontos representam os dados experimentais, enquanto as linhas pontilhadas representam as curvas teóricas obtidas por meio do ajuste do modelo de Gompertz aos dados experimentais.	97
Figura 3.9 - Produção de biogás para as condições em que inóculo autoclavado foi utilizado (Condições 6 a 9) em comparação ao controle (Condição 2).	98
Figura 3.10 - Produção de metano para as condições em que inóculo autoclavado foi utilizado (Condições 6 a 9) em comparação ao controle (Condição 2).	98
Figura 3.11 - Contribuição dos mecanismos bióticos e abióticos na biodegradabilidade dos fármacos selecionados. A descrição das condições fora apresentada na Tabela 3.4.	104
Figura 4.1 -Diagrama esquemático das principais configurações de biorreatores com membranas osmóticos (OMBRs): (a) biorreator aeróbio com módulo submerso para produção de água de reuso; (b) biorreator aeróbio com módulo submerso para tratamento de efluente; (c) biorreator anaeróbio com módulo submerso com	

recirculação de biogás para produção de água de reuso; (d) biorreator aeróbio com módulo externo para produção de água de reuso.....	117
Figura 4.2 - Diagrama esquemático do BRMO-DM.....	121
Figura 4.3 - Resultados obtidos no monitoramento do BRMO-DM ao longo de 54 dias de operação. Em (a) temperatura das soluções, com destaque para os valores médios obtidos mostrados pelas linhas tracejadas e pelos valores indicados na figura;(b) fluxos de permeado para a OD e DM; (c) concentração de NaCl, calculada a partir dos dados de condutividade das soluções ao longo da operação; (d) rejeição à salinidade do processo de DM.	125
Figura 4.4 - Resultados experimentais e teóricos de fluxo de permeado da OD e gradientes de pressão osmótica em função do tempo de operação. Os valores teóricos foram determinados conforme o modelo de Xiao <i>et al.</i> (2011).....	126
Figura 4.5 - Variação temporal das concentrações de SMP e EPS no licor reacional do reator. Os valores de SMP e EPS correspondem ao somatório das concentrações de carboidratos e proteínas encontrados para cada amostra.	127
Figura 4.6 - Resultados experimentais e teóricos de fluxo de permeado da DM. ...	128
Figura 4.7 - Resultados do monitoramento de pH (a), AGV (b) e alcalinidade total (c) no líquido reacional do reator, SO e destilado.....	130
Figura 4.8 - Resultados do monitoramento da concentração de carbono orgânico dissolvido (COD) no líquido reacional do reator, SO e destilado, bem como as eficiências de remoção obtidas. Valor inicial correspondente a 58 mg/L.	131
Figura 4.9 - Resultados do monitoramento da concentração de nitrogênio amoniacal (N-NH ₃) no líquido reacional do reator, SO e destilado, bem como as eficiências de remoção obtidas. Valor inicial correspondente a 34 mg/L N-NH ₃	134
Figura 4.10 - Resultados do monitoramento da concentração de fósforo total (P _{tot}) no líquido reacional do reator, SO e destilado, bem como eficiências de remoção obtidas. Valor inicial correspondente a 6 mg/L. Os valores de remoção global apresentados foram calculados utilizando o limite de detecção do método, a saber, 0,303 mg/L, já que as concentrações verificadas para o destilado se encontraram abaixo desse limite.	135

LISTA DE TABELAS

Tabela 2.1 - Propriedades dos micropoluentes selecionados para avaliação.	34
Tabela 2.2 - Percentual de recuperação para os micropoluentes selecionados utilizando os cartuchos C18 da <i>Applied Separations</i>	39
Tabela 2.3 - Resumo dos dados experimentais e dos parâmetros calculados para experimentos de OD usando o módulo externo e híbrido.	56
Tabela 2.4 - Resumo dos dados experimentais e dos parâmetros calculados para experimentos de DM usando o módulo externo e híbrido.	62
Tabela 2.5 - Resultados obtidos nos ensaios com módulo híbrido para as temperaturas de 40, 45 e 50°C	64
Tabela 2.6 - Desempenho do módulo híbrido em termos da remoção de nitrogênio total, amoniacal e carbono orgânico total.	70
Tabela 2.7 - Desempenho do módulo híbrido em termos da remoção micropoluentes orgânicos. Concentração inicial dos fármacos 2000 ng L ⁻¹	70
Tabela 3.1 - Parâmetros utilizados na simulação do OMBR cujos resultados encontram-se apresentados na *Parâmetros fornecidos em Xiao <i>et al.</i> (2011) para a membrana HTI	85
Tabela 3.2 - Reagentes e suas quantidades necessárias para o preparo de 1 L de solução de micronutrientes.....	87
Tabela 3.3 - Reagentes e suas quantidades necessárias para o preparo de 1 L de solução de macronutrientes.	87
Tabela 3.4 - Condições avaliadas em cada um dos ensaios de biodegradabilidade.	88
Tabela 3.5 - Percentual de recuperação para os micropoluentes selecionados utilizando os cartuchos Strata C18-E.	92
Tabela 3.6 - Dados utilizados para simulação.....	93
Tabela 3.7 - Dados de produção máxima teórica de biogás obtidos para os fármacos avaliados e para o PEG 400, de acordo com a Equação de Buswell e Mueller (1952). Para o cálculo, considerou-se que 38,5 mg de PEG 400 foram adicionados em cada um dos frascos, de forma a atingir uma concentração de 50 mg L ⁻¹ de COT em cada um deles. Já para os fármacos, considerou-se que 8 µg foram adicionados, de forma a atingir uma concentração de 20 µg L ⁻¹ para cada um dos fármacos.....	95

Tabela 3.8 - Parâmetros cinéticos de produção de biogás e metano obtidos por meio do ajuste do modelo cinético de Gompertz as curvas de produção acumulada específica.....	97
Tabela 3.9 - Coeficientes de distribuição (log <i>Dow</i>) para os fármacos selecionados	107
Tabela 4.1 - Desempenho do BRMO-DM em termos da remoção de micropoluentes orgânicos ao longo do monitoramento. O parâmetro RBRMO consiste na eficiência conjunta do tratamento biológico e da rejeição da membrana de OD, enquanto o parâmetro RBRMO+DM consiste na eficiência global do processo. A concentração inicial dos fármacos utilizada foi de 2000 ng.L ⁻¹	137
Tabela 4.2 - Avaliação da potabilidade do destilado.	140
Tabela A.1 - Limites de quantificação e detecção das curvas analíticas para os fármacos selecionados. Os coeficientes de determinação obtidos (R ²) foram superiores a 0,98, com exceção dos valores assinalados na tabela. Um número mínimo de 5 níveis de concentração foi considerado.....	165
Tabela A.2 - Limites de quantificação e detecção do método para os fármacos selecionados. Os fatores de concentração para água (destilado) e solução osmótica foram de 250 vezes, já para o esgoto de 100 vezes.	166

SUMÁRIO

1	CAPÍTULO 1	17
1.1	INTRODUÇÃO	17
1.2	JUSTIFICATIVA	23
1.3	HIPÓTESES	24
1.4	OBJETIVOS	25
1.4.1	Objetivo Geral.....	25
1.4.2	Objetivos Específicos	25
1.5	ESTRUTURA DO DOCUMENTO	25
2	CAPÍTULO 2: Avaliação do desempenho da integração da osmose direta e destilação assistida por membranas em uma nova configuração de módulo híbrido submerso.....	26
2.1	INTRODUÇÃO	26
2.2	OBJETIVOS	31
2.2.1	Objetivo Geral.....	31
2.3	MATERIAIS E MÉTODOS	32
2.3.1	Membranas de OD e DM.....	32
2.3.2	Fármacos avaliados	32
2.3.3	Alimentação e Solução Osmótica.....	37
2.3.4	Métodos analíticos.....	37
2.3.5	Aparato Experimental	39
2.3.6	Procedimento Experimental	42
2.3.7	Avaliação do desempenho dos processos	44
2.3.8	Coeficiente de polarização por temperatura na DM	49
2.4	RESULTADOS E DISCUSSÃO	55
2.4.1	Módulo externo.....	55
2.4.2	Módulo híbrido.....	64
2.5	CONCLUSÃO	73
3	CAPÍTULO 3: Impacto da salinidade na biodegradabilidade anaeróbia de micropoluentes orgânicos selecionados.....	75
3.1	INTRODUÇÃO	75
3.2	OBJETIVOS	78
3.2.1	Objetivos Geral.....	78
3.2.2	Objetivos Específicos	78
3.3	MATERIAIS E MÉTODOS	78
3.3.1	Determinação da salinidade em regime permanente de um biorreator com membranas anaeróbio osmótico	79

3.3.2	Avaliação do efeito da salinidade na biodegradabilidade anaeróbia dos fármacos selecionados.....	86
3.3.3	Métodos analíticos.....	91
3.3.4	Determinação da salinidade em regime permanente de um biorreator com membranas anaeróbio osmótico	92
3.3.5	Produção de biogás e metano.....	95
3.3.6	Avaliação da biodegradabilidade dos fármacos selecionados na presença e na ausência de salinidade	104
3.4	CONCLUSÃO	112
4	CAPÍTULO 4: Avaliação do desempenho de um biorreator anaeróbio osmótico acoplado à destilação assistida por membranas com o foco na produção de água de reuso	115
4.1	INTRODUÇÃO.....	115
4.2	OBJETIVOS	119
4.2.1	Objetivo geral	119
4.2.2	Objetivos Específicos	119
4.3	MATERIAIS E MÉTODOS	119
4.3.1	Fármacos Avaliados	119
4.3.2	Métodos Analíticos	120
4.4	RESULTADOS E DISCUSSÃO	123
4.4.1	Fluxos, salinidade e incrustação	123
4.4.2	pH, alcalinidade e AGV	129
4.4.3	Remoção de matéria orgânica, nitrogênio amoniacal e fósforo.....	131
4.4.4	Remoção de micropoluentes.....	136
4.4.5	Potencial do sistema BRMO-DM na potabilização do esgoto doméstico	139
4.5	CONCLUSÃO	141
5	CAPÍTULO 5: CONSIDERAÇÕES FINAIS	143
	REFERENCIAS.....	147
	APÊNDICE A.....	165

1 CAPÍTULO 1

1.1 INTRODUÇÃO

A água é um recurso natural indispensável, não apenas para a manutenção do metabolismo dos seres vivos, mas também para o desenvolvimento de diversas atividades humanas, tais como agricultura, transporte de mercadorias e pessoas, processamento de alimentos, usos industriais, geração de energia, dentre outros. Apesar de sua relevância, somente 2,53% da água disponível no planeta é doce e, desse percentual, apenas 1,2% encontram-se em corpos d'água superficiais (United States Geological Survey, 2016). Associado a isso, os diferentes usos dos recursos hídricos resultam na degradação contínua de sua qualidade, decorrente da contaminação pelos mais diversos tipos de substâncias. Destarte, a baixa disponibilidade, associada à crescente demanda, têm aumentado o aparecimento de conflitos relacionados ao seu uso.

O Brasil, ainda que apresente uma condição de oferta de água privilegiada, já tem sentido os efeitos da escassez hídrica. A crise de abastecimento no Sudeste, ocorrida nos anos de 2014 e 2015, ainda que possa ser relacionada a um período de estiagem e de temperaturas muito acima das normais climatológicas, pode ser atribuída à falta de planejamento estratégico, que tem afetado o sistema de abastecimento dessa região durante a última década. Nesse contexto, conforme apontado pela Academia Brasileira de Ciências (ABC), por meio da Carta de São Paulo, o desenvolvimento de tecnologias de reuso de efluentes consiste em uma das medidas a serem tomadas a médio e a longo prazo para fazer frente à escassez hídrica nos municípios e regiões metropolitanas (Cerqueira, 2015).

O reuso de efluentes pode ser classificado como não-potável ou potável. A Resolução nº 54, de 28 de novembro de 2005, do Conselho Nacional de Recursos Hídricos, prevê a reutilização dos efluentes industriais ou domésticos para os seguintes fins não-potáveis: urbanos, agrícolas, florestais, ambientais, industriais e aquícolas. O reuso potável pode ser enquadrado nas seguintes categorias: reuso potável indireto não-planejado, reuso potável indireto planejado e reuso potável direto. O reuso potável indireto não-planejado é praticado amplamente no Brasil. Esse consiste no lançamento de águas residuárias urbanas ou industriais, tratadas ou não, a montante

de corpos d'água, seguida de sua captação à jusante para tratamento e abastecimento público. Apesar da disseminação dessa prática, os sistemas de tratamento convencionais não são capazes de remover os micropoluentes recalcitrantes provenientes dos despejos domésticos e industriais, o que coloca em risco a saúde pública. Dentre esses micropoluentes recalcitrantes, destacam-se os micropoluentes orgânicos emergentes, os quais serão discutidos posteriormente (Hespanhol, 2015a, 2015b).

O reuso potável indireto planejado consiste no tratamento do esgoto em nível avançado, seguido do lançamento do efluente tratado em um corpo d'água receptor, denominado de atenuador ambiental (AA). Esse compreende tanto corpos d'água naturais subterrâneos ou superficiais, quanto reservatórios artificiais, nos quais os efluentes tratados são despejados e, em seguida, captados para o reuso potável. A utilização dos AA tem por objetivos: atenuar por diluição as baixas concentrações dos poluentes remanescentes nos esgotos tratados; servir como uma barreira adicional de tratamento; proporcionar a percepção de que ocorre uma dissociação entre esgoto e água potável, dentre outros. De acordo com Hespanhol (2015a), a implementação de sistemas de reuso potável indireto é difícil devido à realidade brasileira. Isso porque, no Brasil, os corpos d'água superficiais que poderiam funcionar como AA são geralmente poluídos, não promovendo o efeito de diluição e de barreira adicional aos efluentes tratados. Já em relação aos corpos d'água subterrâneos, têm-se que a recarga de aquíferos é formalmente rejeitada pelos legisladores, os quais, em geral, não reconhecem a importância dessa prática. Dessa maneira, a implementação do reuso potável indireto no Brasil seria apenas viável mediante da promulgação de legislação nacional sobre recarga gerenciada de aquíferos e da obrigatoriedade do tratamento de efluentes em nível superior ao secundário, anteriormente ao seu lançamento nos corpos receptores.

Em relação ao reuso potável direto, esse pode ser definido como o tratamento avançado de efluentes, seguido de sua introdução direta em uma estação de tratamento de águas convencional (ETA) e posterior distribuição, sem que ocorra a passagem por atenuadores ambientais. Após o tratamento avançado, o efluente tratado pode ser encaminhado diretamente à ETA ou para um tanque a montante da

estação, no qual vazões complementares de água superficial ou subterrânea irão compor a vazão total a ser tratada na ETA (Hespanhol, 2015a, 2015b).

O sistema de tratamento avançado a ser implementado tanto na prática de reúso potável indireto planejado ou direto deverá contemplar o conceito de múltiplas barreiras. Este é baseado na conjugação de diferentes tratamentos de forma a alcançar elevadas eficiências de remoção tanto de patógenos, quanto de micropoluentes orgânicos ou inorgânicos, garantindo a produção de uma água segura à população (Asano *et al.*, 2007).

Os micropoluentes orgânicos emergentes consistem em substâncias que não foram contempladas previamente em sistemas de monitoramento de águas e que são introduzidas no meio ambiente através das atividades antropogênicas. A denominação de micropolvente está relacionada à baixa concentração com as quais os contaminantes são encontrados em matrizes ambientais, em geral, na ordem de ng/L e µg/L. Enquadram-se neste grupo fármacos de diferentes grupos terapêuticos (analgésicos, antibióticos, reguladores lipídicos, anti-inflamatórios, hormônios sintéticos), substâncias utilizadas em produtos de limpeza e higiene pessoal, compostos aplicados na produção de resinas e plásticos, hormônios naturais, dentre outros (Aquino *et al.*, 2013).

Desde o final da década de 70, o monitoramento dessas substâncias no meio ambiente tem atraído grande interesse da comunidade científica, devido à descoberta de diversos efeitos deletérios que esses compostos apresentam, dentre os quais podem ser citados: toxicidade aquática, genotoxicidade, perturbação endócrina em animais selvagens, seleção de bactérias patogênicas resistentes, entre outros (HAalling-Sørensen *et al.*, 1998; Kim; Aga, 2007; Kümmerer, 2010).

Uma importante classe de micropoluentes orgânicos são os fármacos. Esses atingem o sistema de tratamento de esgotos tanto por meio das excretas dos indivíduos, as quais podem conter fármacos não-metabolizados e produtos metabólicos, bem como por meio do descarte inapropriado de medicamentos vencidos ou não utilizados diretamente na rede coletora de esgotos. Uma vez que os sistemas de tratamento convencionais não são projetados para remoção desses compostos, muitos desses ainda estão presentes nos efluentes tratados, de forma que sua remoção deve ser

contemplada em sistemas que visem ao reuso desses efluentes (Babić; Mutavdžić Pavlović, 2013).

Na literatura, são apresentados diversos estudos que apontam os efeitos do lançamento de fármacos no meio ambiente. Na década de 1990, no Reino Unido, foram observados diversos casos de feminização de peixes decorrente da presença de substâncias estrogênicas em mananciais, tais como o 17 α -etinilestradiol (hormônio sintético feminino), proveniente do lançamento de efluentes tratados em corpos d'água (Aquino *et al.*, 2016). No estudo de Ash e Iverson (2004) bactérias resistentes aos antibióticos do grupo sulfonamidas e à trimetoprima foram identificadas em rios dos EUA. A presença dessas bactérias, segundo esse estudo, poderia ter sido provocada pela presença desses fármacos em ambientes aquáticos, mesmo em baixas concentrações. O desenvolvimento de resistência microbiana em uma espécie de *Aeromonas*, isolada de ambientes aquáticos, após exposição a diferentes antibióticos, tais como tetraciclina e sulfametoxazol, foi verificado no estudo de Miranda e Castillo (1998). Em seres humanos podem ser citados outros possíveis efeitos ocasionados pela exposição aos fármacos, dentre os quais podem ser citados: o aumento da incidência de câncer de mama, de testículo e de próstata, bem como a endometriose (Aquino *et al.*, 2013). Mediante aos riscos que a exposição a tais componentes apresenta, os sistemas de tratamento que visem ao reuso potável indireto e direto devem contemplar processos que tenham como foco a redução da concentração de tais poluentes em níveis seguros a população.

Dentre as técnicas que apresentam elevados percentuais de remoção de micropoluentes orgânicos e que, portanto, podem ser conjugadas em sistemas de reuso potável, destacam-se os processos de separação por membranas (Alturki *et al.*, 2010; Holloway *et al.*, 2016; Peter-Varbanets *et al.*, 2009), adsorção (Inyang; Dickenson, 2015; Sarkar *et al.*, 2007), processos oxidativos avançados (Oller; Malato; Sánchez-Pérez, 2011; Poussade *et al.*, 2009) e os biorreatores com membranas convencionais e osmóticos (Comerton; Andrews; Bagley, 2005; Tam *et al.*, 2007; Wang; Chang; Tang, 2016), sendo o último foco do presente projeto de pesquisa.

Os biorreatores com membranas (BRM) consistem na conjugação de reatores biológicos, anaeróbios ou aeróbios, com os processos de separação por membranas,

em geral, de microfiltração (MF) ou de ultrafiltração (UF). Dentre as tecnologias de tratamento de efluentes, destacam-se pelas seguintes vantagens: são sistemas compactos e modulares; podem operar com elevada concentração de biomassa e elevada idade do lodo, o que resulta em elevadas eficiências de remoção de matéria orgânica; apresentam elevadas eficiências de remoção de sólidos suspensos, independente das características de sedimentabilidade do lodo (Judd, 2006).

Apesar dos BRM aeróbios serem amplamente utilizados, têm se intensificado as pesquisas e as aplicações dos BRM anaeróbios. Isso porque a digestão anaeróbia consiste em uma alternativa para redução dos custos relacionados ao suprimento de energia em BRM, uma vez que não se faz necessária a aeração da biomassa. Além disso, esse processo possibilita a produção de metano, que é um gás com potencial energético. Outra vantagem é que a completa retenção da biomassa pela membrana favorece a permanência de microrganismos de lento crescimento no reator, o que resulta em elevadas eficiências de remoção de matéria orgânica (Judd, 2006).

Os BRM figuram como uma tecnologia ideal para a produção de água com qualidade adequada para a maioria dos casos de reuso não-potável, devido à qualidade superior do efluente tratado quando comparada à obtida nos sistemas convencionais de tratamento. Entretanto, a limitada rejeição das membranas de MF e UF a compostos de baixa massa molar, tais como micropoluentes orgânicos, íons e vírus, limita sua aplicação em sistemas de reuso potável. Além disso, os processos de MF e UF utilizam como força motriz a pressão hidráulica, o que eleva o custo operacional do processo de tratamento.

Com o objetivo de superar a demanda energética intrínseca dos BRM convencionais, bem com sua limitação em relação à remoção de compostos de baixa massa molar, estudos recentes têm sido dedicados ao desenvolvimento de biorreatores com membranas osmóticas (BRMO) (Holloway *et al.*, 2015a; Yap *et al.*, 2012). Esses consistem na conjugação dos reatores biológicos, anaeróbios ou aeróbios, com membranas de osmose direta (OD). Nesses sistemas, uma solução osmótica (SO), com pressão osmótica superior à do líquido reacional do biorreator, promove a criação de um diferencial de pressão, que resulta na permeação da água através da

membrana de OD de forma espontânea, ou seja, sem requisito energético para permeação.

Os BRMO devem ser conjugados a processos de recuperação da SO, que têm como objetivos a reconcentração dessa solução, permitindo sua reutilização, e a recuperação de água para reuso. Adicionalmente, o processo de recuperação fornece uma barreira adicional para remoção de poluentes, o que resulta em um aumento da eficiência global do processo de tratamento. Dentre as tecnologias disponíveis para a recuperação da SO, destaca-se a destilação assistida por membranas (DM).

A DM pode ser definida como um processo de transferência de massa cuja força-motriz para o transporte é fornecida pela diferença de pressão de vapor, induzida por um gradiente de temperatura, através dos poros de uma membrana microporosa hidrofóbica. A membrana utilizada permite apenas a passagem de vapor, retendo com elevada eficiência contaminantes não-voláteis, dentre eles, micropoluentes orgânicos (Drioli; Ali; Macedonio, 2015; Wijekoon *et al.*, 2014).

Mesmo em face das vantagens dos biorreatores osmóticos frente aos convencionais, estudos recentes identificaram que o acúmulo de sais nesses sistemas promove a redução da eficiência do tratamento ao longo do tempo de operação (Song *et al.*, 2018a; Wang; Chang; Tang, 2016a). O acúmulo de sais deve-se à elevada rejeição das membranas de osmose direta a íons de baixa massa molar e ao fluxo inverso de sal, decorrente do processo de difusão da solução salina em direção ao tanque biológico. Apesar do declínio de desempenho verificado, estudos reportam a eficiência do tratamento biológico em condições de elevada salinidade para outros tipos de efluentes e sistemas (Lay; Liu; Fane, 2010). Dessa maneira, a redução do desempenho dos BRMO poderia estar relacionada a não-aclimatação da biomassa à condição de elevada salinidade inerente a esse processo durante ao período de operação. Assim, torna-se interessante avaliar o efeito da salinidade na biodegradabilidade da matéria-orgânica, bem como de diferentes micropoluentes orgânicos, de forma a determinar como essa afeta sua remoção.

Nesse contexto, o presente estudo buscou investigar o desempenho BRMO anaeróbico acoplado ao processo DM no tratamento de esgoto doméstico, visando ao reuso

potável do efluente tratado. Adicionalmente, a remoção de 7 micropoluentes, 1 hormônio e 6 fármacos, foi avaliada.

1.2 JUSTIFICATIVA

A presente proposta abordou temas que estão na fronteira do conhecimento e que podem contribuir para o avanço de tecnologias para o tratamento de efluentes. O interesse na utilização de processos de separação por membranas, associados ou não aos processos biológicos, é crescente, devido ao grande potencial de melhoria de eficiência quando comparado às tecnologias tradicionais, principalmente quando se considera a facilidade de instalação, redução da área requisitada, tendências na redução de seu custo e a possibilidade de reuso do efluente tratado. Entretanto, a aplicação de tais tecnologias no Brasil ainda é limitada devido ao custo, à falta de domínio da tecnologia e à problemas de manutenção. Dessa maneira, o presente estudo visa ampliar o *know-how* das tecnologias de membrana no Brasil, contribuindo tanto para o desenvolvimento de tecnologias de tratamento avançado de efluentes, quanto para a formação de profissionais nesse campo.

Dentre as tecnologias de membrana, os BRMO são considerados uma tecnologia de tratamento de efluentes promissora, mas ainda em seu estágio inicial de desenvolvimento. A primeira publicação nessa área, por exemplo, foi apenas em 2009 (Achilli *et al.*, 2009). A partir de então, devido a suas vantagens frente aos processos convencionais de biorreatores com membranas, como menor propensão a incrustação, demanda zero de energia para produção de permeado e elevadas eficiências de remoção de micropoluentes orgânicos, tem sido verificado um interesse crescente por essa tecnologia (Yap *et al.*, 2012).

Apesar do crescente interesse, a maioria dos estudos avaliou o desempenho desse processo para efluentes sintéticos, de forma que o efeito da matriz do efluente real em seu desempenho ainda foi pouco avaliado (Wang *et al.*, 2016). No presente estudo, propõe-se, portanto, a utilização de um efluente real, o que contribuirá para o entendimento do efeito de sua matriz na eficiência do processo. Além disso, mesmo frente às inúmeras vantagens do tratamento anaeróbio, como reaproveitamento energético e redução dos custos com aeração, poucos estudos nessa área foram apresentados para esses sistemas (Chen *et al.*, 2012; Gu *et al.*, 2015; Li *et al.*, 2017).

Ademais, até o momento, não foram encontrados estudos para BRMO em que a utilização de um mesmo módulo submerso para OD e DM fora contemplada. Ressalta-se ainda que, a avaliação da influência da salinidade na biodegradabilidade da matéria orgânica e dos micropoluentes orgânicos selecionados, bem como no processo de biometanização, consistirá em um passo importante para o entendimento dos mecanismos de remoção em tais sistemas, bem como na proposição de melhorias, como a inoculação dos BRMO com microrganismos halofílicos/halotolerantes. Os ensaios de biodegradabilidades propostos serão, portanto, importantes para determinar, não apenas a influência da salinidade inerente aos BRMO na remoção dos micropoluentes selecionados, mas o efeito das baixas concentrações deles em sua biodegradação tanto no meio ambiente quanto em sistemas de tratamento. Finalmente, o estudo de alternativas para a potabilização de esgoto doméstico é crucial em um contexto em que a escassez hídrica já é uma realidade.

1.3 HIPÓTESES

- A integração da OD e DM resultará em elevadas eficiências de remoção de poluentes orgânicos e inorgânicos presentes no esgoto doméstico, o que permitirá sua utilização em sistemas de tratamento que visem à produção de água de reuso potável. Na integração proposta, o emprego de um único módulo permitirá a reconcentração da solução osmótica e a produção de destilado de forma contínua, o que acarretará a redução de escala dos processos avaliados;
- A associação do tratamento anaeróbio ao sistema integrado de OD e MD permitirá o tratamento do concentrado, promovendo a biodegradação dos poluentes presentes no esgoto doméstico. Além disso, a utilização do tratamento biológico funcionará como uma barreira adicional aos poluentes, resultando em maiores eficiências de remoção do tratamento. O uso do processo anaeróbio reduzirá os custos com aeração e possibilitará a produção de biogás, o qual poderá ter seu potencial energético utilizado; e
- A adaptação da biomassa anaeróbia à salinidade permitirá a manutenção de elevadas eficiências de remoção de micro e macropoluentes orgânicos, o que poderá ser verificado por meio do estudo de biodegradabilidade proposto.

1.4 OBJETIVOS

1.4.1 Objetivo Geral

O presente trabalho teve por objetivo investigar o desempenho de um biorreator osmótico anaeróbico (BRMO) acoplado ao processo de destilação por membranas (DM) no tratamento de esgoto doméstico, visando ao reuso potável do efluente tratado.

1.4.2 Objetivos Específicos

- Avaliar o desempenho de uma nova configuração de módulo de membranas de OD e DM, com ênfase na remoção de sete micropoluentes selecionados de esgoto doméstico;
- Avaliar o efeito da salinidade na biodegradabilidade anaeróbia dos sete fármacos selecionados; e
- Avaliar o desempenho de um biorreator osmótico utilizando a nova configuração de módulo de membranas de OD e DM no tratamento de esgoto doméstico.

1.5 ESTRUTURA DO DOCUMENTO

O presente estudo foi dividido em três fases. A primeira delas, apresentada no Capítulo 2, compreendeu o desenvolvimento de uma nova configuração de módulo de membranas, que visou associar em uma mesma unidade os processos de OD e MD. Já a segunda fase, apresentada no Capítulo 3, consistiu na avaliação do efeito da salinidade na remoção dos micropoluentes selecionados, a partir de ensaios de biodegradabilidade anaeróbia. A última fase, apresentada no Capítulo 4, compreendeu a avaliação do acoplamento do módulo desenvolvido a um biorreator anaeróbico, o que configurará um BRMO-DM. No Capítulo 5, foram apresentadas as considerações finais.

2 CAPÍTULO 2: Avaliação do desempenho da integração da osmose direta e destilação assistida por membranas em uma nova configuração de módulo híbrido submerso

2.1 INTRODUÇÃO

A busca por alternativas que sejam menos vulneráveis aos impactos antrópicos e climáticos é imperativa, de forma a aumentar a resiliência, diversidade, adaptabilidade e sustentabilidade do abastecimento de água potável. Nesse contexto, figuram-se as práticas de reuso potável de efluentes e de dessalinização de águas (World Health Organization, 2017). Dentre as tecnologias de tratamento empregadas nessas práticas, destacam-se os processos de separação por membranas (PSM), especialmente aqueles orientados à pressão hidráulica, tais como microfiltração (MF), ultrafiltração (UF), nanofiltração (NF) e osmose inversa (OI). Apesar de serem amplamente utilizados, esses apresentam expressivo gasto energético, além de serem altamente susceptíveis a incrustação, o que eleva ainda mais o custo operacional. Assim, novas tecnologias de membrana têm sido desenvolvidas e apresentam grande potencial para enfrentar os desafios relacionados à escassez hídrica. Dentre esses processos, distinguem-se a osmose direta (OD) e a destilação assistida por membranas (DM) (Cath; Childress; Elimelech, 2006; Drioli; Ali; Macedonio, 2015).

Na OD, ocorre o transporte espontâneo de água através de uma membrana semipermeável, cuja força-motriz para o transporte é o gradiente de pressão osmótica estabelecido entre suas fronteiras. O fluxo de solvente dá-se da alimentação, que corresponde a uma região de menor pressão osmótica e elevado potencial químico, em direção à solução osmótica, que apresenta elevada pressão osmótica e menor potencial químico (Qasim *et al.*, 2015). Devido ao reduzido requerimento energético, por se tratar de um processo orientado à pressão osmótica, e a menor tendência à incrustação, quando comparado aos processos convencionais de separação por membranas (microfiltração, ultrafiltração e nanofiltração), a osmose direta tem ganhado destaque recentemente. Diversas aplicações têm sido exploradas, dentre as quais citam-se: dessalinização da água, concentração de sucos, tratamento de águas residuárias etc. (Gao *et al.*, 2018; Hickenbottom *et al.*, 2013; Mcginnis *et al.*, 2013; Singh *et al.*, 2018, 2012; Vital *et al.*, 2018).

Em aplicações que visem à produção de água, tais como reuso de efluentes e dessalinização, a OD deve ser integrada a processos de reconcentração da SO. Esses têm como objetivo manter a concentração constante dessa solução e, portanto, a força motriz para permeação na OD, bem como a recuperação de água de elevada qualidade. Dentre os processos disponíveis, destaca-se a destilação assistida por membranas (DM) (Chekli *et al.*, 2016).

A DM pode ser definida como um processo de transferência de massa cuja força-motriz para o transporte é fornecida pela diferença de pressão de vapor, induzida por um gradiente de temperatura, através dos poros de uma membrana microporosa hidrofóbica. A membrana utilizada permite apenas a passagem de vapor, retendo com elevada eficiência contaminantes não-voláteis. Em geral, gradientes de temperatura entre 10 e 20°C podem ser suficientes para produzir água desmineralizada. Além disso, apresenta potencial para concentrar soluções até sua saturação, sem qualquer significativo declínio do fluxo permeado (Drioli; Ali; Macedonio, 2015).

Na DM, a alimentação aquecida é mantida em contato direto com uma das faces da membrana sem penetrar seus poros, os quais devem ser mantidos secos. Já na outra face, que corresponde ao lado destilado, diferentes configurações podem ser utilizadas para o estabelecimento da força motriz do processo. Na literatura são reportadas quatro principais configurações, a saber, contato direto (DCMD), vácuo (VMD), gás de arraste (SGMD) e lacuna de ar (AGMD). No presente estudo será utilizada a configuração DCMD. Para maiores informações dos outros modos, consultar Souhaimi *et al.* (2011).

Na configuração DCMD, uma solução, mais fria do que a alimentação, é mantida em contato direto com o lado do destilado da membrana. Tanto a alimentação quanto o destilado são circulados tangencialmente às superfícies da membrana. O gradiente de temperatura existente entre as faces dela promove a criação de um gradiente de pressão de vapor em seus poros. Como resultado, moléculas voláteis evaporam na interface líquido/vapor do lado quente, atravessam os poros da membrana na fase vapor e condensam na interface líquido/vapor do lado frio.

A DM é uma tecnologia promissora, uma vez que requer custo mínimo de capital, já que não é um processo orientado a pressão. Além disso, seu desempenho é pouco

afetado pela salinidade da alimentação, quando comparada a outras tecnologias de membrana. Ademais, pode produzir água de alta qualidade, dando origem a 100% de rejeição teórica de solutos não-voláteis presentes na alimentação. Ressalta-se ainda que esse processo requer um baixo suprimento de calor, o qual pode ser fornecido por calor residual industrial ou energia solar (Drioli; Ali; Macedonio, 2015).

Apesar da potencialidade dos processos OD e o DM, esses apresentam desvantagens quando utilizados de forma independente, como a recuperação da solução osmótica na OD e a incrustação na DM. Assim, a integração dos processos de OD e DM apresenta-se como alternativa, ao combinar os pontos fortes dos processos individuais, contornando as suas limitações e resultando em um elevado desempenho.

A integração da OD e da DM, de forma contínua, foi reportada pela primeira vez no estudo Wang *et al.* (2011). Os autores investigaram o desempenho dos processos na concentração de proteínas. Para a OD, foi utilizado um módulo de membranas hidrofílicas, na configuração fibra oca, fabricadas em polibenzimidazol (PBI). No processo de DM, foi utilizado um módulo de membranas hidrofóbicas, também na configuração fibra oca, fabricadas em polivinilideno-politetrafluoretileno (PVDF-PTFE). Para determinar as condições de operação adequadas para o sistema integrado, foram realizadas caracterizações independentes, usando diferentes concentrações de NaCl no processo de OD e diferentes temperaturas de alimentação na DM. O ponto de acoplamento foi determinado como aquele em que a vazão de água através da membrana de OD se igualasse a da DM. As condições obtidas para esse ponto foram: concentração de NaCl de $0,5 \text{ mol L}^{-1}$; temperatura de alimentação da DM de 56°C e temperatura do destilado em 16°C .

Após o estudo de Wang *et al.* (2011), diferentes trabalhos foram realizados propondo o acoplamento dos processos de OD e DM (Cath; Childress; Martinetti, 2011; Ge; Han; Chung, 2016; Husnain *et al.*, 2015; Koo *et al.*, 2013; Li *et al.*, 2014; Liu *et al.*, 2016; Lu *et al.*, 2018; Nguyen *et al.*, 2017, 2016a, 2016b; Wang *et al.*, 2015; Xie *et al.*, 2013, 2014; Zhang *et al.*, 2014; Zhao *et al.*, 2014; Zhou *et al.*, 2017). Dentre esses, dois abordaram aplicações relacionadas a águas residuárias urbanas, utilizando módulos externos independentes (Xie *et al.*, 2013, 2014) e outros dois utilizaram o mesmo

módulo, com configuração externa, para a realização do processo de OD e DM (Husnain *et al.*, 2015; Lu *et al.*, 2018).

Xie *et al.* (2013) avaliaram o desempenho da integração da OD e DM na produção de água de reuso, com o foco em aplicações descentralizadas. A alimentação do processo consistiu em esgoto doméstico, após tratamento preliminar, ao qual foram adicionados 12 micropoluentes orgânicos, em uma concentração de $5\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ para cada um deles. Para esse processo, o acoplamento foi obtido para uma concentração da SO de 1,5 mol/L de NaCl, temperatura da SO de 40°C e temperatura do destilado de 20°C . O sistema integrado apresentou excelente desempenho na remoção dos micropoluentes, com eficiências de remoção entre 91 e 98%. Conforme discutido pelos autores, as diferenças nas remoções estariam relacionadas às interações soluto-membrana para OD, enquanto para DM estariam relacionadas às volatilidades dos micropoluentes, descritas pela equação de Henry.

A integração da OD e da DM na recuperação de água e nutrientes, a partir de lodo de estação de tratamento de esgotos (ETE), foi avaliada por Xie *et al.* (2014). Nesse estudo, a OD foi utilizada na concentração do ortofosfato e da amônia contidos no lodo digerido, para subsequente recuperação na forma de estruvita ($\text{MgNH}_4\text{PO}_4\cdot 6\text{H}_2\text{O}$). Já a DM foi utilizada para produzir água purificada e para reconcentrar a SO, que no caso era constituída por uma solução 1,5 mol/L de MgCl_2 . O acoplamento dos processos foi alcançado para uma concentração da SO de 1,5 mol/L, temperatura da SO de 40°C e temperatura do destilado de 20°C . Para essa condição obteve-se o mesmo fluxo de permeado na OD e DM, a saber, $9\text{ L m}^{-2}\text{ h}^{-1}$.

A utilização de um único módulo, na configuração externa, para OD e DM foi abordada no trabalho de Husnain *et al.* (2015). Nesse estudo, foram utilizadas membranas planas de OD e DM fornecidas, respectivamente, pela HTI e GE *Osmonics*. O módulo proposto apresentava três compartimentos, entre os quais foram dispostas de forma paralela membranas de OD e DM. Nos compartimentos foram recirculadas a alimentação, a solução osmótica e o destilado. Para a determinação das condições de operação para o sistema integrado, a OD e DM foram avaliadas individualmente. Para OD, utilizou-se água ultrapura como alimentação, a qual foi mantida a 20°C . Diferentes concentrações de NaCl ($0,25 - 2\text{ mol L}^{-1}$) e temperaturas ($40 - 70^{\circ}\text{C}$) foram

testadas para a SO. Uma vez que se visou o acoplamento dos processos, nos ensaios de DM utilizou-se SO como alimentação, de forma que as mesmas temperaturas e concentrações avaliadas na OD foram testadas na DM. Adicionalmente, foi avaliado o efeito da temperatura do destilado (10 – 30°C). As temperaturas do ponto de acoplamento obtidas para alimentação, solução osmótica e destilado foram, respectivamente, 20, 50 e 20°C. Já a concentração da SO foi de 1 mol L⁻¹. Com o objetivo de avaliar o desempenho em termos de fluxo e remoção de contaminantes, o processo foi estudado para a condição de acoplamento para diferentes alimentações, a saber, água ultrapura, esgoto doméstico sintético, esgoto doméstico real e solução aquosa contendo arsênio (100-200 mg/L de NaAsO₂). Em todos os ensaios, os fluxos de água dos processos de OD e DM foram equivalentes, demonstrando o sucesso do acoplamento. Além disso, para as alimentações testadas, foram obtidos mais de 3 logs de eficiência de remoção (> 99,9%) para amônia, matéria orgânica e arsênio.

Recentemente, Lu *et al.* (2018) avaliaram a associação dos processos de UF, OD e DM no tratamento de água produzida na extração de petróleo. Nesse estudo, foi empregado um módulo externo híbrido de OD e DM, com configuração semelhante a proposta no estudo Husnain *et al.* (2015). No processo de UF, foi utilizada uma membrana cerâmica de 50 kDa fornecida pela TAMI *Industries*. Nos ensaios como o módulo híbrido, foram utilizadas membranas de acetato de celulose (CTA) para OD e Politetrafluoretileno (PTFE) para DM, fornecidas, respectivamente, pela HTI e *Jitian Company*. A UF foi utilizada no pré-tratamento da água para o processo integrado de OD-DM. Os objetivos desse pré-tratamento foram: recuperar o petróleo no concentrado; produzir um permeado com baixo teor de compostos orgânicos, o qual poderá ser utilizado como solução osmótica, devido a sua elevada salinidade e temperatura; e reduzir a incrustação nos processos de OD e DM. Como alimentação do módulo híbrido foi utilizado esgoto doméstico. O sistema UF-OD-DM integrado mostrou-se eficiente no tratamento tanto da água produzida quanto do esgoto doméstico. A água produzida, após o tratamento integrado, atendeu aos padrões de água de injeção em reservatórios de petróleo, enquanto o destilado aos padrões de potabilidade da China.

Conforme apresentado, diversos estudos mostraram a eficiência da integração da OD-DM. Entretanto, até o presente momento, em nenhum desses foi apresentado um

módulo submerso que integre ambos os processos. Dentre as vantagens dessa configuração, citam-se a redução da demanda energética, uma vez que o bombeamento da alimentação para um compartimento externo não se faz necessário, bem como do requisito de área, uma vez que não será necessária a utilização de módulo externo de DM para promover a reconcentração da SO.

Assim, no presente capítulo, foi apresentada a nova configuração de módulo híbrido submerso de OD-DM, desenvolvida no âmbito deste projeto. O desempenho dessa configuração foi avaliado no tratamento de esgoto doméstico contendo 7 micropoluentes orgânicos selecionados. O módulo desenvolvido foi acoplado ao biorreator anaeróbio descrito no Capítulo 4.

2.2 OBJETIVOS

2.2.1 Objetivo Geral

Avaliar o desempenho de uma nova configuração de módulo de membranas de OD-DM, com ênfase na remoção de sete micropoluentes selecionados de esgoto doméstico.

2.2.2 Objetivos Específicos

- Avaliar o desempenho da OD e DM isoladamente utilizando um módulo externo convencional;
- Estimar a temperatura de acoplamento dos processos de OD e DM para o módulo híbrido, utilizando os dados obtidos para o módulo externo convencional;
- Avaliar o desempenho do módulo híbrido para diferentes temperaturas e determinar a real temperatura de acoplamento dos processos de OD e DM;
- Comparar o desempenho da OD e DM no módulo híbrido submerso àquele obtido utilizando o módulo externo convencional; e
- Avaliar o desempenho do módulo híbrido submerso, na temperatura de acoplamento, em relação às remoções de matéria orgânica, salinidade, nitrogênio amoniacal e dos micropoluentes selecionados.

2.3 MATERIAIS E MÉTODOS

2.3.1 Membranas de OD e DM

Nos ensaios de OD, foi utilizada uma membrana plana de acetato de celulose (CTA) adquirida da *Hydration Technology Innovations*. A membrana da HTI é amplamente utilizada em estudos de OD, apresentando elevado desempenho na remoção de micropoluentes orgânicos (Coday *et al.*, 2014). Já nos ensaios de DM, foi utilizada uma membrana de Politetrafluoretileno (PTFE), adquirida da empresa *Sterlitech*. Estudos anteriores mostraram que essa apresenta elevados coeficientes de rejeição ao cloreto de sódio, associados a elevados fluxos de destilado, o que justificou sua seleção (Singh; Sirkar, 2012).

Em todos os ensaios, a membrana OD foi posicionada no módulo com a camada ativa voltada para a corrente de alimentação e a parte porosa para a solução osmótica. Este posicionamento garante menor potencial de incrustação e, conseqüentemente, maior fluxo permeado (Wang *et al.*, 2016). Os ensaios de DM foram realizados na configuração modo de contato direto (DCMD). Ademais, de forma semelhante aos trocadores de calor, a operação da OD e DM foi realizada em modo contracorrente, o que mantém a força motriz constante ao longo do módulo e faz com que a transferência de massa seja mais eficiente.

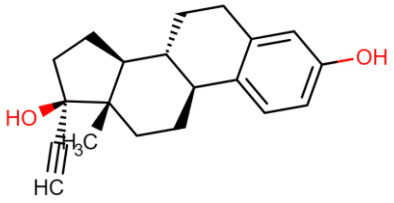
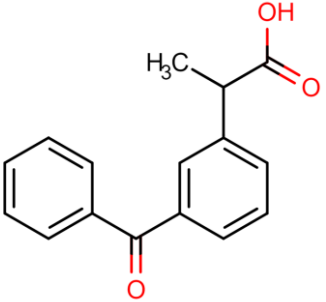
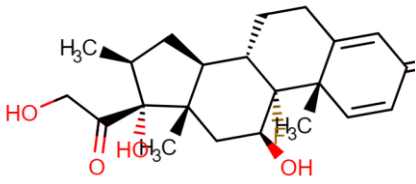
2.3.2 Fármacos avaliados

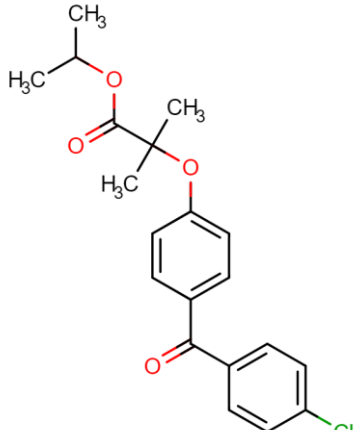
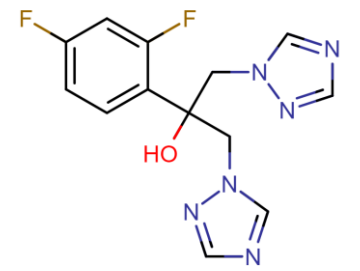
Neste projeto foram avaliados sete compostos de diferentes classes terapêuticas, apresentados na Tabela 2.1. A escolha desses baseou-se nos seguintes critérios: (1) o composto já foi detectado em águas superficiais ou subterrâneas, em águas tratadas de ETA ou em esgotos domésticos (bruto ou tratado) (Aquino; Brandt; Chernicharo, 2013; Chang; Hu; Shao, 2007; Jelic *et al.*, 2011; Kahle *et al.*, 2008; Kristofco; Brooks, 2017; Nakayama *et al.*, 2016); (2) o composto já foi detectado em águas de abastecimento, conforme resultados do projeto “Avaliação da ocorrência de fármacos na água para consumo humano: subsídios para a inserção no padrão de potabilidade brasileiro”, financiado pela FUNASA (Reis, 2018); (3) o composto encontra-se na lista dos 10 mais vendidos ou dos 10 maiores faturamentos no ano de 2015 no Brasil (Alvim, 2016); (4) o composto é fornecido pelo SUS, conforme a Relação Municipal de

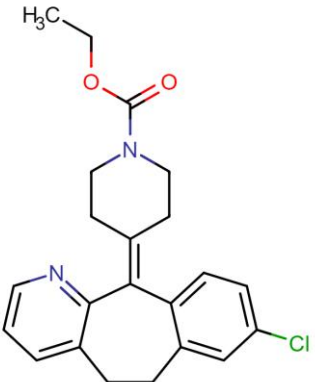
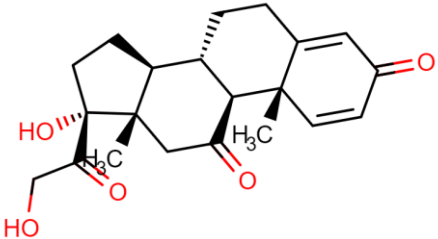
Medicamentos Essenciais (REMUME) de 2017, disponibilizada pela Secretaria Municipal de Saúde de Belo Horizonte.

Para os fármacos apresentados, foram preparadas soluções-estoque na concentração de $0,1\text{mg mL}^{-1}$, utilizando metanol como solvente (J. T. Baker). Todos os padrões analíticos foram adquiridos com pureza elevada ($>99\%$) da Sigma Aldrich. Utilizando as soluções-estoque, preparou-se uma solução em metanol contendo todos os fármacos na concentração de 1mg.L^{-1} para cada um deles, a qual foi denominada de *mix*. As soluções foram mantidas a 18°C até sua utilização. O *mix* foi diluído nas alimentações dos ensaios subsequentes, de forma a atingir uma concentração de $2\mu\text{g.L}^{-1}$ para cada fármaco. A concentração escolhida é coerente com as frequentemente encontradas em águas superficiais e subterrâneas, águas de abastecimento humano e esgoto doméstico (bruto ou tratado) (Aquino; Brandt; Chernicharo, 2013).

Tabela 2.1 - Propriedades dos micropoluentes selecionados para avaliação.

Fármaco (Fórmula molecular)	Estrutura da molécula ^a	Grupo terapêutico	MW (g.mol ⁻¹) ^a	Log K _{ow} ^a	pKa ^a	Carga em pH 7 ^a	pK _H ^b (Pa.m ³ .mol ⁻¹)	Fator linear de biodegradabilidade Anaeróbia ^c	Diâmetro (nm) ^a
17 α -etinilestradiol (C ₂₀ H ₂₄ O ₂)		Hormônio Sintético	296,410	3,90	-1,66 10,33	neutro	11,09	-0,8418	0,82
Cetoprofeno (C ₁₆ H ₁₄ O ₃)		Anti- inflamatório	254,285	3,61	3,88	negativa	10,67	-0,1707	0,76
Betametasona (C ₂₂ H ₂₉ FO ₅)		Anti- inflamatório	392,467	1,68	12,42	neutro	7,14	-1,7746	0,88

Fármaco (Fórmula molecular)	Estrutura da molécula ^a	Grupo terapêutico	MW (g.mol ⁻¹) ^a	Log K _{ow} ^a	pK _a ^a	Carga em pH 7 ^a	pK _H ^b (Pa.m ³ .mol ⁻¹)	Fator linear de biodegradabilidade Anaeróbia ^c	Diâmetro (nm) ^a
Fenofibrato (C ₂₀ H ₂₁ ClO ₄)		Reguladores lipídicos e de colesterol	360,830	5,28	Não se aplica	neutro	8,34	-1,19	0,85
Fluconazol (C ₁₃ H ₁₂ F ₂ N ₆ O)		Antifúngico	306,277	0,56	2,3 12,68	neutro	12,98	-0,1142	0,78

Fármaco (Fórmula molecular)	Estrutura da molécula ^a	Grupo terapêutico	MW (g.mol ⁻¹) ^a	Log K _{ow} ^a	pK _a ^a	Carga em pH 7 ^a	pK _H ^b (Pa.m ³ .mol ⁻¹)	Fator linear de biodegradabilidade Anaeróbia ^c	Diâmetro (nm) ^a
Loratadina (C ₂₂ H ₂₃ ClN ₂ O ₂)		Anti- histamínico	382,890	4,55	4,33	neutro	12,49	-0,2749	0,87
Prednisona (C ₂₁ H ₂₆ O ₅)		Anti- inflamatório	358,434	1,66	12,58	neutro	9,54	-2,045	0,86

^achemicalize.org;

^bEPIWIN *predictive software*

2.3.3 Alimentação e Solução Osmótica

O desempenho da OD e DM foi avaliado utilizando como alimentação água destilada e esgoto doméstico tratado. Ao esgoto doméstico foram adicionados os fármacos selecionados em uma concentração de $2 \mu\text{g L}^{-1}$. As amostras de esgoto foram coletadas na saída dos decantadores secundários, na Estação de Tratamento de Esgotos do Ribeirão do Onça (ETE-Onça), localizada na região metropolitana de Belo Horizonte - MG. Como solução osmótica, foi utilizada uma solução 1 mol L^{-1} de NaCl.

2.3.4 Métodos analíticos

As amostras obtidas foram caracterizadas em relação aos seguintes parâmetros físico-químicos, em conformidade com *Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater* (Apha, 2017): carbono orgânico total (COT) (Método 5310 B), condutividade (Método 2510-A), nitrogênio total (NT) e amoniacal (N-NH_4^+). Os parâmetros condutividade, COT e NT foram analisados por meio dos equipamentos Medidor Multiparâmetro *Edge* da *Hanna Instruments* com sonda de condutividade HI 763100, Analisador de TOC *Shimadzu* TOC-V CNP e Analisador de NT *Shimadzu* TNM-1, respectivamente.

Para identificação e quantificação dos fármacos selecionados foi utilizado o cromatógrafo líquido de alta eficiência (HPLC *Shimadzu* modelo *Prominence* DGU/20A3), acoplado ao espectrômetro de massas micrOTOF-QII (*Bruker*). Para a extração em fase sólida (SPE), foram utilizados cartuchos C18/18% (500 mg/6 mL – *Applied Separations*). Esses foram condicionados sequencialmente com 5 mL de metanol e 5 mL de água. Em seguida, 1L de amostra, previamente filtrada (filtro qualitativo faixa branca - *Quanty* JP 40), foi percolada através do cartucho, para a concentração dos analitos, utilizando uma vazão de $5 \text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$. Após passagem total da amostra pelo cartucho, a bomba de vácuo permaneceu em funcionamento por aproximadamente 20 minutos para retirada total da umidade. A eluição foi realizada percolando duas vezes 4 mL metanol pelo cartucho. Anteriormente a injeção no HPLC, os extratos foram filtrados utilizando filtro seringa de PTFE com poro de $0,45 \mu\text{m}$ fornecido pela *Jet Biofil*. Os extratos finais foram refrigerados à -18°C até a realização da etapa de identificação/quantificação.

Nos ensaios de cromatografia líquida, foi utilizada uma coluna analítica modelo *Shimadzu* C18 modelo *Shim-pack* XR-ODS de diâmetro 2 mm, comprimento 50 mm e tamanho de partícula 2 μm . Os fármacos foram detectados no modo de ionização positivo. A fase móvel foi composta por acetonitrila (B) e água com 0,1% de ácido fórmico (A). O método desenvolvido permitiu a identificação dos fármacos, com os respectivos tempos de retenção (t_r): fluconazol ($t_r = 5,3$ min), prednisona ($t_r = 6,5$ min), betametasona ($t_r = 6,8$ min), loratadina ($t_r = 7,1$ min), cetoprofeno ($t_r = 8,0$ min), 17α -etinilestradiol ($t_r = 8,2$ min) e fenofibrato ($t_r = 17,3$ min). Para identificação desses fármacos utilizou-se método gradiente, o qual se inicia com 5% de B, alcançando 50% de B em 5 minutos. Em seguida, o percentual de B é mantido em 50% por 6 minutos. Em sequência, o percentual de B é elevado de 50% para 70% em 2 minutos. Finalmente, o percentual de B é mantido em 70% por 8 minutos. Ressalta-se que, a cada quatro corridas, foi realizada a limpeza da coluna, utilizando o seguinte método: 0-7 min 100% B; 7-9 min de 100 a 50%; 9-14 min 50%; 14-16 min de 50 a 5%; 16 a 22 min 5%. Em todas as análises, a temperatura da coluna foi mantida em 35°C , o volume de injeção utilizado foi de 5 μL e a vazão da fase móvel foi de 0,2 mL min^{-1} .

As concentrações dos fármacos reportadas neste estudo, foram corrigidas considerando o grau de recuperação obtido nos processos de extração e filtração. Para isso, amostras de água ultrapura foram fortificadas com soluções dos padrões analíticos na concentração de 2 $\mu\text{g L}^{-1}$ e foram submetidas ao mesmo procedimento de extração das amostras reais. Os graus de recuperação obtidos foram calculados conforme a Equação (1) e encontram-se dispostos na Tabela 2.2.

$$\%R = \frac{A - B}{C} \cdot 100 \quad (1)$$

em que A é a concentração do fármaco na amostra fortificada, B é concentração do fármaco na amostra não fortificada (branco) e C é a concentração teórica do fármaco na amostra.

Tabela 2.2 - Percentual de recuperação para os micropoluentes selecionados utilizando os cartuchos C18 da *Applied Separations*

Fármaco	%R em água
17 α -etinilestradiol	90
Cetoprofeno	98
Betametasona	98
Fenofibrato	74
Fluconazol	16
Loratadina	67
Prednisona	94

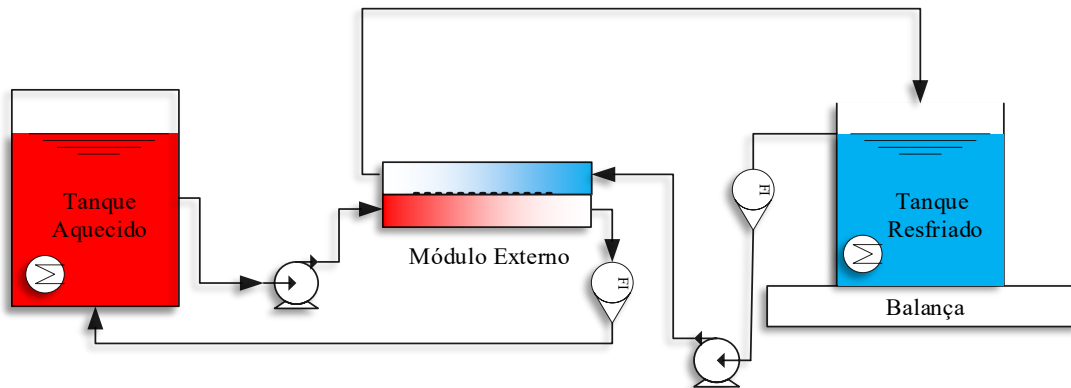
2.3.5 Aparato Experimental

2.3.5.1 Módulo externo e sistema de filtração

Ensaio individuais de OD e de DM, utilizando um módulo de membrana plana com configuração externa, foram realizados com o intuito de comparar o desempenho dessa configuração a do módulo híbrido proposto. Além disso, os resultados obtidos com o módulo externo foram utilizados para estimar a temperatura de acoplamento dos processos de OD e DM no módulo híbrido. Nos testes, foi empregado um módulo de 42 cm² de área fornecido pela *Sterlitech*. Esse consiste em uma célula de acrílico formada por dois compartimentos, entre os quais a membrana a ser avaliada foi posicionada. O canal interno de cada um dos compartimentos apresenta as seguintes dimensões: profundidade de 0,23 cm; comprimento de 9,207 cm e largura de 4,572 cm.

Os ensaios foram realizados no aparato experimental esquematizado na Figura 2.1. O sistema era composto por: um tanque com sistema de resfriamento, sob o qual uma balança semi-analítica (Bel L-10001) encontrava-se posicionada; um tanque com aquecimento; rotâmetros para medições das vazões de recirculação das soluções; sensores de temperatura nos tanques e nas saídas dos compartimentos dos módulos; bombas para recirculação das soluções e da água de resfriamento (Seaflo 1GMP).

Figura 2.1 - Diagrama esquemático do aparato experimental utilizado nos ensaios com módulo externo.

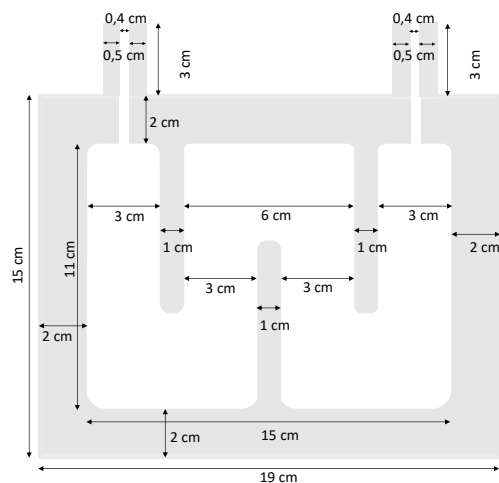


2.3.5.2 Módulo integrado submerso e sistema de filtração

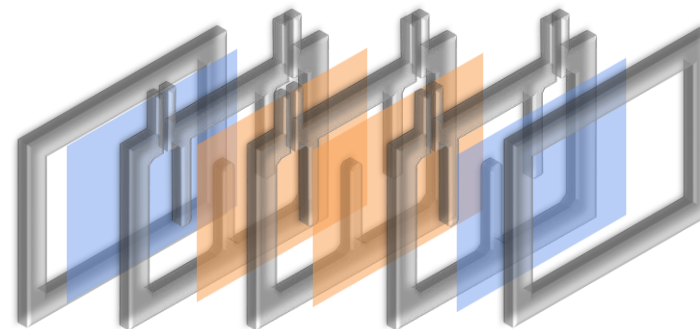
O módulo integrado de OD e DM, desenvolvido no âmbito deste projeto, encontra-se apresentado esquematicamente na Figura 2.2. Esse apresenta configuração placa-quadro, sendo operado na forma submersa. O módulo é dividido em três compartimentos e cada um deles é seccionado em três câmaras por meio de chicanas (Figura 2.2a). Essa configuração tem como objetivo evitar caminhos preferenciais, bem como zonas mortas no interior do módulo. A área de membrana utilizada em cada uma das faces dos compartimentos é de 157 cm². As membranas de OD foram acopladas nas faces mais externas do módulo, enquanto, nas internas, as de DM (Figura 2.2c). A solução osmótica foi circulada nos dois compartimentos externos, enquanto, o destilado, no compartimento interno (Figura 2.2d).

Os ensaios foram realizados no aparato experimental esquematizado na Figura 2.3. O sistema compreende: um tanque de alimentação, no qual o módulo de membranas foi inserido; um tanque com aquecimento para a solução osmótica, sob o qual uma balança semi-analítica encontrava-se posicionada; um tanque para o destilado, posicionado sob uma balança semi-analítica; um sistema de resfriamento para o destilado; rotâmetros para medições das vazões da solução osmótica e destilado; sensores de temperatura localizados nos tanques de alimentação, solução osmótica, destilado e nas saídas dos compartimentos dos módulos; bombas para recirculação da solução osmótica, destilado e água de resfriamento.

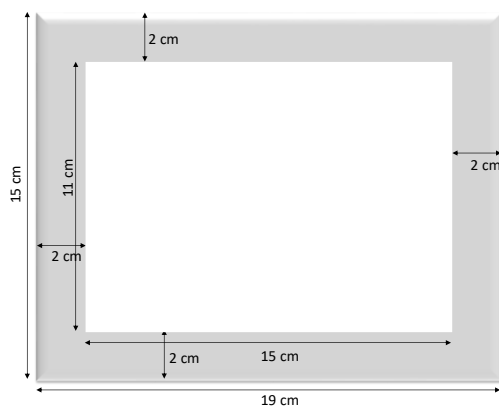
Figura 2.2 - Diagrama esquemático do módulo integrado de OD e DM. Em (a) dimensões dos canais internos; (b) dimensões das placas externas; (c) diagrama esquemático com destaque para as membranas de DM, em laranja, e OD, em azul; (d) fotografia do módulo desenvolvido com destaque para os canais de solução osmótica, em vermelho, e destilado, em azul.



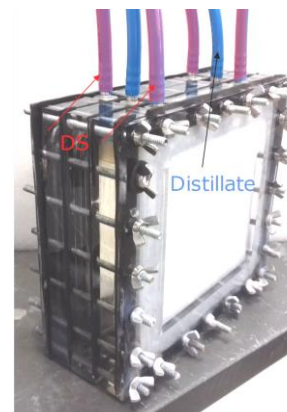
(a)



(b)

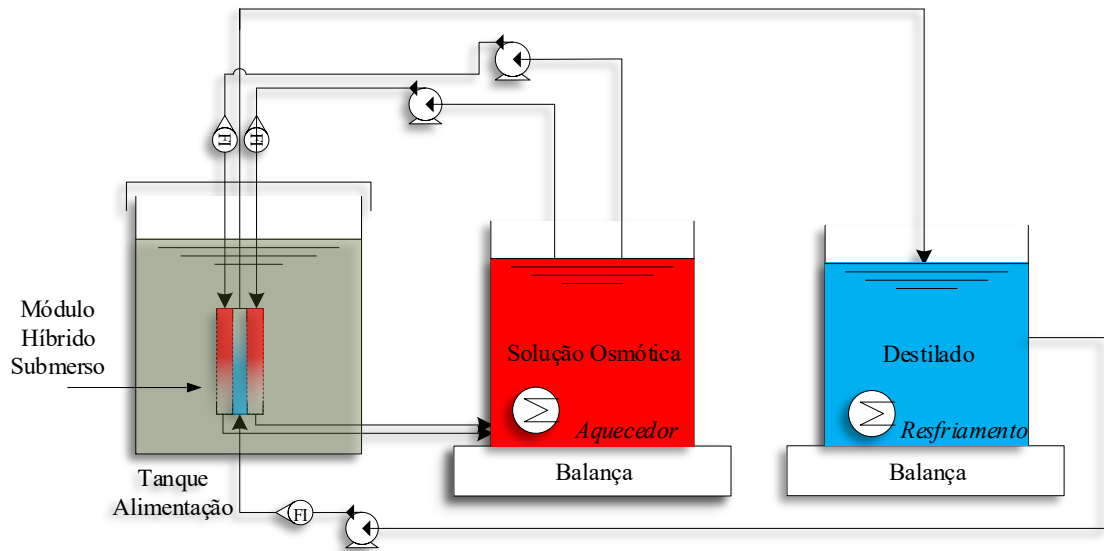


(c)



(d)

Figura 2.3 - Diagrama esquemático do aparato experimental utilizado nos ensaios com módulo integrado.



2.3.6 Procedimento Experimental

2.3.6.1 Módulo externo

Nos ensaios de OD, foram utilizados como alimentação água destilada ou esgoto doméstico tratado. Já como solução osmótica, foi utilizada uma solução de cloreto de sódio de 1 mol L^{-1} . Em todos os ensaios, foram utilizados o mesmo volume de alimentação e de solução osmótica, a saber, 1,5 L. Diferentes temperaturas da solução osmótica foram avaliadas (35, 40 e 45°C), enquanto a temperatura da alimentação foi mantida em 20°C . A cada 15 minutos, a massa da alimentação foi monitorada, bem como as condutividades e temperaturas dos tanques de alimentação e solução osmótica. Também foram registradas as temperaturas de saída das soluções dos módulos.

Já nos ensaios de DM, foi utilizada como alimentação solução osmótica proveniente dos ensaios de osmose direta, nos quais esgoto doméstico foi utilizado como alimentação. Diferentes temperaturas da solução osmótica foram avaliadas (35, 40 e 45°C), enquanto a temperatura do destilado foi mantida em 20°C . A cada 15 minutos a massa do destilado foi monitorada, bem como as condutividades e temperaturas dos tanques de solução osmótica e destilado. Também foram registradas as temperaturas de saída das soluções dos módulos.

Os testes de OD e DM foram realizados em modo contracorrente por 240 minutos. Em todos os ensaios, após a estabilização da temperatura das soluções, as bombas de recirculação foram acionadas a uma vazão de 1L min^{-1} , correspondente a um regime de escoamento laminar ($Re \cong 1100$). Utilizando os dados obtidos, foi possível avaliar o desempenho dos processos em termos de fluxo permeado e de rejeição à salinidade. Além disso, foi possível estimar as temperaturas do ponto de acoplamento para o módulo híbrido. Neste ponto, a vazão de permeado obtida no processo de OD deve ser equivalente à vazão de permeado obtida no processo de DM. Dessa forma, a concentração da solução osmótica será mantida constante e, conseqüentemente, a força motriz para permeação. Uma vez que as áreas de membrana de OD e DM utilizadas são equivalentes, o ponto de acoplamento será atingido quando os fluxos em ambos os processos também forem equivalentes.

2.3.6.2 Módulo híbrido submerso

O módulo híbrido foi avaliado para a condição de acoplamento obtida para o módulo externo, a saber, temperaturas da alimentação, solução osmótica e destilado correspondentes à 20, 40 e 20°C, respectivamente. Adicionalmente, o módulo híbrido foi avaliado para temperaturas da solução osmótica correspondentes à 45 e 50°C, utilizando temperatura da alimentação e destilado equivalentes à 20°C. Os ensaios foram realizados por 240 minutos, utilizando como alimentação o efluente doméstico tratado, contendo os fármacos na concentração de $2\mu\text{g L}^{-1}$.

Nos ensaios, foram inseridos no tanque de alimentação o módulo de membranas, bem como 5L de esgoto fortificado com os fármacos. A temperatura dessa foi mantida em 20°C. Já no tanque de solução osmótica, foram inseridos 3 L de uma solução de cloreto de sódio 1 mol L^{-1} . A temperatura da SO foi estabilizada para o valor do ensaio por meio de um sistema de controle de temperatura acoplado a esse tanque. No tanque de destilado, foram inseridos 3 L de água destilada. A temperatura foi mantida em 20°C por meio da inserção de uma serpentina na qual água de resfriamento proveniente do *Chiller* foi recirculada. Após a estabilização da temperatura das soluções, as bombas de circulação da solução osmótica e de destilado foram acionadas a uma vazão de 1L min^{-1} ($Re \cong 1100$). As vazões foram monitoradas com o auxílio de rotâmetros. Após o acionamento das bombas e a cada 15 minutos, foram registradas as massas do tanque de SO e destilado. Também foram registradas as

temperaturas da alimentação, bem como as temperaturas de entrada e saída da SO e destilado. Além dos parâmetros citados, foram monitoradas as condutividades da alimentação, solução osmótica e destilado.

2.3.7 Avaliação do desempenho dos processos

2.3.7.1 Fluxo permeado e rejeições

Os fluxos permeados obtidos nos ensaios para o módulo externo ou híbrido foram determinados a partir da Equação (2).

$$J_{obs}(T) = \frac{\alpha(T)}{A_m \cdot t} \quad (2)$$

em que $J_{obs}(T)$ é o fluxo de permeado observado para uma temperatura T , $\alpha(T)$ é o coeficiente angular obtido a partir da regressão linear dos dados de massa de destilado ou solução osmótica em função do tempo, A_m é a área da membrana e t é o tempo de monitoramento.

Para o sistema híbrido, o fluxo permeado da OD e da DM foram calculados conforme as expressões (3) e (4):

$$J_{OD}(T) = \frac{\alpha_{OD}(T)}{A_m \cdot t} + J_{DM}(T) \quad (3)$$

$$J_{DM}(T) = \frac{\alpha_{DM}(T)}{A_m \cdot t} \quad (4)$$

em que $\alpha_{OD}(T)$ e $\alpha_{DM}(T)$ são, respectivamente, os coeficientes angulares obtidos a partir da regressão linear dos dados de massa solução osmótica e de destilado em função do tempo para uma temperatura T . No ponto de acoplamento espera-se que $\alpha_{OD}(T) \rightarrow 0$, de forma que o fluxo da OD seja equivalente ao da DM.

Para os ensaios de OD realizados como o módulo externo, utilizando água destilada como alimentação, determinou-se o fluxo inverso de sal. Para tanto, construiu-se inicialmente uma curva de calibração de condutividade em função da concentração de NaCl e temperatura. De posse dessa curva e do valor de condutividade em um dado tempo de monitoramento, foi possível determinar a massa de sal no tanque de alimentação ($m_{NaCl,t}$) para um tempo t , conforme mostrado na Expressão (5).

$$m_{NaCl,t} = C_t \cdot V_t \quad (5)$$

em que C_t é a concentração de sal na alimentação em um dado um dado tempo t , V_t é o volume de alimentação em um tempo t .

O fluxo inverso de sal foi determinado, portanto, a partir do coeficiente angular, $\beta(T)$, obtido por meio da regressão linear dos dados de massa de sal no tanque de alimentação ($m_{NaCl,t}$) em função do tempo, conforme a Equação (6).

$$J_s(T) = \frac{\beta(T)}{A \cdot t} \quad (6)$$

em que $J_s(T)$ é o fluxo inverso de sal para uma dada temperatura T .

As concentrações dos permeados das etapas de destilação assistida por membranas ($C_{P,DM}$) e de osmose direta ($C_{P,OD}$) foram determinadas conforme as Equações (7) e (8), respectivamente.

$$C_{P,DM} = \frac{C_{t,D}(V_{0,D} + \Delta V_{t,D}) - C_{0,D}(V_{0,D})}{\Delta V_{t,D}} \quad (7)$$

em que $C_{t,D}$ e $C_{0,D}$ são, respectivamente, as concentrações do soluto no tanque de destilado em um tempo de monitoramento t e no início do teste; $V_{0,D}$ é o volume inicial de destilado e $\Delta V_{t,D}$ é o volume de destilado produzido em um tempo t .

$$C_{P,OD} = \frac{C_{t,SO}(V_{0,SO} + \Delta V_{t,SO} + \Delta V_{t,D}) - C_{0,SO}(V_{0,SO})}{\Delta V_{t,SO} + \Delta V_{t,D}} \quad (8)$$

em que $C_{t,SO}$ e $C_{0,SO}$ são, respectivamente, as concentrações do soluto no tanque de solução osmótica em um tempo de monitoramento t e no início do teste; $V_{0,SO}$ é o volume inicial de solução osmótica e $\Delta V_{t,SO}$ é a variação do volume de solução osmótica em tempo t . Para o módulo híbrido, espera-se que, no ponto de acoplamento, todo o volume de permeado produzido no processo de osmose direta seja recuperado no processo de destilação assistida por membranas, de forma que $\Delta V_{t,SO} \rightarrow 0$.

A rejeição global de solutos (R_{OD+DM}) foi determinada conforme Equação (9).

$$R_{OD+DM}(\%) = \left(\frac{C_F - C_{P,DM}}{C_F} \right) \cdot 100 \quad (9)$$

em que C_F é a concentração do soluto na alimentação.

A rejeição de solutos no processo de OD (R_{OD}) foi determinada conforme Equação (10).

$$R_{OD}(\%) = \left(\frac{C_F - C_{P,OD}}{C_F} \right) \cdot 100 \quad (10)$$

A rejeição de solutos no processo de DM (R_{DM}) foi determinada conforme Equação (11).

$$R_{DM}(\%) = \left(\frac{C_{t,SO} - C_{P,DM}}{C_{t,SO}} \right) \cdot 100 \quad (11)$$

2.3.7.2 Fator de eficiência de fluxo na OD

O fluxo de permeado para OD (J_{OD}) pode ser descrito conforme a Equação (12) (Cath; Childress; Elimelech, 2006).

$$J_{OD} = A\sigma\Delta\pi \quad (12)$$

em que A é a constante de permeabilidade da membrana; σ é o coeficiente de reflexão, que é corresponde a 1 quando se assume completa rejeição da membrana ao sal (Yong; Phillip; Elimelech, 2012); $\Delta\pi$ é o gradiente de pressão osmótica através da camada densa da membrana.

A determinação dos coeficientes de permeabilidade (A) foi realizada conforme proposto no trabalho de Tang *et al.* (2010). Esses foram determinados operando a membrana de OD no modo inverso, ou seja, pressão hidráulica foi utilizada como força-motriz para permeação e não a diferença de pressão osmótica. O aparato experimental utilizado nos ensaios foi o mesmo descrito por Ricci *et al.* (2015). O coeficiente de permeabilidade foi determinado a partir do coeficiente angular da reta obtida por meio da regressão linear dos dados de fluxo de permeado em função da pressão aplicada (5-13 bar) para diferentes temperaturas de alimentação (35, 40, 45 e 50°C). Nos ensaios, foi utilizada água destilada como alimentação.

A pressão osmótica (π) pôde ser estimada de acordo com a equação de Van't Hoff (Equação (13)):

$$\pi = \beta R_g T C_{NaCl} \quad (13)$$

em que β é o coeficiente de Van't Hoff para o cloreto de sódio, correspondente a 2; R_g é a constante universal dos gases; T a temperatura absoluta da solução; C_{NaCl} é a concentração molar de NaCl na amostra.

Em decorrência da polarização de concentração, a diferença de pressão osmótica através da membrana de OD é inferior a calculada a partir das pressões osmóticas determinadas nos seios da solução osmótica e da alimentação. Isso resulta em um fluxo de permeado observado inferior àquele previsto pela Equação (12). Especificamente, a redução do fluxo verificada na OD está relacionada a dois tipos de polarização de concentração, a saber, polarização externa (PCE) e polarização interna (PCI) (Cath; Childress; Elimelech, 2006)

A PCE ocorre tanto na interface com a alimentação quanto com a do permeado. Em relação à alimentação, é resultado do aumento da concentração do soluto na superfície densa da membrana, em decorrência do fluxo convectivo de permeado, sendo denominada de polarização de concentração externa concentrativa (PCEC). Esse fenômeno é o mesmo verificado nos processos orientados à pressão hidráulica, como a osmose inversa. Simultaneamente, a solução osmótica é diluída na interface com o permeado, decorrente do fluxo convectivo do solvente que atravessa a membrana. Esse fenômeno é denominado de polarização de concentração externa dilutiva (PCEC). Ambos os fenômenos resultam na redução da pressão osmótica efetiva e, conseqüentemente, do fluxo permeado.

Especialmente na interface com a alimentação, o fenômeno de PCE é intensificado mediante a formação de uma camada de incrustação na superfície da membrana. A incrustação dificulta o retorno do soluto para o seio da solução, o que resulta em um aumento pronunciado da concentração na interface membrana-solução, reduzindo a pressão efetiva. Esse fenômeno é chamado de polarização de concentração intensificada pela torta (*Cake Enhanced Concentration Polarization - CECP*) (Lay et al., 2012a). Ademais, o aumento da concentração na superfície da membrana pode

acarretar uma menor retenção de contaminantes, em decorrência de uma maior força-motriz para difusão desses para o permeado.

Em relação a PCI, essa pode ser dividida em dois tipos, a depender da orientação da membrana. Quanto a camada suporte encontra-se voltada para a alimentação, verifica-se o aumento da concentração em seu interior à medida que o solvente é transportado através da membrana. Esse fenômeno é denominado de polarização de concentração interna concentrativa (PCIC), que é semelhante ao ECPC, exceto pelo fato que ocorre na camada porosa. Quando a camada porosa se encontra voltada para a solução osmótica, como no presente estudo, o solvente que permeia a membrana dilui a solução osmótica que se encontra no interior da camada porosa, o que constitui o fenômeno de polarização de concentração interna dilutiva (PCID).

Com o objetivo de avaliar os efeitos da polarização interna e externa, o desempenho da osmose direta foi avaliado por meio da análise de eficiência de fluxo, proposta por Lay *et al.* (2012a). Nessa são considerados os efeitos da incrustação e da concentração de polarização interna na redução do fluxo permeado.

A equação geral do modelo, aplicada para os casos em que a alimentação se encontra voltada para a camada densa, é dada pela expressão (14).

$$J_w = A \left[\left(\pi_{SO} - \frac{B}{A} \right) e^{-\frac{J_w}{k_{m,OD}}} - \left(\pi_{Alim} + \frac{B}{A} \right) \left(\frac{1}{1 - \phi} \right) e^{\left(\frac{J_w}{k_{CEPC}} \right)} \right] \quad (14)$$

em que J_w é o fluxo permeado; π_{SO} e π_{Alim} são as pressões osmóticas da solução osmótica e da alimentação calculadas por meio da equação (13); A e B representam os coeficientes de permeabilidade da membrana à água e ao soluto, respectivamente; $k_{m,OD}$ é o coeficiente de transferência de massa do soluto através da camada suporte, dado pela Equação (15); ϕ é o grau de recuperação, definido como a razão entre os volumes de permeado e alimentação; k_{CEPC} representa o coeficiente de transferência de massa do soluto na camada de incrustação e/ou na camada limite hidrodinâmica.

O coeficiente de transferência de massa do soluto através da camada suporte ($k_{m,OD}$) pode ser calculado por meio da Equação (15).

$$k_{m,OD} = \frac{D(T)}{S} \quad (15)$$

em que S é o parâmetro estrutural, correspondente à 481 μm para a membrana da HTI (Gebreyohannes *et al.*, 2015). $D(T)$ é o coeficiente de difusão do cloreto de sódio na solução osmótica para a temperatura do ensaio T .

O coeficiente de difusão do cloreto de sódio ($D(T)$) foi obtido por meio da Equação (16).

$$D(T) = \frac{\mu(T_0)T}{\mu(T)T_0} D_0 \quad (16)$$

em que D_0 é o coeficiente de difusão do cloreto de sódio à 25°C na solução osmótica (1 mol.L⁻¹ NaCl) (Flury; Gimmi, 2002); T_0 é a temperatura de referência correspondente à 25°C; $\mu(T_0)$ é a viscosidade da solução osmótica na temperatura de referência; $\mu(T)$ é a viscosidade da solução osmótica na temperatura T . Os dados de viscosidade foram determinados a partir das correlações apresentadas por Carvalho *et al.* (2015).

A equação (14) pode ser utilizada para avaliar o desempenho da OD. Com esse objetivo, uma condição de referência pode ser estabelecida assumindo ausências de fluxo inverso de sal ($B/A = 0$), incrustação e polarização de concentração intensificada pela torta ($k_{CECP} \rightarrow \infty$), o que resulta na equação (17).

$$J_{w,ref} = A \left[(\pi_{SO}) e^{-\frac{J_w}{k_{m,OD}}} - \pi_{Alim} \left(\frac{1}{1 - \phi} \right) \right] \quad (17)$$

A partir da Equação (17) e do fluxo observado ($J_{w,obs}$) define-se o fator de eficiência de fluxo, expresso pela Equação (18).

$$\text{Fator de Eficiência de Fluxo} = \frac{J_{OD,obs}}{J_{OD,ref}} \Big|_{\phi,obs=\phi_{ref}} \quad (18)$$

2.3.8 Coeficiente de polarização por temperatura na DM

A polarização de temperatura no processo de DM foi avaliada de acordo com a metodologia apresentada no estudo de Srisurichan *et al.* (2006). Nessa, a transferência de calor é dividida em três principais etapas. Inicialmente, tem-se a

transferência de calor do seio da solução do lado quente até a superfície da membrana, através da camada limite adjacente à superfície dela. Esse processo pode ser descrito pela Equação (19).

$$Q = h_F(T_F - T_1) \quad (19)$$

em que Q é o fluxo de calor, h_F é o coeficiente de transferência de calor na camada limite adjacente a membrana do lado da alimentação, T_F é a temperatura do seio da alimentação e T_1 é a temperatura da superfície da membrana do lado da alimentação.

Em seguida, tem-se a transferência de calor através da membrana por condução e devido ao calor latente do vapor que atravessa os poros da membrana, conforme expresso pela Equação (20).

$$Q = J(T)\Delta H_v + \frac{k_T}{\delta}(T_1 - T_2) \quad (20)$$

em que ΔH_v é o calor latente do vapor, que corresponde a 2456 kJ.kg^{-1} à 20°C , obtido por interpolação dos dados apresentados em Lide (2009); k_T é a condutividade térmica efetiva da membrana; δ é a espessura da membrana, correspondente à $170 \mu\text{m}$ (MANAWI et al., 2014); T_2 é a temperatura da superfície da membrana do lado do destilado.

A condutividade térmica efetiva da membrana (k_T) pode ser calculada por meio da expressão (21), usando a condutividade do material da membrana (k_s), que corresponde à $0,25 \text{ Wm}^{-1}\text{K}^{-1}$ (Price; Jarratt, 2002); a condutividade do ar (k_g), que corresponde à $0,022 \text{ Wm}^{-1}\text{K}^{-1}$ (Phattaranawik; Jiratananon; Fane, 2003); e a porosidade da membrana (ε), que corresponde à $0,7$ (Xu et al., 2016).

$$k_T = \varepsilon k_g + k_s(1 - \varepsilon) \quad (21)$$

Finalmente, tem-se a transferência de calor da superfície da membrana até o seio da solução fria, através da camada limite adjacente à superfície da mesma, de acordo com a Equação (22).

$$Q = h_p(T_2 - T_p) \quad (22)$$

em que h_p é o coeficiente de transferência de calor na camada limite adjacente a membrana do lado do destilado, T_p é a temperatura do seio do destilado e T_2 é a temperatura da superfície da membrana do lado do destilado.

Os coeficientes de transferência de calor, h_F e h_p , podem ser estimados por meio de expressões semiempíricas obtidas a partir de números adimensionais. Para fluxo laminar ($Re < 2100$) e utilizando módulo de membrana plana, a equação de Graetz-Lévêque é recomendada (Equação (23)) (Srisurichan; Jiraratananon; Fane, 2006).

$$Nu = 1,86 \left(Re Pr \frac{d_h}{L} \right)^{0,33} \quad (23)$$

em que Nu , Re e Pr são os números de Nusselt, Reynolds e Prandtl, dados pelas expressões (24), (25) e (26), respectivamente. L é comprimento do canal e d_h é o diâmetro hidráulico dado pela expressão (27).

$$Nu = \frac{hL}{k_f} \quad (24)$$

em que h é o coeficiente de transferência de calor, L é o comprimento característico e k_f é a condutividade térmica do fluido.

$$Re = \frac{\rho v d_h}{\mu} \quad (25)$$

em que ρ é a densidade do fluido, v é a velocidade média do fluido e μ é a viscosidade dinâmica do fluido. Para o módulo híbrido a velocidade média do fluido no interior dos compartimentos é de $3,1 \times 10^{-2} \text{ m s}^{-1}$, já para o módulo externo é de $1,6 \times 10^{-1} \text{ m s}^{-1}$.

$$Pr = \frac{c_p \rho}{k_f} \quad (26)$$

em que c_p é a capacidade calorífica do fluido.

$$d_h = \frac{4P}{A_{canal}} \quad (27)$$

em que P é o perímetro do canal molhado e A_{canal} é a área do canal transversal ao fluxo.

Os parâmetros k_f , c_p , μ e ρ foram determinados a partir das correlações apresentadas por Carvalho *et al.* (2015), que levam em consideração o efeito da salinidade.

A partir do balanço de energia, em regime permanente, pode-se determinar as temperaturas na superfície da membrana conforme as Equações (28) e (30).

$$T_1 = \frac{\frac{k_T}{\delta} \left[T_P + \left(\frac{h_F}{h_P} \right) T_F \right] + h_F T_F - J(T) \Delta H_v}{\frac{k_T}{\delta} + h_F \left[1 + \left(\frac{k_T}{\delta h_F} \right) \right]} \quad (28)$$

$$T_2 = \frac{\frac{k_T}{\delta} \left[T_F + \left(\frac{h_P}{h_F} \right) T_P \right] + h_P T_P + J(T) \Delta H_v}{\frac{k_T}{\delta} + h_P \left[1 + \left(\frac{k_T}{\delta h_F} \right) \right]} \quad (29)$$

O coeficiente de polarização por temperatura (τ) pode ser calculado a partir da expressão (30).

$$\tau = \frac{T_1 - T_2}{T_F - T_P} \quad (30)$$

2.3.8.1 Coeficiente de polarização por concentração na DM

O transporte do vapor através da membrana de DM resulta em uma concentração na superfície dela ($C_{m,f}$) superior à verificada no seio da solução ($C_{b,f}$). A teoria do filme pode ser utilizada para relacionar as concentrações $C_{m,f}$ e $C_{b,f}$, como mostrado na Equação (31) (Rastogi; Cassano; Basile, 2015).

$$C_{m,f} = C_{b,f} \exp \left(\frac{J_{DM,obs}}{k_{m,DM}} \right) \quad (31)$$

em que $k_{m,DM}$ é o coeficiente de transferência de massa do soluto.

O coeficiente de transferência de massa, $k_{m,DM}$, pode ser estimado por meio de uma expressão análoga à equação de Graetz-Lévêque para regime laminar (Equação (32)) (Martínez-Díez; Vázquez-González, 1999).

$$Sh = 1,86 \left(Re Sc \frac{d_h}{L} \right)^{0.33} \quad (32)$$

em que Sh e Sc são os números de Sherwood e Schmidt, fornecidos pelas expressões (33) e (34), respectivamente.

$$Sh = \frac{k_{m,DM}d_h}{D} \quad (33)$$

$$Sc = \frac{\mu}{\rho D(T)} \quad (34)$$

O coeficiente de polarização por concentração (ζ) pode ser determinado por meio da Expressão (35).

$$\zeta = \frac{C_{m,f}}{C_{b,f}} \quad (35)$$

2.3.8.2 Coeficiente de polarização de vapor na DM

Uma vez que a pressão de vapor é uma função da temperatura e da concentração, o fenômeno de polarização pode ser incorporado em um único parâmetro: o coeficiente de polarização de pressão de vapor. Esse consiste na fração da força-motriz aplicada que contribui efetivamente para a transferência de massa na DM. O coeficiente de polarização de pressão de vapor (ψ) pode ser determinado por meio da Equação (36) (Rastogi; Cassano; Basile, 2015).

$$\psi = \frac{P_{m,f} - P_{m,p}}{P_{b,f} - P_{b,p}} = \frac{\Delta P_m}{\Delta P_b} \quad (36)$$

em que ΔP_b é a diferença de pressão de vapor calculada a partir das pressões de vapor nos seios da alimentação e destilado; ΔP_m é a diferença de pressão de vapor calculada na superfície da membrana.

A equação de Antoine pode ser utilizada para descrever a pressão de vapor da água em função da temperatura na ausência de salinidade ($p(T, 0)$). Os coeficientes de atividade da água em função da concentração de NaCl podem ser utilizados para corrigir os valores de pressão de vapor em função da salinidade e da temperatura ($a_w(T, C_{NaCl})$), como mostrado na Equação (37).

$$p(T, C_{NaCl}) = a_w(T, C_{NaCl})p(T, 0) \quad (37)$$

Os coeficientes de atividade da água em função da salinidade e temperatura foram determinados a partir dos dados apresentados em Chirife *et al.* (1984).

2.3.8.3 Consumo específico de energia (SEC)

Os desempenhos dos módulos externo e híbrido foram comparados quanto ao requisito energético para bombeamento, por meio da determinação do consumo específico de energia para produção de uma unidade de volume de permeado (SEC), conforme a Equação (38) (Zhu; Christofides; Cohen, 2009).

$$SEC = \frac{W_{pump}}{Q_p} = \frac{n \Delta p Q_v}{Q_p} \quad (38)$$

em que W_{pump} é o trabalho efetuado pela bomba; Q_p é vazão de permeado; Q_v e Δp são a vazão de recirculação e a perda de carga, determinadas para cada compartimento do módulo, respectivamente; n é o número de compartimentos. Para o módulo híbrido submerso, n é correspondente à 3, uma vez que esse é dividido em três compartimentos. Para o módulo externo, n é correspondente à 4, uma vez que, para realizar o processo integrado, são necessários dois módulos, cada um com dois compartimentos. O primeiro módulo é utilizado para recirculação da alimentação e solução osmótica (processo de OD), enquanto o segundo, para recirculação da solução osmótica e destilado (processo de DM).

A perda de carga foi calculada conforme a expressão (39) (Welty *et al.*, 2008).

$$\Delta p = \left(f_D \frac{L}{d_h} + K \right) v^2 \rho \quad (39)$$

em f_D é o fator de atrito de Darcy, que corresponde à $64/Re$ para fluxo laminar; K é coeficiente de perda de carga localizada; L é comprimento do canal. Para cada compartimento do módulo híbrido (Figura 2.2a), foi considerada a presença de três curvas de retorno de 180° ($K = 1,6$). Para o módulo externo, não foi considerada perda de carga localizada, de forma que $K = 0$.

2.4 RESULTADOS E DISCUSSÃO

2.4.1 Módulo externo

2.4.1.1 Osmose direta

Os valores de fluxo de permeado ($J_{w,obs}$) determinados a partir dos coeficientes angulares das retas dispostas nas Figura 2.4, encontram-se apresentados na Tabela 2.3. Nessa também se encontram expostos os principais parâmetros calculados a partir dos dados experimentais obtidos nos ensaios de osmose direta utilizando o módulo externo.

Figura 2.4 -: Monitoramento da massa da alimentação em função do tempo e temperatura para os ensaios de OD utilizado módulo externo. Em (a) resultados obtidos utilizando água destilada como alimentação e em (b) resultados obtidos utilizando esgoto doméstico após tratamento secundário como alimentação.

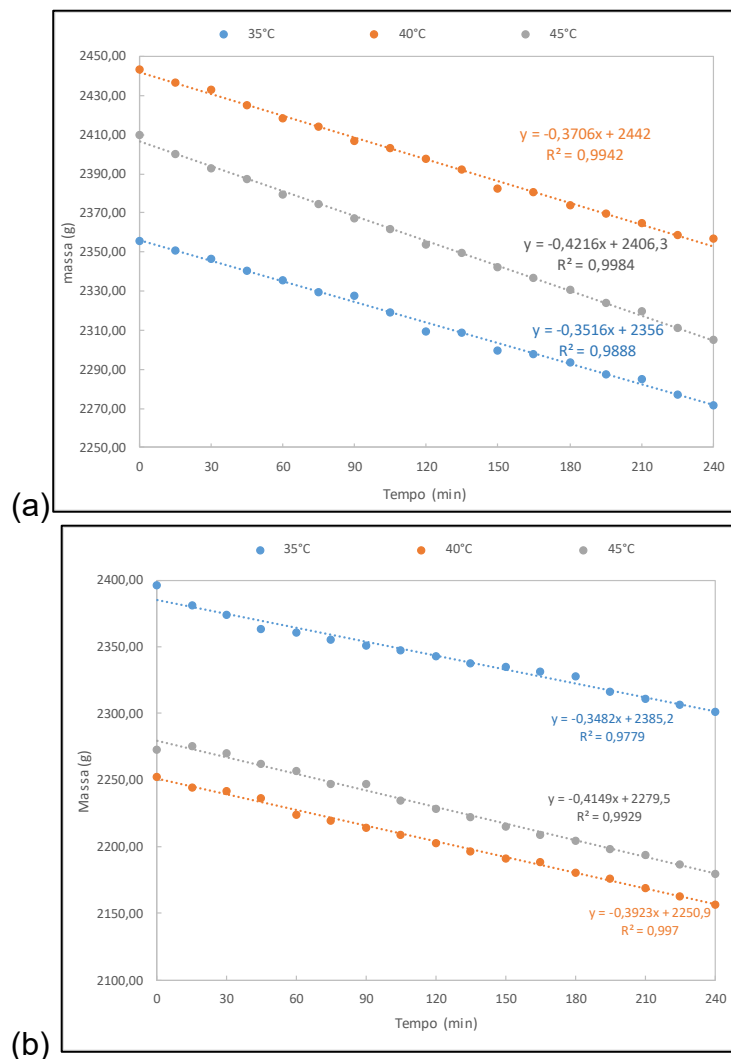


Tabela 2.3 - Resumo dos dados experimentais e dos parâmetros calculados para experimentos de OD usando o módulo externo e híbrido.

Parâmetro	Unidade	Módulo Externo						Módulo Híbrido		
		Água			Efluente			Efluente		
T	°C	35	40	45	35	40	45	40	45	50
J _{w,obs}	L.h ⁻¹ .m ⁻²	5,02	5,29	6,02	4,97	5,60	5,93	2,18	3,18	3,21
J _{w,ref}	L.h ⁻¹ .m ⁻²	10,15	11,31	14,21	10,35	12,14	15,36	13,79	16,13	18,31
J _{w,obs} /J _{w,ref}	-	0,5	0,47	0,42	0,48	0,46	0,39	0,16	0,20	0,18
J _s	g.h ⁻¹ .m ⁻²	2,34	2,51	2,99	2,34	2,51	2,99	2,51	2,99	3,27
k _{m,OD} X 10 ⁶	m.s ⁻¹	3,95	4,40	4,88	3,92	4,38	4,86	4,37	4,86	5,38
D _{NaCl}	m ² .s ⁻¹	1,89	2,12	2,35	1,89	2,11	2,34	2,11	2,34	2,59
A	L.h ⁻¹ .m ⁻² .bar ⁻¹	0,62	0,70	0,78	0,62	0,70	0,78	0,70	0,78	0,85
B/A	bar	0,41	0,44	0,45	0,42	0,42	0,46	1,06	0,85	0,77
J _{w,ref} /k _{m,OD} X 10 ²	-	71,13	71,44	80,88	73,29	76,94	87,86	87,71	92,28	94,56
J _{w,obs} /k _{m,OD} X 10 ²	-	3,56	3,34	3,43	3,56	3,55	3,39	1,39	1,82	1,66
J _{w,obs} /k _{CEPC} X 10 ²	-	361,74	353,28	363,23	301,72	300,94	308,41	308,47	278,15	275,44
k _{CEPC} X 10 ⁷	m.s ⁻¹	3,86	4,16	4,61	4,58	5,17	5,34	1,97	3,18	3,23
¹ π _{SO,bulk}	bar	37,51	35,86	40,43	38,48	39,25	44,42	43,12	44,62	45,91
² π _{SO,ref}	bar	18,3	17,55	18,01	18,49	18,18	18,45	17,94	17,73	17,84
³ π _{SO,obs}	bar	25,95	25,29	28,29	26,71	27,15	31,22	36,60	36,48	38,26
⁴ π _{Feed,bulk} x 10	bar	0,24	0,26	0,27	4,57	4,75	5,48	5,38	9,81	11,72
⁵ π _{Feed,ref} x 10	bar	0,27	0,29	0,31	4,83	5,05	5,85	5,54	11,39	13,92
⁶ π _{Feed-CEPC} x 10	bar	4,65	5	5,2	8,97	9,23	10,47	15,99	20,83	22,67
⁷ π _{Feed} + CEPC	bar	18	17,9	20,73	18,83	19,31	23,77	35,87	34,37	36,35
⁸ Δπ _{bulk}	bar	37,49	35,83	40,4	38,02	38,77	43,88	42,58	43,63	44,74
⁹ Δπ _{ref}	bar	18,27	17,52	17,98	18,01	17,68	17,87	17,38	16,59	16,44
¹⁰ Δπ _{obs} - CEPC	bar	25,49	24,79	27,77	25,81	26,23	30,17	20,61	15,64	15,59
¹¹ Δπ _{obs} + CEPC	bar	7,96	7,4	7,56	7,88	7,84	7,45	0,73	2,11	1,91

¹Pressão osmótica no seio da solução osmótica

²Pressão osmótica calculada na superfície da membrana voltada para solução osmótica considerando o fluxo de referência $[\pi_{SO,ref} = \pi_{SO,bulk} e^{-J_{(w,ref)}/k_{(m,OD)}}]$

³Pressão osmótica calculada na superfície da membrana voltada para solução osmótica considerando o fluxo observado $[\pi_{SO,obs} = \pi_{SO,bulk} e^{-J_{(w,obs)}/k_{(m,OD)}}]$;

⁴Pressão osmótica no seio da alimentação

⁵Pressão osmótica calculada na superfície da membrana voltada para alimentação desconsiderando o efeito da polarização externa e do fluxo inverso de sal $[\pi_{Alim} (\frac{1}{1-\phi})]$

⁶Pressão osmótica calculada na superfície da membrana voltada para alimentação desconsiderando a polarização de concentração externa $[(\pi_{Alim} + \frac{B}{A}) (\frac{1}{1-\phi})]$

⁷Pressão osmótica calculada na superfície da membrana voltada para alimentação considerando a polarização de concentração externa e o fluxo inverso de sal $[(\pi_{Alim} + \frac{B}{A}) (\frac{1}{1-\phi}) e^{J_{(w,obs)}/k_{CEPC}}]$

⁸ $\Delta\pi_{bulk} = \pi_{SO,bulk} - \pi_{Feed,bulk}$

⁹ $\Delta\pi_{ref} = \pi_{SO,ref} - \pi_{Feed,ref}$

¹⁰ $\Delta\pi_{obs-CEPC} = \pi_{SO,obs} - \pi_{obs-CEPC}$

¹¹ $\Delta\pi_{obs+CEPC} = \pi_{SO,obs} - \pi_{obs+CEPC}$

Independentemente da alimentação utilizada, o aumento da temperatura promoveu o incremento de $J_{w,obs}$ (Tabela 2.3). Com o intuito de elucidar os principais fatores que atuam nesse aumento, inicialmente foi avaliado o efeito da temperatura no fluxo de referência ($J_{w,ref}$), descrito pela Equação (17). Posteriormente, foram analisados os principais parâmetros que atuam em $J_{w,obs}$, de acordo com a Equação (14), bem como avaliados os fatores de eficiência de fluxo ($J_{w,obs}/J_{w,ref}$).

De acordo com os resultados apresentados na Tabela 2.3, o aumento da temperatura promoveu um incremento de $J_{w,ref}$. Esse aumento acentua a diluição do soluto na camada suporte da membrana e, portanto, intensifica a polarização de concentração interna dilutiva. Em contrapartida, o aumento da temperatura resultou no incremento do coeficiente de transferência de massa do soluto nessa camada ($k_{m,OD}$), em decorrência do aumento do coeficiente de difusão do cloreto de sódio (D_{NaCl}), o que atenua a polarização. Dessa forma, os aumentos de $J_{w,ref}$ e de k_m atuam de forma antagônica. A predominância de cada um deles pode ser relacionada à razão $J_{w,ref}/k_{m,OD}$, de acordo com a Equação (17). Conforme observado, o aumento da temperatura promoveu o aumento dessa razão, indicando a predominância do efeito do fluxo. Assim, verificou-se que o aumento da temperatura acentuou a polarização interna. Como consequência, o aumento da pressão osmótica, em decorrência do aumento da temperatura (Equação de Van't Hoff), foi reduzido, conforme pode ser verificado ao serem comparados os valores de pressão osmótica no seio da solução ($\pi_{SO,bulk}$) e calculado na superfície da membrana $\left[\pi_{SO,ref} = \pi_{SO,bulk} e^{-\left(\frac{J_{w,ref}}{k_{m,OD}}\right)} \right]$. Esse fato resultou em um gradiente praticamente independente da temperatura ($\Delta\pi_{ref}$). Assim, o aumento do fluxo não pode ser explicado pelo aumento da pressão osmótica, mas pelo aumento do coeficiente de permeabilidade (A), promovido pela redução da viscosidade do solvente.

Em relação aos valores de $J_{w,obs}$, verificou-se que, quando comparados aos valores de $J_{w,ref}$, esses foram significativamente inferiores e que não aumentaram de forma tão expressiva com a temperatura. Essa diferença pode ser explicada a partir das análises da razão $J_{w,obs}/k_{m,OD}$, do fluxo inverso de sal, expresso indiretamente pela razão B/A , e da polarização de concentração externa.

O aumento da temperatura reduziu a razão $J_{w,obs}/k_{m,OD}$, de forma que favoreceu a redução da diluição na camada porosa e resultou em valores de pressão osmótica na superfície da membrana ($\pi_{SO,obs}$) superiores aos encontrados para o fluxo de referência ($\pi_{SO,ref}$), mesmo na presença do fluxo inverso de sal. Dessa forma, o aumento da temperatura atenuou a polarização interna dilutiva, conforme pode ser verificado pela redução dos valores das razões $J_{w,obs}/k_{m,OD}$. Entretanto, verificou-se que os valores de $J_{w,obs}$ foram expressivamente inferiores aos de $J_{w,ref}$, o que pode ser explicado pela polarização de concentração externa na face da alimentação, negligenciada na determinação de $J_{w,ref}$.

A polarização de concentração externa está relacionada ao coeficiente de transferência de massa, k_{CECP} , e ao $J_{w,obs}$, conforme expresso pelo último termo da Equação (14). De acordo com essa expressão, a redução $J_{w,obs}$ e o aumento de k_{CECP} estão relacionados a uma menor polarização. Nesse sentido, com o intuito de avaliar a extensão da polarização externa, foram estimados os valores de k_{CECP} , utilizando os valores $J_{w,obs}$ e a Equação (14). Para os ensaios realizados com água e, portanto, na ausência de incrustação, esse coeficiente está relacionado à resistência ao transporte do soluto na camada limite hidrodinâmica. Já para os ensaios realizados com esgoto, esse parâmetro está relacionado tanto à resistência fornecida pela camada limite quanto pela torta de incrustação.

Ao serem comparados os valores de k_{CECP} , observou-se que, para o esgoto, esses foram ligeiramente superiores aos obtidos para a água, indicando que a transferência de massa do soluto é mais efetiva no primeiro caso. Esse fenômeno é denominado de polarização de concentração reduzida pela torta (*Cake reduced concentration polarisation*), reportado por Kim *et al.* (2009). De acordo com esse mecanismo, a torta formada reduz a deposição do soluto na superfície da membrana, de forma que a concentração nessa seria menor do que a esperada para a polarização de concentração convencional.

Adicionalmente, observou-se que o aumento da temperatura reduziu a resistência a transferência de massa do soluto na camada polarizada tanto para água quanto para o esgoto, em decorrência do aumento da difusividade do soluto, o que atua na redução da polarização da concentração externa. Em contrapartida, o aumento do fluxo

acentua essa polarização reduzindo a pressão efetiva para a permeação. Dessa forma, os aumentos de $J_{w,obs}$ e de k_{CECP} atuam de forma oposta. A predominância de cada um deles pode ser relacionada à razão $J_{w,obs}/k_{CECP}$, de acordo com a Equação (14). Conforme observado, o aumento da temperatura promoveu o aumento dessa razão, indicando a predominância do efeito do fluxo e, portanto, do aumento da polarização.

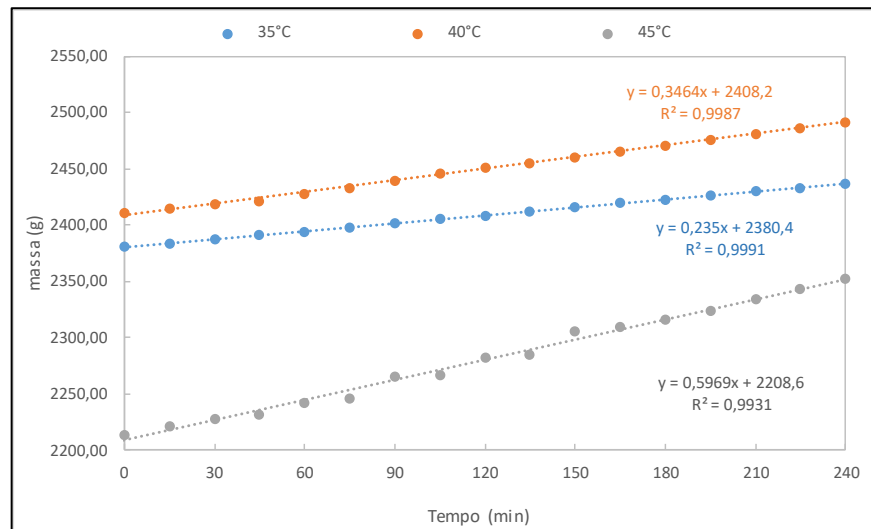
Utilizando os valores de k_{CECP} determinados, puderam ser comparados os valores de gradiente de pressão osmótica considerando a polarização externa ($\Delta\pi_{obs+CECP}$) aos obtidos desconsiderando esse efeito ($\Delta\pi_{obs-CECP}$ e $\Delta\pi_{ref}$). Verificou-se que os primeiros foram substancialmente inferiores aos últimos, o que explica a redução de $J_{w,obs}$ em relação ao $J_{w,ref}$. Assim, os efeitos antagônicos de redução da pressão efetiva, decorrente da polarização externa, e o aumento do coeficiente de permeabilidade, decorrente da redução da viscosidade, levaram a um aumento menos pronunciado do fluxo de permeado em função da temperatura quando comparado aos valores de referência.

Utilizando os valores de fluxo observado e de referência foi possível determinar os fatores de eficiência de fluxo. Observou-se que o aumento da temperatura, levou a uma redução dessa eficiência em virtude do aumento mais pronunciado do fluxo de referência em função da temperatura pelos motivos supracitados. Ressalta-se que a utilização de maiores velocidades de escoamento do lado da alimentação resultaria na compressão da camada limite (até certo ponto), o que poderia reduzir a polarização de concentração externa e resultar em maiores valores de eficiência de fluxo.

2.4.1.2 Destilação assistida por membranas

Os valores dos fluxos permeado ($J_{DM,obs}$), determinados a partir dos coeficientes angulares das retas dispostas na Figura 2.5, encontram-se apresentados na Tabela 2.4. Também se encontram apresentados os valores medianos de rejeição de salinidade determinados. Ademais, nessa tabela encontram-se expostos os principais parâmetros calculados a partir dos dados experimentais.

Figura 2.5 - Monitoramento da massa do destilado nos ensaios de DM utilizando o módulo externo em função da temperatura da alimentação.



O incremento da temperatura promoveu o aumento do fluxo de permeado na DM (Tabela 2.4). Esse está relacionado ao aumento da pressão de vapor da alimentação, o que resulta em uma maior força motriz para permeação. Com o intuito de elucidar os principais fatores que influenciaram o aumento do fluxo de permeado, foram avaliados os efeitos das polarizações de temperatura, concentração e vapor na DM.

A polarização de temperatura, indicada pelo coeficiente de polarização τ , acarreta que as temperaturas nas superfícies da membrana sejam diferentes das medidas nos seios da alimentação e do destilado, o que resulta em uma importante redução na força-motriz. Para o intervalo de temperatura avaliado, o aumento da temperatura resultou no aumento da polarização, conforme pode ser verificado pela redução do coeficiente τ . Isso se deve ao aumento expressivo do fluxo de permeado, em decorrência do aumento exponencial da pressão de vapor. Maiores fluxos permeado resultam em maiores fluxos de calor através das fases líquidas, o que aumenta o gradiente de temperatura nas camadas limites e resultam em uma maior polarização. Dessa forma, o fluxo permeado não aumenta de forma tão rápida quanto o aumento da pressão de vapor.

Quando água é utilizada como alimentação, espera-se que o coeficiente de polarização de temperatura seja bem próximo ao da polarização de vapor (ψ), de forma que o primeiro pode ser considerado uma boa medida para a redução da força motriz para permeação. No estudo de Díez e González (1999), por exemplo, foi

verificada uma diferença de apenas 0,6% entre esses parâmetros, ao se utilizar água destilada como alimentação. Para o presente estudo, entretanto, verificou-se uma discrepância entre esses coeficientes ($\sim 14\%$), o que pode ser atribuído a presença de solutos não-voláteis na alimentação, bem como a polarização de concentração.

Devido à transferência de vapor através da membrana, a concentração de soluto na superfície dela (C_m) torna-se maior do que a encontrada no seio da alimentação ($C_{b,f}$). Dessa forma, o aumento do fluxo de permeado resulta em uma maior extensão da polarização, conforme pode ser verificado pelo aumento do coeficiente ζ . A presença de solutos não voláteis na alimentação, bem como da polarização de concentração, resulta na redução do coeficiente de atividade da água (Chirife; Resnik, 1984) e, portanto, da pressão de vapor na superfície da membrana. Dessa forma, o fluxo de permeado não aumenta de forma tão rápida, quanto o aumento da pressão de vapor esperado na ausência de salinidade e da polarização de concentração.

Os efeitos relativos da polarização de temperatura, salinidade da alimentação e polarização de concentração no fluxo permeado podem ser expressos de acordo com os parâmetros J_{id} (Equação (40)), J_t (Equação (41)) e J_v (Equação (42)) (Martínez-Díez; Vázquez-González, 1999). Esses levam em consideração a dependência da pressão de vapor em relação à temperatura e salinidade ($p = p(T, C)$). Os resultados encontrados estão dispostos na Figura 2.6.

$$J_{id} = C[p(T_{f,b}, 0) - p(T_{p,b}, 0)] \quad (40)$$

$$J_t = C[p(T_1, 0) - p(T_2, 0)] \quad (41)$$

$$J_v = C[p(T_1, c_{f,b}) - p(T_2, 0)] \quad (42)$$

em que C é o coeficiente da destilação assistida por membranas, determinado a partir do coeficiente linear da reta obtida a partir dos dados de $J_{DM,obs}$ em função do gradiente de pressão de vapor através da membrana (ΔP_m). Nesse estudo, C foi correspondente à $10,3 \cdot 10^{-7} \text{kg} \cdot \text{s}^{-1} \text{Pa}^{-1} \cdot \text{m}^2$. Esse valor é similar àquele estimado por Díez e Gonzáles (1999) para uma membrana de DM de PTFE.

Tabela 2.4 - Resumo dos dados experimentais e dos parâmetros calculados para experimentos de DM usando o módulo externo e híbrido.

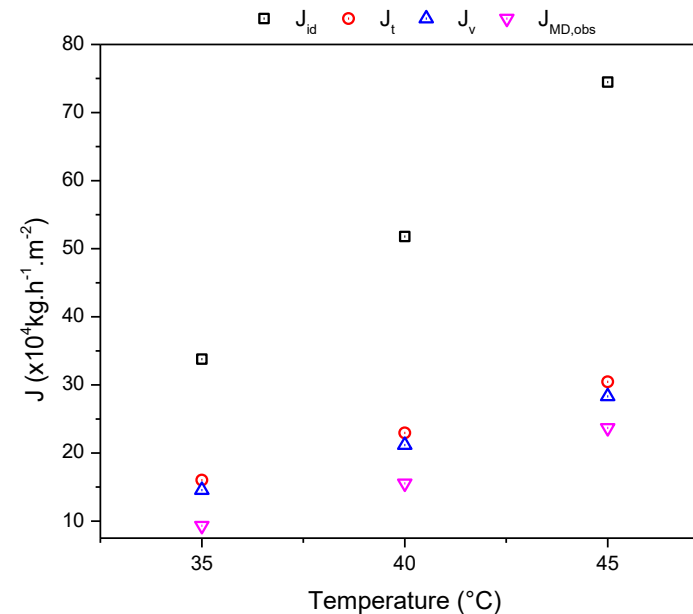
Configuração	T_f (°C)	T_p (°C)	J (10^4) ($\text{kg}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{s}^{-1}$)	h_F $\text{Wm}^{-2}\text{K}^{-1}$	h_p $\text{Wm}^{-2}\text{K}^{-1}$	T_1 (°C)	T_2 (°C)	ΔT_m (°C)	τ	C_f (gL^{-1})	C_m (gL^{-1})	ζ	ΔP_{bulk} (kPa)	ΔP_m (kPa)	ψ	$^1\Delta T$ out-in, d (°C)	$^2\Delta T$ out-in, f (°C)	$^3\text{LMTD}$ (°C)	R_{obs} (%)
Externo	35	20	9,32	1535	1559	31,1	23,9	7,2	0,482	54,9	57,56	1,04	3,27	1,37	0,418	1,60	-1,05	14,4	99,89
	40	20	15,54	1539	1559	34,5	25,4	9,1	0,456	54,9	59,19	1,07	5,03	1,97	0,392	1,88	-1,71	19,6	99,88
	45	20	23,69	1543	1559	37,8	27,1	10,7	0,427	54,9	61,25	1,11	7,23	2,59	0,359	2,66	-2,41	22,7	99,87
Híbrido	40	20	1,89	306	311	31,86	28,02	3,8	0,192	58,40	61,15	1,05	4,11	0,76	0,190	2,40	-3,90	16,4	99,98
	45	20	9,17	307	311	33,72	31,14	2,6	0,103	58,40	60,87	1,04	5,91	0,52	0,090	3,64	-3,63	17,2	97,69
	50	20	10,48	308	311	36,57	33,29	3,3	0,109	58,40	61,10	1,05	7,39	0,80	0,110	3,84	-4,24	17,4	97,24

¹Diferença entre as temperaturas de saída e entrada do destilado

²Diferença entre as temperaturas de saída e entrada da alimentação

³Diferença de temperatura média logarítmica.

Figura 2.6 - Efeitos relativos da polarização de temperatura, do decréscimo da pressão de vapor da alimentação devido à presença de solutos não voláteis e da concentração por polarização na DM para o módulo externo.



O parâmetro J_{id} representa o fluxo ideal na DM em que os efeitos de polarização de concentração e temperatura, bem como o da salinidade da alimentação, não são considerados. O parâmetro J_t leva em consideração apenas a polarização de temperatura, de forma que a diferença entre J_{id} e J_t representa a importância dessa polarização na redução do fluxo. J_v representa o fluxo de permeado na presença de salinidade e da polarização de temperatura, desconsiderando o efeito da polarização de concentração. Dessa maneira, a diferença entre J_v e $J_{DM,obs}$ representa a importância do efeito da polarização de concentração.

A partir dos resultados encontrados, observou-se que polarização de temperatura apresentou grande influência na redução do fluxo observado, promovendo, em média, 56% de redução quando comparado ao fluxo ideal. Entretanto, apenas a polarização de temperatura não é suficiente para explicar a redução observada. Verificou-se que essa redução foi em média de 70% ao serem considerados os efeitos de polarização de temperatura e concentração ($J_{id} - J_{DM,obs}$).

Os resultados encontrados ressaltam a importância dos fenômenos de polarização no processo de reconcentração salina por destilação assistida por membranas. Assim como na OD, a polarização pode ser reduzida por meio da alteração das condições hidrodinâmicas, entretanto, a redução do fluxo em decorrência da presença da salinidade é inerente a esse processo.

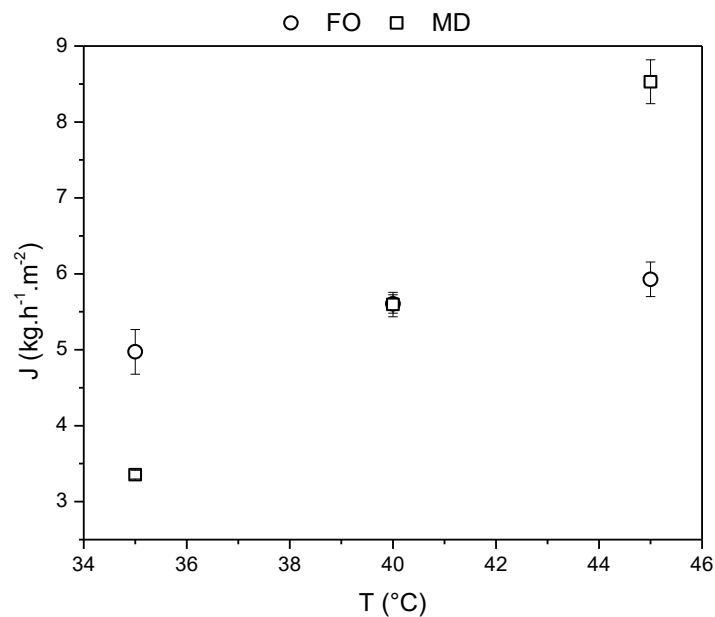
O desempenho do processo de DM também foi avaliado em relação à rejeição de salinidade (R_{obs}), conforme apresentado na Tabela 2.4. Foram observadas rejeições superiores à 99,87% para todas as condições avaliadas, o que mostra a efetividade da DM na remoção de solutos não-voláteis. Uma ligeira redução da eficiência foi observada de 35 a 45°C. Essa pode ser explicada pela maior polarização de concentração e maior coeficiente de difusão do soluto na camada polimérica.

2.4.1.3 Estimativa da temperatura de acoplamento para o módulo híbrido

Utilizando os dados obtidos nos ensaios de OD, que empregaram esgoto como alimentação, e àqueles obtidos na DM, estimou-se a temperatura da SO para que os processos de osmose e destilação ocorressem em regime permanente no módulo híbrido (ponto de acoplamento). A temperatura encontrada foi de 40°C. Essa foi

determinada por meio da interseção entre os dados de fluxo permeado obtidos para os processos de OD e DM (Figura 2.7). A temperatura estabelecida é coerente com a determinada por outros autores. Liu *et al.* (2016) encontraram 39°C utilizando urina como alimentação da OD e uma solução osmótica de 1M de NaCl. Em seu estudo foram utilizadas membranas de osmose direta de CTA da HTI e de DM de PTFE.

Figura 2.7 - Dados de fluxo de permeado para a OD e DM utilizados para estimar a temperatura da SO para operação em regime permanente do módulo híbrido. As barras de erro representam a incerteza padrão combinada para fluxos de permeado.



2.4.2 Módulo híbrido

Os coeficientes angulares das retas ajustadas aos dados de massa em função do tempo de operação para o módulo híbrido, mostradas na Figura 2.8, encontram-se dispostos na Tabela 2.5.

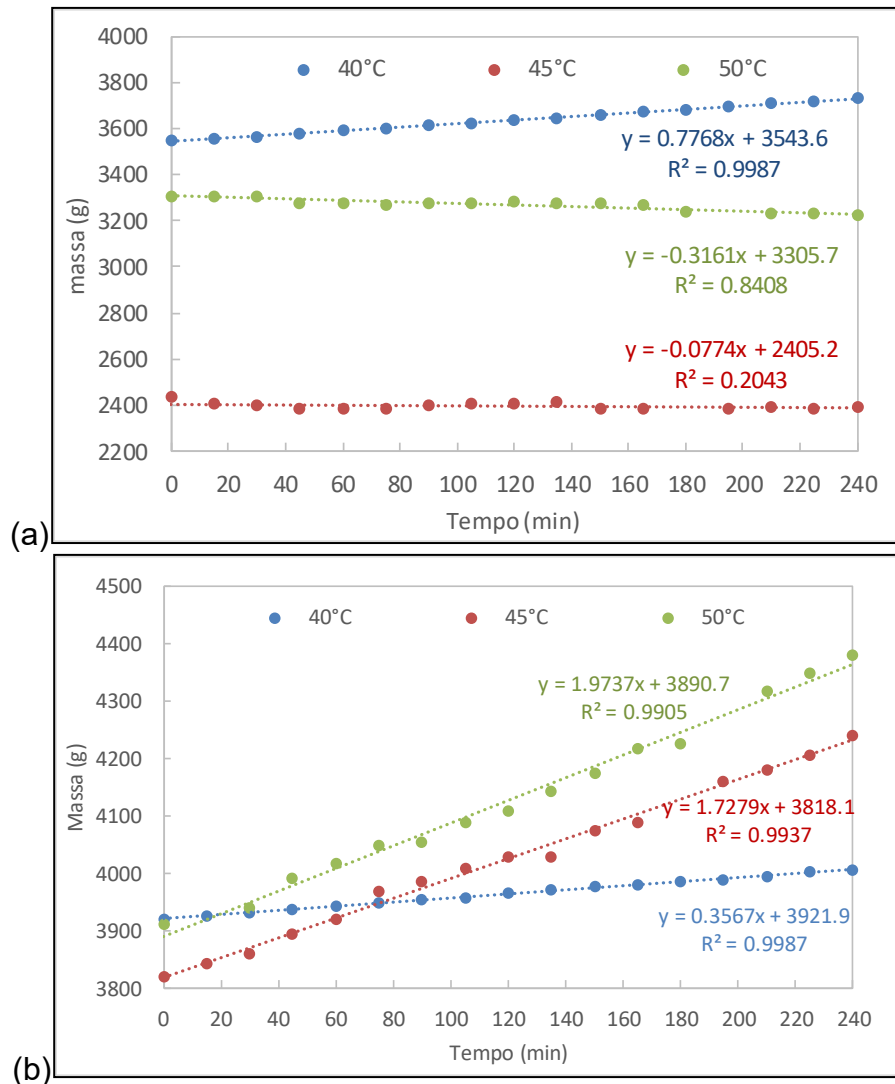
Tabela 2.5 - Resultados obtidos nos ensaios com módulo híbrido para as temperaturas de 40, 45 e 50°C

T (°C)	OD			DM		
	α (g.min ⁻¹)	p valor	$J_{obs,OD}$ (L.m ⁻² .h ⁻¹)	α (g.min ⁻¹)	p valor	$J_{obs,DM}$ (L.m ⁻² .h ⁻¹)
40	0,77	1,04E-22	1,51	0,36	2,70E-21	0,68
45	0,07	3,60E-01	3,19	1,73	3,40E-15	3,30
50	-0,32	3,40E-07	3,22	1,97	1,20E-13	3,77

Para 40°C, o valor do coeficiente angular obtido para OD foi positivo, indicando o aumento contínuo da massa da SO em função do tempo. Essa observação deve-se

ao fato do fluxo obtido na OD ser superior ao da DM, resultando no acúmulo de permeado no tanque de SO. Diferentemente para 50°C, o coeficiente angular obtido para OD foi negativo, indicando o declínio da massa da SO ao longo da operação, em virtude da superioridade do fluxo da DM em relação ao da OD. Já para a temperatura de 45°C, o coeficiente angular não foi significativo, ao nível de confiança de 95%, indicando a estabilidade da massa da SO ao longo do ensaio, conforme pode ser verificado na Figura 2.8. Dessa forma, para essa temperatura, as taxas de transferência de água nos processos de OD e DM foram equivalentes, o que corresponde ao ponto de acoplamento dos processos para o módulo híbrido.

Figura 2.8 - Resultados dos ensaios com o módulo híbrido para as temperaturas de 40, 45 e 50°C. Em (a) resultados de monitoramento da massa da SO e em (b) resultados de monitoramento da massa do destilado.



Para o módulo híbrido, o aumento da temperatura promoveu o aumento dos fluxos de permeado tanto na OD quanto na DM (Tabela 2.5). Entretanto, os valores obtidos foram inferiores àqueles observados para os testes realizados com o módulo externo em condições semelhantes. As diferenças entre os fluxos, resultou em um ponto de acoplamento para o módulo híbrido diferente do estimado a partir dos valores obtidos com o módulo externo.

Com o intuito de analisar os principais fatores que atuaram nessa diferença, foram avaliados os efeitos de polarização em ambos os processos e esses foram comparados aos observados para o módulo externo.

Para a OD, a PCI foi inferior àquela observada para o módulo externo, conforme pode ser verificado por meio da comparação dos valores de $\pi_{SO,obs}$ determinados (Tabela 2.3). A menor PCI está relacionada aos menores fluxos de permeado obtidos para o módulo submerso, de forma que a diluição na camada suporte foi inferior à observada para o módulo externo. Apesar dos maiores valores de $\pi_{SO,obs}$ encontrados para o módulo híbrido, os fluxos de permeado obtidos foram inferiores aos observados para o módulo externo, o que pode ser explicado pela PCE.

Para a avaliação da PCE, foram estimados para o módulo híbrido os valores de k_{CECP} , utilizando os valores $J_{w,obs}$ e a Equação (14). Conforme observado, os valores de k_{CECP} foram substancialmente inferiores aos obtidos para o módulo externo, indicando uma maior contribuição da PCE.

Especificamente em relação ao efeito da temperatura para o módulo híbrido, observou-se que, de maneira semelhante à verificada para o módulo externo, o aumento desse parâmetro atuou no aumento do coeficiente de transferência de massa do soluto na camada polarizada (k_{CECP}), o que promove a redução da PCE. Em contrapartida, o aumento do fluxo de permeado, em decorrência do aumento da temperatura, resulta na acentuação dessa polarização. Dessa forma, os aumentos de $J_{w,obs}$ e de k_{CECP} atuaram de forma oposta (Equação (14)). A predominância de cada um deles pode ser relacionada à razão $J_{w,obs}/k_{CECP}$. Como observado, o aumento da temperatura promoveu a redução dessa razão, indicando a predominância do efeito do coeficiente de transferência de massa (k_{CECP}) e, portanto, da redução da

polarização. Esse efeito foi oposto ao observado para o módulo externo, o que pode ser explicado pelo aumento menos pronunciado do fluxo de permeado para o módulo híbrido.

Utilizando os valores de k_{CECP} determinados, os gradientes de pressão osmótica considerando a polarização externa ($\Delta\pi_{obs+CEPC}$) para os módulos híbrido e externo puderam ser comparados. Verificou-se que os primeiros foram substancialmente inferiores aos últimos, em decorrência da PCE, o que explica os menores valores de fluxo observados.

Em relação a DM, os menores fluxos de permeado obtidos podem ser relacionados a uma maior extensão da polarização de temperatura, bem como a maior troca térmica existente entre alimentação e destilado, em decorrência da maior área.

A maior polarização de temperatura obtida (Tabela 2.4) para o módulo híbrido está relacionada aos menores coeficientes de transferência de calor, em decorrência da menor velocidade de escoamento empregada nesse módulo. Ressalta-se que a contribuição da polarização de concentração também está relacionada a essa redução, mas sua contribuição é menos significativa, em virtude dos menores valores de fluxo permeado observados, quando comparados aos obtidos para o módulo externo.

Outro fator que contribuiu para a redução do fluxo foi a maior perda de calor através do módulo híbrido, devido a sua maior área. Como consequência, verificou-se que a temperatura da alimentação da DM foi reduzida severamente, como pode ser observado por meio do parâmetro $\Delta T_{out-in,f}$ (Tabela 2.4). Adicionalmente, um aumento mais expressivo da temperatura do destilado ($\Delta T_{out-in,p}$) foi constatado. Assim, a maior troca térmica no módulo híbrido reduziu o gradiente de temperatura através da membrana, resultando em menores valores de LMTD, o que promoveu, portanto, a redução do fluxo.

Ressalta-se que, apesar dos menores fluxos, a operação de forma submersa, como proposta para o módulo híbrido, é, em geral, menos intensiva em termos de gasto energético quando comparada à operação externa. Isso se deve a não necessidade do bombeamento da alimentação para o módulo externo. Dessa maneira, os ganhos

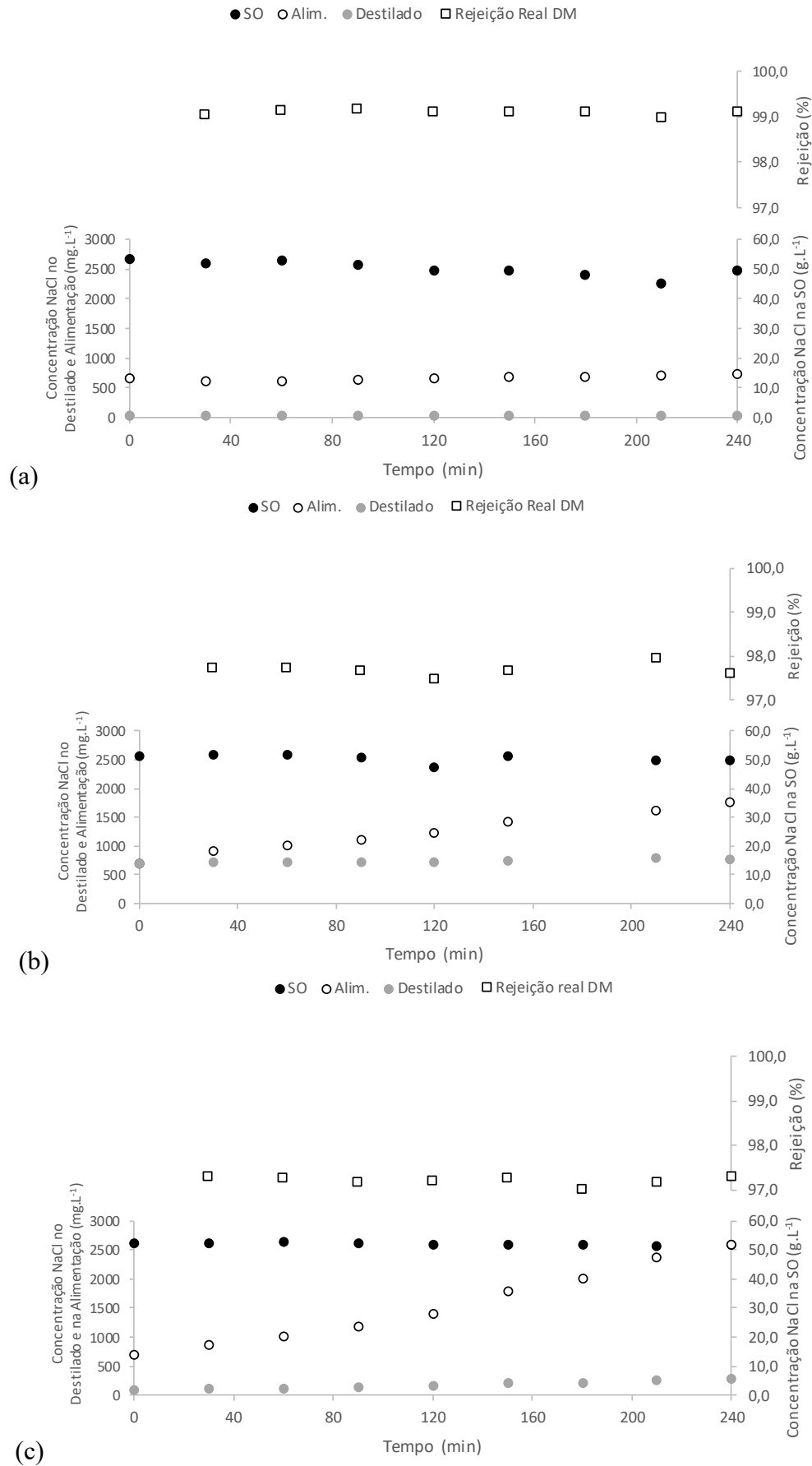
em termos energéticos da operação submersa devem ser levados em consideração na avaliação da viabilidade econômica do sistema proposto, mesmo em face dos menores fluxos permeado obtidos.

Com o objetivo de comparar os desempenhos do módulo externo e do módulo híbrido submerso, realizou-se a estimativa da energia específica para o bombeamento (SEC) em ambos os processos. Para tanto, considerou-se que, para a operação utilizando o módulo externo, seriam necessários dois módulos: um módulo para recirculação da alimentação e da solução osmótica (processo de OD) e outro módulo para recirculação da solução osmótica, proveniente do processo de OD, e do destilado (processo de DM).

A SEC correspondente para cada uma das configurações foi comparada nas condições de acoplamento previamente determinadas. Para o módulo externo, as condições de acoplamento foram: temperatura da alimentação, SO e destilado correspondentes à 20, 40 e 20°C, respectivamente. Já para o módulo híbrido, as condições de acoplamento foram: temperatura da alimentação, SO e destilado correspondentes à 20, 45 e 20°C, respectivamente. Para essas condições, a SEC para o módulo externo foi de 0,20 kWh.m⁻³ e para o módulo híbrido 0,15 kWh.m⁻³. Assim, mesmo diante de um menor fluxo, o requisito energético relacionado ao bombeamento para o módulo híbrido foi inferior ao encontrado para o módulo externo, indicando a potencialidade do sistema desenvolvido.

O desempenho do processo de DM para o módulo híbrido também foi avaliado em relação à rejeição de salinidade (R_{obs}), conforme apresentado na Tabela 2.4 e na Figura 2.9. Foram observadas rejeições superiores à 97% para todas as condições avaliadas, o que mostra a efetividade da DM na remoção de solutos não-voláteis.

Figura 2.9 - Resultados do monitoramento da salinidade no módulo híbrido submerso, para as temperaturas de 40°C (a), 45°C (b) e 50°C (c).



O desempenho do módulo híbrido no ponto de acoplamento também foi avaliado em termos de rejeição de matéria orgânica, micropoluentes e nitrogênio (amoniacoal e total). Os valores encontrados estão dispostos na Tabela 2.6. Conforme pode ser observado, elevadas eficiências de remoção foram obtidas para todos os parâmetros avaliados, as quais foram próximas àquelas reportadas em outros estudos. Gao *et al.* (2018), por exemplo, avaliaram o desempenho da OD no tratamento de esgoto doméstico utilizando um módulo externo e membranas de CTA da HTI. As concentrações de COT, NT e NH_4^+ na alimentação empregada foram de, respectivamente, 196, 55,4 e 43,2 mg L^{-1} , e as eficiências de remoção obtidas foram de, respectivamente, 96,5, 93,3 e 95,4%, que são bem próximas às obtidas no presente estudo.

Tabela 2.6 - Desempenho do módulo híbrido em termos da remoção de nitrogênio total, amoniacoal e carbono orgânico total.

Corrente	COT (mg L^{-1})	NT (mg L^{-1})	NH_4^+ (mg L^{-1})	Condutividade ($\mu\text{S.cm}^{-1}$)
Alimentação	228,5	80,30	49,88	1300
Solução osmótica	14,43	7,94	0,98	84.000
Destilado	12,10	5,13	0,10	25,2
Eficiência de remoção OD (%)	93,90	90,11	98,04	-
Eficiência de remoção DM (%)	16,14	35,40	89,80	99,997
Eficiência de remoção OD+DM (%)	94,90	93,78	99,80	98,062

Tabela 2.7 - Desempenho do módulo híbrido em termos da remoção micropoluentes orgânicos. Concentração inicial dos fármacos 2000 ng L^{-1} .

Micropoluente ¹	Concentração no Destilado ¹ (ng L^{-1})	Remoção OD + DM ² (%)
17 α -etinilestradiol	<8,9	>99,56
Betametasona	<8,2	>99,59
Loratadina	<11,9	>99,40
Fluconazol	<50,0	>97,50
Cetoprofeno	<8,9	>99,56
Prednisona	<8,5	>99,57
Fenofibrato	<10,7	>99,47

¹Concentração inicial dos fármacos na alimentação equivalente a 2 $\mu\text{g.L}^{-1}$

²Calculadas considerando as eficiências de recuperação apresentadas na Tabela 2.2, o fator de concentração no processo de extração em fase sólida e o limite inferior da curva de calibração, a saber, 1 $\mu\text{g.L}^{-1}$

Conforme apresentado na Tabela 2.7, elevadas eficiências de remoção foram observadas para os micropoluentes estudados (>97,5%), o que pode ser justificado pela associação dos processos de OD e DM.

Na OD, a rejeição de um dado componente pode ser atribuída, fundamentalmente, aos seguintes parâmetros: tamanho da molécula, avaliado indiretamente pelo seu diâmetro ou massa molar (MW); carga da molécula no pH de operação, obtida por meio de dados especiação e pK_a ; e hidrofobicidade, avaliada pelo coeficiente de partição água-octanol (K_{ow}). Para os micropoluentes selecionados neste estudo, os valores dos diâmetros, MW, carga, pK_a e K_{ow} encontram-se apresentados na Tabela 2.1.

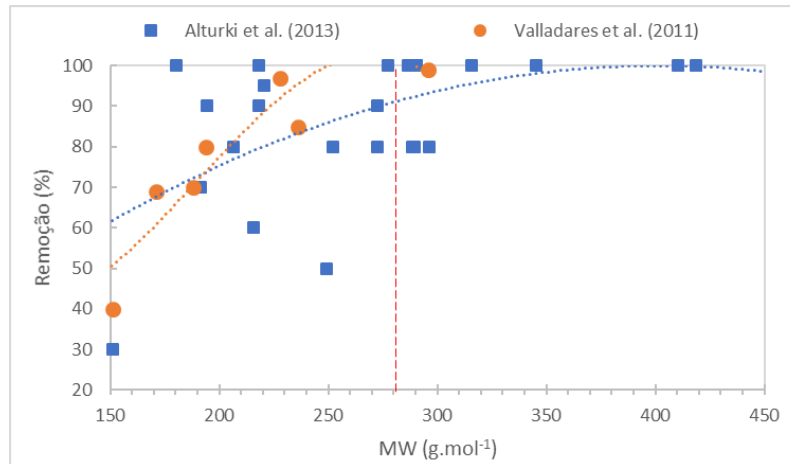
Dentre micropoluentes avaliados, apenas o cetoprofeno é uma molécula negativa no pH de operação, a saber, 7. Dessa maneira, sua rejeição está relacionada tanto à repulsão eletrostática, tendo em vista que o ponto isoelétrico da membrana de OD é de aproximadamente 4 (Valladares *et al.*, 2011), quanto à exclusão por tamanho.

Valladares *et al.* (2011) obtiveram eficiências de remoção próximas à 100% para o cetoprofeno, em condições próximas às empregadas neste presente estudo, a saber, esgoto doméstico como alimentação da OD e membranas de CTA da HTI. Dessa maneira, elevadas eficiências de remoção desse composto podem ser relacionadas à OD no presente trabalho.

Em relação aos demais micropoluentes estudados, esses são neutros para a faixa de pH avaliada, de forma que sua rejeição na OD está relacionada ao mecanismo de exclusão por tamanho. Em geral, para esse caso, quanto maior a massa molar da molécula, maior a rejeição associada (Coday *et al.*, 2014).

Com o intuito de avaliar o efeito da massa molar nas rejeições da membrana de OD, os resultados obtidos em dois diferentes estudos foram compilados e encontram-se apresentados na Figura 2.10. Nesses estudos, foram avaliados diferentes micropoluentes orgânicos e, em ambos, foram utilizadas membranas de OD fornecidas pela HTI. Como pode ser observado, em geral, o aumento da massa molar, promove o aumento de eficiência de remoção na OD. Especificamente, para massas superiores à $270 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$, eficiências de remoção maiores que 80% foram encontradas nos estudos selecionados. Dessa maneira, no presente trabalho, uma vez que as massas molares dos micropoluentes neutros encontram-se situadas na faixa de 272 e $393 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$, eficiências de remoção de no mínimo 80% são esperadas.

Figura 2.10 - Resultados de rejeição de diferentes micropoluentes orgânicos em função da massa molar compilados dos estudos de Alturki *et al.* (2013) e Valladares *et al.* (2011).



Na DM, a transferência de um determinado componente da alimentação para o destilado está relacionada a sua volatilidade, a qual pode ser avaliada por meio da constante de Henry (pK_H). Conforme observado no estudo Wijekoon *et al.* (2014), micropoluentes com valores de pK_H superiores a 9, ou seja, que apresentam baixa volatilidade, exibiram elevadas eficiências de remoção, próximas à 99%. A maioria dos compostos avaliados no presente estudo, apresenta pK_H superior a 9 (Tabela 2.1), o que justifica as elevadas eficiências de remoção verificadas (Tabela 2.7). Apenas dois deles, betametasona e fenofibrato, apresentam valores de pK_H inferiores a 9, o que poderia limitar à rejeição desses compostos na DM. Entretanto, as elevadas eficiências de remoção esperadas para esses compostos na OD, devido às elevadas massas molares associadas (Figura 2.10), resultaram nas significativas eficiências de remoção global observadas.

Assim, os resultados obtidos para o módulo híbrido mostraram que a integração da OD e DM promoveu elevadas eficiências de remoção de poluentes orgânicos e inorgânicos presentes no esgoto doméstico, o que mostra seu potencial para utilização em sistemas de tratamento que visem à produção de água de reuso potável ou não-potável. Na integração proposta, o emprego de um único módulo permitirá a reconcentração da solução osmótica e a produção de destilado de forma contínua, o que acarretará a redução de escala dos processos avaliados.

Além disso, a possibilidade de reaproveitamento do concentrado produzidos em plantas de dessalinização como solução osmótica, bem como a utilização de energia

solar para a produção de destilado, consistirão em alternativas para a redução dos custos associados à produção de água de reuso utilizando o sistema proposto. Ressalta-se que a produção de um concentrado com elevada carga orgânica, apresenta elevado potencial para tratamento em processos anaeróbios, favorecendo a sua biometanização.

2.5 CONCLUSÃO

No presente capítulo foram apresentados os resultados da avaliação de uma nova configuração de módulo híbrido submerso de OD e DM. As condições de operação em regime permanente, denominado de ponto de acoplamento, para o módulo híbrido foram: temperatura de alimentação, SO e destilado correspondentes à 20, 45 e 20°C, respectivamente. A temperatura da SO encontrada para o acoplamento no módulo híbrido foi superior à estimada quando os processos foram avaliados separadamente no módulo externo. A discrepância entre os valores está relacionada aos menores fluxos de permeado na OD e DM em decorrência dos efeitos mais pronunciados dos fenômenos de polarização no módulo submerso. Ressalta-se que, apesar dos menores fluxos, a operação de forma submersa é, em geral, menos intensiva em termos de gasto energético quando comparada à operação externa, em virtude da ausência do bombeamento da alimentação para o módulo externo.

Nesse sentido, os desempenhos dos módulos externo e híbrido foram comparados quanto ao requisito energético para bombeamento, por meio da determinação do consumo específico de energia para produção de uma unidade de volume de permeado (SEC). Os valores de SEC para o módulo externo e híbrido obtidos foram de 0,20 kWh m⁻³ e 0,15 kWh m⁻³, respectivamente. Assim, mesmo diante de um menor fluxo, o requisito energético relacionado ao bombeamento para o módulo híbrido foi inferior ao encontrado para o módulo externo, indicando a potencialidade do sistema desenvolvido. Dessa maneira, os ganhos em termos energéticos da operação submersa devem ser levados em consideração na avaliação da viabilidade econômica do sistema OD-DM, mesmo em face dos menores fluxos de permeado obtidos.

Em relação ao desempenho do módulo híbrido no ponto de acoplamento, elevadas eficiências de remoção de matéria orgânica (94,9%), nitrogênio total (93,8%), nitrogênio amoniacal (99,8%), micropoluentes (>99,3%) e salinidade (98%) foram

verificadas. Assim, os resultados obtidos mostraram seu potencial para utilização em sistemas de tratamento que visem à produção de água de reuso potável ou não-potável. Ressalta-se ainda que, a produção de um concentrado com elevada carga orgânica, apresenta significativo potencial para tratamento em sistemas anaeróbios.

3 CAPÍTULO 3: Impacto da salinidade na biodegradabilidade anaeróbia de micropoluentes orgânicos selecionados

3.1 INTRODUÇÃO

Apesar das vantagens dos biorreatores osmóticos frente aos convencionais, estudos recentes identificaram que o acúmulo de sais nesses sistemas consiste em um dos seus maiores desafios (Song *et al.*, 2018a; Wang; Chang; Tang, 2016a). Esse acúmulo deve-se à elevada rejeição das membranas de OD a íons de baixa massa molar e ao fluxo inverso de sal, decorrente do processo de difusão dos íons da solução salina em direção ao tanque biológico. O aumento da salinidade pode prejudicar a atividade microbiológica no biorreator, o que reduz a eficiência do tratamento. Alturki *et al.* (2012), por exemplo, verificaram uma diminuição da concentração de microrganismos em um BRMO aeróbio devido ao aumento da salinidade. Qui e Ting (2013) demonstraram que a biodegradação da matéria orgânica foi reduzida em 25% no licor reacional de um BRMO aeróbio quando a condutividade desse aumentou de 2,0 para 13,6 mS/cm. Essa redução foi atribuída a uma possível deterioração da atividade microbiológica, indicada pela diminuição da taxa de utilização de oxigênio pelos microrganismos. Holloway *et al.* (2015b) verificaram o aumento da concentração de matéria orgânica no sobrenadante do licor reacional, ao longo da operação de um OMBR aeróbio. Esse incremento foi relacionado à redução da atividade biológica, possivelmente ocasionada pelo aumento da salinidade.

Apesar do declínio no desempenho verificado, estudos reportam a eficiência do tratamento biológico em condições de elevada salinidade para outros tipos de efluentes e sistemas (Lay; Liu; Fane, 2010). Dessa maneira, a redução do desempenho dos BRMO poderia estar relacionada à não-aclimatação da biomassa à condição de elevada salinidade inerente a esse processo. Destarte, torna-se interessante avaliar o efeito da salinidade na biodegradabilidade anaeróbia de macro e micropoluentes orgânicos, de forma a prever seu comportamento em biorreatores osmóticos ou em outros sistemas que operem com elevada salinidade.

A digestão anaeróbia é um mecanismo complexo, que envolve a estabilização da matéria orgânica na ausência de oxigênio molecular, mediante a ação de diferentes grupos de microrganismos. As suas principais etapas são: hidrólise, acidogênese,

acetogênese e metanogênese (Adekunle; Okolie, 2015; Ziemińska-Buczyńska *et al.*, 2014; Ziganshin *et al.*, 2013). A eficiência deste processo é fortemente dependente de fatores físicos, químicos e fisiológicos, tais como tipos de microrganismo presentes, pH, temperatura, salinidade e concentração das substâncias no meio.

No processo de digestão anaeróbia, uma fração da matéria orgânica é convertida em produtos mais simples, tais como: dióxido de carbono, metano e água. A fração da matéria orgânica convertida a esses compostos é dita biodegradável, sendo, assim, passível de mineralização por mecanismos bióticos. A formação de subprodutos também pode ser verificada durante a digestão anaeróbia. Esses representam a parcela da matéria orgânica que não foi passível de mineralização, mas apenas de fragmentação, podendo apresentar maior ou menor toxicidade quando comparados ao substrato original. Desse modo, a avaliação da biodegradabilidade de um dado composto é relevante para o entendimento de seu comportamento e remoção em sistemas de tratamento de efluentes, bem como no meio ambiente.

Nesse contexto, surgem os ensaios de biodegradabilidade anaeróbia. Esses têm por objetivo a determinação do percentual de uma dada substância que poderá ser decomposta na forma de moléculas mais simples, mediante a ação de microrganismos anaeróbios. Baseiam-se no monitoramento da formação dos subprodutos e/ou na medição depleção da concentração do substrato avaliado, por um dado tempo e sob determinadas condições operacionais (Amaral *et al.*, 2008). Dentre as técnicas que avaliam a formação de subprodutos, destacam-se as respirométricas. Essas avaliam a produção e a composição do biogás formado (principalmente na forma de metano e dióxido de carbono), a partir da degradação do substrato sob condições anaeróbias. Diversos métodos respirométricos padronizados encontram-se descritos na literatura, dentre os quais podem ser citados: ASTM E1192-92 - Método de Teste Padrão para Determinação do Potencial de Biodegradação Anaeróbio de Produtos Químicos Orgânicos (ASTM, 2008); USEPA OPPTS Método 835.3400 - Biodegradabilidade Anaeróbia De Substâncias Químicas Orgânicas (USEPA, 1998); Fermentação de materiais orgânicos - caracterização do substrato, amostragem, coleta de dados, testes de fermentação (VDI, 2006); e Método OCDE 311 - Biodegradabilidade Anaeróbia de Compostos Orgânicos em Lodo Digerido: Por Medição da Produção de Gás (OECD, 2006). Apesar dos diversos

métodos disponíveis e dos esforços para padronização (Holliger *et al.*, 2016), menos de 0,01% de compostos orgânicos, dentre eles fármacos, foram testados em relação à sua biodegradabilidade anaeróbia (WACKETT; ELLIS, 1999).

Uma vez que os fármacos são detectados no ambiente em concentrações na ordem de $\mu\text{g/L}$ ou ng/L , as elevadas concentrações recomendadas nos ensaios de biodegradabilidade supracitados, podem inibir a atividade microbiológica e resultar em conclusões errôneas quanto sua biodegradabilidade no ambiente, bem como em sistemas de tratamento. Na tentativa de avaliar a biodegradabilidade anaeróbia utilizando concentrações próximas às ambientais, Musson *et al.* (2010), compararam a biodegradabilidade de cinco fármacos selecionados (ibuprofeno, 17α -etinilestradiol, acetaminofeno, progesterona e ácido acetilsalicílico) na concentração recomendada pelo protocolo USEPA OPPTS 835.3400, a saber, 50 mg/L de carbono orgânico total, e na concentração total de 250 $\mu\text{g/L}$ (para cada fármaco). Para os ensaios em baixas concentrações, utilizou-se celulose como fonte adicional de carbono. Isso porque, apenas a utilização dos fármacos, promoveria uma condição de baixa de disponibilidade de carbono (componente limitante), o que poderia restringir o processo de degradação. Dentre os resultados, verificou-se uma possível inibição da degradação do ácido acetilsalicílico, nos ensaios em que foram utilizadas elevadas concentrações desse fármaco. Já nos ensaios com baixa concentração, essa inibição não foi verificada e o fármaco foi degradado em uma maior extensão. Portanto, apenas a avaliação utilizando elevadas concentrações poderia conduzir a conclusões equivocadas sobre a biodegradabilidade, o que ressalta a importância da avaliação em condições próximas às ambientais.

Dessa maneira, no presente capítulo, avaliou-se o efeito da salinidade na biodegradabilidade anaeróbia de 7 fármacos selecionados, em concentrações que se aproximem das condições encontradas no ambiente. Para tanto, uma adaptação da metodologia proposta por Musson *et al.* (2010) e do protocolo OECD 311 (OECD, 2006) foi proposta. Ademais, a salinidade a ser empregada nos ensaios foi determinada por meio da modelagem e simulação de um biorreator osmótico, de acordo com a abordagem apresentada no estudo de Xiao *et al.* (2011).

3.2 OBJETIVOS

3.2.1 Objetivos Geral

Avaliar o efeito da salinidade na biodegradabilidade anaeróbia de 7 micropoluentes selecionados.

3.2.2 Objetivos Específicos

- Determinar, por meio de simulação, a salinidade em regime permanente esperada para um biorreator com membranas osmótico, operando com idade do lodo de 20 dias e tempo de detenção hidráulica de 8 horas;
- Avaliar os efeitos da salinidade e da presença dos 7 fármacos selecionados na produção de biogás; e
- Avaliar a biodegradabilidade anaeróbia de 7 fármacos selecionados na ausência e na presença de salinidade.

3.3 MATERIAIS E MÉTODOS

A metodologia utilizada nessa fase do estudo foi dividida em duas etapas. Inicialmente, foi estimada a salinidade em regime permanente para um biorreator com membranas osmótico anaeróbio (BRMO), cujas condições de operação são: tempo de detenção hidráulica de 8 horas; idade de lodo de 20 dias; camada seletiva da membrana voltada para a alimentação (AL FW); e solução osmótica de 1 mol L^{-1} de NaCl. Os coeficientes de permeabilidade da membrana de OD ao cloreto de sódio (B) e a água (A), bem como o coeficiente de transferência de massa (K_m) e o fluxo inicial de água esperado ($J_{v,0}$), foram determinados experimentalmente. Utilizando os parâmetros determinados (A , B , $J_{v,0}$ e K_m) e as condições de operação do biorreator, foi efetuada a simulação dele, com o objetivo de determinar a salinidade em regime permanente. Posteriormente, foram realizados os ensaios de biodegradabilidade anaeróbia para os fármacos selecionados, na ausência e na presença de salinidade, neste último caso, utilizando a concentração determinada por meio da simulação.

3.3.1 Determinação da salinidade em regime permanente de um biorreator com membranas anaeróbio osmótico

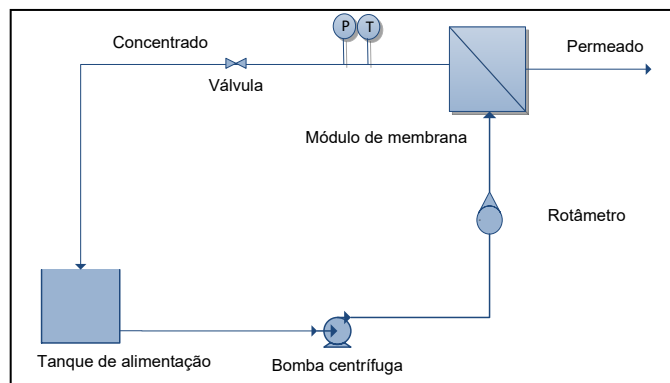
3.3.1.1 Membranas de osmose direta

Nos ensaios, foi utilizada a membrana de OD adquirida da empresa *Hydration Technology Innovations* (HTI). Essa membrana possui como polímero base triacetato de celulose e apresenta configuração do tipo plana (Cath; Childress; Elimelech, 2006).

3.3.1.2 Ensaios de filtração no modo inverso: aparato e procedimento experimental

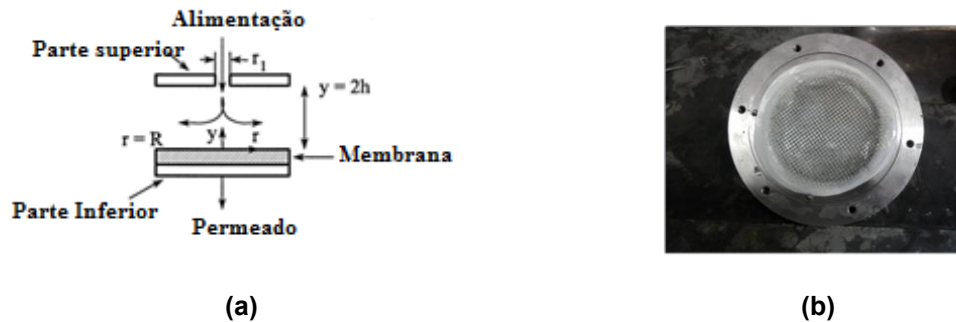
Os experimentos necessários para determinação dos coeficientes de permeabilidade à água (*A*) e ao sal (*B*) foram realizados na unidade de filtração esquematizada na Figura 3.1.

Figura 3.1 - Diagrama esquemático da unidade de filtração empregada nos ensaios de determinação dos coeficientes de permeabilidade a água e ao sal.



Conforme mostrado na Figura 3.1, a unidade de filtração é composta por um tanque de alimentação, por uma bomba centrífuga conectada a um controlador de velocidade, por um rotâmetro para leitura da vazão de alimentação, por uma válvula para ajuste da pressão, por um manômetro, por um medidor de temperatura e por uma célula em aço inox (módulo). A célula de aço utilizada nos ensaios encontra-se apresentada na Figura 3.2.

Figura 3.2 - Célula de aço inox utilizada nos ensaios de determinação dos coeficientes de permeabilidade à água e ao sal: (a) Diagrama esquemático e (b) Vista da parte interna.



A célula de aço possui raio (R) de 4,5 cm, proporcionando uma área de filtração de 64 cm². O raio do canal de alimentação (r_1) possui 0,34 cm e a altura interna da célula ($2h$) é de 1 mm. A membrana de OD foi cortada adequadamente e inserida na célula, que visa simular uma operação com membrana plana. Uma tela (espaçador de alimentação) foi colocada sobre a membrana para promover a distribuição da alimentação.

Os experimentos foram realizados operando a membrana no modo inverso, ou seja, pressão hidráulica foi utilizada como força motriz para permeação e não a diferença de pressão osmótica. Esse procedimento tem como objetivo minimizar os efeitos da polarização por concentração interna, que ocorrem no modo de operação direto (Gray; Mccutcheon; Elimelech, 2006). A determinação dos coeficientes de permeabilidade, descrita a seguir, foi realizada conforme proposto no trabalho de Tang *et al.* (2010).

Inicialmente, a membrana de OD foi compactada a 11 bar até se verificar a estabilização do fluxo permeado, utilizando 2 litros de água ultrapura como alimentação. Posteriormente, a alimentação foi substituída por 2 litros de uma solução de 10 mM de NaCl, que visa simular a salinidade de esgoto doméstico. A pressão do sistema foi, então, estabilizada em 11 bar. Para essa pressão, o fluxo permeado e a temperatura foram monitorados a cada 10 minutos, até que se verificasse a estabilização do fluxo. Durante esse procedimento, permeado e concentrado foram retornados continuamente para o tanque de alimentação. Após estabilização do fluxo, uma alíquota de 20 mL de permeado foi recolhida para determinação da concentração de NaCl por meio da medição de sua condutividade. Para tanto, foram construídas curvas de calibração relacionando a condutividade à concentração dessa espécie.

Em seguida, a pressão de operação foi reduzida para os valores de 11, 7, 5 e 3 bar e os procedimentos descritos para a pressão de 11 bar foram repetidos para cada uma das pressões citadas. Durante todo o ensaio, a temperatura foi mantida em 25 ± 2 °C, por meio da inserção de bolsas térmicas no tanque de alimentação.

Durante os ensaios, a vazão de permeado foi medida por meio da coleta do volume de permeado em uma proveta durante um tempo fixo. O fluxo permeado para uma dada temperatura foi calculado por meio da Equação (43).

$$J(T) = \frac{\Delta V}{A\Delta t} \quad (43)$$

em que $J(T)$ é o fluxo permeado para uma dada temperatura T , ΔV é o volume de permeado recolhido, Δt é o tempo de coleta, A é a área de filtração.

Os valores de fluxo de permeado foram corrigidos para 25 °C por meio do fator correção dado pela razão entre as viscosidades dinâmicas da água na temperatura de permeação, T , e a 25 °C, conforme mostrado pela Equação (44).

$$J(25\text{ °C}) = \frac{\mu(T)}{\mu(25\text{ °C})} \cdot J(T) \quad (44)$$

em que $J(T)$ é o fluxo permeado na temperatura de permeação, $\mu(T)$ é a viscosidade dinâmica da água na temperatura de permeação, $\mu(25\text{ °C})$ é a viscosidade dinâmica da água a 25 °C e $J(25\text{ °C})$ é o fluxo permeado corrigido para 25 °C.

O coeficiente de permeabilidade com água (A) pôde, então, ser determinado. Esse corresponde ao coeficiente angular da reta obtida pela regressão linear dos dados de fluxo permeado médio em função da pressão aplicada.

O coeficiente de permeabilidade ao sal (B) foi determinado por meio do ajuste não-linear da Equação (45), derivada do modelo de solução-difusão (Tang *et al.*, 2010), aos dados experimentais de rejeição ao cloreto de sódio (R) em função da pressão aplicada.

$$R = \left(1 + \frac{B}{A(\Delta P - \Delta \pi)}\right)^{-1} \quad (45)$$

em que ΔP é a pressão aplicada; $\Delta\pi$ é a diferença de pressão osmótica entre alimentação e permeado; e A é o coeficiente de permeabilidade a água.

A rejeição ao cloreto de sódio (R) foi determinada por meio da Equação (46).

$$R = \frac{C_a - C_p}{C_a} \quad (46)$$

em que R consiste na rejeição ao cloreto de sódio, C_a na concentração de cloreto de sódio (mol L^{-1}) na alimentação e C_p na concentração de cloreto de sódio no permeado (mol L^{-1}).

A diferença de pressão osmótica ($\Delta\pi$) foi determinada de acordo com a equação de Van't Hoff, conforme mostrado na Equação (47).

$$\Delta\pi = \beta R_g T (C_a - C_p) \quad (47)$$

em que β é o coeficiente de Van't Hoff para o cloreto de sódio, correspondente a 2; R_g é a constante universal dos gases; e T a temperatura absoluta que, no caso, corresponde a 298,15 K.

3.3.1.3 Ensaios de filtração no modo direto: aparato e procedimento experimental

O fluxo de permeado inicial ($J_{v,0}$) foi determinado utilizando o aparato experimental descrito no Capítulo 2. O fluxo inicial de permeado (J_{v0}) na OD foi determinado a partir do coeficiente angular dos dados de massa de solução osmótica em função do tempo de operação. Já o coeficiente de transferência de massa (K_m), foi determinado por meio da Equação (48), derivada por Tang *et al.* (2010).

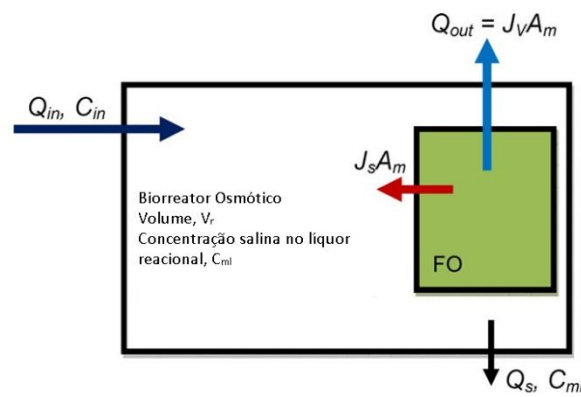
$$K_m = \ln \left(\frac{A\pi_{draw} + B}{A\pi_{feed} + J_{v0} + B} \right) \cdot J_{v0}^{-1} \quad (48)$$

em que A é o coeficiente de permeabilidade da membrana à água; B é o coeficiente de permeabilidade da membrana ao sal; π_{feed} é a pressão osmótica da alimentação. Os parâmetros A e B foram determinados conforme apresentado no item 3.3.1.2. Já π_{feed} , conforme a Equação (47).

3.3.1.4 Simulação da salinidade em regime permanente

A modelagem do acúmulo de salinidade em um biorreator osmótico em função do tempo de operação foi efetuada de acordo com a abordagem apresentada no estudo de Xiao *et al.* (2011). Nessa abordagem, é considerada a operação de um BRMO com membrana de OD em modo submerso, conforme mostrado na Figura 3.3. Adicionalmente, a camada seletiva da membrana encontra-se voltada para alimentação (configuração AL-FW).

Figura 3.3 - Diagrama esquemático de um biorreator osmótico com membrana submersa.



Fonte: Adaptado de Xiao *et al.* (2011).

No sistema representado na Figura 3.3, a concentração de soluto na alimentação da OD corresponde à concentração de soluto no líquido reacional do reator (C_{ml}) em qualquer instante da operação. Devido ao uso de membranas de OD, ocorrerá o acúmulo salinidade no biorreator devido a dois processos: 1) retenção de solutos da alimentação pela membrana densa e 2) fluxo inverso de sal, decorrente da difusão do soluto da solução osmótica para o tanque de alimentação, devido ao gradiente concentração existente através da membrana. Como resultado, a concentração de sal no líquido reacional (C_{ml}) pode ser significativamente superior à da alimentação (C_{in}). A elevada concentração de sal no biorreator pode afetar adversamente as atividades biológicas dos microrganismos presentes, bem como promover o declínio do fluxo de permeado da OD. Assim, é importante compreender a relação entre a salinidade no líquido reacional e os parâmetros operacionais de um BRMO.

A salinidade no líquido reacional (C_{ml}) pode ser determinada em função do tempo de operação (t) por meio do balanço de massa de soluto no BRMO, conforme expresso na Equação (49).

$$V_r \frac{dC_{ml}}{dt} = \underbrace{Q_{in} C_{in}}_{\substack{\text{Solutos} \\ \text{na alimentação}}} + \underbrace{J_s A_m}_{\substack{\text{Solutos} \\ \text{devido ao fluxo} \\ \text{inverso de sal}}} - \underbrace{Q_s C_{ml}}_{\substack{\text{Solutos} \\ \text{no lodo}}} \quad (49)$$

em que V_r é o volume do tanque biológico; Q_{in} e Q_s são, respectivamente, as vazões volumétricas da alimentação e de descarte de lodo; e A_m é a área da membrana de OD.

Similarmente, um balanço de massa pode ser escrito para o solvente, conforme apresentado na Equação (50).

$$Q_{in} = J_v A_m + Q_s \quad (50)$$

em que J_v é o fluxo de permeado dado pela Equação (48).

O tempo de detenção hidráulica (HRT) e a idade do lodo (SRT) para o reator são definidos pelas Equações (51) e (52), respectivamente.

$$HRT = \frac{V_r}{J_v A_m + Q_s} \quad (51)$$

$$SRT = \frac{V_r}{Q_s} \quad (52)$$

Substituindo as Equações (50), (51) e (52) na Equação (49), obtém-se a Equação (53).

$$\frac{dC_{ml}}{dt} = \frac{1}{HRT} \left(C_{in} + \frac{B}{A\beta R_g T} \right) - \frac{1}{SRT} \left(C_{ml} + \frac{B}{A\beta R_g T} \right) \quad (53)$$

A Equação (53) pode ser representada em termos da pressão osmótica, conforme mostrado na Equação (54).

$$\frac{d\pi_{ml}}{dt} = \frac{1}{HRT} \left(\pi_{in} + \frac{B}{A} \right) - \frac{1}{SRT} \left(\pi_{ml} + \frac{B}{A} \right) \quad (54)$$

O termo π_{ml} , nessa equação, corresponde a pressão osmótica do líquido reacional em um dado tempo t . Já π_{in} é a pressão osmótica da alimentação.

A dependência do acúmulo de salinidade com o tempo de operação pode ser determinada por meio da resolução conjunta das equações (48), (52), (53) e (54). Na

**Parâmetros fornecidos em Xiao et al. (2011) para a membrana HTI*

Figura 3.4 encontra-se um exemplo de simulação realizada para diferentes tempos de detenção hidráulica e considerando os parâmetros de operação dispostos na Tabela 3.1.

Tabela 3.1 - Parâmetros utilizados na simulação do OMBR cujos resultados encontram-se apresentados na

**Parâmetros fornecidos em Xiao et al. (2011) para a membrana HTI*

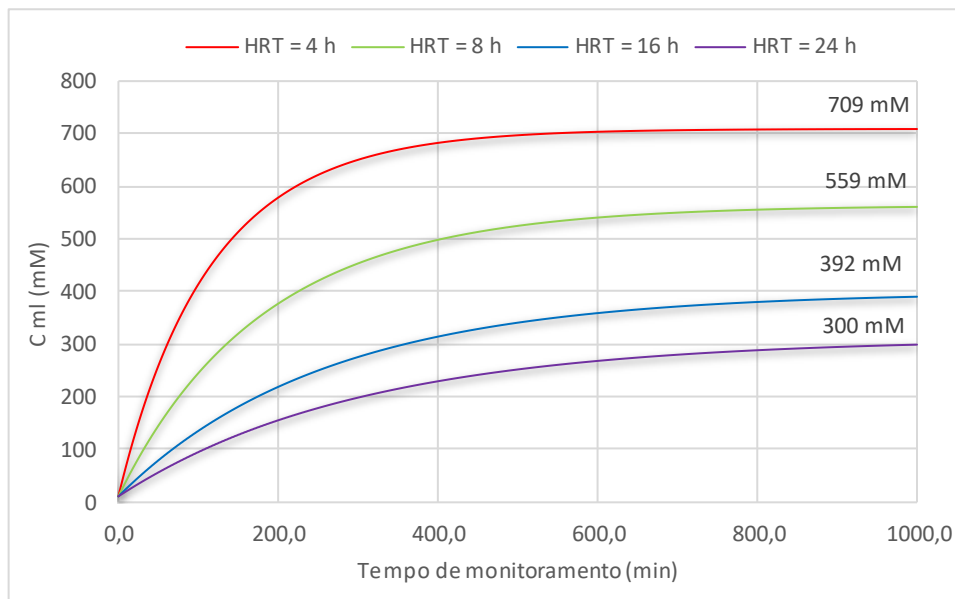
Figura 3.4.

Parâmetro	Valor
B/A (kPa)*	75,5
K_m (m/s)*	$5,0 \times 10^{-6}$
Fluxo Inicial (L/m ² .h)*	15,3
C_{in} (mM)	10,0
C_{draw} (M)	1,0
SRT (d)	20,0
T (°C)	25,0
π_{in} (atm)	$4,9 \cdot 10^{-1}$
π_{draw} (atm)	$4,9 \cdot 10^1$

**Parâmetros fornecidos em Xiao et al. (2011) para a membrana HTI*

Figura 3.4 - Dependência do acúmulo de salinidade (C_m) com o tempo de monitoramento para diferentes tempos de detenção hidráulica (HRT) e utilizando as condições apresentadas na

Tabela 8. Em destaque, a salinidade determinada em regime permanente para cada uma das condições.



3.3.2 Avaliação do efeito da salinidade na biodegradabilidade anaeróbia dos fármacos selecionados

3.3.2.1 Fármacos selecionados

Um conjunto de 7 fármacos foi avaliado nesta etapa, os quais foram apresentados na Tabela 2.1. Uma solução estoque, denominada de *mix*, contendo 10 mg L^{-1} de cada um dos micropoluentes foi preparada. Essa solução foi adicionada aos frascos dos ensaios de biodegradabilidade, conforme descrito no item 3.3.2.5, de forma a atingir uma concentração de $20 \text{ } \mu\text{g L}^{-1}$ para cada micropolvente.

3.3.2.2 Amostragem da biomassa

O lodo biológico utilizado foi proveniente de um digestor anaeróbio do tipo UASB (*Upflow Anaerobic Sludge Blanket*), localizado na Estação de Tratamento de Esgotos do Ribeirão do Onça (Belo Horizonte - MG). Anteriormente a sua utilização, esse foi pré-incubado, na ausência do substrato e à temperatura ambiente, por um período de duas semanas (OECD, 2006). O objetivo desse procedimento foi reduzir a produção de metano e de dióxido de carbono de origem endógena, diminuindo a influência do branco e, portanto, aumentando a sensibilidade do método.

Após o período de pré-incubação, a amostra de lodo foi dividida em duas frações. A primeira foi utilizada diretamente no preparo dos frascos. Já a segunda foi

autoclavada, a 120 °C e por 30 minutos, previamente à preparação. O uso de uma biomassa autoclavada permite estimar qual a parcela da remoção total dos fármacos foi decorrente de mecanismos abióticos, tais como adsorção no lodo e degradação química (Musson *et al.*, 2010).

3.3.2.3 Procedimento de preparo das soluções de macronutrientes e micronutrientes

As soluções de macronutrientes e de micronutrientes foram preparadas conforme metodologia do protocolo OECD 311 (OECD, 2006). Os reagentes e as quantidades necessárias para o preparo de 1 L de cada uma das soluções encontram-se apresentados na Tabela 3.2 e Tabela 3.3.

A solução de micronutrientes foi preparada por meio da solubilização dos reagentes apresentados na Tabela 3.2 em água ultrapura, até totalizar 1 L de solução. Já a solução de macronutrientes foi preparada por meio da solubilização dos reagentes apresentados na Tabela 3.3, com exceção do sulfeto de sódio, em água ultrapura, até totalizar também 1 L de solução. Imediatamente antes de sua utilização, o oxigênio dissolvido da solução de macronutrientes foi removido, mediante borbulhamento com nitrogênio gasoso, por 20 minutos. Após isso, adicionou-se o sulfeto de sódio.

Tabela 3.2 - Reagentes e suas quantidades necessárias para o preparo de 1 L de solução de micronutrientes.

Reagente	Quantidade (mg)
MnCl ₂ .4H ₂ O	50
H ₃ BO ₄	5
ZnCl ₂	5
CuCl ₂	3
Na ₂ MoO ₄ .2H ₂ O	1
CoCl ₂ .6H ₂ O	100
NiCl ₂ .6H ₂ O	10
Na ₂ SeO ₃	5

Fonte: OECD (2006).

Tabela 3.3 - Reagentes e suas quantidades necessárias para o preparo de 1 L de solução de macronutrientes.

Reagente	Quantidade
KH ₂ PO ₄	0,27 g
Na ₂ HPO ₄ .12H ₂ O	1,12 g
NH ₄ Cl	0,53 g
CaCl ₂ .2H ₂ O	0,075 g
MgCl ₂ .6H ₂ O	0,10 g
FeCl ₂ .4H ₂ O	0,02 g
Na ₂ S.9H ₂ O	0,10 g
Solução de micronutrientes	10 mL

Fonte: OECD (2006).

3.3.2.4 *Preparo da solução estoque do substrato de fácil digestão*

O substrato de fácil digestão utilizado foi o Polietileno Glicol 400 (PEG 400). Conforme reportado no protocolo OECD 311 (OECD, 2006), esse tem sido empregado com sucesso como substância de referência em ensaios de biodegradabilidade anaeróbia, por apresentar um percentual de biodegradação de 60% em 60 dias de teste. O uso de um substrato de fácil digestão é justificado pela baixa concentração em que os fármacos foram avaliados, a saber, 20 µg L⁻¹. Apenas a utilização dos fármacos nessa concentração, sem a presença de um outro substrato, promoveria uma condição de baixa de disponibilidade de carbono (componente limitante), o que poderia restringir o processo de degradação.

Para o preparo dos frascos descrito no item 3.3.2.5, uma solução estoque de PEG 400, com concentração equivalente a 10 gL⁻¹ de COT, foi preparada em água ultrapura. O volume necessário da solução foi pipetado e transferido para os frascos, de forma que a concentração de COT, proveniente desse substrato, fosse equivalente à 50 mg L⁻¹ em cada um deles.

3.3.2.5 *Montagem e monitoramento dos frascos dos ensaios de biodegradabilidade anaeróbia*

Após o procedimento descrito no item 3.3.2.2, foram preparados os frascos para avaliação da biodegradabilidade anaeróbia dos fármacos selecionados. Nos ensaios, foram utilizados frascos âmbar, com volume total de 500 mL. De forma a manter um *headspace* correspondente a 20% do volume total (OECD, 2006), o volume do frasco utilizado foi de 400 mL.

Conforme norma da OECD 311, cada um dos ensaios foi realizado por 56 dias. O monitoramento da concentração dos fármacos ao longo de cada um dos ensaios foi efetuado nos dias 7, 28 e 56. Para esses tempos, foram montadas triplicatas dos frascos nas condições descritas na Tabela 3.4. Semanalmente, a produção de biogás, bem como sua composição, foi avaliada para cada uma das réplicas.

Tabela 3.4 - Condições avaliadas em cada um dos ensaios de biodegradabilidade.

Condição	Descrição
----------	-----------

1	Inóculo (branco)
2	Inóculo e substrato de fácil digestão (controle)
3	Inóculo, substrato de fácil digestão e sal
4	Inóculo, substrato de fácil digestão e <i>mix</i> de fármacos
5	Inóculo, substrato de fácil digestão, <i>mix</i> de fármacos e sal
6	Inóculo após o processo de autoclavagem
7	Inóculo após processo de autoclavagem e substrato de fácil digestão
8	Inóculo após processo de autoclavagem, substrato de fácil digestão e sal
9	Inóculo após o processo de autoclavagem, substrato de fácil digestão e <i>mix</i> de fármacos

Inicialmente, foi transferida, de forma quantitativa, a solução do *mix* de fármacos para os frascos referentes às condições 4, 5 e 9. O volume transferido correspondeu ao necessário para que a concentração de cada fármaco fosse equivalente a 20 $\mu\text{g L}^{-1}$. Assim como realizado por Musson *et al.* (2010), o solvente da solução estoque foi deixado evaporar naturalmente, de forma a prevenir qualquer impacto à disponibilidade de carbono orgânico total ou à atividade microbológica ao longo dos ensaios.

Em seguida, transferiu-se quantitativamente a solução de PEG 400 para os frascos equivalentes às condições 2, 3, 4, 5, 7, 8 e 9, de forma a atingir uma concentração de COT correspondente a 50 mg L^{-1} em cada um deles. Já para os frascos correspondentes às condições 3, 5 e 8, adicionou-se o sal, de forma a atingir uma concentração equivalente a 20,7 g L^{-1} . Essa concentração consiste na salinidade esperada para a operação em regime permanente do BRMO, conforme apresentado no item 3.3.4.

Após a adição do substrato de fácil digestão, do *mix* de fármacos e do sal, transferiu-se o lodo pré-incubado para os frascos correspondentes às condições 1 a 5. Concomitantemente, transferiu-se o lodo previamente autoclavado aos frascos referentes às condições 6 a 9.

O lodo – pré-incubado e autoclavado – foi transferido quantitativamente para os frascos juntamente com 400 mL de solução nutriente. A massa de lodo transferida foi a necessária para que a concentração de sólidos totais fosse de 2 g L^{-1} , a qual se encontra na faixa de 1 a 3 g L^{-1} recomendada pela OECD (2006).

Após o procedimento de inoculação, os frascos foram vedados com septo de borracha e lacre de alumínio. Em seguida, efetuou-se a imposição de ambiente anaeróbico via

lavagem da atmosfera com gás inerte (N₂), durante 20 minutos, por meio da abertura da aba do lacre de metal e introdução de uma agulha de entrada de gás e outra de saída na tampa de borracha.

Finalmente, o furo na tampa foi vedado com silicone e os frascos incubados a 35°C. Imediatamente antes das medições, os frascos foram agitados para desprendimento do gás, conforme recomenda OECD 311 (OECD, 2006).

O procedimento de medição do volume do biogás produzido foi realizado com seringas esmerilhadas (seringas intercambiáveis de 20 mL), acopladas à válvula de três vias. Ao se acoplar a seringa ao sistema, o biogás confinado nos frascos empurra naturalmente o êmbolo da seringa, permitindo a aferição do volume de gás produzido. Após o processo de aferição do volume, foi realizada a amostragem do biogás, com posterior encaminhamento para análise cromatográfica para quantificação dos teores de metano. Após o processo de amostragem, o silicone perfurado foi substituído por uma nova vedação de silicone. Ressalta-se que os resultados de produção de biogás e metano foram reportados nas condições padrão, 1 atm e 0 °C, conforme recomendado por Holliger *et al.* (2016).

3.3.2.6 Análise dos resultados

A produção líquida de biogás e metano foi determinada subtraindo-se a produção do branco (Condição 1) da produção obtida nos ensaios correspondentes às condições 2, 3, 4 e 5. A partir desses resultados, determinou-se a produção específica, que consiste no volume de biogás ou metano produzido por unidade mássica de sólidos voláteis proveniente do substrato (L_{CH₄}/gSV). Os resultados foram reportados na forma de curvas de produção acumulada específica em função do tempo de incubação.

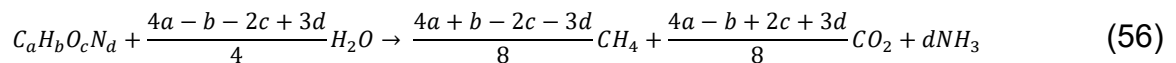
As curvas obtidas foram avaliadas de acordo com o modelo cinético de Gompertz, apresentado na Equação (55).

$$y = A e^{-e^{\left(\frac{\mu m e}{A}\right)(\lambda - t) + 1}} \quad (55)$$

em que y é a produção específica acumulada (mNL gSV⁻¹) para um dado tempo de monitoramento $t(d)$; A é a produção específica máxima (mNL gSV⁻¹); μ_m é a taxa de produção específica máxima (mNL gSV⁻¹d⁻¹); e λ é a fase de latência (d).

Os parâmetros A , μ_m e λ foram determinados por meio do ajuste não-linear do modelo de Gompertz aos dados experimentais obtidos para cada uma das condições. O ajuste foi realizado por meio do *software Origin Pro 8.6*. Utilizando os parâmetros determinados, foram construídas as curvas teóricas de produção acumulada específica, as quais, juntamente aos coeficientes de determinação (R^2), foram utilizadas para determinar a adequabilidade do ajuste do modelo aos dados experimentais.

Adicionalmente, determinou-se a produção teórica de biogás para o polietileno glicol 400 e para os fármacos, por meio da Equação de Buswell e Mueller (Equação (56)) (Buswell; Mueller, 1952). Os valores estimados foram comparados aos dados experimentais.



3.3.3 Métodos analíticos

As análises de carbono orgânico total e de série de sólidos foram realizadas em conformidade com o *Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater* (APHA, 2017). Nas análises de carbono orgânico, foi utilizado o equipamento TOC Shimadzu TOC-V CNP.

Para a quantificação dos fármacos, foi utilizado o método descrito no Item 2.3.4. Entretanto, nessa fase do estudo, optou-se por substituir os cartuchos C18/18% (500 mg/6 mL – *Applied Separations*), de forma a aumentar o grau de recuperação do fluconazol (Tabela 2.2). Após a avaliação de diferentes cartuchos, selecionou-se o Strata C18-E, 55 μ m, 70 A, Ref. 8B-S001-HCH. Os novos graus de recuperação encontram-se apresentados na Tabela 3.5. Ademais, reduziu-se o volume de amostra utilizada no processo de extração na fase sólida de 1000 para 200 mL, de forma a reduzir a colmatagem dos cartuchos ocasionado pela complexidade da matriz dos ensaios de biodegradabilidade.

Tabela 3.5 - Percentual de recuperação para os micropoluentes selecionados utilizando os cartuchos Strata C18-E.

Fármaco	% R em água
17 α -etinilestradiol	51
Cetoprofeno	64
Betametasona	74
Fenofibrato	50
Fluconazol	75
Loratadina	57
Prednisona	70

Os limites de detecção e quantificação foram estimados por meio das curvas analíticas, em conformidade com INMETRO (2016), utilizando as equações (57) e (58). De forma a levar em consideração a supressão do sinal, essas foram construídas utilizando uma matriz que se assimilasse à esperada para os eluatos a serem gerados no processo de extração na fase sólida. Dessa maneira, utilizou-se esgoto sintético como matriz. A composição do esgoto foi descrita por Faria *et al.* (2019).

Os valores dos limites de quantificação e detecção das curvas encontram-se apresentados na Tabela A.1 do Apêndice A. Enquanto os limites de detecção e quantificação do método, que levam em consideração o grau de recuperação e o fator de concentração, encontram-se apresentados na Tabela A.2.

$$LQ = 10 \left(\frac{s}{b} \right) \quad (57)$$

em que s é o desvio padrão do menor nível da curva analítica e b é a inclinação da curva analítica.

$$LD = \frac{LQ}{3,3} \quad (58)$$

3.3.4 Determinação da salinidade em regime permanente de um biorreator com membranas anaeróbio osmótico

Inicialmente, foram obtidos os coeficientes de permeabilidade à água (A) e ao cloreto de sódio (B), bem como o coeficiente de transferência de massa (K_m), mostrados na Tabela 3.6. Para determinação do parâmetro B , realizou-se o ajuste não-linear da Equação (45) aos dados experimentais de rejeição ao cloreto de sódio (R) em função da pressão efetiva aplicada ($\Delta P - \Delta \pi$). Os dados experimentais e a curva ajustada

são apresentados na Figura 3.5. Conforme pode ser observado, um ajuste adequado foi obtido.

Os resultados da simulação da salinidade e do fluxo de permeado em função do tempo de operação encontram-se apresentados na Figura 3.6. Os parâmetros utilizados na simulação estão dispostos na Tabela 3.6.

Figura 3.5 - Dados experimentais de rejeição ao cloreto de sódio (R) em função da pressão efetiva ($\Delta P - \Delta \pi$).

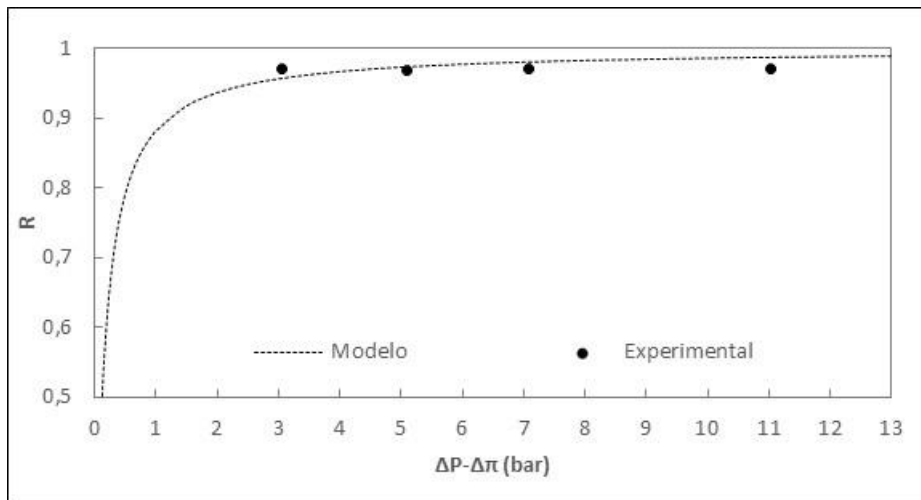
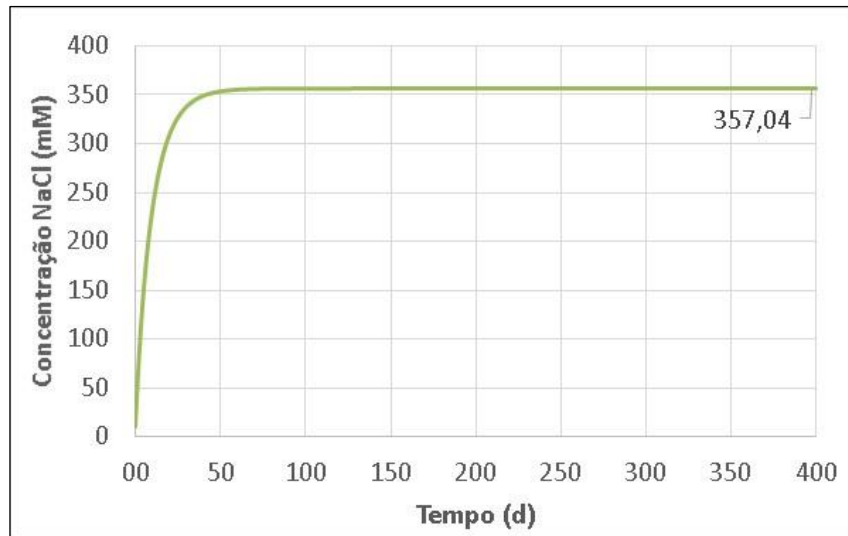


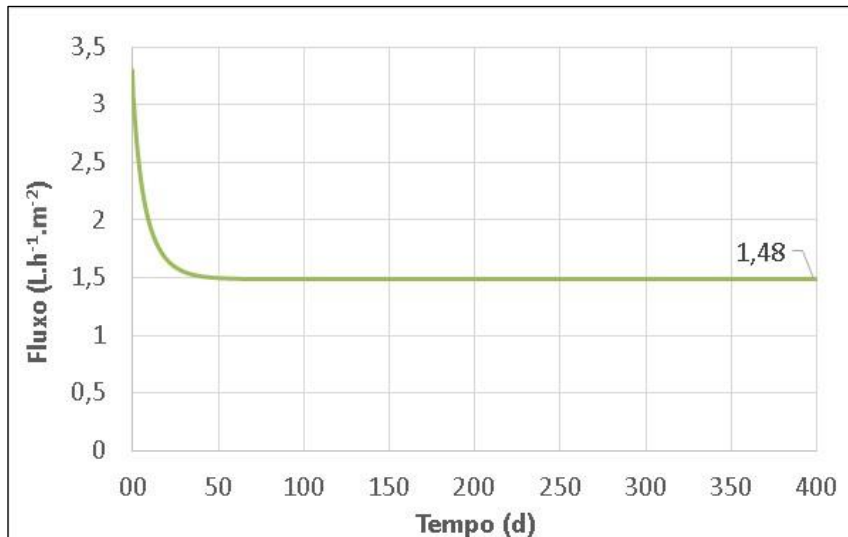
Tabela 3.6 - Dados utilizados para simulação.

Parâmetro	A ($\text{ms}^{-1}\text{Pa}^{-1}$)	B (ms^{-1})	K_m (ms^{-1})	J_{v0} ($\text{Lm}^{-2}\text{h}^{-1}$)	C_{SO} (M)	C_F (mM)	SRT (d)	HTR (h)	π_F (atm)	π_{SO} (atm)
Valor	$1,3 \cdot 10^{-12}$	$1,7 \cdot 10^{-8}$	$4,8 \cdot 10^{-7}$	3,3	1,0	10,5	20	8	0,55	52,2

Figura 3.6 - Resultados obtido na simulação do BRMO em função do tempo de operação. Em (a) concentração de NaCl no licor reacional do reator e em (b) fluxo de permeado.



(a)



(b)

Um aumento contínuo da salinidade e uma redução do fluxo de permeado em função do tempo de operação foram observados, até ser alcançado o regime permanente. O aumento da salinidade deve-se ao fluxo inverso de sal e ao acúmulo de sais no biorreator, decorrente da elevada rejeição da membrana de OD aos íons presentes na alimentação. A redução do fluxo está diretamente relacionada ao aumento da salinidade, que resulta em uma redução da força motriz para permeação. Por meio da simulação, verificou-se a estabilização dos valores de fluxo e salinidade após 69 dias de operação, os quais, para essa condição, são correspondentes à $1,48 L \cdot h^{-1} \cdot m^{-2}$ e $357,04 mM$ ($20,7 g L^{-1}$), respectivamente. O valor de salinidade obtido foi utilizado nos ensaios de biodegradabilidade, cujos resultados encontram-se descritos a seguir.

3.3.5 Produção de biogás e metano

3.3.5.1 Considerações gerais

De acordo com a OECD 311, para que os ensaios de biodegradabilidade possam ser considerados válidos, a produção total de biogás obtida a partir do controle (Condição 2) deve atingir um *plateau* superior a no mínimo 60% da produção teórica específica que, para as condições empregadas, correspondeu a 970 NmL gSV⁻¹. No presente estudo, atingiu-se uma máxima produção específica equivalente a 691 NmL gSV⁻¹, equivalente a 71% da produção teórica. Deste modo, o uso do Polietileno Glicol 400, como substrato de referência, mostrou-se adequado e os demais resultados foram considerados válidos.

Segundo os dados apresentados na Tabela 3.7, observou-se que a produção máxima teórica proveniente dos fármacos (Σ *Fármacos*) correspondeu a apenas 0,18 % da produção máxima teórica total. Assim, a produção líquida de biogás observada nos ensaios de biodegradabilidade foi proveniente, majoritariamente, do Polietileno Glicol 400 e dos produtos microbianos solúveis liberados no meio reacional. Dessa forma, a degradação dos fármacos, para a faixa de concentração avaliada, pôde apenas ser aferida por meio da análise do líquido reacional.

As curvas experimentais e teóricas (modelo de Gompertz) de produção acumulada específica de biogás e de metano encontram-se apresentadas nas Figura 3.7 e Figura 3.8, respectivamente. Já na Tabela 3.8 são apresentados os parâmetros do modelo de Gompertz, determinados a partir do ajuste não linear do modelo aos dados experimentais. Conforme pôde ser verificado, o modelo de Gompertz explicou satisfatoriamente os dados experimentais, com exceção dos dados de produção de metano obtidos para a Condição 3. O modelo de Gompertz é tipicamente empregado na avaliação da degradação de substratos mais simples, tais como o PEG 400, o que poderia explicar o bom ajuste obtido (WARE; POWER, 2017). Em contrapartida, o baixo valor do coeficiente de determinação, encontrado para a Condição 3, deve-se a não produção de metano para essa condição. As causas para a inibição verificada encontram-se discutidas no item 3.3.5.2.

Tabela 3.7 - Dados de produção máxima teórica de biogás obtidos para os fármacos avaliados e para o PEG 400, de acordo com a Equação de Buswell e Mueller (1952). Para o cálculo,

considerou-se que 38,5 mg de PEG 400 foram adicionados em cada um dos frascos, de forma a atingir uma concentração de 50 mg L⁻¹ de COT em cada um deles. Já para os fármacos, considerou-se que 8 µg foram adicionados, de forma a atingir uma concentração de 20 µg L⁻¹ para cada um dos fármacos.

Substância	Produção máxima teórica (NmL)			
	CH ₄	CO ₂	NH ₃	Biogás (CH ₄ + CO ₂ + NH ₃)
PEG 400	23,35	14,01	-	37,36
17α-etinilestradiol	7,56 · 10 ⁻³	4,54 · 10 ⁻³	-	1,21 · 10 ⁻²
Betametasona	6,11 · 10 ⁻³	3,94 · 10 ⁻³	-	1,01 · 10 ⁻²
Cetoprofeno	6,35 · 10 ⁻³	4,94 · 10 ⁻³	-	1,13 · 10 ⁻²
Fenofibrato	5,78 · 10 ⁻³	4,16 · 10 ⁻³	-	9,94 · 10 ⁻³
Fluconazol	3,22 · 10 ⁻³	4,39 · 10 ⁻³	3,51 · 10 ⁻³	1,11 · 10 ⁻²
Loratadina	5,91 · 10 ⁻³	4,39 · 10 ⁻³	9,37 · 10 ⁻⁴	1,12 · 10 ⁻²
Prednisona	6,25 · 10 ⁻³	4,25 · 10 ⁻³	-	1,05 · 10 ⁻²
Σ Fármacos	4,12 · 10⁻²	3,06 · 10⁻²	4,45 · 10⁻³	7,62 · 10⁻²
Total (PEG 400 + Σ Fármacos)	23,39	14,04	4,45 · 10⁻³	37,43

Figura 3.7 - Produção acumulada específica de biogás em função do tempo de monitoramento. Na figura, os pontos representam os dados experimentais, enquanto as linhas pontilhadas representam as curvas teóricas obtidas por meio do ajuste do modelo de Gompertz aos dados experimentais.

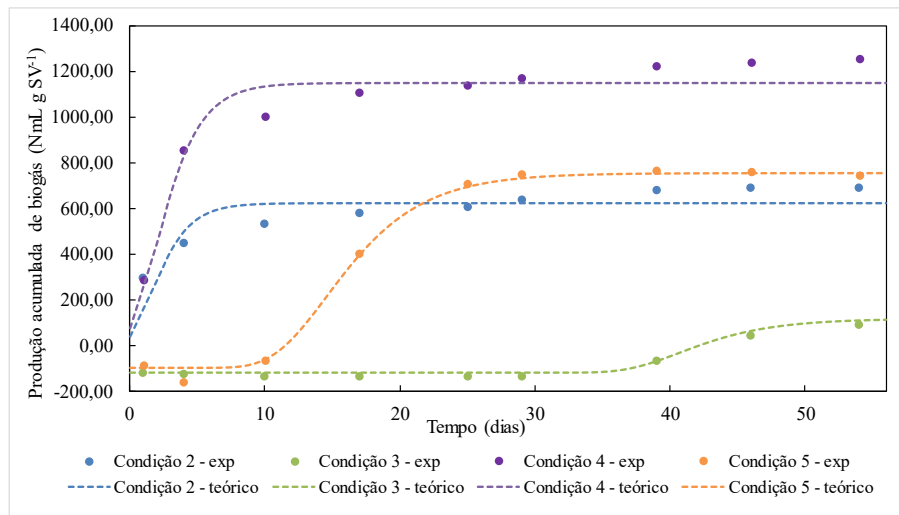


Figura 3.8 - Produção acumulada específica de metano em função do tempo de monitoramento. Na figura, os pontos representam os dados experimentais, enquanto as linhas pontilhadas representam as curvas teóricas obtidas por meio do ajuste do modelo de Gompertz aos dados experimentais.

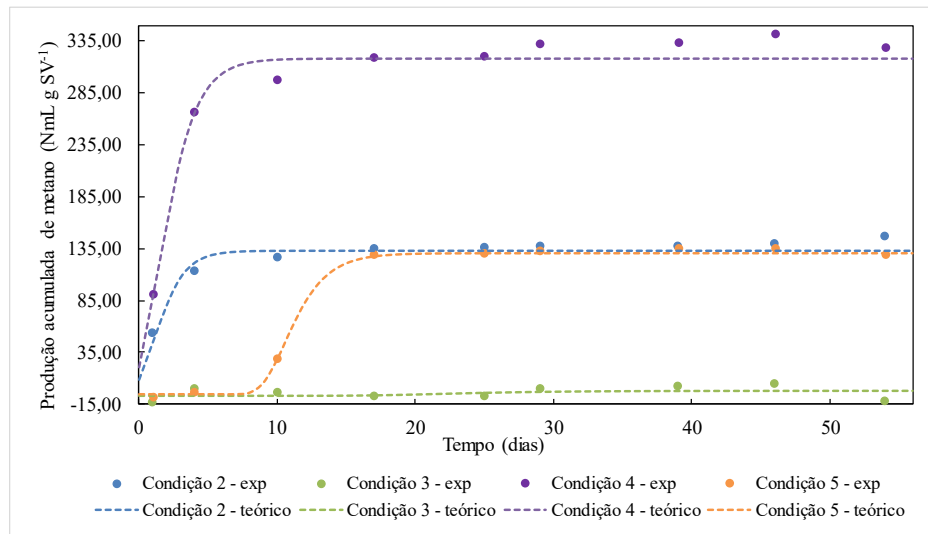


Tabela 3.8 - Parâmetros cinéticos de produção de biogás e metano obtidos por meio do ajuste do modelo cinético de Gompertz as curvas de produção acumulada específica.

	Condição	A (NmL gSV ⁻¹)	μ_m (NmL gSV ⁻¹ d ⁻¹)	λ (d)	R^2
Biogás	2	621,2	143,8	0,0	0,530
	3	116,2	22,3	36,8	0,988
	4	1148,0	224,8	0,0	0,911
	5	754,4	78,8	10,6	0,997
Metano	2	132,9	41,3	0,0	0,904
	3*	-1,9	0,3	16,4	-0,165
	4	318,5	79,3	0,0	0,966
	5	130,3	29,2	8,9	0,998

*O ajuste do modelo de Gompertz aos dados experimentais não convergiu para essa condição

Ressalta-se que as produções de biogás e metano foram substancialmente inferiores para as condições em que inóculo autoclavado foi empregado (6 a 9), o que comprovou a eficiência do processo de autoclavagem realizado. Isso pôde ser observado por meio da análise das Figura 3.9 e Figura 3.10, em que a produção final dos ensaios contendo esse inóculo correspondeu a, no máximo, 9% da produção controle (Condição 2).

Figura 3.9 - Produção de biogás para as condições em que inóculo autoclavado foi utilizado (Condições 6 a 9) em comparação ao controle (Condição 2).

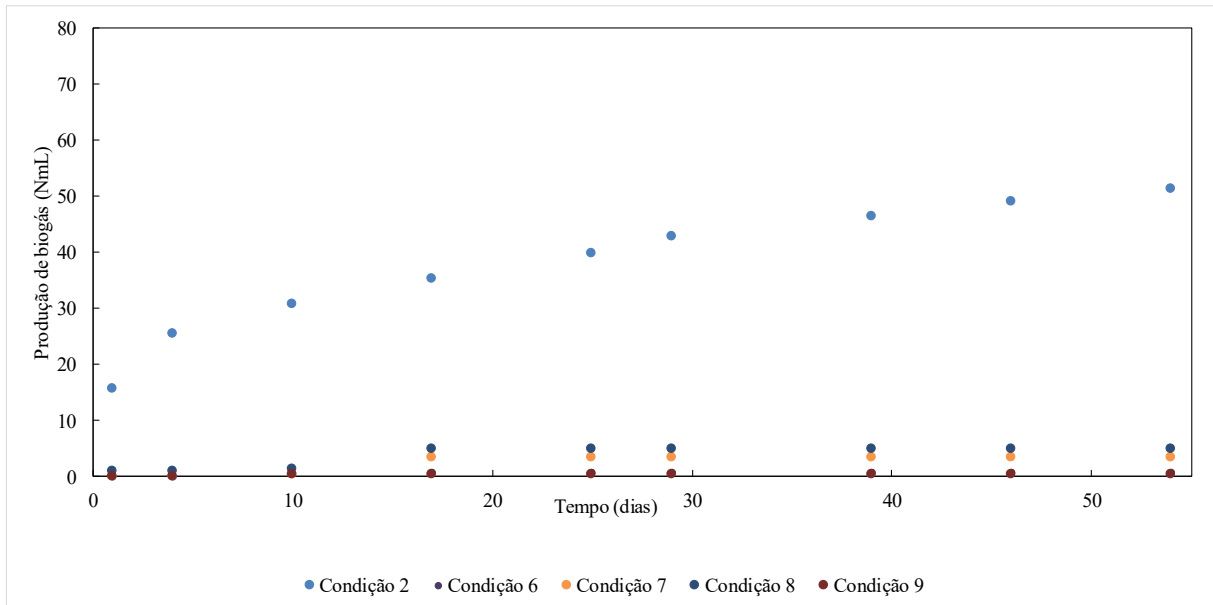
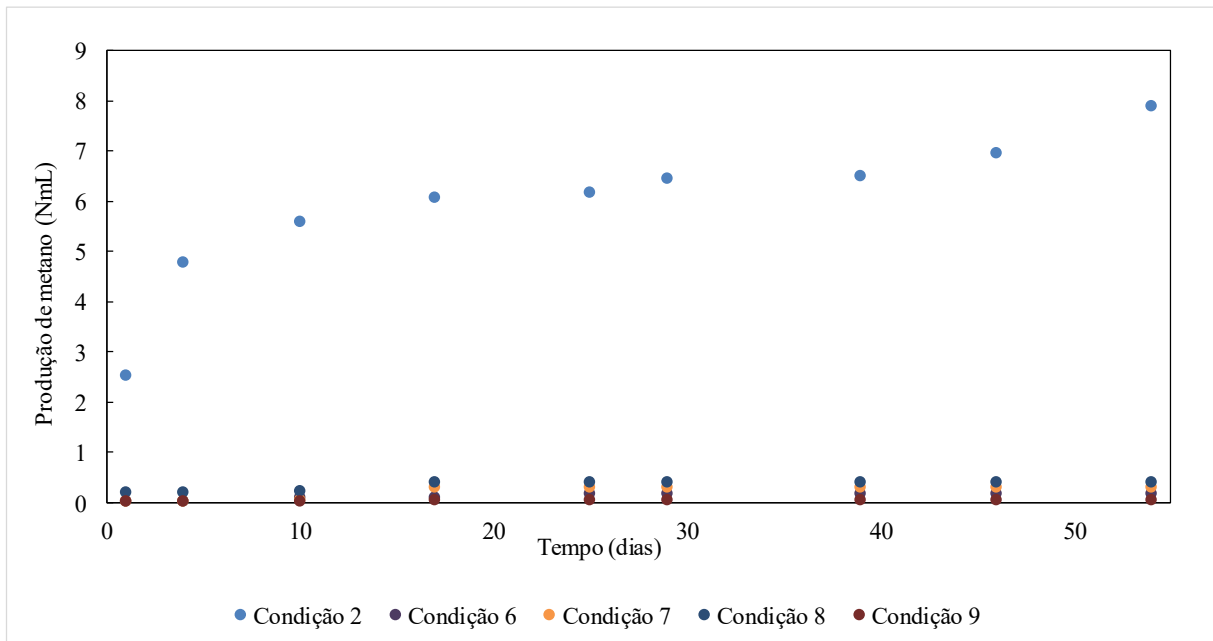


Figura 3.10 - Produção de metano para as condições em que inóculo autoclavado foi utilizado (Condições 6 a 9) em comparação ao controle (Condição 2).



3.3.5.2 Efeito da presença da salinidade

O efeito da salinidade na produção de biogás pôde ser verificado por meio da comparação dos resultados obtidos para as condições 2 (inóculo e substrato de fácil digestão) e 3 (inóculo, substrato de fácil digestão e sal), bem como por meio da comparação dos resultados obtidos para as condições 4 (inóculo, substrato de fácil digestão e mix de fármacos) e 5 (inóculo, substrato de fácil digestão, mix de fármacos

e sal). Observou-se que a presença da salinidade ocasionou a inibição da produção de biogás, conforme evidenciado por um período de latência (λ) de 36,8 e 10,6 dias para as Condições 3 e 5, respectivamente (Tabela 3.8). Essa inibição também foi verificada por meio da redução dos valores de produção máxima de biogás (A). Para a condição 3, essa redução foi de 84 % quando comparada à condição 2. Já para a condição 5, uma redução de 34 % foi obtida quando comparada à condição 4. Uma expressiva diminuição da taxa de produção específica máxima (μ_m) também foi constatada para as condições 3 e 5, quando comparadas a suas referências, condições 2 e 4, respectivamente (Tabela 3.8). Ademais, valores de produção inferiores ao branco até 46° e 10° dia de monitoramento foram verificados para as condições 3 e 5, respectivamente (Figura 3.7).

Em relação à produção de metano, um período de latência de 8,9 dias para a condição 5 foi verificado (Tabela 3.8). Após esse período, a produção de metano foi recuperada, o que poderia indicar uma possível adaptação das bactérias metanogênicas à condição de elevada salinidade. Apesar disso, a produção máxima de metano obtida para essa condição foi inferior à produzida na condição 4 em 59 %. Já para a condição 3, observou-se uma completa inibição da produção durante o período de monitoramento.

Os efeitos inibitórios da salinidade verificados na produção de biogás e metano encontram-se em consonância com outros resultados reportados na literatura. Anwar *et al.* (2016), por exemplo, avaliaram o efeito de diferentes concentrações de NaCl na digestão anaeróbia de resíduos alimentares. Na ausência de salinidade, um período de latência inferior a 5 dias foi verificado, enquanto para uma concentração de 16 g L⁻¹ esse período foi superior a 19 dias. Além disso, a presença da salinidade causou um declínio de 80,6 % da produção máxima de metano, quando comparada à condição sem salinidade.

Lefebvre *et al.* (2007) avaliaram o efeito do aumento da concentração de NaCl na digestão anaeróbia de diferentes substratos, a saber, vinhoto e etanol, utilizando reatores em batelada sequencial. Uma inibição de 90% da atividade metanogênica específica foi verificada para o vinhoto, quando uma concentração de 10 g L⁻¹ de NaCl foi utilizada. Já para o etanol, a mesma inibição foi observada para uma concentração

de 60 g L⁻¹. A redução da velocidade do processo de digestão, mediante o aumento da salinidade, também foi percebida para ambos os substratos. Especificamente para o etanol, o aumento da salinidade de 20 para 60 g L⁻¹ reduziu expressivamente a taxa de produção de biogás, o que resultou no aumento da duração do ciclo de digestão de 10 para 60 horas. Ademais, os resultados obtidos permitiram distinguir o efeito da salinidade nas etapas de acidogênese e metanogênese. Para o reator que operou com o etanol como única fonte de carbono, verificou-se que a metanogênese começou a ser inibida a partir de uma concentração de 5 g L⁻¹, enquanto a acidogênese, a partir de 20 g L⁻¹.

A inibição dos processos de metanogênese e acidogênese também foi verificada por Zhao *et al.* (2017). Nesse estudo, o impacto da salinidade na produção de metano, a partir da digestão anaeróbia de resíduos alimentares, foi avaliada por meio de uma série de experimentos em batelada. Os resultados demonstraram a relação entre a concentração de NaCl no meio reacional e a produção de metano. O aumento da concentração de 2 para 15 g L⁻¹, por exemplo, acarretou a redução da produção de metano em 88 %. Além disso, ao serem utilizadas concentrações entre 0 e 5 g L⁻¹ de NaCl, a inibição da metanogênese foi verificada, embora uma melhoria no processo de hidrólise e acidogênese tenha sido observada. Já para concentrações superiores à 5 g L⁻¹, observou-se a inibição da acidogênese e metanogênese.

Wu *et al.* (2017) investigaram, por meio de análise metagenômica, a influência do acúmulo de salinidade na composição e na função da comunidade microbiana presente em um BRMO anaeróbio, empregado no tratamento de um esgoto doméstico sintético. Os autores verificaram uma inibição do crescimento das arqueias metanogênicas, particularmente hidrogenotróficas e acetoclásticas, com o aumento da condutividade do licor reacional de 3,3 mS cm⁻¹ para 21,0 mS cm⁻¹. Essa inibição foi atribuída ao stress ocasionado pelo meio salino aos microrganismos, bem como à competição com as bactérias redutoras de sulfato, as quais se adaptam melhor a uma condição de elevada salinidade (Van Den Brand *et al.*, 2015). Apesar da inibição observada, uma recuperação da produção de biogás no final do monitoramento foi verificada, indicando um possível enriquecimento do lodo com arqueias metanogênicas halotolerantes. Ressalta-se que uma recuperação semelhante da produção de metano foi observada no presente estudo para o ensaio correspondente

à Condição 5, o que poderia indicar uma possível adaptação das bactérias metanogênicas à condição de elevada salinidade.

A inibição decorrente da presença da salinidade, verificada no presente estudo e nos demais citados, pode ser relacionada à faixa de concentração avaliada. Em baixas concentrações, o sódio é essencial para a metanogênese, uma vez que está envolvido na formação de adenosina trifosfato e na oxidação do NADH (Chen; Cheng; Creamer, 2008). De acordo com McCarty (1964), concentrações na faixa de 100 a 200 mg L⁻¹ são benéficas para o crescimento de microrganismos anaeróbios mesófilos. Já Patel e Roth (1977), reportaram a taxa de crescimento ótima de arqueias metanogênicas hidrogenotróficas, em condições mesofílicas, para uma concentração 350 mg L⁻¹. Entretanto, em elevadas concentrações, a presença da salinidade resulta em um expressivo aumento da pressão osmótica do meio, o que pode ocasionar a desidratação das células dos microrganismos e, em alguns casos, a redução da atividade de algumas enzimas, como no caso da desidrogenase (Song *et al.*, 2018a). Além disso, conforme verificado por Wu *et al.* (2017), a competição entre microrganismos tolerantes à salinidade e as arqueias metanogênicas pode resultar em uma redução da produção específica de metano.

Apesar da inibição verificada na presença de elevada salinidade, diferentes estudos apontam estratégias operacionais que podem ser adotadas de forma a superar esse desafio. Dentre elas, destacam-se a inoculação dos reatores com microrganismos provenientes de sistemas de tratamento que operem com efluentes salinos, bem como a aclimação prévia da biomassa à salinidade (Feijoo *et al.*, 1995; Lay; Liu; Fane, 2010; Riffat; Krongthamchat, 2014). Tais estratégias podem ser implementadas em BRMO anaeróbios, de forma a reduzir o efeito da salinidade no seu desempenho.

3.3.5.3 Efeito da presença dos fármacos

Ao comparar os resultados obtidos para as condições 2 e 4, bem como para as condições 3 e 5 (Figura 17 e Figura 18) verificou-se que a presença dos fármacos ocasionou um expressivo aumento da produção de biogás e metano. Particularmente para a condição 4, a produção máxima de biogás alcançada excedeu em 29 % à máxima teórica esperada para o controle.

Uma hipótese para o aumento da produção foi a ocorrência de lise celular devido à exposição da biomassa aos fármacos estudados. Conforme discutido por Chen *et al.* (2008), uma das causas de toxicidade promovida por compostos orgânicos ao processo de digestão anaeróbia é o seu acúmulo na superfície das membranas plasmáticas dos microrganismos. Esse acúmulo pode acarretar o aumento do volume das células, o vazamento de seu conteúdo celular e, em alguns casos, o seu rompimento. Desse modo, a adsorção no lodo de grande parte dos fármacos avaliados (Figura 3.11) poderia ter induzido a lise de uma parcela dos microrganismos, resultando na liberação de material celular no meio reacional que, ao ser degradado, promoveu o aumento da produção de biogás.

A hipótese da ocorrência de lise celular encontra-se em conformidade com outros estudos reportados na literatura. Santos *et al.* (2014), por exemplo, verificaram sua ocorrência ao avaliarem a biodegradabilidade aeróbia e anaeróbia do antibiótico norfloxacino, utilizando biomassa aclimatada e não aclimatada a esse fármaco. Especificamente, os resultados obtidos para o controle dos ensaios que utilizaram biomassa aclimatada mostraram o aumento da concentração do norfloxacino no meio reacional ao longo do monitoramento. Esses resultados indicaram que, após a degradação da glicose, única fonte de carbono adicionada ao controle, foi iniciado um processo de lise celular. Assim, uma parcela do antibiótico, previamente absorvida durante o processo de aclimação, fora liberada para o meio reacional, justificando o aumento observado.

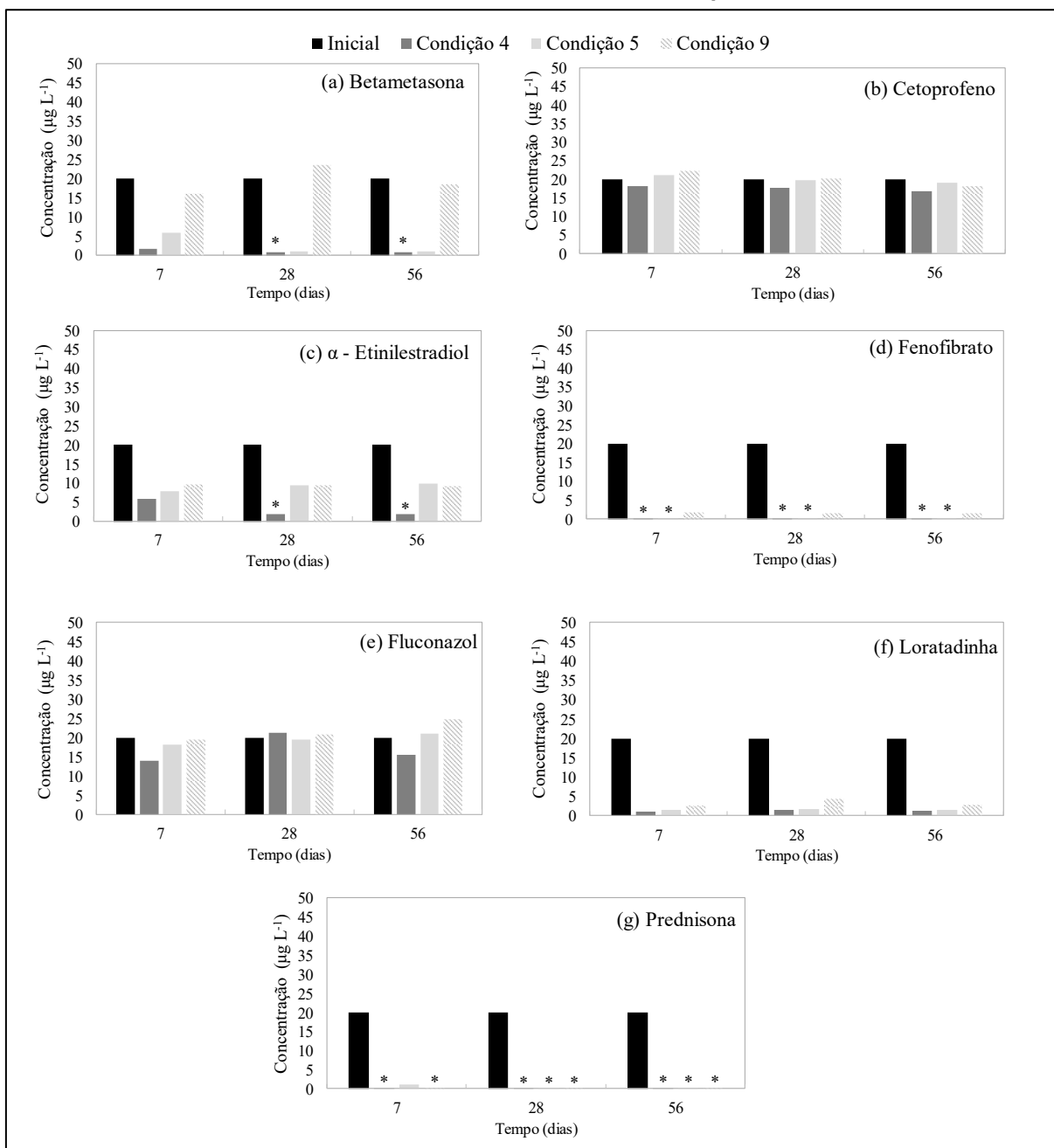
O processo de lise celular também foi observado por Aquino e Stuckey (2004), ao estudarem a formação de produtos microbianos solúveis (SMP) em decorrência da exposição de biomassa anaeróbia a compostos tóxicos, a saber, cromo e clorofórmio. Particularmente para a biomassa exposta ao cromo, verificou-se um expressivo aumento da concentração de SMP ao longo do monitoramento. Esse aumento foi atribuído a uma série de fatores, dentre os quais podem ser citados: o acúmulo de ácidos graxos voláteis no reator, em decorrência da inibição da metanogênese; a liberação de substâncias poliméricas extracelulares (EPS), produzidas pelos microrganismos em resposta à presença do metal; e a lise celular, verificada por meio de concentrações significativas de DNA no licor reacional.

A indução de lise celular, como forma de aumentar a produção de biogás, consiste em uma estratégia operacional comumente adotada na digestão anaeróbia de lodo excedente, oriundo de sistemas de tratamento de efluentes (Carrère *et al.*, 2010; Li; Chen; Wu, 2019). A exposição do lodo a substâncias específicas, anteriormente à digestão, ocasiona o rompimento celular e propicia a liberação de seu conteúdo no meio reacional, o que conduz ao incremento da produção de metano. Zan *et al* (2019), por exemplo, avaliaram como a exposição prévia a diferentes concentrações de sulfito de sódio (0 a 800 mg L⁻¹) influenciou na digestão anaeróbia de lodo excedente. Os ensaios de biodegradabilidade mostraram que, para a maior concentração de sulfito utilizada, houve um incremento de 25% na produção metano em relação ao controle. Esse aumento foi atribuído à desintegração dos flocos biológicos, à solubilização de proteínas e polissacarídeos, bem como à lise celular, verificada por meio de uma diminuição em 43% das células viáveis presentes no lodo. Dessa maneira, embora no presente estudo a indução da lise celular não tenha sido intencional, como proposto por Zan *et al.* (2019), sua ocorrência poderia justificar o aumento da produção de biogás observado.

Adicionalmente ao incremento da produção de biogás, verificou-se que a presença dos fármacos resultou em um aumento aparente da velocidade do processo de digestão. Isso pôde ser verificado por meio da redução em 71% do período de latência da Condição 5 em comparação à condição 3. Ademais, o expressivo aumento da taxa de produção específica máxima, μ , (Tabela 3.8) mediante à presença dos fármacos, corroboram essa observação.

Uma hipótese para esse aumento é que a presença dos fármacos estimulou a produção de enzimas, em resposta à toxicidade atribuída a esses compostos, o que pode ter contribuído para a aceleração do processo de digestão. Essa suposição também encontra-se em consonância com os resultados obtidos por Zan *et al.* (2019), que verificaram o aumento da constante de velocidade da reação de hidrólise em 221% ocasionada pela presença de sulfito na concentração de 800 mg L⁻¹.

Figura 3.11 - Contribuição dos mecanismos bióticos e abióticos na biodegradabilidade dos fármacos selecionados. A descrição das condições fora apresentada na Tabela 3.4.



* Concentrações abaixo do limite de detecção. Os valores dos limites encontram-se apresentados na Tabela A.2

3.3.6 Avaliação da biodegradabilidade dos fármacos selecionados na presença e na ausência de salinidade

3.3.6.1 Considerações gerais

A remoção de micropoluentes orgânicos em sistemas biológicos pode ser atribuída aos processos bióticos, que abrangem as reações bioquímicas, e aos abióticos, que englobam os fenômenos de degradação química e sorção. As reações bioquímicas,

de uma maneira geral, estão relacionadas aos mecanismos catabólicos e cometabólicos que ocorrem no meio biológico. No primeiro caso, os microrganismos assimilam os micropoluentes como substrato para crescimento, promovendo a sua decomposição. Já no segundo caso, a degradação ocorre de forma fortuita, ocasionada pela liberação de enzimas direcionadas ao metabolismo de outros substratos. Especialmente em sistemas de tratamento biológico, espera-se que a energia produzida a partir da degradação dos micropoluentes não seja suficiente para promover o crescimento celular, devido às baixas concentrações com as quais esses são detectados. Destarte, outros substratos primários, encontrados em maiores concentrações, são utilizados para iniciar a biotransformação. Nesse sentido, o cometabolismo é considerado como uma das principais vias na biodegradação de micropoluentes em tais sistemas (Ghattas *et al.*, 2017; Ma *et al.*, 2018).

A degradação química, por sua vez, compreende as alterações nas estruturas das moléculas dos micropoluentes em decorrência das condições do meio (e.g. umidade, luminosidade e temperatura) (Waterman; Adami, 2005). Já o fenômeno da sorção inclui os diferentes mecanismos de agregação dos micropoluentes à fase sólida, sendo um dos principais responsáveis pela remoção em sistemas biológicos. A sua eficiência está associada tanto às características da substância envolvida (e.g. estrutura química, acidez e hidrofobicidade) quanto às do solvente (e.g. origem, concentração, distribuição granulométrica) (Ma *et al.*, 2018; Rogers, 1996; Verlicchi; Zambello; Al Aukidy, 2013),

Um importante parâmetro para predição da tendência à sorção é o coeficiente de distribuição octanol-água (D_{ow}). Esse mede a distribuição de um dado componente entre dois solventes imiscíveis (octanol e água), sendo definido como a razão entre as concentrações desse componente nesses solventes, no equilíbrio. Elevados valores de D_{ow} são atribuídos a compostos com significativa hidrofobicidade que, em geral, possuem elevado potencial de sorção. Conforme sugerido por Ma *et al.* (2018), compostos que apresentem valores de $\log D_{ow}$ maiores que 3 possuem grande tendência a serem sorvidos, enquanto uma baixa sorção é prevista para compostos com valores de $\log D_{ow}$ inferiores a 1 (Flury; Gimmi, 2002; Tadkaew *et al.*, 2011; Wijekoon *et al.*, 2015)

Nesse contexto, a partir da análise dos resultados obtidos para as condições 4, 5 e 9 (Figura 3.11) pôde-se notar a influência dos mecanismos bióticos e abióticos na remoção dos fármacos, bem como os efeitos relativos à presença de sal. Cabe ressaltar que, para as condições 4 e 5, em que foi utilizado inóculo ativo, a remoção dos fármacos foi atribuída aos mecanismos bióticos e abióticos. Já para a condição 9, em que foi empregado inóculo autoclavado, a remoção observada foi referente aos mecanismos abióticos. Ressalta-se que, no presente estudo, a remoção por mecanismos bióticos não indica necessariamente a completa degradação do fármaco, mas uma perda de uma característica específica da molécula. Em muitos casos, intermediários estáveis ou metabólitos podem ser formados.

3.3.6.2 Avaliação da biodegradabilidade dos fármacos selecionados na ausência de salinidade

Os fármacos loratadina e fenofibrato foram removidos majoritariamente por mecanismos abióticos (Figura 3.11), sendo esses responsáveis, em média, por 92% da remoção verificada. Isso pode ser explicado pela elevada hidrofobicidade dos compostos (Tabela 3.9) que, de acordo com a previsão de Ma *et al.* (2018) e Wijekoon (2015), apresentam significativa tendência à sorção. Outros estudos também reportaram uma elevada tendência à sorção para esses fármacos. Radjenović *et al.* (2009), por exemplo, avaliaram o desempenho de diferentes sistemas de tratamento biológico, a saber, lodos ativados e biorreatores com membrana, na remoção de 31 fármacos de diferentes classes terapêuticas. Nesse estudo, as fases aquosa e sólida foram analisadas quanto à presença desses compostos. Especificamente, elevados coeficientes de sorção (K_d) para a loratadina foram verificados em todos os sistemas de tratamento avaliados, de forma que a sorção foi considerada como o mecanismo preponderante de remoção.

Jelic *et al.* (2011), por sua vez, avaliaram o desempenho de três estações de tratamento de águas residuárias, localizadas na região da Catalunha (Espanha), em relação à remoção de 32 fármacos de diferentes classes terapêuticas. Elevadas eficiências de remoção foram obtidas para o fenofibrato, sugerindo um bom desempenho dos sistemas na eliminação desse composto. Entretanto, a remoção verificada foi atribuída a uma elevada sorção do fármaco no lodo biológico, de forma

que apenas 20% da remoção total foi decorrente de uma efetiva remoção no sistema de tratamento.

Tabela 3.9 - Coeficientes de distribuição ($\log D_{ow}$) para os fármacos selecionados

Fármaco	Log D_{ow} (pH 7,4)
Betametasona	1,68
Cetoprofeno	0,39
17 α -etinilestradiol	3,90
Fenofibrato	5,28
Fluconazol	0,56
Loratadina	4,55
Prednisona	1,66

Fonte: Chemicalize.org

Diferentemente do observado para a loratadina e fenofibrato, a elevada eficiência de remoção alcançada para o 17 α -etinilestradiol (70 %) pôde ser atribuída tanto aos mecanismos abióticos (51%) quanto aos bióticos (19%). Conforme demonstrado Ren *et al.* (2007) e Xu *et al.* (2008), a sorção do 17 α -etinilestradiol em lodo biológico consiste em um processo termodinamicamente favorável, o que justifica sua importante contribuição na remoção verificada. Em conformidade a esses resultados, Andersen *et al.* (2005) também verificaram uma elevada tendência à sorção ao conduzirem experimentos em batelada utilizando lodo biológico proveniente de duas estações de tratamento de efluentes da Dinamarca. Os autores constataram que todos os estrogênios avaliados, dentre 17 α -etinilestradiol, foram removidos em uma grande extensão por sorção, sendo essa remoção de no mínimo de 65% em apenas 30 minutos de experimento para todos eles.

Em relação à contribuição dos mecanismos bióticos, os resultados encontrados estão em consonância com os obtidos por Alvarino *et al.* (2014). Os autores compararam os desempenhos de dois reatores biológicos, a saber, UASB e lodos ativados, quanto à remoção de diferentes micropoluentes orgânicos, dentre eles o 17 α -etinilestradiol. Especificamente quanto ao desempenho do reator anaeróbio, uma remoção média de 50% foi verificada, sendo essa atribuída majoritariamente a mecanismos bióticos. Similarmente, Monsalvo *et al.* (2014) verificaram a contribuição dos mecanismos bióticos na remoção do 17 α -etinilestradiol em um biorreator com membranas anaeróbio. Nesse estudo, cerca de um terço do percentual total de remoção, a saber, 20%, foi atribuído a esses mecanismos.

Apesar dos resultados obtidos, a contribuição dos mecanismos bióticos na remoção do 17α -etinilestradiol em meio anaeróbio é uma temática controversa na literatura (Cajthaml *et al.*, 2009). Czajka e Londry (2006), por exemplo, investigaram a biodegradabilidade anaeróbia desse estrógeno em água e em sedimentos de lagos utilizando diferentes aceptores de elétrons. Os autores verificaram que para nenhuma das condições avaliadas a degradação foi observada, mesmo durante um período de incubação de três anos. A discrepância entre os resultados reportados pode ser atribuída à diversidade microbiológica presente nos diferentes inóculos utilizados e às condições específicas empregadas em cada teste. Assim, o uso de técnicas de biologia molecular e a investigação da formação de metabólitos poderiam auxiliar no entendimento das diferenças encontradas.

Em relação aos fármacos betametasona e prednisona, esses pertencem à classe dos glicocorticoides e exibem algumas semelhanças entre suas propriedades físico-químicas. Em particular, os coeficientes de distribuição para essas espécies são muito próximos (Tabela 3.9), o que poderia indicar uma mesma tendência à sorção. Não obstante, os fármacos apresentaram comportamento divergente nos ensaios de biodegradabilidade. A betametasona foi removida predominantemente por mecanismos bióticos, enquanto a prednisona por mecanismos abióticos.

Outros trabalhos corroboram os resultados encontrados para esses fármacos. Dawas-Massalha *et al.* (2014), por exemplo, avaliaram a biotransformação da dexametasona, epímero da betametasona, por uma cultura enriquecida com bactérias nitrificantes. Especificamente, observou-se que a contribuição da sorção para a remoção da dexametasona foi negligenciável, de maneira que as transformações verificadas foram atribuídas a mecanismos bióticos. De maneira semelhante, Li *et al.* (2018) avaliaram o efeito de glicocorticoides, a saber, hidrocortisona e dexametasona, nas comunidades microbianas provenientes de três aquíferos. Para tanto, foram construídos microcosmos com amostras provenientes dos aquíferos, efluente tratado e os fármacos citados. Como resultado, verificou-se que as concentrações de hidrocortisona e dexametasona foram significativamente reduzidas nos ensaios em que biomassa ativa foi utilizada, enquanto não existiram mudanças nos controles esterilizados. Assim, nesse estudo, a contribuição dos fenômenos abióticos também foi considerada negligenciável.

Fan *et al.* (2011) estudaram o comportamento de diferentes glicocorticoides, dentre eles prednisona e dexametasona, em uma estação de tratamento de esgoto domésticos. Embora a prednisona apresentasse uma menor concentração afluente (0,57 ng/L) quando comparada à dexametasona (0,81 ng/L), a primeira mostrou uma maior tendência a ser incorporada ao lodo biológico. Isso foi comprovado pela maior concentração desse fármaco no lodo seco (0,13 ng/g de lodo) quando comparado à betametasona (0,06 ng/g de lodo). Comportamento similar foi observado por Liu *et al.* (2012) para a prednisolona ($\log D_{ow} = 1,27$), metabólito ativo da prednisona. Os autores investigaram a presença de fármacos em amostras de afluente, efluente e lodo seco em duas plantas de tratamento de águas residuárias. Dentre os resultados obtidos, ressalta-se a detecção de prednisolona somente na fração de lodo, em ambas as plantas analisadas, indicando a elevada contribuição da sorção na remoção desse composto.

No que concerne aos fármacos cetoprofeno e fluconazol, verificou-se que esses não foram expressivamente removidos por nenhum dos mecanismos discutidos. Isso pode ser explicado pela maior hidrofilicidade desses compostos (Tabela 3.9) que, de acordo com o prognóstico realizado por Ma *et al.* (2018) e Wijekoon (2015), apresentam reduzida à tendência à sorção. Ademais, conforme discutido por Ghattas *et al.* (2017), a refratariedade à degradação anaeróbia pode ser atribuída à presença de anéis aromáticos, em ambos os fármacos, e de grupos desativadores do anel, no caso do fluconazol.

A limitada remoção para os fármacos supracitados encontra-se em concordância com outros estudos. Monsalvo *et al.* (2014), por exemplo, investigaram a remoção de 38 micropoluentes orgânicos em um biorreator com membranas anaeróbio e verificaram eficiências de remoção de 14,9% para o cetoprofeno. De igual modo, Wijekoon *et al.* (2015), ao avaliarem a remoção de 27 micropoluentes orgânicos em um biorreator com membranas anaeróbio, obtiveram limitadas eficiências de remoção para o cetoprofeno, as quais corresponderam, em média, à 27%.

Lindberg *et al.* (2010) analisaram a ocorrência de seis antimicóticos, dentre eles o fluconazol, em cinco estações de tratamento de esgotos na Suíça. Especialmente para o fluconazol, verificaram que as concentrações desse fármaco no afluente das

estações foram próximas às encontradas nos efluentes, o que demonstrou a baixa eficiência do tratamento. Aliado a isto, não foi detectada a presença de fluconazol em nenhuma das amostras de lodo. Liu *et al.* (2017) avaliaram a ocorrência de 19 biocidas, dentre eles o fluconazol, em 10 estações de tratamento de esgotos na China. Os autores verificaram remoções médias de -33% para o fluconazol, as quais indicaram concentrações afluentes inferiores às efluentes e, portanto, sugeriram a ineficiência do tratamento biológico.

3.3.6.3 Avaliação do efeito da salinidade na biodegradabilidade dos fármacos selecionados

O aumento da salinidade no licor reacional é um fenômeno intrínseco dos biorreatores com membranas osmóticas (BRMO). De acordo com Song *et al.* (2018a), a remoção de micropoluentes em BRMO é, em geral, pouco afetada pelo aumento da salinidade. Essa estabilidade é atribuída aos elevados coeficientes de rejeição das membranas utilizadas e minoritariamente à atividade microbiológica. Todavia, o aumento da salinidade pode impactar diretamente os mecanismos bióticos e abióticos de remoção dos micropoluentes, o que pode resultar em um aumento da concentração desses no licor reacional. O efeito desse aumento, em um primeiro momento, é mitigado pela elevada eficiência das membranas de OD. Entretanto, em longo prazo, pode afetar a qualidade do permeado gerado, devido ao aumento da força motriz para difusão desses contaminantes através da membrana. Ademais, esse acúmulo pode intensificar a toxicidade do lodo excedente, dificultando sua disposição, bem como sua reutilização. Assim, torna-se importante avaliar o efeito da salinidade na remoção desses compostos por mecanismos bióticos e abióticos, de forma a prever seu comportamento em biorreatores osmóticos ou em outros sistemas que operem com elevada salinidade.

No presente estudo, a salinidade impactou de maneira distinta as eficiências de remoção dos fármacos avaliados. Essas disparidades foram relacionadas aos principais mecanismos de remoção verificados nos ensaios conduzidos na ausência de salinidade (item 3.3.2.6). Para aqueles removidos majoritariamente por mecanismos abióticos, a saber, prednisona, fenofibrato e loratadina, constatou-se que a salinidade não comprometeu as eficiências obtidas. Esses resultados estão em conformidade com os encontrados por Song *et al.* (2016), ao investigarem o efeito da

salinidade na remoção de 33 micropoluentes em um biorreator com membranas anaeróbio. Os autores observaram que o aumento da salinidade, de 0 para 15 g/L de NaCl, afetou minimamente a remoção dos micropoluentes hidrofóbicos, para os quais a sorção foi atribuída como principal mecanismo de remoção.

Para os fármacos fluconazol e cetoprofeno, verificou-se que a presença da salinidade reduziu ainda mais as eficiências de remoção, as quais já eram limitadas mesmo na ausência do sal. Essa redução está relacionada às elevadas hidrofilicidades dos compostos, bem como a refratariedade ao tratamento anaeróbio, sendo essa última característica acentuada na presença do sal. Resultados semelhantes também foram encontrados por Song *et al.* (2016), que verificaram uma redução da eficiência de remoção para 21 dos 24 compostos hidrofílicos ($\log D_{ow} < 3,2$) avaliados.

Para o 17α -etinilestradiol, verificou-se que o aumento da salinidade reduziu sua remoção, de forma que as concentrações encontradas foram próximas àquelas obtidas nos ensaios em que inóculo autoclavado foi utilizado (Figura 3.11). Os resultados encontrados estão em consonância aos verificados por Ying *et al.* (2003), que verificaram pouca ou nenhuma degradação do 17α -etinilestradiol em ambiente marinho, utilizando condições anaeróbias. Luo *et al.* (2015a) também verificaram uma redução expressiva da eficiência de remoção ao aumentarem a salinidade de 0 para 16 g L^{-1} em um BRM aeróbio. Os autores atribuíram esse resultado a uma possível inibição dos microrganismos que atuam especificamente na biodegradação do 17α -etinilestradiol.

Para a betametasona, observou-se que a salinidade promoveu uma redução da eficiência de remoção no 7º dia de monitoramento, sendo essa reestabelecida a partir do 28º dia. Esses resultados indicaram uma possível aclimação das espécies microbianas responsáveis pela degradação da betametasona ao longo do tempo. Resultado semelhante foi encontrado para o fármaco trimetropina no estudo de Song *et al.* (2016), os quais reportaram um declínio seguido de um aumento da eficiência desse fármaco e atribuíam isso à aclimação das bactérias responsáveis especificamente pela remoção desse fármaco.

3.4 CONCLUSÃO

No presente capítulo, a biodegradabilidade anaeróbia de sete fármacos selecionados foi avaliada, bem como os efeitos inibitórios decorrentes da presença de salinidade. Para tanto, foi determinada, por simulação, a salinidade em regime permanente de um BRMO, cujas condições de operação foram aquelas previstas inicialmente para o biorreator descrito no Capítulo 4. Os resultados mostraram um aumento contínuo da salinidade e uma redução do fluxo de permeado em função do tempo, até ser alcançado o regime permanente. Nessa condição, a salinidade correspondeu a 20,7 g L⁻¹ de NaCl, sendo essa empregada na avaliação.

A salinidade ocasionou a inibição da produção de biogás nos ensaios realizados, evidenciada pela ocorrência de períodos de latência, bem como pela redução dos valores de produção máxima. Especificamente em relação à produção de metano, um período de latência de 10,6 dias para a condição 5 (inóculo, substrato de fácil digestão, *mix* de fármacos e sal) foi verificado. Entretanto, após esse período, a produção foi recuperada, o que poderia indicar uma possível adaptação das bactérias metanogênicas à condição de elevada salinidade.

Ressalta-se que, apesar da inibição da produção, diferentes estudos apontam estratégias operacionais que podem ser adotadas de forma a superar esse desafio. Dentre elas, destacam-se a inoculação dos reatores com microrganismos provenientes de sistemas de tratamento que operem com efluentes salinos, bem como a aclimação prévia da biomassa à salinidade. Tais estratégias podem ser implementadas em BRMO anaeróbios, de forma a reduzir o efeito da salinidade no seu desempenho.

A presença dos fármacos, de maneira oposta à salinidade, ocasionou um expressivo aumento da produção de biogás e metano. Particularmente para a condição 4 (inóculo, substrato de fácil digestão e *mix* de fármacos), a produção máxima de biogás excedeu em 29 % à máxima teórica esperada para o controle. Uma hipótese para o aumento da produção foi a ocorrência de lise celular, a qual poderia ter sido induzida pela adsorção dos fármacos avaliados no lodo biológico.

No tocante à remoção dos fármacos, verificou-se que a betametasona foi removida predominantemente por mecanismos bióticos, enquanto loratadina, fenofibrato e prednisona por mecanismos abióticos. Em relação ao 17α -etinilestradiol, os mecanismos bióticos e abióticos mostraram-se igualmente importantes. Em contrapartida, cetoprofeno e fluconazol mostraram-se resistentes à remoção.

Para todos os fármacos avaliados, com exceção da prednisona, as disparidades verificadas foram relacionadas às hidrofobicidades dos micropoluentes, descritas pelo coeficiente de distribuição octanol-água ($\log D_{ow}$), bem como às estruturas das moléculas. A prednisona, apesar de apresentar carácter hidrofílico, foi removida majoritariamente por mecanismos abióticos, desviando-se do prognóstico da literatura, o que ressalta a importância da realização de estudos experimentais.

A presença da salinidade impactou de maneira distinta as eficiências de remoção dos fármacos avaliados. Essas disparidades foram relacionadas aos principais mecanismos de remoção verificados nos ensaios conduzidos na ausência de salinidade. Para aqueles removidos majoritariamente por mecanismos abióticos, constatou-se que a salinidade não comprometeu as eficiências obtidas. Para a betametasona, removida majoritariamente por mecanismos bióticos, observou-se uma redução da eficiência no início do tratamento, seguida de uma posterior recuperação, indicando uma possível aclimação das espécies microbianas responsáveis pela degradação desse fármaco.

Para os fármacos fluconazol e cetoprofeno, verificou-se que a presença da salinidade reduziu ainda mais as eficiências de remoção, as quais já eram limitadas mesmo na ausência do sal. Para o 17α -etinilestradiol, verificou-se que o aumento da salinidade reduziu sua remoção, de forma que as concentrações encontradas foram próximas às obtidas nos ensaios em que inóculo autoclavado foi utilizado. Esse resultado foi associado a uma possível inibição dos microrganismos que atuam especificamente na biodegradação do 17α -etinilestradiol.

Os resultados obtidos mostraram a importante contribuição dos mecanismos abióticos, especificamente a sorção, na remoção dos fármacos avaliados, independentemente da presença da salinidade. A elevada contribuição da sorção

ressalta a importância da destinação e tratamento adequado do lodo excedente produzido no biorreator, bem com os potenciais riscos associados à sua disposição no solo.

O aumento da salinidade impactou diretamente os fármacos removidos por mecanismos bióticos, de forma que o reestabelecimento da eficiência de remoção está relacionado à capacidade de adaptação dos microrganismos a nova condição imposta. A redução da contribuição dos mecanismos bióticos, como no caso do 17α -etinilestradiol, pode resultar no aumento da concentração desse fármaco no licor reacional do BRMO o que, em um primeiro momento, é mitigado pela elevada eficiência das membranas de OD. Contudo, em longo prazo, pode afetar a qualidade do permeado gerado, devido ao aumento da força motriz para difusão através da membrana, o que sugere a necessidade da associação de diferentes processos, de forma a garantir a produção de água segura para consumo.

4 CAPÍTULO 4: Avaliação do desempenho de um biorreator anaeróbio osmótico acoplado à destilação assistida por membranas com o foco na produção de água de reuso

4.1 INTRODUÇÃO

Os biorreatores com membranas (BRM) consistem na conjugação de reatores biológicos, anaeróbios ou aeróbios, com os processos de separação por membranas, em geral, de microfiltração (MF) ou de ultrafiltração (UF). Dentre as tecnologias de tratamento de efluentes, destacam-se pelas seguintes vantagens: são sistemas compactos e modulares; podem operar com elevada concentração de biomassa e elevada idade do lodo, o que resulta em elevadas eficiências de remoção de matéria orgânica; apresentam expressivas eficiências de remoção de sólidos suspensos, independente das características de sedimentabilidade do lodo (Judd, 2006).

Os BRMO figuram como uma tecnologia ideal para a produção de água com qualidade adequada para a maioria dos casos de reuso não-potável, devido à qualidade superior do efluente tratado quando comparada àquela obtida nos sistemas convencionais de tratamento. Entretanto, a baixa rejeição das membranas de MF e UF a compostos de baixa massa molar, tais como micropoluentes orgânicos (TO_{OC}s), íons e vírus, limita sua aplicação em sistemas de reuso potável direto e indireto. Além disso, os processos de MF e UF utilizam como força motriz a pressão hidráulica, o que eleva o custo operacional do processo de tratamento.

Com o objetivo de superar a demanda energética intrínseca dos BRM convencionais, bem com sua limitação em relação à remoção de compostos de baixa massa molar, estudos recentes têm sido dedicados ao desenvolvimento de biorreatores com membranas osmóticas (BRMO) (Wang; Chang; Tang, 2016b; Yap *et al.*, 2012). Esses consistem na conjugação dos reatores biológicos, anaeróbios ou aeróbios, com membranas de osmose direta. Nesses sistemas, uma solução osmótica, com pressão osmótica superior à do líquido reacional do biorreator, promove a criação de um diferencial de pressão, que resulta na permeação da água através da membrana de forma espontânea, ou seja, sem requisito energético para permeação. No processo, a membrana de osmose direta deve ser inserida em um módulo de filtração, o qual pode ser acoplado ao biorreator de forma submersa (Figura 4.1(a), (b) e (c)) ou

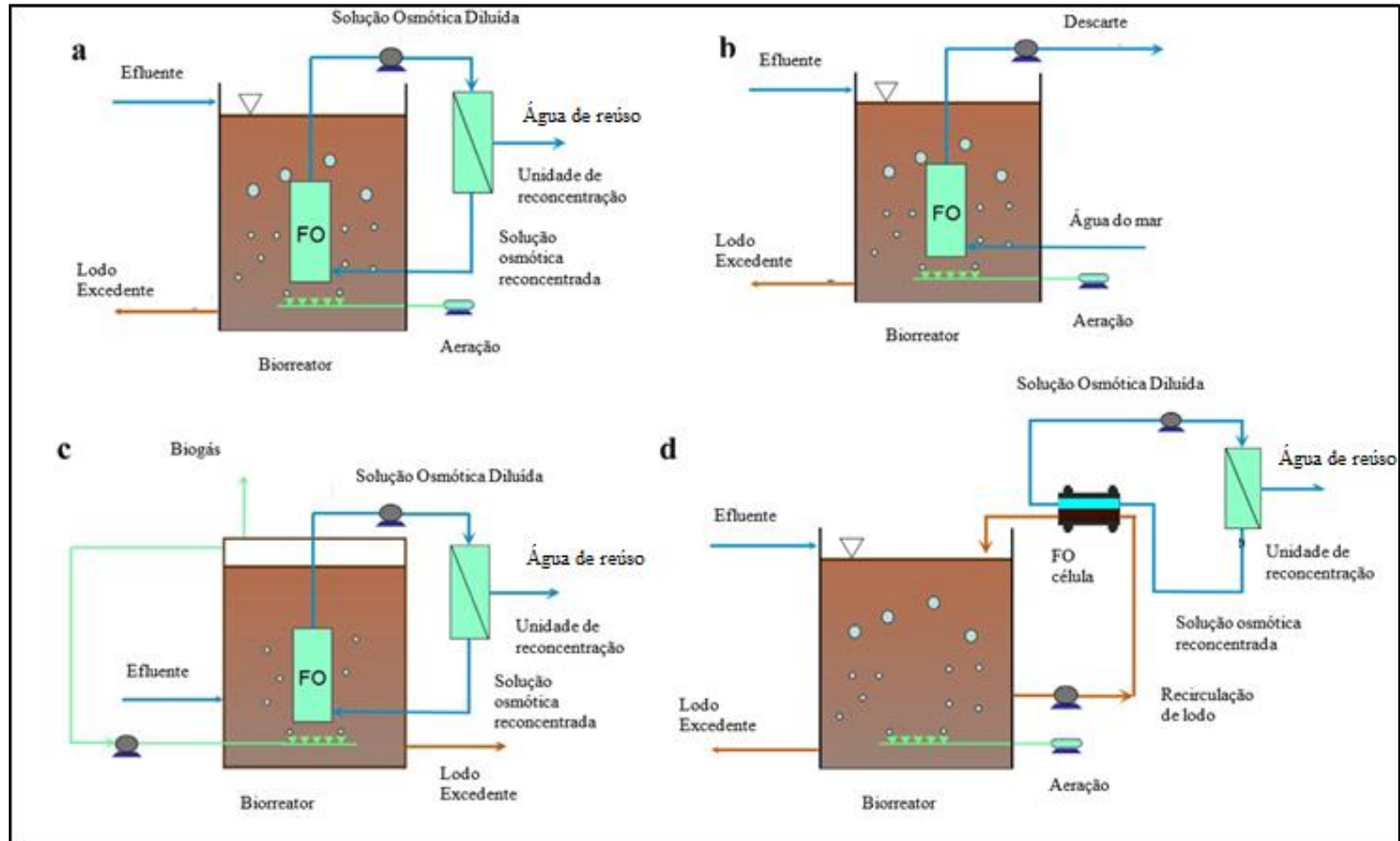
externamente ao mesmo (Figura 4.1(d)). Neste último caso, deve-se bombear o líquido reacional contido no reator para o módulo externo de forma a efetuar a filtração.

Ao serem comparados aos BRM convencionais, os BRMO apresentam como vantagem uma baixa propensão à incrustação, decorrente da ausência de pressão hidráulica para permeação, o que resulta em uma torta menos compacta. Ademais, são utilizadas membrana densas nesses sistemas, o que fornece uma barreira adicional para os compostos de baixa massa molar, aumentando o tempo de detenção desses no reator, o que resulta em elevadas eficiências de remoção (Achilli *et al.*, 2009; Coday *et al.*, 2014; Lay *et al.*, 2012b).

Os BRMO têm figurado como uma tecnologia eficiente na remoção de micropoluentes orgânicos, especificamente, fármacos, o que viabiliza sua utilização em sistemas de reúso potável. Alturki *et al.* (2012), por exemplo, investigaram a remoção de 50 micropoluentes orgânicos (fármacos, pesticidas, hormônios naturais, dentre outros disruptores endócrinos) em um BRMO aeróbio e verificaram eficiências de remoção superiores à 80% para compostos de massa molar superior a 266 g/mol. Lay *et al.* (2012) avaliaram o desempenho de OMBR aeróbio e obtiveram eficiências de remoção superiores a 96% para os quatro fármacos avaliados (carbamazepina, diclofenaco, ibuprofeno e naproxeno). Holloway *et al.* (2014) estudaram a remoção de 20 micropoluentes orgânicos em biorreator osmótico híbrido, denominado UFO-MBR. Esse sistema é denominado híbrido uma vez que é realizada a operação de um sistema de ultrafiltração em paralelo ao sistema de osmose direta, com o objetivo de reduzir a salinidade no biorreator. Observou-se uma remoção superior ao limite de detecção para 15 dos 20 micropoluentes no permeado da osmose direta indicando a elevada eficiência do tratamento.

Os BRMO devem ser conjugados a processos de recuperação da solução osmótica, que tem como objetivos reconcentrar essa solução, permitindo sua reutilização, e recuperar água para reuso. O processo de recuperação fornece uma barreira adicional para remoção de poluentes, o que resulta em um aumento da eficiência global do processo tratamento. Dentre as tecnologias disponíveis para a recuperação da solução osmótica, destacam-se a destilação assistida por membranas (DM).

Figura 4.1 -Diagrama esquemático das principais configurações de biorreatores com membranas osmóticas (OMBRs): (a) biorreator aeróbio com módulo submerso para produção de água de reuso; (b) biorreator aeróbio com módulo submerso para tratamento de efluente; (c) biorreator anaeróbio com módulo submerso com recirculação de biogás para produção de água de reuso; (d) biorreator aeróbio com módulo externo para produção de água de reuso.



Fonte: Adaptado Wang *et al.* (2016).

Tendo em vista o bom desempenho do acoplamento da OD e DM em diferentes sistemas, conforme discutido no Capítulo 2, tem-se que a conjugação da DM aos biorreatores osmóticos é promissora, uma vez que promove a reconcentração da solução osmótica e a produção contínua de água de reuso. Além disso, cria uma barreira adicional para os poluentes que não foram retidos pela membrana de OD, resultado em elevadas eficiências de remoção.

Morrow *et al.* (2018), por exemplo, avaliaram um BRMO anóxico/aeróbio acoplado à DM, com foco na produção de água reuso potável. Nesse estudo, foi utilizado um módulo de DM externo ao BRMO. O acoplamento do processo de DM foi realizado após 200 dias de operação do BRMO e foi monitorado por cerca de 50 horas. Foram obtidas elevadas eficiências de remoção de matéria orgânica (98,4%) e de N-NH_4^+ (90,2%), o que indicaram a efetividade do tratamento.

Shahzad *et al.* (2017) investigaram a aplicação de um módulo externo de DM, operando em modo de contato direto, na reconcentração da SO proveniente de um BRMO aeróbio, aplicado ao tratamento de efluente doméstico. Nesse estudo, foram utilizadas membranas de OD fornecidas pela *Hydration Technology Innovations* (HTI) e membranas de DM fornecidas pela *Ningbo Changqi Porous Membrane Technology Co. Ltd.* Como solutos para SO foram avaliados dois compostos orgânicos (CH_3COONa e $\text{Mg}(\text{CH}_3\text{COO})_2$) e três sais inorgânicos (NaCl , MgCl_2 e CaCl_2). A concentração utilizada para todos eles foi de 0,25 mol/L. Na operação do BRMO, o fluxo de permeado da membrana DM foi ajustado para coincidir com o da membrana de OD, por meio da alteração da velocidade de circulação da SO, bem como de sua temperatura. Além disso, quando verificada incrustação da membrana de DM, foi realizada sua limpeza física por meio da recirculação de água desmineralizada nos canais de alimentação e destilado. O desempenho para o BRMO foi avaliado para cada uma das SO, até se verificar a incrustação da membrana de OD. O período mínimo de avaliação foi de 12 dias, quando foi utilizado NaCl como SO, e 25 dias, quando foi utilizado $\text{Mg}(\text{CH}_3\text{COO})_2$. O NaCl apresentou um melhor desempenho, quando comparado aos demais solutos, uma vez que não foi necessário efetuar a limpeza física da membrana de DM pelo período em que esse soluto foi utilizado. Comparativamente, quando utilizado $\text{Mg}(\text{CH}_3\text{COO})_2$ foram necessários dois procedimentos de limpeza em 12 dias de operação. Em relação ao desempenho do

sistema BRMO-DM na remoção de poluentes, para todas as soluções osmóticas utilizadas, foram observadas eficiências de remoção de sólidos dissolvidos totais, bem como P- PO_4^{3-} e N- NH_4^+ , superiores a 99%.

Ressalta-se que, nos estudos apresentados não foi proposta a utilização de um mesmo módulo submerso para OD e DM, o que consiste em uma novidade para esse tipo de sistema. A utilização de um módulo integrado submerso reduz o requisito de área desse processo, uma vez que não será necessária a utilização de módulo externo de DM para promover a reconcentração da SO. Além disso, também não foi contemplado, até o presente momento, a conjugação do sistema híbrido OD-DM ao tratamento anaeróbio.

4.2 OBJETIVOS

4.2.1 Objetivo geral

Avaliar o desempenho de um BRMO anaeróbio acoplado à DM utilizando uma nova configuração de módulo híbrido submerso.

4.2.2 Objetivos Específicos

- Avaliar o desempenho do sistema em relação à remoção matéria-orgânica, nitrogênio (total e amoniacal) e fósforo;
- Avaliar o desempenho do sistema quanto à remoção dos micropoluentes selecionados; e
- Avaliar a potabilidade da água produzida.

4.3 MATERIAIS E MÉTODOS

4.3.1 Fármacos Avaliados

Um conjunto de 7 fármacos foi avaliado nesta etapa, os quais foram apresentados na Tabela 2.1. Para os fármacos escolhidos, preparou-se uma solução-estoque contendo todos os fármacos na concentração de 10 mg/L para cada um deles, utilizando metanol como solvente. A solução-estoque foi diluída na alimentação do BRMO de forma a atingir uma concentração de 2 $\mu\text{g L}^{-1}$.

4.3.2 Métodos Analíticos

As amostras obtidas foram caracterizadas em relação aos seguintes parâmetros físico-químicos, em conformidade com *Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater* (APHA, 2017): carbono orgânico total (COT) (Método 5310 B), pH, cor (Método 2120-A), turbidez (Método 2130-B), dureza (Método 2340-C), condutividade (Método 2510-A), alcalinidade (Método 2320-B), série de sólidos (Método 2440), nitrogênio amoniacal (N-NH_4^+) (Método 4500-B e C) e fósforo (P-PO_4^{3-}) (Método 4500 B e C). Os parâmetros cor, condutividade, turbidez, COT e NT foram analisados por meio dos equipamentos Espectrofotômetro Hach DR 2800, Medidor Multiparâmetro Edge da *Hanna Instruments* com sonda de condutividade HI 763100, Turbidímetro Hach 2100AN, Analisador de TOC Shimadzu TOC-V CNP e Analisador de NT Shimadzu TNM-1, respectivamente.

A concentração do líquido reacional do BRMO, em termos de sólidos suspensos totais (MLSS) e voláteis (MLVSS), foi determinada também em conformidade com o *Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater* (APHA, 2017).

Os ácidos graxos voláteis (AGV) foram monitorados de acordo com Dillalo e Albertson (1961). Alíquotas do lodo do OMBR foram caracterizadas quanto à concentração de produtos microbianos solúveis (SMP) e de substâncias poliméricas extracelulares (EPS), conforme descrito por Andrade (2011).

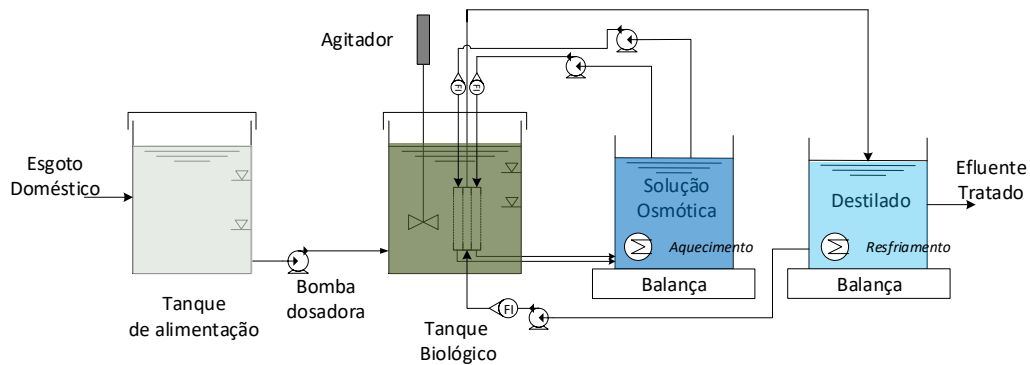
Os fármacos foram quantificados de acordo com a metodologia analítica descrita no item 3.3.3.

4.3.2.1 Aparato experimental

O biorreator utilizado consistiu em uma adaptação de uma unidade em escala de bancada disponível no departamento de Engenharia Sanitária e Ambiental da UFMG. A unidade é composta por um tanque de armazenamento da alimentação (30 L), um tanque biológico (6 L), dois tanques de vácuo (8 L) e um tanque de armazenamento de permeado (8 L). O sistema também possui uma bomba dosadora para transferência da alimentação para o tanque biológico, dois sensores de nível no tanque biológico, uma bomba de vácuo para pressurização do sistema e uma bomba diafragma para transferência do efluente tratado dos tanques de vácuo para o tanque

de permeado (Figura 4.2). A unidade ainda apresenta um painel elétrico conectado a um computador para controle geral.

Figura 4.2 - Diagrama esquemático do BRMO-DM.



A unidade foi projetada para operação no modo aeróbio, de forma que foi adaptada para operação em modo anaeróbio. Isso foi realizado por meio da substituição do tanque biológico por outro vedado, garantindo condições anaeróbias no sistema. Além disso, foram incorporados ao tanque um sistema de agitação, de forma a manter a biomassa em suspensão, e o módulo integrado apresentado no Capítulo 2. Os reservatórios da solução osmótica e de destilado foram colocados sobre balanças digitais de forma a registrar a variação de suas massas ao longo da operação. De posse desses valores, foi possível determinar o fluxo de permeado para os processos de OD e MD.

4.3.2.2 Etapa de operação do biorreator com membranas osmótico anaeróbio

No início de sua operação, o reator foi inoculado com lodo proveniente de reatores UASB empregados no tratamento de esgoto doméstico. O lodo foi coletado na Estação de Tratamento de Esgotos do Ribeirão do Onça (ETE-Onça). Inicialmente a concentração de sólidos suspensos no líquido reacional do biorreator (MLSS) foi ajustada para 10 g/L. O biorreator foi alimentado com o esgoto após tratamento preliminar fortificado com os fármacos na concentração de $2 \mu\text{g L}^{-1}$ para cada um deles.

No tanque de solução osmótica, foram inseridos 6 L de uma solução de cloreto de sódio 2 mol L^{-1} . Ressalta-se que a concentração da SO utilizada foi superior à avaliada no Capítulo 2. Após testes preliminares no BRMO, observou-se que os fluxos obtidos na OD para a solução de 1 mol L^{-1} foram muito inferiores aos apresentados no Capítulo

2. Conseqüentemente, um tempo de operação elevado seria necessário para atingir o acoplamento dos fluxos de OD e DM. Assim, de maneira a superar esse desafio, optou-se por elevar a concentração da SO e manter as temperaturas de acoplamento determinadas no Capítulo 2.

A temperatura da SO foi estabilizada para o valor de acoplamento, a saber, 45°C, por meio de um sistema de controle de temperatura acoplado a esse tanque. No tanque de destilado, foram inseridos 3 L de água destilada. A temperatura foi mantida em $20 \pm 2^\circ\text{C}$ por meio da inserção de uma serpentina em seu interior, na qual água de resfriamento proveniente de um *Chiller* foi recirculada. Após a estabilização da temperatura das soluções, as bombas de circulação da solução osmótica e destilado foram acionadas a uma vazão de 1 L/min. Após o acionamento das bombas, foi realizado continuamente o registro das massas dos tanques de destilado e SO. Com a frequência de cinco vezes por semana foram registradas as condutividades e temperaturas do tanque de alimentação, licor reacional, SO e destilado.

A concentração de COT foi determinada três vezes por semana nos tanques de alimentação, SO e destilado. Já as concentrações de N-NH_4^+ e P-PO_4^{3-} foram determinadas semanalmente para os mesmos tanques. Amostras semanais foram recolhidas do licor reacional para determinação de SMP e EPS.

Nos dias 12º, 32º e 47º de monitoramento, foram determinadas as concentrações dos fármacos nas amostras de SO e Destilado. A potabilidade da água produzida foi avaliada, conforme Portaria de Consolidação nº 5 (28 de setembro de 2017) do Ministério da Saúde (BRASIL, 2017) e de acordo com as recomendações para reuso potável indireto da *U.S. Environmental Protection Agency* (USEPA, 2012), O período de monitoramento do reator foi de 54 dias.

4.4 RESULTADOS E DISCUSSÃO

4.4.1 Fluxos, salinidade e incrustação

Na Figura 4.3 encontram-se apresentados os dados de monitoramento de temperatura, fluxo e salinidade do BRMO-DM ao longo dos 54 dias de operação. No início do monitoramento, percebeu-se um aumento progressivo da temperatura da SO e do licor reacional do reator até uma relativa estabilização, a qual ocorreu a partir do terceiro dia de monitoramento (Figura 4.3 (a)). O aumento da temperatura do líquido reacional deve-se à troca térmica existente entre a SO e esse líquido. Ressalta-se que o aumento da temperatura da SO resultou em um aumento gradativo do fluxo da DM, em decorrência do aumento da força motriz para permeação. De forma similar ao observado para a temperatura da SO, o aumento do fluxo foi verificado até o terceiro dia de monitoramento (Figura 4.3 (b)). A partir desse momento, observou-se o declínio do fluxo, conforme será discutido posteriormente.

Ainda no que concerne aos valores de fluxo de permeado, notou-se que os obtidos para a OD foram superiores àqueles observados para a DM até o 5º dia de monitoramento (Figura 24(b)). Essa superioridade encontra-se relacionada a um maior gradiente de pressão osmótica ($\Delta\pi$) no início da operação (Figura 4.4), bem como a uma menor resistência à transferência de massa. O maior gradiente de pressão osmótica pode ser justificado pela elevada concentração da SO e pela baixa salinidade no reator no início do monitoramento (Figura 24(c)). Já a menor resistência pode ser atribuída a um menor grau de incrustação da membrana no início da operação, demonstrado pela proximidade dos valores experimentais e teóricos de fluxo nesse período (Figura 4.4). Os valores teóricos foram determinados por meio do modelo desenvolvido por Xiao *et al.* (2011) e apresentado na seção 3.3.1.4. Nesse, a redução do fluxo deve-se apenas a diluição da SO, ao aumento da concentração do licor reacional e ao fenômeno de polarização de concentração interna. Assim, a proximidade entre os valores teóricos e experimentais indicou que os mecanismos considerados no modelo explicam satisfatoriamente os dados encontrados, de maneira que as contribuições da incrustação e da polarização de concentração externa são minoritárias no início da operação.

A superioridade do fluxo na OD nos 5 primeiros dias de monitoramento ocasionou uma expressiva redução da concentração da SO (Figura 4.3 (c)), promovendo uma diminuição da força motriz para permeação (Figura 4.4). Consequentemente, o fluxo da DM tornou-se superior ao da OD no 8º dia de operação (Figura 4.3 (b)). A partir desse momento, observou-se uma elevação da concentração da SO até que os fluxos da OD e da DM se tornaram próximos, o que ocorreu no 22º dia de monitoramento (Figura 4.3 (b)). Nessa condição, a SO é diluída pela OD a uma taxa próxima a que é concentrada pela DM, tendendo, assim, ao equilíbrio. Dessa maneira, as oscilações nas concentrações da SO foram expressivamente reduzidas (Figura 4.3 (c)), demonstrando que o acoplamento dos processos foi alcançado.

Ao longo do monitoramento, notou-se a redução dos fluxos de permeado tanto da OD quanto da DM. Em relação à OD, essa redução pôde ser atribuída ao aumento da salinidade no reator (Figura 4.4), bem como ao surgimento de incrustações nas faces da membrana em contato com o meio reacional. A formação de incrustação aumenta a resistência à filtração, reduz o coeficiente de transferência de massa e eleva a polarização de concentração externa, o que resulta na diminuição do fluxo (Wang; Chang; Tang, 2016b).

A incrustação em BRMO pode ser especialmente intensificada pelo aumento da concentração de produtos microbianos solúveis (SMP) e de substâncias poliméricas extracelulares (EPS) produzidos pelos microrganismos em resposta ao acúmulo de salinidade (Song *et al.*, 2018b). Siddique *et al.* (2018), por exemplo, observaram a formação de uma camada de incrustação gelatinosa na superfície da membrana de OD ao final do monitoramento de um BRMO anaeróbio aplicado no tratamento de esgoto doméstico sintético. Os autores associaram a formação dessa camada à liberação de produtos microbianos solúveis promovida pelo stress causado pela salinidade. De forma semelhante, no presente estudo, notou-se um expressivo aumento da concentração de SMP e EPS nos 18 primeiros dias de operação (Figura 4.5) o que poderia ter intensificado a incrustação e favorecido o declínio do fluxo na OD.

Figura 4.3 - Resultados obtidos no monitoramento do BRMO-DM ao longo de 54 dias de operação. Em (a) temperatura das soluções, com destaque para os valores médios obtidos mostrados pelas linhas tracejadas e pelos valores indicados na figura; (b) fluxos de permeado para a OD e DM; (c) concentração de NaCl, calculada a partir dos dados de condutividade das soluções ao longo da operação; (d) rejeição à salinidade do processo de DM.

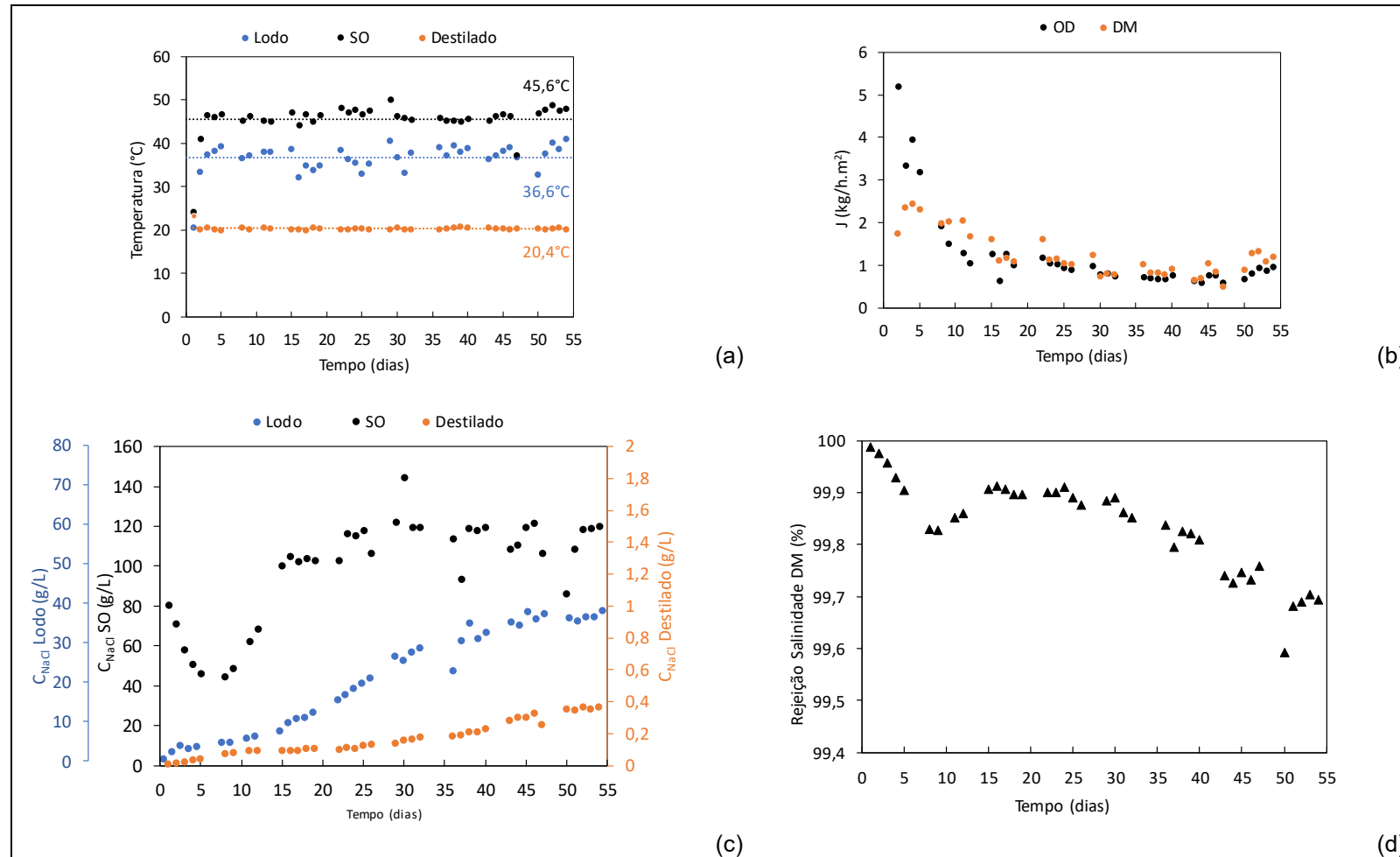


Figura 4.4 - Resultados experimentais e teóricos de fluxo de permeado da OD e gradientes de pressão osmótica em função do tempo de operação. Os valores teóricos foram determinados conforme o modelo de Xiao *et al.* (2011).

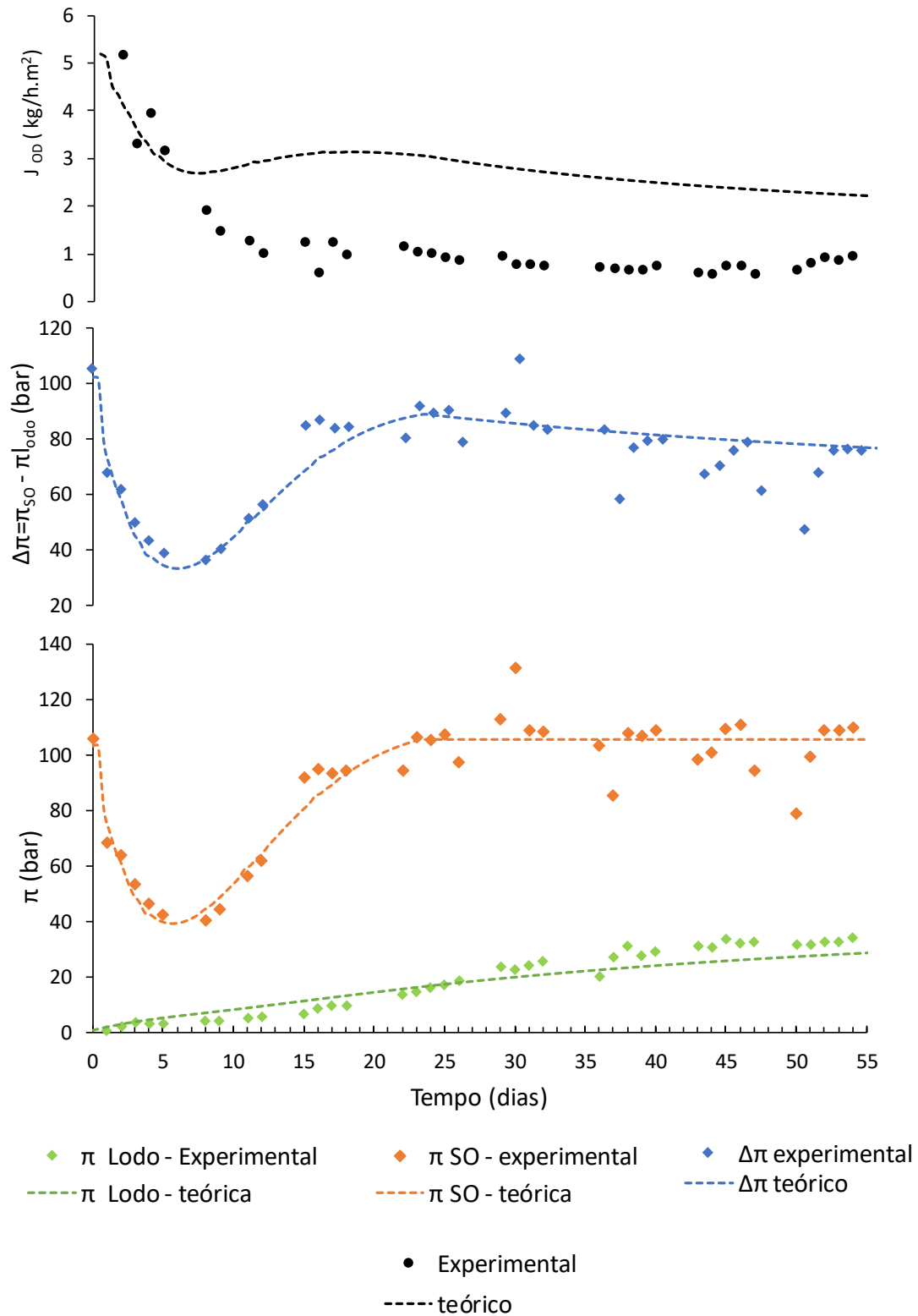
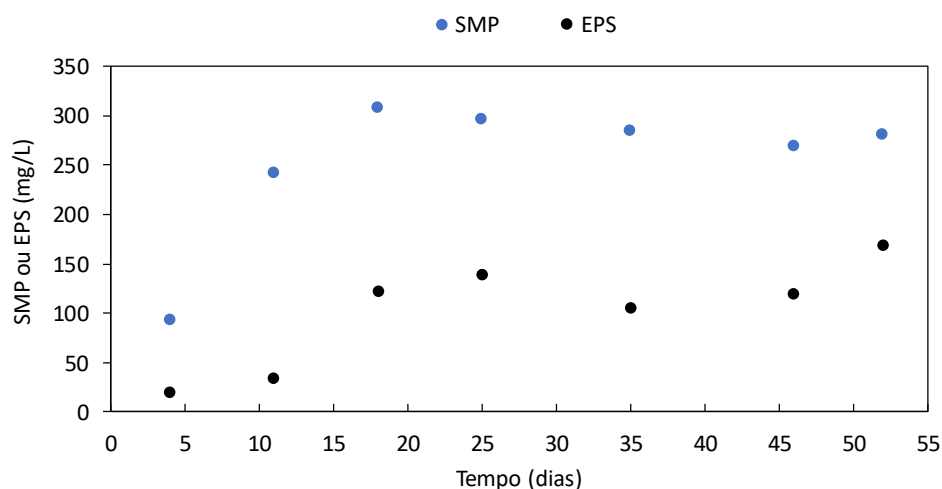


Figura 26:

Figura 4.5 - Variação temporal das concentrações de SMP e EPS no licor reacional do reator. Os valores de SMP e EPS correspondem ao somatório das concentrações de carboidratos e proteínas encontrados para cada amostra.

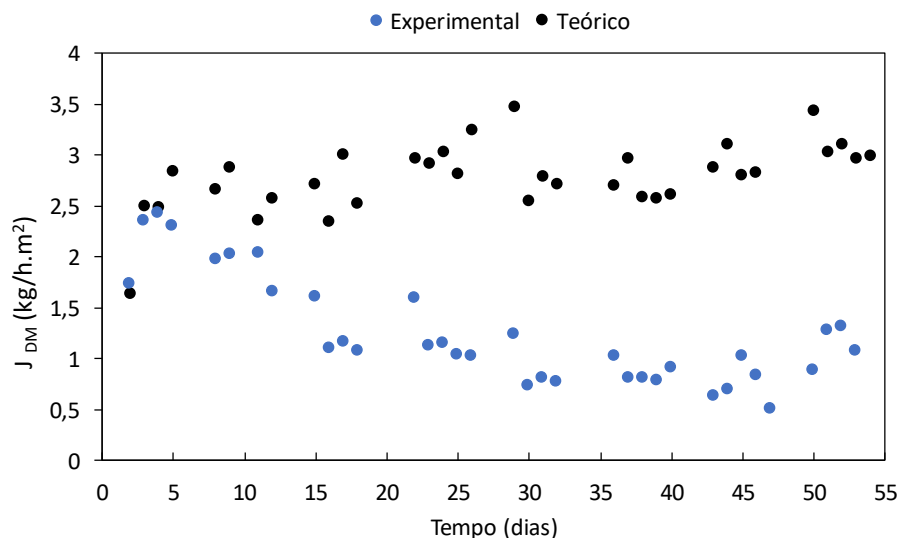


A contribuição da incrustação e da polarização de concentração externa no declínio do fluxo da OD pôde ser verificada por meio da comparação dos resultados experimentais e teóricos de fluxo de permeado e de gradiente de pressão osmótica (Figura 4.4). A partir do 8º dia de monitoramento, observou-se um acentuado declínio do fluxo, o que promoveu o afastamento dos valores experimentais dos teóricos. Uma vez que os valores de gradiente de pressão osmótica teóricos e experimentais foram muito próximos, esse afastamento não pôde ser justificado pela existência de discrepâncias entre esses valores (Figura 4.4). O afastamento observado, portanto, foi atribuído à polarização de concentração externa e à incrustação, negligenciados no cálculo do fluxo teórico. Ressalta-se que, a partir do 22º dia de monitoramento, os perfis de decaimento do fluxo experimental e teórico foram muito similares (Figura 4.4), indicando que, após o estabelecimento da incrustação, a redução do fluxo deve-se majoritariamente ao acúmulo de salinidade no biorreator. Resultado semelhante foi observado por Gu *et al.* (2015) ao avaliarem um BRMO anaeróbico submerso no tratamento de esgoto sintético. Os autores constataram que o perfil de decaimento do fluxo teórico e experimental foi similar, embora os valores experimentais fossem inferiores aos teóricos em decorrência da incrustação. A similaridade entre os perfis de decaimento foi atribuída pelos autores ao decréscimo da força motriz para permeação em função do acúmulo de salinidade no biorreator.

No tocante à DM, observou-se um declínio menos pronunciado do fluxo quando comparado ao verificado para a OD (Figura 4.3 (b)). Isso pode ser relacionado ao

menor potencial de incrustação da SO comparativamente ao líquido reacional do reator (Xie *et al.*, 2013). Com o objetivo de compreender o declínio verificado, os valores de fluxo teórico também foram determinados para esse processo (Figura 4.6). Esses foram calculados considerando os fenômenos de polarização de temperatura e de concentração que ocorrem na DM, os quais foram discutidos no Capítulo 2. Conforme pode ser observado, no início da operação, os valores teóricos e experimentais foram similares, indicando que os mecanismos de polarização explicam satisfatoriamente os dados obtidos. Entretanto, ao longo da operação, observou-se que os valores experimentais se afastaram dos teóricos e foram inferiores a esses (Figura 4.6).

Figura 4.6 - Resultados experimentais e teóricos de fluxo de permeado da DM.



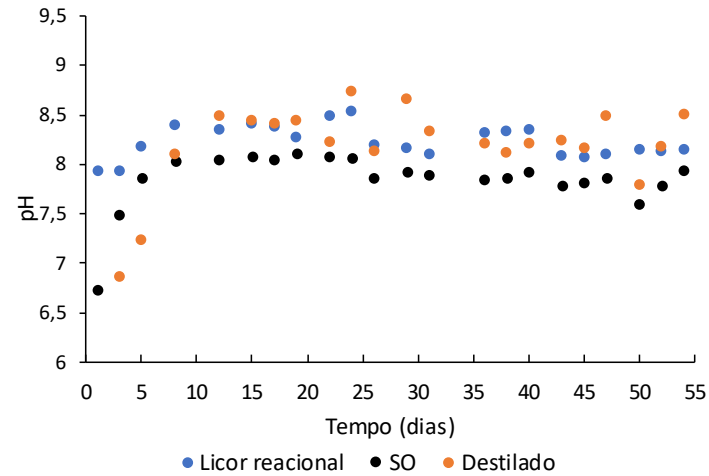
Uma hipótese para esse afastamento seria a incrustação na DM, ocasionada pela deposição de parte da matéria orgânica acumulada na SO na superfície da membrana. A redução da rejeição à salinidade ao longo da operação [Figura 4.3 (d)] também corrobora essa hipótese. Isso porque a incrustação resulta em uma diminuição da hidrofobicidade da membrana, induzindo ao seu molhamento e, conseqüentemente, acarretando a redução da rejeição. Resultados semelhantes foram obtidos por Luo *et al.* (2017), ao avaliarem a integração da DM na reconcentração da SO proveniente de um biorreator osmótico aeróbio empregado no tratamento de esgoto doméstico sintético. Os autores atribuíram a redução do fluxo à incrustação orgânica, induzida pelo acúmulo de matéria orgânica na SO. Ademais, a redução da hidrofobicidade da membrana de DM, de $135 \pm 10^\circ$ para $67 \pm 5^\circ$, também foi atribuída a ocorrência da incrustação. Ressalta-se que, apesar da redução da

rejeição observada no presente estudo, a retenção de íons foi elevada durante todo o monitoramento, sendo superior a 99,5%.

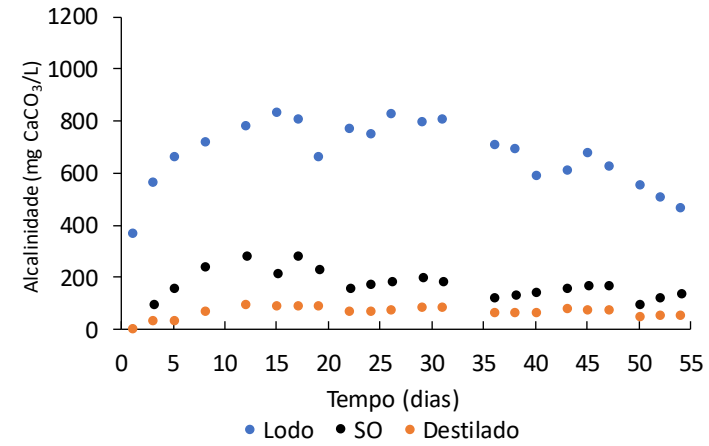
4.4.2 pH, alcalinidade e AGV

Na Figura 4.7 encontram-se apresentados os resultados do monitoramento de pH, alcalinidade total e AGV do licor reacional, SO e destilado. Conforme pode ser observado, não se verificou uma expressiva alteração do pH do licor reacional, o variou entre 8,0 e 8,5 ao longo da operação. Isso se deve ao acúmulo de alcalinidade no biorreator, de maneira semelhante a observada para a salinidade. O acúmulo de alcalinidade, não observado para os biorreatores anaeróbio convencionais, é benéfico para a operação. Isso porque a liberação de AGV no licor reacional pode promover a acidificação do meio e comprometer o desempenho da metanogênese. Assim, a retenção de alcalinidade pode mitigar essas variações. No presente estudo, verificou-se uma flutuação dos valores de AGV no biorreator, cujo possível impacto no pH de operação foi mitigado pelo acúmulo de alcalinidade verificado.

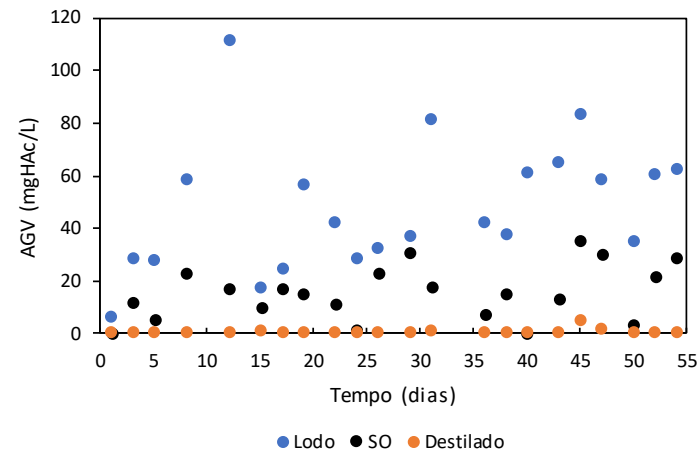
Figura 4.7 - Resultados do monitoramento de pH (a), AGV (b) e alcalinidade total (c) no líquido reacional do reator, SO e destilado.



(a)



(c)

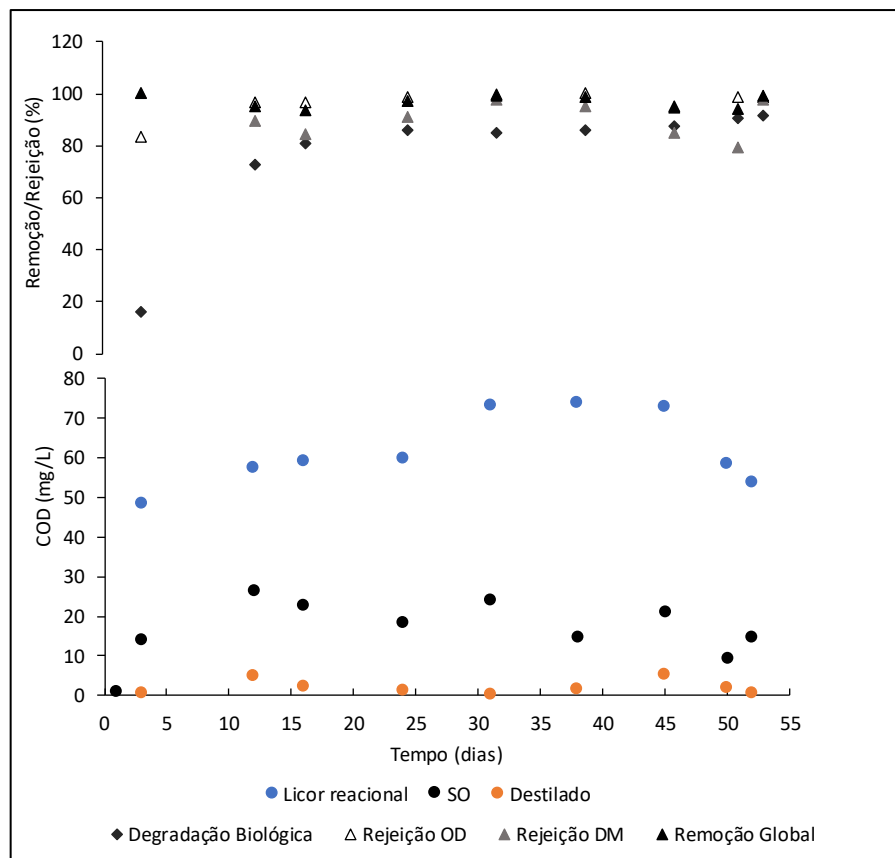


(b)

4.4.3 Remoção de matéria orgânica, nitrogênio amoniacal e fósforo

Na Figura 4.8 encontram-se apresentados os resultados do monitoramento de carbono orgânico dissolvido (COD) no líquido reacional do reator, SO e destilado, bem como as eficiências de remoção calculadas em relação à concentração afluyente, a saber, 58 mg/L de COD. Também foram determinadas as rejeições observadas para a OD, calculadas em relação à concentração do licor reacional, e para a DM, calculadas em relação à concentração da SO.

Figura 4.8 - Resultados do monitoramento da concentração de carbono orgânico dissolvido (COD) no líquido reacional do reator, SO e destilado, bem como as eficiências de remoção obtidas. Valor inicial correspondente a 58 mg/L.



Elevadas eficiências globais de remoção, correspondentes em média a 97,1%, foram obtidas ao longo do monitoramento. O bom desempenho verificado encontra-se em conformidade com outros estudos (Luo *et al.*, 2017; Morrow *et al.*, 2018; Siddique *et al.*, 2018) e deve-se à conjugação do tratamento anaeróbio às elevadas rejeições das membranas de OD e DM (Figura 4.8).

A contribuição do tratamento biológico pôde ser analisada por meio da evolução da concentração de matéria orgânica no licor reacional do BRMO-DM. Ao longo da operação, notou-se o aumento da concentração de COD no licor reacional, o qual pode ser atribuído à elevada rejeição da membrana de OD à matéria orgânica, em média de 96,5 %, bem como a liberação de produtos microbianos solúveis durante a operação, em decorrência do aumento da salinidade (Figura 4.5). Apesar do acúmulo observado, uma eficiência de degradação média de 77 % foi observada ao longo da operação. Na ausência da degradação biológica, a concentração prevista no reator ao final da operação seria de 632 mg/L de COD, entretanto a concentração verificada foi de apenas 54 mg/L. Ressalta-se que um aumento da eficiência de degradação biológica foi observado ao longo da operação, a qual passou de 16% no 3º dia de monitoramento para 91% no último dia de operação. O aumento gradativo da eficiência demonstrou uma possível aclimatação dos microrganismos do reator à presença da salinidade, em consonância com os resultados apresentados no Capítulo 3. A aclimatação dos microrganismos à elevada salinidade em BRMO anaeróbio também foi reportada no estudo de Wu *et al.* (2017). Os autores verificaram que o aumento da salinidade do reator induziu o enriquecimento do lodo biológico com arqueias metanogênicas halotolerantes ao longo do monitoramento.

Na Figura 4.9 encontram-se apresentados os resultados do monitoramento de nitrogênio amoniacal (N-NH₃) no líquido reacional do reator, SO e destilado, bem como as eficiências obtidas. As eficiências de remoção global foram calculadas em relação à concentração afluente, a saber, 34 mg/L N-NH₃. Também foram determinadas as rejeições observadas para a OD, calculadas em relação à concentração do licor reacional, e para a DM, calculadas em relação à concentração da SO.

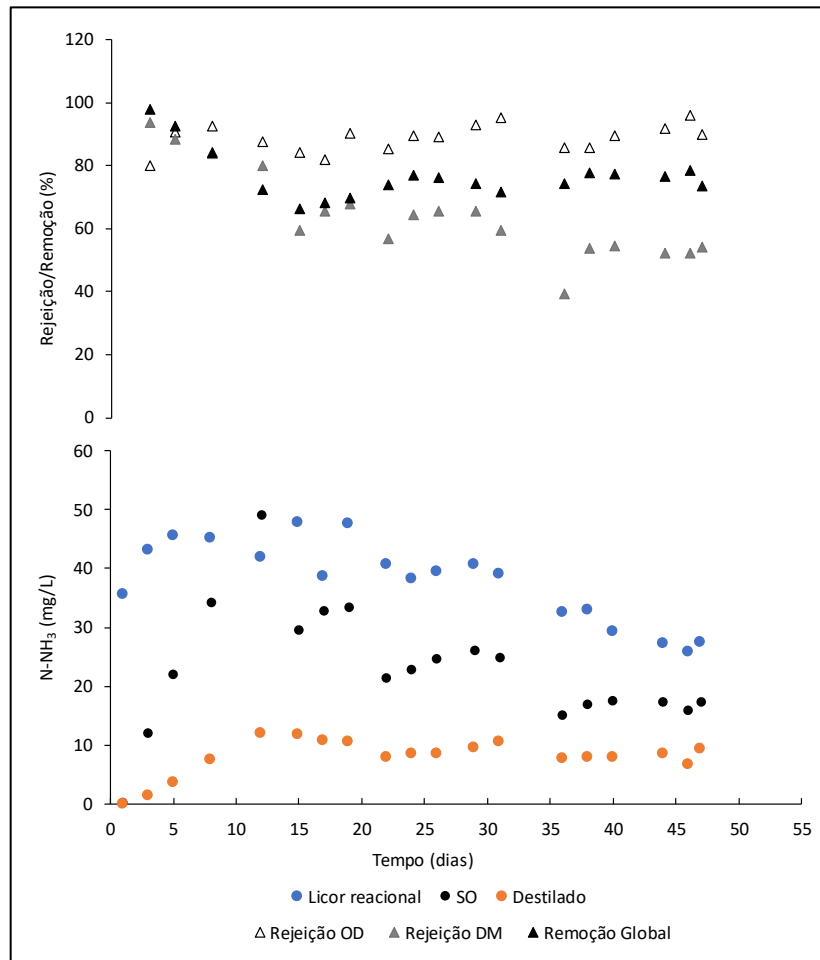
Um aumento da concentração de N-NH₃ foi observado no licor reacional do BRMO-DM no início da operação (Figura 4.9) atingindo seu valor máximo no 15º dia de monitoramento. Esse aumento deve-se ao processo de conversão do nitrogênio orgânico em nitrogênio amoniacal (Wang; Chang; Tang, 2016b), bem como à elevada rejeição da membrana a esse composto (Figura 4.9). Entretanto, a partir do 20º dia de monitoramento, observou-se um declínio da concentração de N-NH₃ no licor reacional do reator. Uma hipótese para essa redução seria a transferência gradual do N-NH₃ para a SO, conforme pode ser verificado pelo aumento da concentração dessa

espécie nessa solução. Hou *et al.* (2017) observaram um comportamento similar ao avaliarem o desempenho de um BRMO anaeróbio aplicado ao tratamento de esgoto doméstico sintético. Os autores observaram um aumento gradual da concentração de N-NH₃ no licor reacional no início da operação, seguido de um declínio. Esse foi atribuído à transferência do N-NH₃ para a SO, verificado pelo aumento da sua concentração ao longo da operação. Adicionalmente à transferência do N-NH₃ para a SO, o declínio observado poderia ter sido ocasionado pelo aumento do tempo de detenção hidráulica (TDH) ao longo da operação, promovido pelo declínio do fluxo de permeado da OD (Figura 4.4). O aumento do TDH resulta em um incremento da contribuição do processo de *stripping* na remoção do N-NH₃, bem como reduz a vazão mássica afluyente de nitrogênio orgânico no reator, diminuindo a produção de N-NH₃ e, conseqüentemente, o seu acúmulo no sistema.

Um declínio da eficiência de remoção global do N-NH₃ foi observado ao longo da operação. Os valores de eficiência passaram de 97% para 71% em 54 dias de monitoramento. Apesar disso, as eficiências obtidas foram superiores às encontradas em biorreatores com membranas anaeróbios convencionais, que apresentam eficiências de remoção negligenciáveis em relação a esse parâmetro (Maaz *et al.*, 2019; Smith *et al.*, 2012). Uma vez que a contribuição do processo anaeróbio à remoção de amônia é limitada, o bom desempenho do sistema BRMO-DM pode ser atribuído à conjugação das membranas de alta retenção de OD e DM ao processo biológico. Especificamente em relação à contribuição do processo de OD, foram observadas rejeições superiores a 80%, o que se encontra em conformidade ao reportado em outros estudos (Chen *et al.*, 2014; Gu *et al.*, 2015; Hou *et al.*, 2017). Durante o monitoramento não foi observado um declínio expressivo da rejeição do processo de OD, de forma que a redução da eficiência de remoção global pode ser atribuída apenas ao declínio do desempenho do processo de DM. No início da operação, a rejeição da DM foi de 93%, sendo reduzida para 54% ao final do monitoramento. Uma hipótese para esse declínio é o molhamento dos poros da membrana em decorrência do processo de incrustação, conforme discutido no item 4.4.1. Ressalta-se que o valor de eficiência global, verificado no início da operação, encontra-se em conformidade ao valor médio de 84,6% reportado por Morrow *et al.* (2017), ao avaliarem a conjugação de um BRMO anóxico ao processo de DM. Entretanto, no estudo de Morrow *et al.* (2017), a reconcentração da SO por DM foi

realizada apenas por 48 horas, de maneira que a contribuição da incrustação no declínio da eficiência não pôde ser verificada.

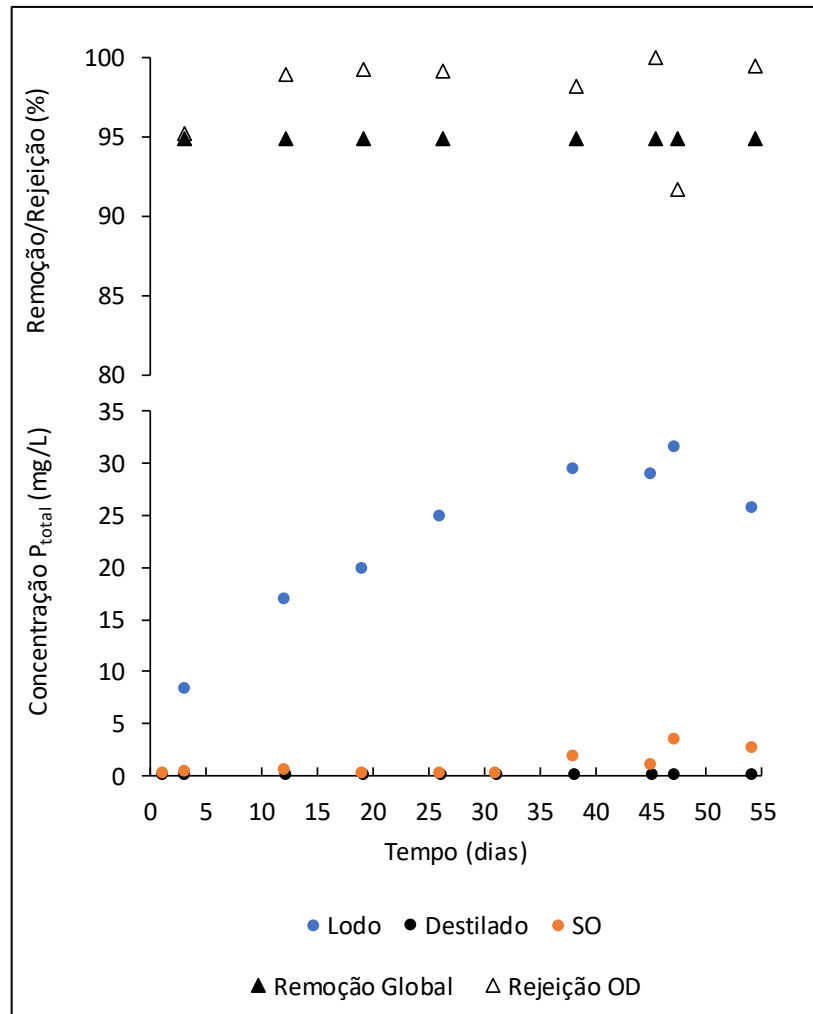
Figura 4.9 - Resultados do monitoramento da concentração de nitrogênio amoniacal (N-NH₃) no líquido reacional do reator, SO e destilado, bem como as eficiências de remoção obtidas. Valor inicial correspondente a 34 mg/L N-NH₃.



Na Figura 4.10, encontram-se os resultados relativos ao monitoramento de fósforo total no sistema BRMO-DM. De forma semelhante ao verificado para o N-NH₃, observou-se um acúmulo de fósforo no licor reacional do reator, cuja concentração passou de 6,0 mg/L (concentração afluente) para 25,8 mg/L ao final da operação (54^o dia de monitoramento). Esse acúmulo deve se às elevadas eficiências de rejeição apresentadas pela membrana de OD, superiores a 91% durante toda a operação, e às baixas eficiências de remoção por sistemas biológicos anaeróbios. O elevado coeficiente de rejeição ao fósforo está relacionado aos elevados raios hidratados das espécies H₂PO₄⁻ (r = 0,302 nm) e HPO₄²⁻ (r = 0,327 nm), superiores em aproximadamente 3 vezes ao do NH₄⁺ (r = 0,103 nm) (Ballet; Hafiane; Dhahbi, 2007; Luo *et al.*, 2015b, 2016a). Ademais, para a faixa de pH do licor reacional, a saber,

entre 8 e 8,5, a membrana de OD encontra-se negativamente carregada, de modo que o mecanismo de exclusão por carga também contribui para a elevada rejeição observada (Boo *et al.*, 2012).

Figura 4.10 - Resultados do monitoramento da concentração de fósforo total (P_{tot}) no líquido reacional do reator, SO e destilado, bem como eficiências de remoção obtidas. Valor inicial correspondente a 6 mg/L. Os valores de remoção global apresentados foram calculados utilizando o limite de detecção do método, a saber, 0,303 mg/L, já que as concentrações verificadas para o destilado se encontraram abaixo desse limite.



Em relação à DM, verificou-se que a concentração de fósforo no destilado foi inferior ao limite de detecção do método, a saber, de 0,303 mg/L, durante todo o monitoramento. Consequentemente, os valores de eficiências de remoção global do sistema BRMO-DM foram superiores à 95%, o que se encontra em conformidade ao reportado por Siddique *et al.* (2018). Nesse estudo, os autores avaliaram o acoplamento de um BRMO aeróbio ao processo de DM e obtiveram eficiências de remoção superiores a 99%.

Os nutrientes fósforo e nitrogênio acumulados no líquido reacional do biorreator apresentam potencialidade para serem recuperados na forma de estruvita ($\text{MgNH}_4\text{PO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$). Isso poderia ser realizado mediante à extração intermitente do líquido reacional do BRMO-DM, utilizando, por exemplo, membranas de microfiltração, seguido de um processo de precipitação com sais de magnésio (e.g. MgCl_2) em pH próximo a 9 (Luo *et al.*, 2016b; Nelson; Mikkelsen; Hesterberg, 2003). Além de viabilizar o processo de recuperação de nutrientes, a extração intermitente poderia contribuir para a redução do acúmulo de salinidade no BRMO-DM. Entretanto, apesar do potencial apresentado, nenhum estudo que aborde a avaliação da recuperação de estruvita, a partir do licor reacional de BRMO anaeróbios, foi encontrado.

4.4.4 Remoção de micropoluentes

O sistema BRMO-DM apresentou elevadas eficiências de remoção para os fármacos avaliados (Tabela 4.1), sendo essas superiores a 96% ao final do monitoramento. As elevadas eficiências estão relacionadas à conjugação dos mecanismos bióticos e abióticos, característicos do processo biológico anaeróbio, bem como às rejeições das membranas de OD e DM. Apesar das elevadas eficiências verificadas, algumas discrepâncias nas remoções dos fármacos foram notadas ao longo da operação. Essas podem ser relacionadas às diferentes propriedades das moléculas, tais como carga, massa molar, hidrofobicidade e volatilidade, conforme discutido no Capítulo 2, bem como às diferentes biodegradabilidades, conforme discutido no Capítulo 3.

A conjugação do tratamento biológico ao processo de OD, cuja eficiência encontra-se representada pelos valores RBRMO, apresentou uma importante contribuição para a remoção global da betametasona. Isso se deve à expressiva contribuição esperada do mecanismo biótico na remoção, conforme os resultados dos ensaios de biodegradabilidade apresentados, bem como à elevada massa molar do fármaco, que resulta em uma elevada rejeição pela membrana de OD. Em relação à DM, notou-se um declínio de sua contribuição para a remoção global (RBRMO+DM) ao longo do monitoramento. Isso pôde ser observado pela redução da diferença entre os valores de concentração do destilado e da SO a partir do 32º dia de operação. A redução da eficiência pode ser atribuída ao molhamento dos poros da membrana, devido ao fenômeno de incrustação, bem como a maior volatilidade da betametasona dentre os fármacos avaliados (Tabela 2.1).

Tabela 4.1 - Desempenho do BRMO-DM em termos da remoção de micropoluentes orgânicos ao longo do monitoramento. O parâmetro RBRMO consiste na eficiência conjunta do tratamento biológico e da rejeição da membrana de OD, enquanto o parâmetro RBRMO+DM consiste na eficiência global do processo. A concentração inicial dos fármacos utilizada foi de 2000 ng.L⁻¹.

Fármaco	Concentrações						Eficiências					
	12º dia		32º dia		47º dia		12º dia		32º dia		47º dia	
	C_{SO} (ng L ⁻¹)	C_D (ng L ⁻¹)	C_{SO} (ng L ⁻¹)	C_D (ng L ⁻¹)	C_{SO} (ng L ⁻¹)	C_D (ng L ⁻¹)	R_{BRMO}^1 (%)	$R_{BRMO + DM}^2$ (%)	R_{BRMO} (%)	$R_{BRMO + DM}$ (%)	R_{BRMO} (%)	$R_{BRMO + DM}$ (%)
Betametasona	389,73	<3,31	220,44	157,01	<28,33	35,55	98,78	>99,88	98,88	94,13	>99,54	98,67
Cetoprofeno	2363,55	<0,81	3522,05	<0,81	2618,75	<0,81	94,03	>99,97	96,08	>99,97	99,05	>99,97
17 α - etinilestradiol	<708,74	<83,61	6942,14	<83,61	11074,95	<83,61	>97,30	>97,88	85,30	>97,88	95,77	>97,88
Fenofibrato	<102,83	<1,09	<102,83	<1,09	<102,83	<1,09	>99,78	>99,97	>99,44	>97,92	>100,14	>99,97
Fluconazol	1371,82	<0,53	4204,72	97,50	2918,95	82,75	95,94	>99,98	89,45	98,15	95,88	98,43
Loratadina	382,26	248,05	<20,08	<0,71	<20,08	<0,71	94,80	92,92	>98,98	>99,98	>99,91	>99,98
Prednisona	2228,74	359,72	<59,55	45,54	<59,55	103,11	86,19	87,43	>102,14	98,41	>98,51	96,40

¹ Calculada utilizando a equação (10). Quando a concentração da SO se encontrava abaixo do limite de detecção do método (Tabela A.2), utilizou-se como concentração da SO o próprio limite de detecção;

² Calculada utilizando a equação (9). Quando a concentração do destilado se encontrava abaixo do limite de detecção do método (Tabela A.2), utilizou-se como concentração do destilado o próprio limite de detecção.

Notou-se maior limitação do processo biológico conjugado com OD (BRMO) para a remoção do cetoprofeno. Essa limitação foi evidenciada pelos valores mais expressivos de concentração encontrados para esse fármaco na SO, quando comparados, por exemplo, à betametasona (Tabela 4.1). A limitação do sistema BRMO na remoção do cetoprofeno pode ser atribuída à reduzida biodegradabilidade desse fármaco em meio anaeróbio, conforme discutido no Capítulo 3. Assim, a remoção verificada deve-se majoritariamente à rejeição da membrana de OD. Um pequeno aumento da eficiência do BRMO pôde ser notado ao longo do monitoramento. Conforme discutido por Coday *et al.* (2014), a incrustação orgânica da membrana de OD pode resultar em um aumento de sua carga negativa, o que poderia ter contribuído para o aumento da rejeição do cetoprofeno, que apresenta carga negativa para a faixa de pH do BRMO. Ressalta-se que a DM teve uma importante contribuição para a eficiência de remoção global (RBRMO+DM), verificada pelos valores de concentração abaixo do limite de detecção obtidos para o destilado. A elevada eficiência da DM deve-se à reduzida volatilidade do cetoprofeno (Tabela 2.1), em conformidade com o prognóstico de Wijekoon *et al.* (2014) apresentado no Capítulo 2.

De maneira semelhante ao verificado para o cetoprofeno, o BRMO apresentou uma limitação na remoção do fluconazol, a qual pode ser justificada pela baixa biodegradabilidade anaeróbia do fármaco (Capítulo 3). Entretanto, diferentemente ao verificado para o cetoprofeno, não se observou um aumento da eficiência do BRMO ao longo da operação, o que pode ser atribuído à neutralidade desse composto. Ademais, verificou-se uma importante contribuição da DM para a remoção global do fluconazol, a qual pode ser justificada também pela baixa volatilidade dessa substância (Tabela 2.1).

Em relação ao 17α -etinilestradiol, notou-se uma redução da eficiência do BRMO ao longo da operação, evidenciada pelo aumento da concentração desse fármaco na SO. A redução da eficiência deve-se à redução da contribuição do mecanismo biótico de remoção, em virtude do aumento da salinidade do reator (Capítulo 3). Apesar disso, elevadas eficiências de remoção globais (RBRMO+DM) foram verificadas para esse composto, as quais podem ser atribuídas à contribuição do processo de DM.

Para o fármaco fenofibrato, observou-se que os valores obtidos para a SO e destilado encontraram-se abaixo do limite de quantificação para todas as amostras. Isso pode ser atribuído majoritariamente à contribuição do processo biológico na remoção global, conforme discutido no Capítulo 3.

No tocante à loratadina e prednisona, observou-se um aumento gradual da eficiência do BRMO ao longo do monitoramento, sendo verificados valores de concentração abaixo do limite de detecção para esses fármacos a partir do 32º dia de operação. Conforme os resultados apresentados no Capítulo 3, esses fármacos são removidos majoritariamente por mecanismos abióticos em sistemas anaeróbios. Assim, uma hipótese para esse comportamento, seria que, no início da operação, devido ao menor tempo de detenção hidráulica, o tempo de contato entre esses fármacos e o meio reacional não foi suficiente para promover uma sorção em uma maior extensão. Assim, devido ao aumento do tempo de detenção hidráulica ao longo da operação, promovido pelo declínio do fluxo de permeado, a contribuição da sorção tornou-se mais pronunciada. Outra hipótese seria o aumento da contribuição da torta de incrustação na retenção desses fármacos ao longo da operação, devido à sorção deles nessa. Ressalta-se que a contribuição da DM se mostrou diferente para cada um desses fármacos. Para a Loratadina, a contribuição da DM foi mais expressiva, em virtude da menor volatilidade dessa molécula quando comparada a da prednisona (Tabela 2.1).

4.4.5 Potencial do sistema BRMO-DM na potabilização do esgoto doméstico

O potencial do sistema BRMO-DM na potabilização de esgoto doméstico foi avaliado de acordo com os padrões estabelecidos na Portaria de Consolidação nº 5 (28 de setembro de 2017) do Ministério da Saúde (BRASIL, 2017) e de acordo com as recomendações para reuso potável indireto da *U.S. Environmental Protection Agency* (USEPA, 2012). Ressalta-se que, no Brasil, a prática de reuso potável direto e indireto ainda não é regulamentada, de forma que os documentos citados foram utilizados apenas como referência para avaliação (Tabela 4.2).

O atendimento a 8 dos 9 parâmetros avaliados mostrou a potencialidade do sistema BRMO DM na potabilização do esgoto doméstico. Dentre àqueles atendidos, destaca-se o parâmetro microbiológico "*Escherichia coli*". Essa bactéria, pertencente ao grupo

coliforme, é considerada como um dos mais específicos indicadores de contaminação fecal e de eventual presença de organismos patogênicos. Assim, sua ausência sugeriu a potencialidade do sistema BRMO-DM em produzir uma água segura em termos microbiológicos.

Tabela 4.2 - Avaliação da potabilidade do destilado.

Parâmetro	Unidade	Portaria de Consolidação Nº 5/ 2017	USEPA (2012)	Valor médio obtido no estudo	Número de amostras analisadas	Atendimento aos valores de referência
Na	mg/L	200	-	56,8	45	Sim
Cl	mg/L	250	-	86,5	45	Sim
Turbidez	NTU	5	2	0,6	3	Sim
Cor	mg Pt-	15	-	Não detectado	3	Sim
Aparente	Co/L					
COT	mg/L	Não estabelecido	2	1,9	9	Sim
<i>Escherichia coli</i> ¹	(P-A/100 mL)	Ausência	-	Ausente	1	Sim
N-NH ₃	mg/L	1,5	-	7,94	19	Não
Dureza total	mg/L	500	-	<2,1	3	Sim
pH	-	6-9,5	6-8,5	8,3	45	Sim

¹Resultado referente a amostra do 7º dia de monitoramento. Valor inicial no esgoto $3,50 \times 10^3$ P-A/100 mL. Análise conduzida pela empresa Hidrocepe - Serviços de Qualidade Ltda, seguindo a metodologia descrita na APHA (2017).

Considerando os padrões organolépticos de potabilidade estabelecidos na Portaria de consolidação nº 5 (28 de setembro de 2017) do Ministério da Saúde (BRASIL, 2017) tem-se que a concentração máxima de amônia permitida para água potável é de 1,5 mg L⁻¹. Desse modo, não houve conformidade da concentração de nitrogênio amoniacal no destilado em relação à legislação vigente, salientando a necessidade de um pós-tratamento focado em remoção de amônia ou da adoção de estratégias que visem sua redução no licor reacional do reator.

Apesar dos bons resultados verificados, é importante salientar que um número reduzido de parâmetros foi investigado e o tempo do monitoramento do BRMO DM foi limitado. Assim, sugere-se a realização de um monitoramento mais extenso, bem como a avaliação de um maior número de parâmetros, de forma a confirmar a potencialidade do sistema proposto na potabilização do esgoto.

4.5 CONCLUSÃO

No presente capítulo, foi investigado o desempenho de um biorreator anaeróbio osmótico acoplado ao processo de destilação assistida por membranas (BRMO-DM), com o foco na potabilização de esgoto doméstico. Nesse sistema foi empregado o módulo híbrido de OD-DM apresentado no Capítulo 2 e desenvolvido no âmbito desse estudo.

O desempenho do sistema BRMO-DM foi avaliado por 54 dias. Durante a operação, verificou-se o acoplamento dos fluxos dos processos de OD e DM, o que ocorreu no 22º dia de monitoramento. Nessa condição, a SO é diluída pela OD a uma taxa próxima a que é concentrada pela DM, tendendo, assim, ao equilíbrio. A redução das oscilações nas concentrações da SO atestou que o acoplamento dos processos foi alcançado. Ressalta-se que, ao longo do monitoramento, notou-se um declínio dos fluxos de OD e DM. Para a OD, o declínio foi atribuído tanto ao aumento da salinidade do BRMO-DM, quanto ao processo de incrustação. Já para a DM, esse foi atribuído à ocorrência da incrustação, induzida pelo acúmulo de matéria orgânica na SO. A redução da rejeição à salinidade pelo processo de DM, corrobora essa afirmação. Apesar dessa redução, a retenção de íons pela membrana de DM foi elevada durante todo o monitoramento, sendo superior a 99,5%.

Elevadas eficiências globais de remoção de COD, em média de 97,1%, foram obtidas ao longo da operação. O bom desempenho verificado deve-se à contribuição da degradação anaeróbia, responsável por 77% da remoção, bem como às elevadas rejeições das membranas de OD e DM, correspondentes, em média, a 96,5 e 91%, respectivamente. Ressalta-se que um acúmulo de matéria orgânica foi verificado na SO ao longo do monitoramento, cuja concentração média foi 16 mg/L. Conforme discutido, o declínio da rejeição do processo de DM foi atribuído a esse acúmulo. Assim, recomenda-se o tratamento contínuo dessa solução, utilizando, por exemplo, adsorção ou processos oxidativos avançados, de forma a mitigar o impacto desse acúmulo no desempenho do processo de DM.

Para o N-NH_3 , um declínio da sua eficiência de remoção global foi observado ao longo da operação, cujos valores passaram de 97% para 71% em 54 dias de monitoramento. A redução da eficiência foi atribuída ao molhamento da membrana de DM, induzida

pelo processo de incrustação. Apesar disso, as eficiências obtidas foram superiores às encontradas em biorreatores com membranas anaeróbios convencionais, que apresentam eficiências de remoção negligenciáveis em relação a esse parâmetro. Em relação ao fósforo, observou-se o seu acúmulo no licor reacional do reator, cuja concentração passou de 6,0 mg/L (concentração afluente) para 25,8 mg/L ao final da operação (54º dia de monitoramento). Esse acúmulo foi atribuído às elevadas eficiências de rejeição apresentadas pela membrana de OD, superiores a 91% durante toda a operação, e às baixas eficiências de remoção por sistemas biológicos anaeróbios. Ressalta-se que o acúmulo de nitrogênio amoniacal e fósforo no licor reacional do BRMO-DM propicia uma oportunidade para a recuperação simultânea desses nutrientes na forma de estruvita ($MgNH_4PO_4 \cdot 6H_2O$).

O sistema BRMO-DM apresentou elevadas eficiências de remoção para os fármacos avaliados, sendo essas superiores a 96% ao final do monitoramento. As elevadas eficiências foram relacionadas à conjugação dos mecanismos bióticos e abióticos, característicos do processo biológico anaeróbio, bem como às rejeições das membranas de OD e DM. Notou-se um acúmulo dos fármacos cetoprofeno, 17α -etinilestradiol e fluconazol na SO, o que foi atribuído a uma menor contribuição do processo anaeróbio e de OD para a remoção. Essa observação demonstrou a importância da integração da DM para as elevadas eficiências alcançadas durante o tratamento. Apesar disso, o acúmulo de fármacos na SO pode resultar em uma redução da rejeição do processo de DM a longo prazo, o que ressalta a necessidade do tratamento da SO.

O potencial do sistema BRMO-DM na potabilização de esgoto doméstico foi avaliado de acordo com os padrões estabelecidos na Portaria de Consolidação nº 5 (28 de setembro de 2017) do Ministério da Saúde (BRASIL, 2017) e de acordo com as recomendações para reuso potável indireto da *U.S. Environmental Protection Agency* (EPA, 2012). O atendimento a 8 dos 9 parâmetros avaliados, dentre eles *Escherichia coli*, mostrou a potencialidade do sistema BRMO DM na potabilização do esgoto doméstico.

5 CAPÍTULO 5: CONSIDERAÇÕES FINAIS

O presente estudo foi dividido em três fases, as quais foram abordadas nos Capítulos 2, 3 e 4 desta tese. No Capítulo 2, foram apresentados os resultados do desempenho da nova configuração de módulo híbrido submerso de OD-DM, desenvolvida no âmbito deste projeto. As condições de operação em regime permanente, denominado de ponto de acoplamento, para o módulo híbrido foram: temperatura de alimentação, SO e destilado correspondentes à 20, 45 e 20°C, respectivamente. Em relação ao desempenho do módulo híbrido no ponto de acoplamento, elevadas eficiências de remoção de matéria orgânica (94,9%), nitrogênio total (93,8%), nitrogênio amoniacal (99,8%), micropoluentes (>99,3%) e salinidade (98%) foram verificadas. Assim, os resultados obtidos mostraram o potencial do sistema desenvolvido em aplicações que visem à produção de água de reuso potável ou não-potável, especialmente em biorreatores osmóticos.

Nesse contexto, nos Capítulos 3 e 4 foi discutida a associação do módulo desenvolvido ao tratamento anaeróbio. Especificamente, no Capítulo 3 avaliou-se a biodegradabilidade dos micropoluentes selecionados. Para tanto, uma adaptação da metodologia apresentada por Musson *et al.* (2010) e do protocolo OECD 311 (OECD, 2006) foi proposta. A salinidade empregada nos ensaios foi determinada por meio da modelagem e simulação de um biorreator osmótico, de acordo com a abordagem apresentada no estudo de Xiao *et al.* (2011). A salinidade obtida em regime permanente por meio da simulação correspondeu 20,7 g L⁻¹ de NaCl, sendo essa empregada na avaliação.

Verificou-se que a salinidade ocasionou a inibição da produção de biogás nos ensaios de biodegradabilidade, evidenciada pela ocorrência de períodos de latência, bem como pela redução dos valores de produção máxima. Ressalta-se que uma recuperação da produção de biogás ao longo dos ensaios foi observada, o que poderia indicar uma possível adaptação das bactérias metanogênicas à condição de elevada salinidade. A presença dos fármacos, de maneira oposta à salinidade, ocasionou um expressivo aumento da produção de biogás e metano. Uma hipótese para esse aumento foi a ocorrência de lise celular, a qual poderia ter sido induzida pela adsorção dos fármacos no lodo biológico. No tocante à remoção, verificou-se que a betametasona foi removida predominantemente por mecanismos bióticos, enquanto

loratadina, fenofibrato e prednisona por mecanismos abióticos. Em relação ao 17α -etinilestradiol, os mecanismos bióticos e abióticos mostraram-se igualmente importantes. Em contrapartida, cetoprofeno e fluconazol mostraram-se resistentes à remoção.

A presença da salinidade impactou de maneira distinta as eficiências de remoção dos fármacos avaliados. Para aqueles removidos majoritariamente por mecanismos abióticos, constatou-se que a salinidade não comprometeu as eficiências obtidas. Para a betametasona, removida majoritariamente por mecanismos bióticos, observou-se uma redução da eficiência no início do tratamento, seguida de uma posterior recuperação, indicando uma possível aclimação das espécies microbianas responsáveis pela degradação desse fármaco. Para o fluconazol e cetoprofeno, verificou-se que a presença da salinidade reduziu ainda mais as eficiências de remoção, as quais já eram limitadas mesmo na ausência do sal. Para o 17α -etinilestradiol, verificou-se que o aumento da salinidade reduziu sua remoção, de maneira que as concentrações encontradas foram próximas àquelas obtidas nos ensaios em que inóculo autoclavado foi utilizado. Esse resultado foi associado a uma possível inibição dos microrganismos que atuam especificamente na biodegradação do 17α -etinilestradiol.

Os resultados obtidos mostraram a importante contribuição dos mecanismos abióticos, especificamente a sorção, na remoção dos fármacos avaliados, independentemente da presença da salinidade. Isso ressalta a importância da destinação e tratamento adequado do lodo excedente produzido no biorreator, bem com os potenciais riscos associados à sua disposição no solo.

No Capítulo 4, foram apresentados os resultados obtidos na etapa de acoplamento do módulo desenvolvido ao biorreator anaeróbio, utilizando a temperatura de acoplamento determinada no Capítulo 2. Durante a operação, verificou-se o acoplamento dos fluxos dos processos de OD e DM. Nessa condição, a SO é diluída pela OD a uma taxa próxima a que é concentrada pela DM, tendendo, assim, ao equilíbrio. Ao longo do monitoramento, notou-se um declínio dos fluxos da OD e DM. Para a OD, o declínio foi atribuído tanto ao aumento da salinidade do BRMO DM, quanto ao processo de incrustação. Já para a DM, esse foi atribuído à ocorrência da

incrustação, induzida pelo acúmulo de matéria orgânica na SO. A redução da rejeição à salinidade pelo processo de DM, corrobora essa afirmação.

Elevadas eficiências globais de remoção de COD, em média de 97,1%, foram obtidas. O bom desempenho verificado deve-se à contribuição da degradação anaeróbia, bem como às elevadas rejeições das membranas de OD e DM. Para o N NH₃, um declínio da sua eficiência de remoção global foi observado ao longo da operação, cujos valores passaram de 97% para 71% em 54 dias de monitoramento. A redução da eficiência foi atribuída ao molhamento da membrana de DM, induzida pelo processo de incrustação. Apesar disso, as eficiências obtidas foram superiores às encontradas em biorreatores com membranas anaeróbios convencionais, que apresentam eficiências de remoção negligenciáveis em relação a esse parâmetro. No que concerne ao fósforo, observou-se o seu acúmulo no licor reacional do reator, cuja concentração passou de 6,0 mg/L (concentração afluente) para 25,8 mg/L ao final da operação (54º dia de monitoramento). Esse acúmulo foi atribuído às elevadas eficiências de rejeição apresentadas pela membrana de OD, superiores a 91% durante toda a operação, e às baixas eficiências de remoção por sistemas biológicos anaeróbios. Ressalta-se que o acúmulo de nitrogênio amoniacal e fósforo no licor reacional do BRMO-DM propicia uma oportunidade para a recuperação simultânea desses nutrientes na forma de estruvita (MgNH₄PO₄.6H₂O).

O sistema BRMO-DM apresentou elevadas eficiências de remoção para os fármacos avaliados, sendo essas superiores a 96% ao final do monitoramento. As elevadas eficiências foram relacionadas à conjugação dos mecanismos bióticos e abióticos, característicos do processo biológico anaeróbio, bem como às rejeições das membranas de OD e DM. Notou-se um acúmulo dos fármacos cetoprofeno, 17 α -etinilestradiol e fluconazol na SO, o que foi atribuído a uma menor contribuição do processo anaeróbio e de OD para a remoção. Essa observação demonstrou a importância da integração da DM para as elevadas eficiências alcançadas durante o tratamento. Apesar disso, o acúmulo de fármacos na SO pode resultar em uma redução da rejeição do processo de DM a longo prazo, o que ressalta a necessidade do tratamento dessa solução.

O desempenho do sistema BRMO-DM na potabilização de esgoto doméstico foi avaliado de acordo com os padrões estabelecidos na Portaria de Consolidação nº 5 (28 de setembro de 2017) do Ministério da Saúde (BRASIL, 2017) e de acordo com as recomendações para reuso potável indireto da *U.S. Environmental Protection Agency* (EPA, 2012). O atendimento a 8 dos 9 parâmetros avaliados, dentre eles *Escherichia coli*, mostrou a potencialidade do sistema BRMO DM na potabilização do esgoto doméstico.

REFERENCIAS

ACHILLI, A. *et al.* The forward osmosis membrane bioreactor: A low fouling alternative to MBR processes. *Desalination*, v. 238, n. 1–3, p. 10–21, 2009.

ADEKUNLE, K. F.; OKOLIE, J. A. A review of biochemical process of anaerobic digestion. *Advances in Bioscience and Biotechnology*, v. 6, n. 03, p. 205, 2015.

ALTURKI, A. *et al.* Performance of a novel osmotic membrane bioreactor (OMBR) system: Flux stability and removal of trace organics. *Bioresource Technology*, v. 113, p. 201–206, 2012.

ALTURKI, A. A. *et al.* Combining MBR and NF/RO membrane filtration for the removal of trace organics in indirect potable water reuse applications. *Journal of Membrane Science*, v. 365, n. 1–2, p. 206–215, 2010.

ALTURKI, A. A. *et al.* Removal of trace organic contaminants by the forward osmosis process. *Separation and Purification Technology*, v. 103, p. 258–266, 2013.

ALVARINO, T. *et al.* Understanding the removal mechanisms of PPCPs and the influence of main technological parameters in anaerobic UASB and aerobic CAS reactors. *Journal of Hazardous Materials*, 2014.

ALVIM, M. *Saiba quais foram os remédios mais vendidos no Brasil em 2015*. Disponível em: <<http://blogs.oglobo.globo.com/lauro-jardim/post/saiba-quais-foram-os-remedios-mais-vendidos-no-brasil-em-2015.html>>. Acesso em: 22 out. 2017.

AMARAL, M. C. S. *et al.* Avaliação da biodegradabilidade anaeróbia de lixiviados de aterro sanitários. *Engenharia Sanitária e Ambiental sanit. ambient.*, v. 13, n. 1, p. 38–45, 2008.

ANDERSEN, H. R. *et al.* Assessment of the importance of sorption for steroid estrogens removal during activated sludge treatment. *Chemosphere*, 2005.

ANDRADE, L. H. *Tratamento de efluente de indústria de laticínios por duas configurações de biorreator com membranas e nanofiltração visando o reuso*. 2011.

Tese de Doutorado. Tese (Mestrado em Saneamento, Meio Ambiente e Recursos Hídricos)-Departamento de Engenharia Sanitária e Ambiental, Escola de Engenharia, Universidade Federal de Minas Gerais, Belo Horizonte.

ANWAR, N. *et al.* Effect of sodium salt on anaerobic digestion of kitchen waste. *Water Science and Technology*, 2016.

APHA. Standard methods for the examination of water and wastewater, 23th Edition. *American Public Health Association: Washington, DC*, 2017.

AQUINO, S.; BRANDT, E.; CHERNICHARO, C. Remoção de fármacos e desreguladores endócrinos em estações de tratamento de esgoto: revisão da literatura. *Engenharia Sanitária e Ambiental*, v. 18, p. 187–204, 2013.

AQUINO, S. F.; STUCKEY, D. C. Soluble microbial products formation in anaerobic chemostats in the presence of toxic compounds. *Water Research*, 2004.

ASANO, T. *et al.* *Water Reuse Issues, Technologies, and Applications*. Metcalf and Eddy, Inc. (2007)

ASTM E2170-01. *Standard test method for determining the anaerobic biodegradation potential of organic chemicals under anaerobic conditions*. ASTM International, West Conshohocken, PA, 2008.

BABIĆ, S.; MUTAVDŽIĆ PAVLOVIĆ, D. Analysis, Removal, Effects and Risk of Pharmaceuticals in the Water Cycle - Occurrence and Transformation in the Environment. *Comprehensive Analytical Chemistry*, v. 62, p. 129–167, 2013.

BALLET, G. T.; HAFIANE, A.; DHAHBI, M. Influence of operating conditions on the retention of phosphate in water by nanofiltration. *Journal of Membrane Science*, v. 290, p. 164-172, 2007.

BOO, C. *et al.* Colloidal fouling in forward osmosis: Role of reverse salt diffusion. *Journal of Membrane Science*, v. 390, p. 277-284, 2012.

BRASIL. Ministério da saúde. Portaria de Consolidação nº 5, 28 de Setembro de 2017.

BUSWELL, A. M.; MUELLER, H. F. Mechanism of Methane Fermentation. *Industrial & Engineering Chemistry*, v. 44, p. 550-552, 1952.

CAJTHAML, T. *et al.* Microbial transformation of synthetic estrogen 17 α -ethinylestradiol. *Environmental Pollution*, v. 157, n. 12, p. 3325-3335, 2009.

CARRÈRE, H. *et al.* Pretreatment methods to improve sludge anaerobic degradability: A review. *Journal of Hazardous Materials*, v. 183, n. 1-3, p. 1-15, 2010.

CARVALHO, G. R. *et al.* Physicothermal Properties of Aqueous Sodium Chloride Solutions. *Journal of Food Process Engineering*, v. 38, n. 3, p. 234–242, 2015.

CATH, T. Y.; CHILDRESS, A. E.; ELIMELECH, M.. Forward osmosis: Principles, applications, and recent developments. *Journal of Membrane Science*, v. 281, n. 1-2, p. 70-87, 2006.

CATH, T. Y.; CHILDRESS, A. E.; MARTINETTI, C. R.. Combined Membrane Distillation-Forward Osmosis Systems and Methods of Use. *U.S. Patent n. 8.029.671*, 4 outubro 2011.

CERQUEIRA, G. A. *A crise hídrica e suas consequências*. 2015.

CHANG, H.; HU, J.; SHAO, B.. Occurrence of natural and synthetic glucocorticoids in sewage treatment plants and receiving river waters. *Environmental Science and Technology*, v. 41, n. 10, p. 3462–3468, 2007.

CHEKLI, L. *et al.* A comprehensive review of hybrid forward osmosis systems: Performance, applications and future prospects. *Journal of Membrane Science*, v. 497, p. 430-449, 2016..

CHEN, J. *et al.* Osmotic pressure effect on membrane fouling in a submerged anaerobic membrane bioreactor and its experimental verification. *Bioresource technology*, v. 125, p. 97–101, 2012.

CHEN, L. *et al.* Performance of a submerged anaerobic membrane bioreactor with forward osmosis membrane for low-strength wastewater treatment. *Water Research*,

v. 50, p. 114-123, 2014.

CHEN, Y.; CHENG, J. J.; CREAMER, K. S. Inhibition of anaerobic digestion process: a review. *Bioresource technology*, v. 99, n. 10, p. 4044-4064, 2008.

CHIRIFE, J.; RESNIK, S. L. Unsaturated solutions of sodium chloride as reference sources of water activity at various temperatures. *Journal of Food Science*, v. 49, p. 1486–1488, 1984.

CODAY, B. D. *et al.* Rejection of Trace Organic Compounds by Forward Osmosis Membranes : A Literature Review. *Environmental Science and Technology*, v. 48, p. 3612–3624, 2014.

COMERTON, A. M.; ANDREWS, R. C.; BAGLEY, D. M. Evaluation of an MBR-RO system to produce high quality reuse water: Microbial control, DBP formation and nitrate. *Water Research*, v. 39, n. 16, p. 3982–3990, 2005.

CZAJKA, C. P.; LONDRY, K. L. Anaerobic biotransformation of estrogens. *Science of the Total Environment*, v. 367, n. 2-3, p. 932-941, 2006.

DAWAS-MASSALHA, A. *et al.* Co-metabolic oxidation of pharmaceutical compounds by a nitrifying bacterial enrichment. *Bioresource Technology*, v. 167, p. 336-342, 2014.

DRIOLI, E.; ALI, A.; MACEDONIO, F. Membrane distillation: Recent developments and perspectives. *Desalination*, v. 356, p. 56-84, 2015.

FAN, Z. *et al.* Behaviors of glucocorticoids, androgens and progestogens in a municipal sewage treatment plant: Comparison to estrogens. *Environmental Science and Technology*, v. 45, n. 7, p. 2725–2733, 2011.

FARIA, C. V. *et al.* Strategies of anaerobic sludge granulation in an EGSB reactor. *Journal of environmental management*, v. 244, p. 69-76, 2019.

FEIJOO, G. *et al.* Sodium inhibition in the anaerobic digestion process: Antagonism and adaptation phenomena. *Enzyme and Microbial Technology*, v. 17, n. 2, p. 180-188, 1995.

FLURY, M.; GIMMI, T. F. Solute Diffusion. In: *Methods of Soil Analysis: Part 4 Physical Methods*. Madison, WI: Soil Science Society of America, 2002. p. 1323–1351.

GAO, Y. *et al.* Direct concentration of municipal sewage by forward osmosis and membrane fouling behavior. *Bioresource Technology*, v. 247, p. 730–735, 2018.

GE, Q.; HAN, G.; CHUNG, T. S. Effective As(III) Removal by A Multi-Charged Hydroacid Complex Draw Solute Facilitated Forward Osmosis-Membrane Distillation (FO-MD) Processes. *Environmental Science and Technology*, v. 50, n. 5, p. 2363–2370, 2016.

GEBREYOHANNES, A. Y. *et al.* Treatment of Olive Mill Wastewater by Forward Osmosis. *Separation and Purification Technology*, v. 147, p. 292–302, 2015.

GHATTAS, A. K. *et al.* Anaerobic biodegradation of (emerging) organic contaminants in the aquatic environment. *Water Research*, v. 116, p. 268-295, 2017.

GRAY, G. T.; MCCUTCHEON, J. R.; ELIMELECH, M. Internal concentration polarization in forward osmosis: role of membrane orientation. *Desalination*, v. 197, n. 1–3, p. 1–8, 2006.

GU, Y. *et al.* Development of anaerobic osmotic membrane bioreactor for low-strength wastewater treatment at mesophilic condition. *Journal of Membrane Science*, v. 490, p. 197–208, 2015.

HALLING-SØRENSEN, B. *et al.* Occurrence, Fate and Effects of Pharmaceutical Substances in the Environment – A review. *Chemosphere*, v. 36, n. 2, p. 357–393, 1998.

HESPANHOL, I. Reúso potável direto e o desafio dos poluentes emergentes. *Revista USP*, v. 106, p. 79–94, 2015a.

HESPANHOL, I. A inexorabilidade do reúso potável direto. *Revista DAE*, v. 63, p. 63–82, 2015b.

HICKENBOTTOM, K. L. *et al.* Forward osmosis treatment of drilling mud and fracturing

wastewater from oil and gas operations. *Desalination*, v. 312, p. 60–66, 2013.

HOLLIGER, C. *et al.* Towards a standardization of biomethane potential tests. *Water Science and Technology*, v. 74, n. 11, p. 2515–2522, 2016.

HOLLOWAY, R. W. *et al.* Removal of trace organic chemicals and performance of a novel hybrid ultrafiltration-osmotic membrane bioreactor. *Environmental Science and Technology*, v. 48, n. 18, p. 10859–10868, 2014.

HOLLOWAY, R. W. *et al.* The osmotic membrane bioreactor: a critical review. *Environmental Science: Water Research & Technology*, v. 1, n. 5, p. 581-605, 2015a.

HOLLOWAY, R. W. *et al.* Long-term pilot scale investigation of novel hybrid ultrafiltration-osmotic membrane bioreactors. *Desalination*, v. 363, p. 64–74, 2015b.

HOLLOWAY, R. W. *et al.* Life-cycle assessment of two potable water reuse technologies: MF/RO/UV-AOP treatment and hybrid osmotic membrane bioreactors. *Journal of Membrane Science*, v. 507, p. 165–178, 2016.

HOU, D. *et al.* Microbial electrochemical nutrient recovery in anaerobic osmotic membrane bioreactors. *Water Research*, v. 114, p. 181–188, 2017.

HUSNAIN, T. *et al.* Integration of forward osmosis and membrane distillation for sustainable wastewater reuse. *Separation and Purification Technology*, v. 156, p. 424–431, 2015.

INSTITUTO NACIONAL DE METROLOGIA, QUALIDADE E TECNOLOGIA – INMETRO. DOQ-CGCRE-008: orientação sobre validação de métodos analíticos. Revisão 05. Rio de Janeiro, 2016. 20 p.

INYANG, M.; DICKENSON, E. The potential role of biochar in the removal of organic and microbial contaminants from potable and reuse water: A review. *Chemosphere*, v. 134, p. 232–240, 2015.

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

2011.

JUDD, S. *The MBR book: principles and applications of membrane bioreactors for water and wastewater treatment*. Elsevier, 2006.

KAHLE, M. *et al.* Azole fungicides: Occurrence and fate in wastewater and surface waters. *Environmental Science and Technology*, v. 42, n. 19, p. 7193–7200, 2008.

KIM, S. *et al.* Enhanced or reduced concentration polarization by membrane fouling in seawater reverse osmosis (SWRO) processes. *Desalination*, v. 247, n. 1–3, p. 162–168, 2009.

KIM, S.; AGA, D. S. Potential ecological and human health impacts of antibiotics and antibiotic-resistant bacteria from waste water treatment plants. *Journal of Toxicology and Environmental Health, Part B*, v. 10, n. 8, p. 559–573, 2007.

KOO, J.-W. *et al.* Integration of forward osmosis with membrane distillation: effect of operating conditions. *Desalination and Water Treatment*, v. 51, n. 25–27, p. 5355–5361, 2013.

KRISTOFKO, L. A.; BROOKS, B. W. Global scanning of antihistamines in the environment: Analysis of occurrence and hazards in aquatic systems. *Science of the Total Environment*, v. 592, p. 477–487, 2017.

KÜMMERER, K. Pharmaceuticals in the Environment. *The Annual Review of Environment and Resources*, v. 35, p. 57–75, 2010.

LAY, W. C. L. *et al.* Factors affecting flux performance of forward osmosis systems. *Journal of Membrane Science*, v. 394–395, p. 151–168, 2012a.

LAY, W. C. L. *et al.* Effect of Pharmaceuticals on the Performance of a Novel Osmotic Membrane Bioreactor (OMBR). *Separation Science and Technology*, v. 47, n. 4, p. 543–554, 2012b.

LAY, W. C. L.; LIU, Y.; FANE, A. G. Impacts of salinity on the performance of high retention membrane bioreactors for water reclamation: A review. *Water Research*, v.

44, n. 1, p. 21–40, 2010.

LEFEBVRE, O. *et al.* Impact of increasing NaCl concentrations on the performance and community composition of two anaerobic reactors. *Applied Microbiology and Biotechnology*, 2007.

LI, S. *et al.* Methane production in an anaerobic osmotic membrane bioreactor using forward osmosis: Effect of reverse salt flux. *Bioresource Technology*, v. 239, p. 285–293, 2017.

LI, X. *et al.* Changes in microbial communities during the removal of natural and synthetic glucocorticoids in three types of river-based aquifer media. *Environmental Science and Pollution Research*, p. 1-10, 2018.

LI, X. M. *et al.* Water reclamation from shale gas drilling flow-back fluid using a novel forward osmosis-vacuum membrane distillation hybrid system. *Water Science and Technology*, v. 69, n. 5, p. 1036–1044, 2014.

LI, Y.; CHEN, Y.; WU, J. Enhancement of methane production in anaerobic digestion process: A review. *Applied Energy*, v. 240, p. 120-137, 2019.

LIDE, D. R. Enthalpy of vaporization of water. In: *Handbook of Chemistry and Physics*. Boca Raton, FL: CRC Press/Taylor and Francis, 2009. p. 6.2.

LINDBERG, R. H.; FICK, J.; TYSKLIND, M. Screening of antimycotics in Swedish sewage treatment plants - Waters and sludge. *Water Research*, v. 44, n. 2, p. 649–657, 2010.

LIU, Q. *et al.* Integrated forward osmosis-membrane distillation process for human urine treatment. *Water Research*, v. 91, p. 45–54, 2016.

LIU, S. *et al.* Occurrence and fate of androgens, estrogens, glucocorticoids and progestagens in two different types of municipal wastewater treatment plants. *Journal of Environmental Monitoring*, v. 14, n. 2, p. 482-491, 2012.

LIU, W. R. *et al.* Biocides in wastewater treatment plants: Mass balance analysis and

pollution load estimation. *Journal of Hazardous Materials*, v. 329, p. 310–320, 2017.

LU, D. *et al.* Treatment and energy utilization of oily water via integrated ultrafiltration-forward osmosis–membrane distillation (UF-FO-MD) system. *Journal of Membrane Science*, v. 548, p. 275–287, 2018.

LUO, W. *et al.* Effects of salinity build-up on biomass characteristics and trace organic chemical removal: Implications on the development of high retention membrane bioreactors. *Bioresource Technology*, v. 177, p. 274-281, 2015a.

LUO, W. *et al.* Water extraction from mixed liquor of an aerobic bioreactor by forward osmosis: Membrane fouling and biomass characteristics assessment. *Separation and Purification Technology*, v. 145, p. 56-62, 2015b.

LUO, W. *et al.* Evaluating ionic organic draw solutes in osmotic membrane bioreactors for water reuse. *Journal of Membrane Science*, v. 514, p. 636-645, 2016a.

LUO, W. *et al.* Phosphorus and water recovery by a novel osmotic membrane bioreactor-reverse osmosis system. *Bioresource Technology*, v. 200, p. 297-304, 2016b.

LUO, W. *et al.* An Osmotic Membrane Bioreactor-Membrane Distillation System for Simultaneous Wastewater Reuse and Seawater Desalination: Performance and Implications. *Environmental Science and Technology*, v. 51, n. 24, p. 14311–14320, 2017.

MA, J. *et al.* Applications of membrane bioreactors for water reclamation: Micropollutant removal, mechanisms and perspectives. *Bioresource Technology*, 2018.

MAAZ, M. *et al.* Anaerobic membrane bioreactors for wastewater treatment: Novel configurations, fouling control and energy considerations. *Bioresource Technology*, 2019.

MANAWI, Y. M. *et al.* Effect of operational parameters on distillate flux in direct contact membrane distillation (DCMD): Comparison between experimental and model

predicted performance. *Desalination*, v. 336, n. 1, p. 110–120, 2014.

MARTÍNEZ-DÍEZ, L.; VÁZQUEZ-GONZÁLEZ, M. . Temperature and concentration polarization in membrane distillation of aqueous salt solutions. *Journal of Membrane Science*, v. 156, n. 2, p. 265–273, 1999.

MCCARTY, P. L. Anaerobic waste treatment fundamentals. *Public works*, v. 95, n. 9, p. 107–112, 1964.

MCGINNIS, R. L. *et al.* Pilot demonstration of the NH₃/CO₂ forward osmosis desalination process on high salinity brines. *Desalination*, v. 312, p. 67–74, 2013.

MIRANDA, C. D.; CASTILLO, G. Resistance to antibiotic and heavy metals of motile aeromonads from Chilean freshwater. *Science of the Total Environment*, v. 224, n. 1–3, p. 167–176, 1998.

MONSALVO, V. M. *et al.* Removal of trace organics by anaerobic membrane bioreactors. *Water Research*, v. 49, p. 103-112, 2014.

MORROW, C. P. *et al.* Integrating an aerobic/anoxic osmotic membrane bioreactor with membrane distillation for potable reuse. *Desalination*, v. 432, p. 46-54, 2018.

MUSSON, S. E. *et al.* Assessment of the anaerobic degradation of six active pharmaceutical ingredients. *Science of the Total Environment*, v. 408, n. 9, p. 2068–2074, 2010.

NAKAYAMA, K. *et al.* Occurrence of glucocorticoids discharged from a sewage treatment plant in Japan and the effects of clobetasol propionate exposure on the immune responses of common carp (*Cyprinus carpio*) to bacterial infection. *Environmental Toxicology and Chemistry*, v. 35, n. 4, p. 946–952, 2016.

NELSON, N. O.; MIKKELSEN, R. L.; HESTERBERG, D. L. Struvite precipitation in anaerobic swine lagoon liquid: Effect of pH and Mg:P ratio and determination of rate constant. *Bioresource Technology*, 2003.

NGUYEN, N. C. *et al.* Exploring high charge of phosphate as new draw solute in a

forward osmosis-membrane distillation hybrid system for concentrating high-nutrient sludge. *Science of the Total Environment*, v. 557–558, p. 44–50, 2016a.

NGUYEN, N. C. *et al.* Optimising the recovery of EDTA-2Na draw solution in forward osmosis through direct contact membrane distillation. *Separation and Purification Technology*, p. 1–5, 2016b.

NGUYEN, N. C. *et al.* Exploration of an innovative draw solution for a forward osmosis-membrane distillation desalination process. *Environmental Science and Pollution Research*, n. 1, p. 1–9, 2017.

OECD. *Test No. 311: Anaerobic Biodegradability of Organic Compounds in Digested Sludge: by Measurement of Gas Production. OECD guidelines for the testing of chemicals*. Section 3, OECD Publishing, Paris, 2006.

OLLER, I.; MALATO, S.; SÁNCHEZ-PÉREZ, J. A. Science of the Total Environment Combination of Advanced Oxidation Processes and biological treatments for wastewater decontamination — A review. *Science of the Total Environment*, The, v. 409, n. 20, p. 4141–4166, 2011.

ORGANIZATION, W. H. Potable reuse: guidance for producing safe drinking-water. 2017.

PATEL, G. B.; ROTH, L. A. Effect of sodium chloride on growth and methane production of methanogens. *Canadian journal of microbiology*, v. 23, n. 7, p. 893–897, 1977.

PETER-VARBANETS, M. *et al.* Decentralized systems for potable water and the potential of membrane technology *Water Research*, v. 43, n. 2, p. 245-265, 2009.

PHATTARANAWIK, J.; JIRARATANANON, R.; FANE, A. . Heat transport and membrane distillation coefficients in direct contact membrane distillation. *Journal of Membrane Science*, v. 212, n. 1, p. 177–193, 2003.

POUSSADE, Y. *et al.* Advanced oxidation for indirect potable reuse: A practical application in Australia. *Water Science and Technology*, v. 60, n. 9, p. 2419–2424,

2009.

PRICE, D. M.; JARRATT, M. Thermal conductivity of PTFE and PTFE composites. *Thermochimica Acta*, v. 392–393, p. 231–236, 2002.

QASIM, M. *et al.* Water desalination by forward (direct) osmosis phenomenon: A comprehensive review. *Desalination*, v. 374, p. 47–69, 2015.

QIU, G.; TING, Y. P. Osmotic membrane bioreactor for wastewater treatment and the effect of salt accumulation on system performance and microbial community dynamics. *Bioresource Technology*, v. 150, p. 287-297, 2013.

RADJENOVIĆ, J.; PETROVIĆ, M.; BARCELÓ, D. Fate and distribution of pharmaceuticals in wastewater and sewage sludge of the conventional activated sludge (CAS) and advanced membrane bioreactor (MBR) treatment. *Water Research*, v. 43, n. 3, p. 831-841, 2009.

RASTOGI, N. K.; CASSANO, A.; BASILE, A. Water treatment by reverse and forward osmosis. In: *Advances in Membrane Technologies for Water Treatment*. Woodhead Publishing, 2015. p. 129-154.

REIS, E. O. *Avaliação da Ocorrência de Fármacos Na Água dos Mananciais e Água Tratada da Região Metropolitana de Belo Horizonte*. Dissertação de mestrado, Universidade Federal de Minas Gerais, Programa de Pós-graduação em Saneamento, Meio Ambiente e Recursos Hídricos, 2018.

REN, Y. X. *et al.* A thermodynamic analysis on adsorption of estrogens in activated sludge process. *Water Research*, v. 41, n. 11, p. 2341-2348, 2007.

RICCI, B. C. *et al.* Integration of nanofiltration and reverse osmosis for metal separation and sulfuric acid recovery from gold mining effluent. *Separation and Purification Technology*, v. 154, p. 11–21, 2015.

RIFFAT, R.; KRONGTHAMCHAT, K. Anaerobic treatment of high-saline wastewater using halophilic methanogens in laboratory-scale anaerobic filters. *Water environment research*, v. 79, n. 2, p. 191-198, 2007.

ROGERS, H. R. Sources, behaviour and fate of organic contaminants during sewage treatment and in sewage sludges. *Science of the Total Environment*, v. 185, n. 1-3, p. 3-26, 1996.

SARKAR, B. *et al.* Treatment of pesticide contaminated surface water for production of potable water by a coagulation-adsorption-nanofiltration approach. *Desalination*, v. 212, n. 1-3, p. 129-140, 2007.

SHAHZAD, M. A.; KHAN, S. J.; SIDDIQUE, M. S. Draw solution recovery using direct contact membrane distillation (DCMD) from osmotic membrane bioreactor (Os-MBR). *Journal of Water Process Engineering*, 2017.

SIDDIQUE, M. S. *et al.* Insight into the effect of organic and inorganic draw solutes on the flux stability and sludge characteristics in the osmotic membrane bioreactor. *Bioresource Technology*, v. 249, p. 758-766, 2018.

SINGH, D.; SIRKAR, K. K. Desalination of brine and produced water by direct contact membrane distillation at high temperatures and pressures. *Journal of Membrane Science*, v. 389, p. 380-388, 2012.

SINGH, N. *et al.* Concentrating molasses distillery wastewater using biomimetic forward osmosis (FO) membranes. *Water Research*, v. 130, p. 271-280, 2018.

SMITH, A. L. *et al.* Perspectives on anaerobic membrane bioreactor treatment of domestic wastewater: A critical review. *Bioresource Technology*, v. 122, p. 149-159, 2012.

SONG, X. *et al.* Effects of salinity build-up on the performance of an anaerobic membrane bioreactor regarding basic water quality parameters and removal of trace organic contaminants. *Bioresource Technology*, v. 216, p. 399-405, 2016.

SONG, X. *et al.* Salinity build-up in osmotic membrane bioreactors: Causes, impacts, and potential cures. *Bioresource Technology*, v. 257, p. 301-310, 2018a.

SONG, X. *et al.* Salinity build-up in osmotic membrane bioreactors: Causes, impacts, and potential cures. *Bioresource Technology*, v. 257, p. 301-310, 2018b.

SOUHAIMI, M. K.; MATSUURA, T. *Membrane distillation: principles and applications*. Elsevier, 2011.

SOUZA SANTOS, L. V. *et al.* Evaluation of the aerobic and anaerobic biodegradability of the antibiotic norfloxacin. *Water Science and Technology*, v. 70, n. 2, p. 265–271, 2014.

SRISURICHAN, S.; JIRARATANANON, R.; FANE, A. G. Mass transfer mechanisms and transport resistances in direct contact membrane distillation process. *Journal of Membrane Science*, v. 277, n. 1, p. 186–194, 2006.

TADKAEW, N. *et al.* Removal of trace organics by MBR treatment: The role of molecular properties. *Water Research*, v. 45, n. 8, p. 2439-2451, 2011.

TAM, L. S. *et al.* A pilot study for wastewater reclamation and reuse with MBR / RO and MF / RO systems. *Science And Technology*, v. 202, p. 106–113, 2007.

TANG, C. Y. *et al.* Coupled effects of internal concentration polarization and fouling on flux behavior of forward osmosis membranes during humic acid filtration. *Journal of Membrane Science*, v. 354, n. 1, p. 123–133, 2010.

UNITED STATES GEOLOGICAL SURVEY. *The World's Water*. Disponível em: <<https://water.usgs.gov/edu/earthwherewater.html>>. Acesso em: 2 fev. 2018.

USEPA. *Fate, transport, and transformation guidelines — OPPTS 835.3400 anaerobic biodegradability of organic chemicals*. 1998

USEPA. *Guidelines for Water Reuse*. 2012

VALLADARES LINARES, R. *et al.* Rejection of micropollutants by clean and fouled forward osmosis membrane. *Water Research*, v. 45, n. 20, p. 6737–6744, 2011.

VAN DEN BRAND, T. P. H. *et al.* Effects of Chemical Oxygen Demand, Nutrients and Salinity on Sulfate-Reducing Bacteria. *Environmental Engineering Science*, v. 32, n. 10, p. 858-864, 2015.

VDI - VEREIN DEUTSCHER INGENIEURE. Fermentation of organic materials - Characterization of the substrate, sampling, collection of material data, fermentation tests. *VDI-Richtlinien*, 2006.

VERLICCHI, P.; ZAMBELLO, E.; AL AUKIDY, M. Removal of pharmaceuticals by conventional wastewater treatment plants. In: *Comprehensive analytical chemistry*. [s.l.] Elsevier, 2013. v. 62p. 231–286.

VITAL, B. *et al.* Treatment of acid mine drainage by forward osmosis: Heavy metal rejection and reverse flux of draw solution constituents. *Chemical Engineering Journal*, v. 332, p. 85–91, 2018.

WACKETT, L. P.; ELLIS, L. B. Predicting biodegradation. *Environmental microbiology*, v. 1, n. 2, p. 119–124, 1999.

WANG, K. Y. *et al.* Integrated forward osmosis-membrane distillation (FO-MD) hybrid system for the concentration of protein solutions. *Chemical Engineering Science*, v. 66, n. 11, p. 2421–2430, 2011.

WANG, P. *et al.* Evaluation of hydroacid complex in the forward osmosis-membrane distillation (FO-MD) system for desalination. *Journal of Membrane Science*, v. 494, p. 1–7, 2015.

WANG, X.; CHANG, V. W. C.; TANG, C. Y. Osmotic membrane bioreactor (OMBR) technology for wastewater treatment and reclamation : Advances , challenges , and prospects for the future. *Journal of Membrane Science*, v. 504, p. 113–132, 2016a.

WANG, X.; CHANG, V. W. C.; TANG, C. Y. Osmotic membrane bioreactor (OMBR) technology for wastewater treatment and reclamation: Advances, challenges, and prospects for the future. *Journal of Membrane Science*, v. 504, p. 113–132, 2016b.

WANG, Y. *et al.* Quantitative evaluation of concentration polarization under different operating conditions for forward osmosis process. *Desalination*, v. 398, p. 106–113, 2016.

WARE, A.; POWER, N. Modelling methane production kinetics of complex poultry slaughterhouse wastes using sigmoidal growth functions. *Renewable Energy*, v. 104, p. 50-59, 2017.

WATERMAN, K. C.; ADAMI, R. C. Accelerated aging: Prediction of chemical stability of pharmaceuticals. *International Journal of Pharmaceutics*, v. 293, n. 1-2, p. 101-125, 2005.

WELTY, J.; RORRER, G.L.; FOSTER, D. G. *Fundamentals of Momentum, Heat, and Mass Transfer*, Revised 6th Edition. Wiley, 2014.

WIJEKOON, K. C. *et al.* Rejection and fate of trace organic compounds (TrOCs) during membrane distillation. *Journal of Membrane Science*, v. 453, p. 636–642, 2014.

WIJEKOON, K. C. *et al.* Development of a predictive framework to assess the removal of trace organic chemicals by anaerobic membrane bioreactor. *Bioresource Technology*, v. 189, p. 391-398, 2015.

WU, Y. *et al.* Metagenomic insights into the influence of salinity and cytostatic drugs on the composition and functional genes of microbial community in forward osmosis anaerobic membrane bioreactors. *Chemical Engineering Journal*, v. 326, p. 462-469, 2017.

XIAO, D. *et al.* Modeling salt accumulation in osmotic membrane bioreactors: implications for FO membrane selection and system operation. *Journal of Membrane Science*, v. 366, n. 1, p. 314–324, 2011.

XIE, M. *et al.* A Forward Osmosis – Membrane Distillation Hybrid Process for Direct Sewer Mining: System Performance and Limitations. *Environmental science & technology*, v. 47, n. 23, p. 13486-13493, 2013.

XIE, M. *et al.* Toward Resource Recovery from Wastewater: Phosphorus Extraction from Digested Sludge using Hybrid Forward Osmosis--Membrane Distillation Process. *Environmental Science & Technology Letters*, v. 1, p. 191–195, 2014.

XU, J. *et al.* Effect of operating parameters and membrane characteristics on air gap

membrane distillation performance for the treatment of highly saline water. *Journal of Membrane Science*, v. 512, p. 73–82, 2016.

XU, K.; HARPER, W. F.; ZHAO, D. 17α -Ethinylestradiol sorption to activated sludge biomass: Thermodynamic properties and reaction mechanisms. *Water Research*, v. 42, n. 12, p. 3146-3152, 2008.

YAP, W. J. *et al.* State of the art of osmotic membrane bioreactors for water reclamation. *Bioresource Technology*, v. 122, p. 217–222, 2012.

YING, G. G.; KOOKANA, R. S. Degradation of five selected endocrine-disrupting chemicals in seawater and marine sediment. *Environmental Science and Technology*, v. 37, n. 7, p. 1256–1260, 2003.

YONG, J. S.; PHILLIP, W. A.; ELIMELECH, M. Coupled reverse draw solute permeation and water flux in forward osmosis with neutral draw solutes. *Journal of Membrane Science*, v. 392–393, p. 9–17, 2012.

ZAN, F. *et al.* Achieving methane production enhancement from waste activated sludge with sulfite pretreatment: Feasibility, kinetics and mechanism study. *Water Research*, v. 158, p. 438-448, 2019.

ZHANG, S. *et al.* Sustainable water recovery from oily wastewater via forward osmosis-membrane distillation (FO-MD). *Water Research*, v. 52, p. 112–121, 2014.

ZHAO, D. *et al.* Thermoresponsive copolymer-based draw solution for seawater desalination in a combined process of forward osmosis and membrane distillation. *Desalination*, v. 348, p. 26–32, 2014.

ZHAO, J. *et al.* Potential impact of salinity on methane production from food waste anaerobic digestion. *Waste Management*, v. 67, p. 308-314, 2017.

ZHOU, Y. *et al.* Combination and performance of forward osmosis and membrane distillation (FO-MD) for treatment of high salinity landfill leachate. *Desalination*, v. 420, n. June, p. 99–105, 2017.

ZHU, A.; CHRISTOFIDES, P. D.; COHEN, Y. Energy consumption optimization of RO membrane desalination subject to feed salinity fluctuation. *IFAC Proceedings Volumes*, v. 42, n. 11, p. 255-260, 2009.

ZIEMBIŃSKA-BUCZYŃSKA, A. *et al.* Diversity and variability of methanogens during the shift from mesophilic to thermophilic conditions while biogas production. *World Journal of Microbiology and Biotechnology*, v. 30, n. 12, p. 3047–3053, 2014.

ZIGANSHIN, A. M. *et al.* Microbial community structure and dynamics during anaerobic digestion of various agricultural waste materials. *Applied microbiology and biotechnology*, v. 97, n. 11, p. 5161–5174, 2013.

APÊNDICE A

Os limites de quantificação (LQ) e detecção (LD) das curvas analíticas, calculados de acordo com as Equações (57) e (58), encontram-se apresentados na Tabela A.1. Nessa tabela também estão incluídos os LD e LQ determinados para a solução osmótica e água, utilizados no Capítulo 4.

Tabela A.1 - Limites de quantificação e detecção das curvas analíticas para os fármacos selecionados. Os coeficientes de determinação obtidos (R²) foram superiores a 0,98, com exceção dos valores assinalados na tabela. Um número mínimo de 5 níveis de concentração foi considerado.

Fármaco	LD ($\mu\text{g L}^{-1}$)			LQ ($\mu\text{g L}^{-1}$)		
	Água ²	Esgoto ¹	SO ²	Água	Esgoto	SO
Betametasona	0,62	41,68	5,30	80,66	126,31	16,06
Cetoprofeno	0,13	19,37	11,09	38,34	58,70	33,62
17 α -etinilestradiol	10,58	103,63	89,69	32,06	314,02	271,80
Fenofibrato	0,14	1,34	12,79	12,96	4,05	38,77
Fluconazol	0,10	12,67	5,22	66,17	38,40	15,81
Loratadina ³	0,10	23,93	2,87	86,59	72,53	8,69
Prednisona ⁴	0,23	10,61	10,40	72,56	32,17	31,52

¹O menor limite da curva analítica foi de 120 $\mu\text{g L}^{-1}$ e o maior de 240 $\mu\text{g L}^{-1}$.

²O menor limite da curva analítica foi de 10 $\mu\text{g L}^{-1}$ e o maior de 240 $\mu\text{g L}^{-1}$.

³ Coeficiente de determinação de 0,983.

⁴ Coeficiente de determinação de 0,984.

Os limites de quantificação (LQ) e detecção (LD) do método, calculados levando em consideração os fatores de concentração, os graus de recuperação (Tabela 3.5) e os limites das curvas analíticas (Tabela A.1), encontram-se apresentados na Tabela A.2. Nessa tabela também estão incluídos os LD e LQ determinados para a solução osmótica e água, utilizados no Capítulo 4.

Tabela A.2 - Limites de quantificação e detecção do método para os fármacos selecionados. Os fatores de concentração para água (destilado) e solução osmótica foram de 250 vezes, já para o esgoto de 100 vezes.

Fármaco	Limite de detecção (ng L⁻¹)			Limite de quantificação (ng L⁻¹)		
	Água	Esgoto	SO	Água	Esgoto	SO
Betametasona	3,31	278,62	28,33	431,32	1688,59	85,86
Cetoprofeno	0,81	150,38	68,90	238,15	911,42	208,80
17 α -etinilestradiol	83,61	1023,55	708,74	253,36	6203,30	2147,70
Fenofibrato	1,09	13,43	102,83	104,18	81,40	311,60
Fluconazol	0,53	83,96	27,65	350,74	508,82	83,79
Loratadina	0,71	209,51	20,08	606,35	1269,77	60,83
Prednisona	1,33	75,95	59,55	415,36	460,32	180,46