



UNIVERSIDADE DO ALGARVE
Faculdade de Ciências e Tecnologia

A problemática do fósforo nas águas para consumo humano e águas residuais e soluções para o seu tratamento

VANESSA JOANA GOMES EMÍDIO

Dissertação para obtenção do
Grau de Mestre em Engenharia do Ambiente

Orientadora: Doutora Maria Margarida Ribau Teixeira

2012

UNIVERSIDADE DO ALGARVE
Faculdade de Ciências e Tecnologia

A problemática do fósforo nas águas para consumo humano e águas residuais e soluções para o seu tratamento

Dissertação para obtenção do
Grau de Mestre em Engenharia do Ambiente
na especialidade de Tecnologias Ambientais

Autor: Vanessa Joana Gomes Emídio

Orientadora: Doutora Maria Margarida Ribau Teixeira

2012

Declaro ser a autora deste trabalho, que é original e inédito. Autores e trabalhos consultados estão devidamente citados no texto e constam da listagem de referências incluída.

(Vanessa Joana Gomes Emídio)

“Copyright” – Vanessa Joana Gomes Emídio, UAlg, FCT

A Universidade do Algarve tem o direito, perpétuo e sem limites geográficos, de arquivar e publicitar este trabalho através de exemplares impressos reproduzidos em papel ou de forma digital, ou por qualquer outro meio conhecido ou que venha a ser inventado, de o divulgar através de repositórios científicos e de admitir a sua cópia e distribuição com objetivos educacionais ou de investigação, não comerciais, desde que seja dado crédito ao autor e editor

Para ti mãe que és TUDO para mim
e para ti pai que és a minha estrelinha

“Posso ter defeitos, viver ansioso e ficar irritado algumas vezes,
Mas não esqueço de que minha vida
É a maior empresa do mundo...
E que posso evitar que ela vá à falência.
Ser feliz é reconhecer que vale a pena viver
Apesar de todos os desafios, incompreensões e períodos de crise.
Ser feliz é deixar de ser vítima dos problemas e
Se tornar um autor da própria história...
É atravessar desertos fora de si, mas ser capaz de encontrar
Um oásis no recôndito da sua alma...
Ser feliz é não ter medo dos próprios sentimentos.
É saber falar de si mesmo.
É ter coragem para ouvir um *Não*
É ter segurança para receber uma crítica,
Mesmo que injusta...”

Augusto Cury

“Pedras no caminho?
Guardo todas, um dia vou construir um castelo...”

Nemo Nox

RESUMO

O fósforo (P) é um macronutriente essencial às plantas e aos animais. O principal efeito do aumento da concentração de fósforo nas águas superficiais é a eutrofização, responsável pelo aparecimento de cianotoxinas (microcistinas). As microcistinas (MC) constituem um risco para a saúde pública, havendo então uma grande necessidade de evitar a contaminação das águas com fósforo. Os fosfatos presentes na água podem ter origem natural, resultando da decomposição da matéria biológica e lixiviação de minerais (rochas fosfatadas); e ter origem antropogénica, resultando de escorrências de terras agrícolas fertilizadas e de falhas no tratamento de águas residuais. Existem várias tecnologias capazes de reduzir as concentrações de fósforo nas águas. O objectivo deste trabalho é estudar a eficiência do tratamento por membranas de nanofiltração na remoção do fósforo com vista ao tratamento da água e simultaneamente a recuperação deste. Estudaram-se duas membranas de nanofiltração (NF90 e NF270) com águas modelo e para a mais eficiente avaliou-se a eficiência de remoção do fósforo com águas naturais e numa situação de *bloom* de cianobactérias.

A membrana NF90 foi escolhida como a mais eficiente pois mostrou um melhor desempenho a nível da retenção de sais e de fósforo. Com esta membrana obtiveram-se remoções de fósforo bastante elevadas para as quatro águas em estudo: 68 a 97% para água modelo com KCl+P; 93 a 94% para água modelo com KCl+CaCl₂+P; 91 a 99% para água de albufeira com P; e 85 a 97% para água de albufeira com P+MC.

Com este estudo demonstrou-se que a remoção de fósforo por nanofiltração é elevada, garantido uma água de qualidade.

Palavras-chave: Nanofiltração; Fósforo; remoção; Microcistinas; qualidade da água.

ABSTRACT

Phosphorus (P) is an essential macronutrient to plants and animals. The main effect of the increase in the concentration of phosphorus in surface water is eutrophication, responsible for the appearance of cyanotoxins (microcystins). The microcystins (MC) represent a human health risk, and then a great need to prevent water pollution with phosphorus. The phosphates present in water can have natural origin, resulting from decomposition of organic matter and mineral leaching (phosphate rock); and anthropogenic origin, resulting from runoff from fertilized agricultural lands and faults in wastewater treatment. There are several technologies capable of reducing phosphorus concentrations in the waters. The aim of this work is to study the efficiency of treatment by nanofiltration membranes on removal of phosphorus in the water treatment and recovery. They studied two nanofiltration membranes (NF90 and NF270) with water and more efficient model assessed the phosphorus removal efficiency with natural waters and a bloom of cyanobacterial.

NF90 membrane was chosen as the most efficient because it showed a better performance at the level of salts and phosphorus retention. With this membrane phosphorus removals were quite high for the four waters: 68 to 97% for water model with KCl + P; 93 to 94% for water model with KCl + CaCl₂ + P; 91 to 99% for raw water with P; and 85 to 97% for raw water with P + MC.

This study demonstrated that phosphorus removal by nanofiltration is high, guaranteed a quality water.

Keywords: Nanofiltration; Phosphorus; removal; Microcystins; water quality.

ÍNDICE

1.INTRODUÇÃO	1
2.OBJECTIVO	7
3.ENQUADRAMENTO LEGAL	9
4.ESTADO DA ARTE	11
4.1 Precipitação	11
4.1.1 Alumínio	12
4.1.2 Ferro	13
4.1.3 Cálcio	15
4.2 Tratamento biológico	16
5. PROCESSO DE MEMBRANAS	19
5.1 Definição e classificação de membranas	19
5.2. Princípios de operação e suas aplicações	21
5.3 Transporte do soluto através da membrana porosa	22
5.3.1 Polarização de concentração	23
5.3.2 <i>Fouling</i>	26
5.4 Configurações modulares	28
5.5 Membranas de Nanofiltração	29
6. PARTE EXPERIMENTAL	31
6.1 Caracterização das Membranas de Nanofiltração	31
6.1.1 Permeabilidade hidráulica	32
6.1.2 <i>Cut-off</i> molecular	32
6.1.3 Características gerais	33
6.2 Escolha da membrana	34
6.3 Procedimento seguido nos ensaios de remoção de fósforo	36
6.4 Procedimento seguido nos ensaios experimentais	36
7. RESULTADOS EXPERIMENTAIS	39
7. 1 Caracterização das Membranas de Nanofiltração	39
7.1.1 Permeabilidade hidráulica	39
7.1.2 <i>Cut-off</i> molecular	39
7.2 Escolha da membrana	41
7.3 Desempenho da membrana NF90.....	46

8. CONCLUSÃO	55
9. BIBLIOGRAFIA	57
ANEXOS.....	65
ANEXO I	67
ANEXO II	69
ANEXO III	71
ANEXO IV	73
ANEXO V	77
ANEXO VI	85
ANEXO VII	89
ANEXO VIII	93
ANEXO IX	95

Índice de Tabelas

Tabela 1.1 – Limites de fósforo e de clorofila <i>a</i> para diferentes níveis de trofia em águas superficiais (adaptado de Davis & Masten, 2004)	5
Tabela 5.1 – Características mais relevantes dos processos de separação por membranas (Teixeira & Rosa, 1998)	21
Tabela 5.2 – Módulos de membranas: propriedades e aplicações (Teixeira & Rosa, 1998; Aptel & Buckley, 1996)	29
Tabela 5.3 – Retenções típicas nas membranas de NF (adaptado de: Mulder, 1997)	30
Tabela 5.4 – Características síntese da Nanofiltração (Mulder, 1997) ...	30
Tabela 6.1 – Características das membranas em estudo	34
Tabela 7.1 – <i>Cut-off</i> moleculares das membranas em estudo, a 21°C ...	40
Tabela 7.2 – Valores de <i>cut-off</i> molecular obtidos por diversos autores .	41
Tabela 7.3 – Características das soluções iniciais das águas utilizadas na escolha da membrana	41
Tabela 7.4 – Características iniciais das águas em estudo	46
Tabela 7.5 – Peso molecular e raio de Stokes para os iões HPO_4^{2-} e H_2PO_4^- (Hong <i>et al.</i> , 2009)	50

Índice de Figuras

Figura 1.1 – Ciclo do Fósforo	2
Figura 4.1 – Diagrama de solubilidade dos fosfatos de Al, Fe e Ca em função do pH (Stumn & Morgan, 1996)	11
Figura 4.2 – Ortofosfato versus pH para precipitação com cal (Eckenfelder, 2000)	15
Figura 5.1 – Representação esquemática do processo de separação por membranas (adaptado de Mulder, 1997)	19
Figura 5.2 – Correntes no processo de separação por membranas (Teixeira, 2001)	20
Figura 5.3 – Comparação esquemática entre filtração convencional (a) e filtração tangencial (b) (Carvalho, 2008)	22
Figura 5.4 – Polarização de concentração; perfil de concentrações em estado estacionário na fase fluida adjacente à membrana (Adaptado de Taylor & Jacobs, 1996)	23
Figura 5.5 – Polarização de concentração e camada de gel (adaptado de: Rosa, 1995)	25
Figura 5.6 – Mecanismos de <i>fouling</i> para membrana: (a) bloqueio completo de poro; (b) bloqueio parcial de poro; (c) formação de <i>cake</i> ; (d) bloqueio interno de poro (Júnior <i>et al.</i> , 2009)	27
Figura 6.1 – Esquema representativo da escolha das membranas	35
Figura 7.1 – Variação do fluxo de permeado da água desionizada, a 21°C, em função da pressão para as membranas NF90 e NF270	39
Figura 7.2 – Determinação do cut-off molecular da membrana NF270, a 21°C	40
Figura 7.3 – Determinação do cut-off molecular da membrana NF90, a 21°C	40
Figura 7.4 – Variação do fluxo do permeado com a taxa de recuperação para as duas membranas em estudo: a) AD+KCl+P e b) AD+KCl+CaCl ₂ +P	42
Figura 7.5 – Remoção da condutividade com a taxa de recuperação para as duas membranas em estudo: a) AD+KCl+P e b) AD+KCl+CaCl ₂ +P	43
Figura 7.6 – Remoção de fosforo com a taxa de recuperação para as duas membranas em estudo: a) AD+KCl+P e b) AD+KCl+CaCl ₂ +P	44

Figura 7.7 – Concentração de P no permeado em função da taxa de recuperação para as duas membranas: a) AD+KCl+P e b) AD+KCl+CaCl ₂ +P	45
Figura 7.8 – Variação do pH com a taxa de recuperação para as duas membranas em estudo: a) AD+KCl+P e b) AD+KCl+CaCl ₂ +P	46
Figura 7.9 – Variação do fluxo com a taxa de recuperação da água para os quatro tipos de água	47
Figura 7.10 – Remoção de sais (condutividade) com a taxa de recuperação da água para os quatro tipos de água	48
Figura 7.11 – Remoção do fósforo com a taxa de recuperação da água para os quatro tipos de água	49
Figura 7.12 - Variação do pH com a taxa de recuperação da água para os quatro tipos de água	49
Figura 7.13 - Especificação fraccionada de fosfato em função do pH (Hong <i>et al.</i> , 2009)	50
Figura 7.14 – Concentração de P no permeado em função da taxa de recuperação para os quatro tipos de água	51
Figura 7.15 – Remoção da MON com a taxa de recuperação da água para a água do tipo AA+P	52
Figura 7.16 - Remoção da MON com a taxa de recuperação da água para a água do tipo AA+P+MC	53
Figura 7.17 - Remoção das microcistinas com a taxa de recuperação da água para a água do tipo AA+P+MC	54

ABREVIATURAS:

- AA** – Água de albufeira
AD – Água destilada
ADN – Ácido desoxirribonucleico
ARN – Ácido ribonucleico
ATP – Adenosina trifosfato
Conc – Concentrado
DL – Decreto-Lei
DL₅₀ – Dose letal mediana
COD – Carbono orgânico dissolvido
ED – Electrodiálise
MC – Microcistinas
MF – Microfiltração
NF – Nanofiltração
MON – Matéria orgânica natural
OI – Osmose inversa
OMS – Organização Mundial de Saúde
Perm – Permeado
PG – Permeação gasosa
PM – Peso molecular
PV – Pervaporação
R – Remoção
COT – Carbono orgânico total
TQ – Tanque
TR – Taxa de rejeição
TxR – Taxa de Recuperação
UF – Ultrafiltração
UV – Ultravioleta
VMA – Valor máximo admissível
VMR – Valor máximo recomendável
VLE – Valor limite de emissão

1. INTRODUÇÃO

O fósforo (P) é um elemento químico não metálico que se localiza no grupo 15 e período 3 da Tabela Periódica. Possui número atômico 15 e massa atômica 30.973. É o décimo segundo elemento mais abundante na natureza, apresentando-se na forma de rochas fosfatadas (**Mahan & Myers, 1993**). As rochas fosfatadas apresentam altas concentrações de minerais de fosfato e são essencialmente: $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ (fosfato de cálcio) e grupos de apatites - $\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3\text{F}$ (fluorapatite), $\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3\text{OH}$ (hidroxilapatite), $\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3\text{Cl}$ (clorapatite) (**Chang, 2005; Cevik et al., 2010**).

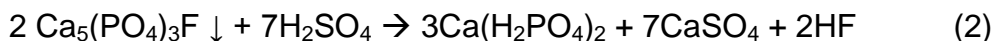
O ciclo do fósforo (Figura 1.1) é endógeno, pois não é produzida qualquer substância volátil em quantidades relevantes. O potencial redutor da maioria dos solos não permite a formação do gás fosfina (PH_3), gás incolor e extremamente tóxico (**Aduan et al., 2004**). O fósforo é liberado pelas rochas fosfatadas por intemperismo, erosão natural e pela acção humana. Uma vez libertado no ecossistema, o fósforo pode ser assimilado pelas plantas e/ou chegar aos corpos aquáticos por infiltração e lixiviação pelas águas das chuvas. Uma vez presente nas águas, grande parte acaba em sedimentos profundos (formação de novas rochas fosfatadas) e outra parte é assimilada pelos organismos aquáticos, principalmente os produtores primários, sob a forma de fósforo inorgânico dissolvido, incorporando assim na parte viva do ecossistema (fósforo orgânico) (**Spellman, 2003; Davis & Masten, 2004**). O fósforo é devolvido ao ambiente por meio dos organismos decompositores que degradam a matéria orgânica oriunda da excreção e da morte de plantas e animais, passando por vários níveis tróficos antes de retornar ao sedimento (**Spellman, 2003**). O ciclo do fósforo realiza-se maioritariamente no sentido do solo para a água.

O transporte fluvial é o maior responsável pelo fluxo anual do ciclo do fósforo, os rios transportam para os oceanos cerca de 21×10^{12} g P/ano. Dessa quantidade, apenas cerca de 10% fica disponível para o uso da biota marinha, os restantes 90% estão ligados a partículas de solo que são pesadas e por isso sedimentam rapidamente (**Aduan et al., 2004**).

Em solos alcalinos reage com CaCO_3 e forma hidroxilapatite, segundo a reacção **(Manahan, 1999)**:



Na grande maioria dos campos agrícolas não se pode contar apenas com o fósforo disponível naturalmente no solo, pois este acaba por se esgotar ao longo dos sucessivos cultivos. Sendo a ingestão de alimentos ricos em fósforo essencial numa dieta equilibrada, há então necessidade de aplicar fertilizantes fosfatados com vista a aumentar a disponibilidade de P no solo bem como aumentar significativamente a sua fertilidade **(Mengel, 1997)**. Os fertilizantes fosfatados são derivados de rochas fosfatadas, como é o caso da fluorapatite. Esta é insolúvel em água, pelo que tem de ser convertida em di-hidrogenofosfato de cálcio, através da adição de ácido sulfúrico **(Chang, 2005)**:



A aplicação destes fertilizantes fosfatados pode acarretar a contaminação das terras cultivadas, por metais vestígias (e.g. Cd, Cu, Mn, Ni, Pb e Zn) presentes naturalmente nas rochas fosfatas utilizadas para o fabrico dos fertilizantes **(Lambert et al., 2007)**.

O fosfato é ainda utilizado na fabricação de detergentes fosfatados. Os detergentes sólidos têm na sua constituição tripolifosfato de sódio ($\text{Na}_5\text{P}_3\text{O}_{10}$), que contém o ião $(\text{O}_3\text{P}-\text{O}-\text{PO}_2-\text{O}-\text{PO}_3)^{5-}$. Este ião é de grande utilidade pois forma complexos solúveis com os iões cálcio, ferro, magnésio e manganésio, removendo as manchas que estes provocam na roupa. O tripolifosfato de sódio desempenha três funções: (i) actua como base fazendo com que a água de lavagem seja alcalina, melhorando a acção do detergente; (ii) reagem com os iões cálcio e magnésio da água dura e (iii) mantém as partículas e as gorduras em suspensão, facilitando a sua remoção. No caso dos detergentes líquidos, utiliza-se o pirofosfato de sódio ($\text{Na}_4\text{P}_2\text{O}_7$), uma vez que este se hidrolisa a PO_4^{3-} mais lentamente **(Alves, 2007)**.

Produtos industriais, suplementos de alimentação animal, conservantes alimentares, agentes anti-corrosão, cosméticos, pesticidas, cerâmica e tratamento de águas também apresentam fosfatos na sua composição **(Cevik et al., 2010)**.

O maior armazenamento de fósforo ocorre no fundo oceânico, com aproximadamente 4×10^{21} g P. As reservas mundiais de rochas fosfatadas continentais estão estimadas em 10×10^{15} g P, estando os principais depósitos localizados nos Estados Unidos da América, África, China, na antiga União Soviética e no Médio Oriente **(Johnston, 2000)**.

A exploração mineira extrai cerca de 12×10^{12} g P/ano. Cerca de 85% da produção mundial de P vem de rochas sedimentares, os restantes 15% vem de rochas ígneas de origem vulcânica **(Aduan et al., 2004; Johnston, 2000)**. A extracção do fósforo de rochas é cada vez mais cara, pois as rochas encontram-se a profundidades cada vez maiores e com quantidades relativas de fósforo cada vez mais baixas **(Niewersch et al., 2010)**. Prevê-se que as actuais reservas globais possam ser esgotadas nos próximos 50 a 100 anos **(Cordell et al., 2009; Smil, 2000)**.

Os fosfatos presentes na água podem, não só, ter origem natural, resultando da decomposição da matéria biológica e lixiviação de minerais, como ter origem também antropogénica, resultando de escorrências de terras agrícolas fertilizadas e de falhas no tratamento de águas residuais **(USEPA, 2010)**. Em águas naturais o teor de fósforo não ultrapassa normalmente 1 mg/l P_2O_5 **(Alves, 2007)**.

As águas residuais tipicamente contêm aproximadamente uma concentração entre 10 mg/l a 30 mg/l de fosfato, que pode ser encontrado como ortofosfato, polifosfato (P_2O_7) e fósforo orgânico **(Corbitt, 1998)**. Antes do desenvolvimento de detergentes sintéticos, o teor de fósforo inorgânico variava geralmente de 2 a 3 mg/l, e as formas orgânicas de 0.5 a 1 mg/l. A maior parte do fósforo inorgânico devia-se a resíduos humanos, como a degradação metabólica das proteínas e a eliminação dos fosfatos libertados na urina **(Sawyer et al., 1994)**.

O principal efeito do aumento da concentração de P nas águas superficiais é a eutrofização (Tabela 1.1). A eutrofização consiste no enriquecimento das águas por nutrientes (geralmente azoto e fósforo, embora seja normalmente o fósforo o nutriente mais limitante dos dois) que proporcionam um rápido crescimento do fitoplâncton, provocando um aumento da turbidez da água. Este aumento de turbidez faz com que as algas que se encontram a maior profundidade deixem de receber luz, e estas impossibilitadas de realizar a fotossíntese, acabam por morrer e entram em decomposição. Com a perda da vegetação aquática submersa, o alimento, o habitat e o oxigénio libertado pela fotossíntese desaparece. Apesar de o fitoplâncton ser constituído também por organismos fotossintéticos, o oxigénio é libertado junto da superfície da água, que acaba por saturar e libertá-lo para a atmosfera. Assim, o oxigénio que é libertado por fotossíntese do fitoplâncton não atinge a zona profunda da água (**Hammer & Hammer, 2003; Davis & Masten, 2004**). A existência de baixas concentrações de oxigénio na água pode ser um fenómeno sazonal ou um fenómeno nocturno em sistemas altamente produtivos. Em sistemas fechados, durante a noite, uma queda rápida na concentração de oxigénio dissolvido, pode levar à morte de milhares de exemplares de várias espécies (**Carapeto, 1999**).

Tabela 1.1 - Limites de fósforo e de clorofila *a* para diferentes níveis de trofia em águas superficiais (**adaptado de Davis & Masten, 2004**).

Classificação	Fósforo total ($\mu\text{g/l}$)	Clorofila <i>a</i> ($\mu\text{g/l}$)
Oligotrófico	3.0 - 17.7	0.3 – 4.5
Mesotrófico	10.9 - 95.6	3 – 11
Eutrófico	15 – 386	3 – 78
Hipertrófico	> 100	> 50

As cianobactérias estão frequentemente associadas a sistemas eutróficos, são organismos procariotas com actividade fotossintética e capazes de fixar dióxido de carbono e azoto (**Carapeto, 1999**). Podem produzir composto de sabor e odor, bem como uma grande variedade de toxinas (cianotoxinas) (**Teixeira & Rosa, 2005**). São libertadas para a água por morte das bactérias,

envelhecimento das células ou por lise artificial e afectam tanto seres humanos como animais **(Carapeto, 1999)**. As cianotoxinas podem ser divididas em três grupos: endotoxinas, neurotoxinas e hepatotoxinas. As endotoxinas são constituintes da parede celular de bactérias gram-negativas, sendo, por conseguinte, comuns a todas as cianobactérias. As neurotoxinas e hepatotoxinas são intracelulares metabólitos secundários e só são produzidos por certas espécies de cianobactérias **(McElhiney & Lawton, 2005)**.

As microcistinas (MC) hepatotóxicas são as cianotoxinas mais comuns. São heptapeptídeos monocíclicos, produzidos por diversas espécies de cianobactérias tais como *Microcystis*, *Planktothrix (Oscillatoria)*, *Anabaena*, *Nostoc Hapalosiphon* e *Anabaenopsis* **(Sangolkar, et al., 2006; Sharma et al., 2012)**.

As MC são responsáveis por danos causados no fígado e são causadoras de tumores. Esta toxina foi responsável pela morte de 60 pacientes no Brasil, em 1996, após a diálise renal ter sido efectuada com água contaminada com microcistinas **(Jochimsen et al., 1998)**. Segundo **Sharma et al. (2012)** a microcistina-LR, uma das variantes mais comum, apresenta um valor de LD₅₀ de 50 µg/kg de peso corporal, o que levou a Organização Mundial de Saúde (OMS) a estabelecer o valor de referência para água potável em 1 µg/l de microcistina-LR por forma a minimizar a exposição pública.

A eutrofização das massas hídricas superficiais constitui assim um dos mais significativos problemas a nível de planeamento e de gestão dos recursos hídricos. Devido, não só, às características difusas da contaminação com origem agrícola e à respectiva envolvente socio-económica, como também à ausência de tratamentos apropriados por parte de algumas Estações de tratamento de águas residuais **(Rodrigues et al., 2004)**.

2. OBJECTIVO

Neste trabalho pretende-se estudar a eficiência do tratamento por membranas de nanofiltração na remoção do fósforo com vista ao tratamento da água e simultaneamente a recuperação do fósforo.

Para tal, estudaram-se duas membranas de nanofiltração com águas modelo e para a mais eficiente avaliou-se a eficiência de remoção do fósforo com águas naturais e numa situação de *bloom* de cianobactérias.

3. ENQUADRAMENTO LEGAL

O **Decreto-Lei nº236/98**, de 1 de Agosto estabelece normas, critérios e objectivos de qualidade com a finalidade de proteger o meio aquático e melhorar a qualidade das águas em função dos seus principais usos:

- a) Águas para consumo humano:
 - a1) Águas doces superficiais destinadas à produção de água para consumo humano;
 - a2) Águas subterrâneas destinadas à produção de água para consumo humano;
- b) Águas para suporte da vida aquícola:
 - b1) Águas doces superficiais para fins aquícolas — águas piscícolas;
 - b2) Águas do litoral e salobras para fins aquícolas — águas conquícolas;
 - b3) Águas do litoral e salobras para fins aquícolas — águas piscícolas;
- c) Águas balneares;
- d) Águas de rega;
- e) Águas de descarga das águas residuais na água e no solo.

O teor de fosfatos (P_2O_5) presentes numa água doce superficial destinada à produção de água para consumo humano varia consoante o tipo de água (A1, A2 e A3):

- Classe A1 – Valor máximo recomendado (VMR): 0.4 mg/l
- Classe A2 e A3 – VMR: 0.7 mg/l

Estes limites podem no entanto ser excedidos em lagos de pouca profundidade e baixa taxa de renovação.

Na descarga de águas residuais o valor limite de emissão (VLE) do fósforo é de 10 mg/l, sendo de 3 mg/l em águas que alimentem lagoas ou albufeiras e de 0.5 mg/l quando a descarga é efectuada em lagoas ou albufeiras.

Para os restantes usos da água não é estabelecido qualquer tipo de valor legislativo para o parâmetro fósforo.

4. ESTADO DA ARTE

Existem várias tecnologias/métodos capazes de remover ou reduzir as concentrações de fósforo nas águas para consumo e nas águas residuais.

De seguida irão ser descritos alguns tratamentos que permitem diminuir ou eliminar a sua concentração na água.

4.1 Precipitação

A precipitação de fosfato tem sido o principal mecanismo de remoção do fósforo. Os principais produtos utilizados são o alumínio, o ferro e o cálcio (Tchobanoglous *et al.*, 2003). Na figura 4.1 apresentam-se as curvas de solubilidade dos fosfatos em função do pH. A pH mais elevado (superior a 9) ocorre uma maior solubilidade dos fosfatos de cálcio enquanto que a pH 6 ocorre uma maior solubilidade dos fosfatos de alumínio e de ferro.

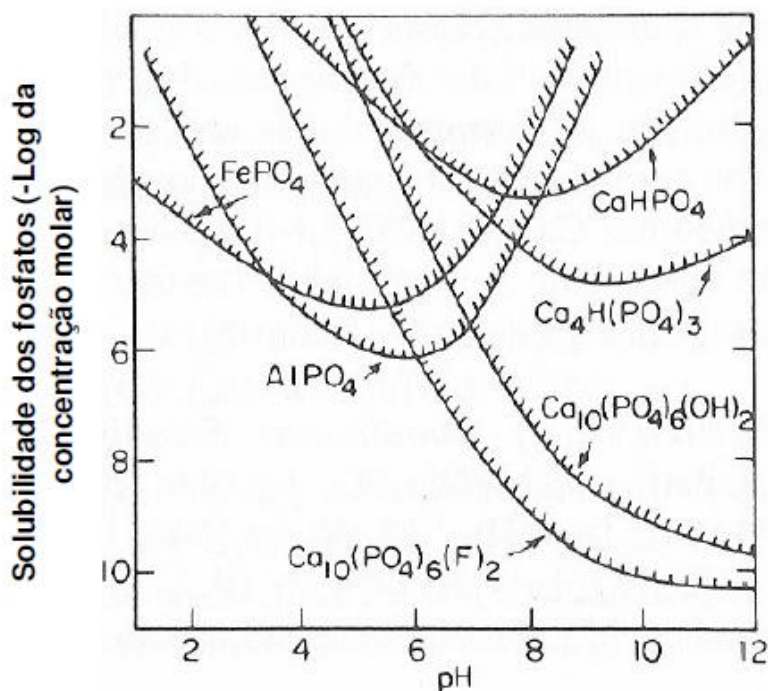


Figura 4.1 - Diagrama de solubilidade dos fosfatos de Al, Fe e Ca em função do pH (Stumm & Morgan, 1996)

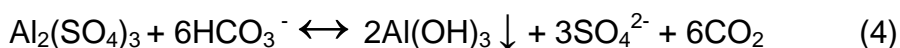
4.1.1 Alumínio

A remoção de fósforo utilizando o alumínio (Al) como coagulante na precipitação química é efetiva. O composto de alumínio mais utilizado para remover o fósforo da água é o sulfato de alumínio, $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$. Os iões de alumínio combinam-se com os iões fosfato, de acordo com a seguinte reacção **(Davis & Cornwell, 1991)**:



A razão molar de Al para P é de 1 para 1, e a proporção em peso de sulfato de alumínio comercial para fósforo é de 9.7 para 1.

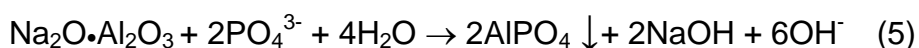
Segundo **Hammer & Hammer (2003)** é necessário uma maior dosagem de alumínio para precipitar o fósforo presente nas águas residuais, devido a reacções de competição. Uma dessas reacções prende-se com a alcalinidade natural da água:



Assim a redução de 75, 85 e 95 % do fósforo necessita da razão em peso de alumínio de cerca de 13:1, 16:1 e 22:1, respectivamente. Por exemplo para remover 85% do fósforo contido numa água residual que apresente 10 mg/l de P, é necessário uma dose de alumínio de aproximadamente $16 \times 10 = 160$ mg/l, que é uma quantidade substancialmente maior do que os $9.7 \times 10 = 97$ mg/l previstos pela estequiometria da reacção (3) **(Hammer & Hammer, 2003)**.

Quando a água é alcalina o pH deve ser sempre reduzido por forma a evitar as reacções de competição, sendo o pH óptimo entre 5.5 a 7 **(Davis & Cornwell, 1991)**.

Segundo **USEPA (1976)**, o aluminato de sódio é também utilizado como fonte de alumínio, para a precipitação do fósforo. A forma comercial é $\text{Na}_2\text{O}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3\cdot 3\text{H}_2\text{O}$ e contém cerca de 46% de Al_2O_3 ou 24% de Al. A reacção do aluminato de sódio com o fósforo pode ser representada por:

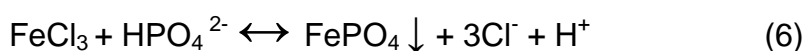


Em contraste com o alumínio, que reduz o pH, a adição de aluminato de sódio provoca o aumento do pH (**USEPA, 1976**).

Özacar & Sengil (2003) compararam a eficiência de remoção de fosfatos utilizando $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$, mistura de $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ com tanino, polímeros sintéticos e argilas de uma água sintética. Concluíram que o alumínio juntamente com os polímeros, como coagulantes, produziram uma melhoria significativa na remoção do PO_4^{3-} quando comparada com a utilização exclusiva do alumínio. A utilização de argila e polielectrólitos também melhorou a eficiência de remoção de fosfatos e reduzindo a dose de alumínio necessária. A maior eficiência de remoção ocorreu com a adição de 5 mg/l de Al^{3+} , a 2 mg/l de tanino e a 20 mg/l de argila, numa água com a concentração inicial de 10 mg/l de PO_4^{3-} , tendo sido na ordem dos 94%. Para as mesmas condições mas sem a adição de tanino a remoção de PO_4^{3-} foi na ordem de 82.9%.

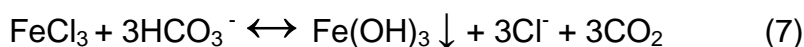
4.1.2 Ferro

O composto de ferro (Fe) mais utilizado para remover o fósforo da água é o cloreto férrico, FeCl_3 . O coagulante de ferro precipita o ortofosfato através da seguinte reacção (**Davis & Cornwell, 1991**):



Tal como acontece com o alumínio, o Fe também necessita de uma maior quantidade para precipitar o fósforo do que a prevista pela reacção estequiométrica. Uma das reacções de competição prende-se com a

alcalinidade da água, havendo formação de precipitado de hidróxido de ferro (**Hammer & Hammer, 2003**):



O pH ótimo é de 5.0 que é um pH muito baixo para ser utilizado no tratamento biológico convencional (**Eckenfelder, 2000**).

A dose de coagulante depende não só do pH mas também do nível de oxigénio dissolvido, dos catalisadores biológicos e da presença de enxofre e de carbonatos, sendo a equação (6) inadequada para a estimativa da dosagem necessária à remoção de fósforo (**Eckenfelder, 2000; Tchobanoglous et al., 2003**). São necessários cerca de 160 mg/l de cloreto férrico comercial para tratar um efluente que contenha 10 mg/l de P (**Hammer & Hammer, 2003**).

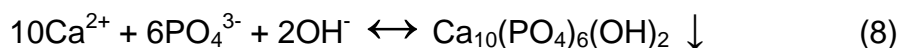
Os sais de ferro comercialmente disponíveis para a precipitação do fósforo, para além do cloreto férrico, são sulfato férrico, sulfato ferroso e licor residual da salmoura a partir da indústria do aço. Este último é o menos dispendioso e o coagulante de ferro mais utilizado para o tratamento de esgotos em regiões industriais (**Hammer & Hammer, 2003**).

Fytianos et al. (1998) estudaram a remoção de fosfatos numa água residual, utilizando o FeCl_3 como coagulante. Obtiveram 63% de remoção de PO_4^{3-} como uma razão molar entre ferro e fósforo de 1:1, a pH 4.5. Para atingir a remoção de 100% de PO_4^{3-} foi necessário 155% de excesso de ferro.

Thistleton et al. (2002) utilizaram FeCl_3 numa série de *jar testes* para verificar o seu desempenho na remoção fosfatos. Foi conseguida uma remoção de fósforo total de 80% com uma razão molar entre ferro e fósforo de 1.48:1.

4.1.3 Cálcio

O cálcio (Ca) é normalmente adicionado sob a forma de cal, $\text{Ca}(\text{OH})_2$. Quando a cal é adicionada à água reage com a alcalinidade natural do efluente e precipita sob a forma de CaCO_3 . À medida que o valor do pH aumenta para valores superiores a 10, os iões de cálcio em excesso reagem com o fosfato formando um precipitado de hidroxilapatite (**Tchobanoglous et al., 2003**):



Para além da hidroxilapatite, a reacção do Ca com o PO_4^{3-} pode levar à formação de bruchite [$\text{CaHPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$], monetite [CaHPO_4] e fosfato de cálcio [$\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$] (**Abbona et al., 1986**).

A quantidade de cal necessária, para precipitar o fosfato, depende principalmente da alcalinidade natural da água residual. A relação entre o fósforo solúvel e o pH é ilustrada na figura 4.2 (**Eckenfelder, 2000**).

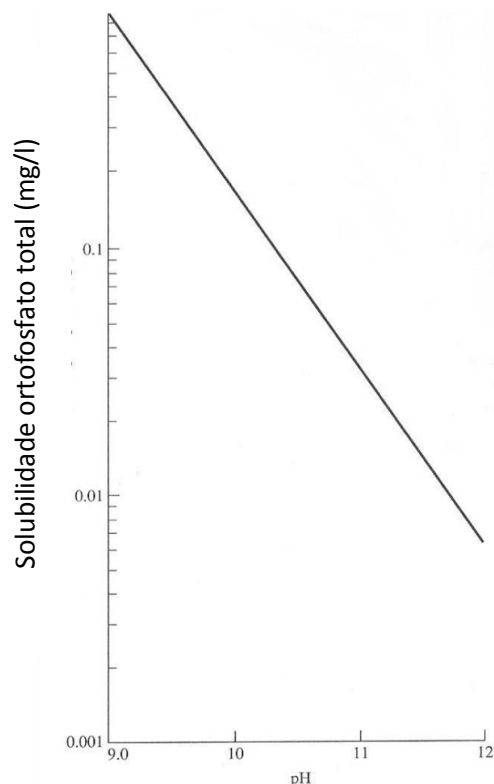


Figura 4.2 – Ortofosfato versus pH para precipitação com cal (**Eckenfelder, 2000**).

Vanotti et al. (2003) utilizaram cal hidratada $[\text{Ca}(\text{OH})_2]$ para precipitar o fósforo a fosfato de cálcio num efluente de pecuária. A remoção de fósforo foi de 68, 88, 95 e 97% para valores de pH 9.0, 9.5, 10.0 e 10.5 respectivamente.

Naval & Couto (2005) estudaram a remoção de fosfatos de uma água residual pela adição de cal hidratada. A água em estudo apresentava concentrações de fosfato em torno de 20 mg/l, pH de 7.2 e uma temperatura na faixa de 29 a 31°C. Determinaram a faixa de pH de 8.5-8.9 como sendo óptima para remoção do parâmetro fosfato, obtendo-se uma remoção de cerca de 75%, gerando um efluente com concentração de materiais sedimentáveis inferior a 1.0 ml/l.

4.2 Tratamento biológico

A remoção biológica de fósforo baseia-se na capacidade que algumas bactérias heterotróficas, *Acinetobacter*, têm de acumularem dentro das células, fosfato solubilizado na forma de polifosfatos (P-PO_4^{3-}), este é utilizado para a manutenção celular, síntese, transporte de energia e é armazenado para posterior utilização (**Wang et al., 2008**).

As bactérias são expostas alternadamente a condições anaeróbicas e aeróbicas. Na fase anaeróbia as bactérias absorvem compostos orgânicos de baixo peso molecular. A energia necessária para que ocorra esta absorção é disponibilizada através da libertação de fósforo. Com a exposição subsequente a condições aeróbicas, a matéria orgânica é oxidada e a energia está disponível para o crescimento de novas bactérias que irão acumular polifosfatos em maiores quantidades do que foi libertado devido à sua proliferação. O P é removido do efluente através da descarga de lamas carregadas de polifosfatos acumulado (**Eckenfelder, 2000**).

Actualmente, prefere-se a remoção biológica de fósforo à precipitação química, pois trata-se de um processo de baixo custo e com uma eficiência elevada, atendendo aos padrões de lançamento exigidos pela legislação (**Henrique et al., 2010**).

Callado & Foresti (2002) estudaram a remoção do fósforo a partir de uma água sintética com composição semelhante à água residual doméstica. Utilizaram dois reactores, um anaeróbio e outro aeróbio/anóxico. A remoção de $P-PO_4^{3-}$ ocorreu na fase aeróbia, com uma eficiência média de 95%. As concentrações médias de $P-PO_4^{3-}$ no efluente foram de 1.4 mg/l, 0.44 mg/l e 0.54 mg/l.

Sarioglu (2005) demonstrou que a adição de uma cultura pura de *A. lwoffii* resulta numa remoção de 100% de $P-PO_4^{3-}$ no prazo de um mês. Por outro lado a mistura de *A. lwoffii* e *P. aeruginosa* e de *P. aeruginosa* sozinha alcançaram, num mês, uma eficiência de remoção de $P-PO_4^{3-}$ de 25% e 20% respectivamente.

5. PROCESSO DE MEMBRANAS

5.1 Definição e classificação de membranas

Com o avanço da tecnologia membranar, tornou-se possível o tratamento de vários tipos de água sem recorrer a produtos químicos. Estes processos de separação baseiam-se na utilização de membranas semi-permeáveis que deixam passar a água, retendo sólidos em suspensão e outras substâncias **(Alves, 2007)**. Uma membrana semipermeável, é uma fina camada de material capaz de separar materiais em função das suas propriedades físicas e químicas, quando é aplicada uma força de accionamento através da membrana (Figura 5.1) **(Mallevalle et al., 1996)**.

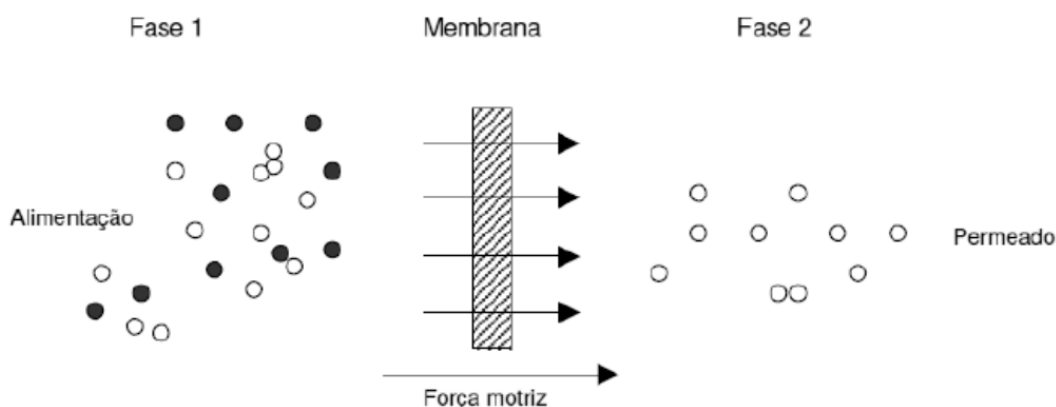


Figura 5.1 – Representação esquemática do processo de separação por membranas **(adaptado de Mulder, 1997)**.

Este processo é caracterizado pelo facto da corrente de alimentação ser dividida em duas correntes: concentrado e permeado (Figura 5.2), o que implica que ou a corrente de concentrado ou a de permeado será o resultado da separação (produto). As partículas e os solutos retidos na superfície da membrana são continuamente removidos no concentrado que flui tangencialmente ao longo da superfície da membrana **(Teixeira, 2001)**.

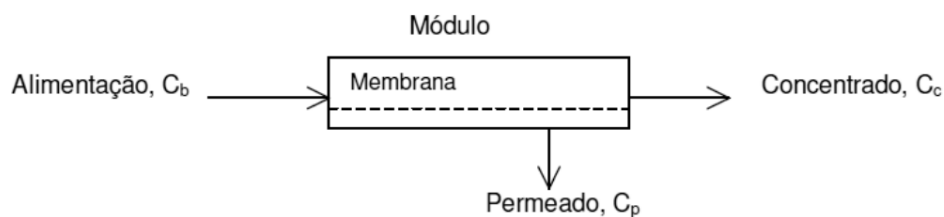


Figura 5.2 - Correntes no processo de separação por membranas (Teixeira, 2001).

As membranas podem ser classificadas pela sua (Mulder, 1997; Cheryan, 1998):

- natureza: sintéticas (orgânicas ou inorgânicas) e biológicas (vivas ou não vivas);
- estrutura ou morfologia: simétricas (porosas ou não porosas) e assimétricas;
- aplicação: separação gasosa, sólido-líquido, gás-líquido, líquido-líquido, por exemplo;
- mecanismo de separação: exclusão, difusão, migração num campo eléctrico, solubilidade.

Uma membrana pode ser espessa ou fina. A sua estrutura pode ser homogénea ou heterogénea. O transporte pode ser activo ou passivo, sendo o transporte passivo originado pela pressão, concentração ou diferença de temperatura. As membranas podem ainda ser naturais ou sintéticas, neutras ou carregadas (Teixeira, 2001).

As membranas homogéneas e assimétricas são mais complexas na sua produção, assim como na sua estrutura. As membranas homogéneas são constituídas por filmes densos que permitem a separação de moléculas de dimensões semelhantes devido a concentrações ou solubilidades muito diferentes na matriz da membrana. As membranas assimétricas são constituídas por uma camada homogénea muito fina (camada activa ou "pele") cuja espessura pode variar entre 0.1 a 1 mm e por uma camada porosa com espessura de 100 a 200 mm (Teixeira & Rosa, 1998).

5.2. Princípios de operação e suas aplicações

O funcionamento pode basear-se na aplicação de altas pressões (e.g. microfiltração, ultrafiltração, nanofiltração e osmose inversa), na manutenção de gradientes de concentração dos dois lados das membranas ou na introdução de um potencial eléctrico (e.g. electrodiálise) (Madaeni, 1999).

A tabela 5.1 apresenta as características mais importantes dos processos de separação com membranas, nomeadamente o tipo de força motriz envolvida, o método de separação, bem como alguns exemplos de aplicação.

Tabela 5.1 - Características mais relevantes dos processos de separação por membranas (Teixeira & Rosa, 1998).

Processo de separação	Tipo de membrana	Força Motriz	Método de separação	Aplicações
Microfiltração (MF)	Microporosa 0.1 - 10 μm	Pressão 0.1 – 1 bar	Exclusão	Remoção de SS, clarificação e esterilização
Ultrafiltração (UF)	Assimétrica microporosa 10 – 100 nm	Pressão 0.5 – 5 bar	Exclusão	Separação de macromoléculas em solução
Nanofiltração (NF)	Assimétrica 1 – 10nm	Pressão 15 – 40 bar	Exclusão / Difusão	Remoção de micro-solutos orgânicos e sais multivalentes
Osmose Inversa (OI)	Assimétrica Filme denso	Pressão 20 – 100 bar	Difusão	Remoção de sais e micro solutos
Díalise	Microporosa 0.1 – 10 μm	Gradiente de concentração	Difusão	Separação de sais e micro-solutos de macromoléculas em solução
Electrodiálise (ED)	Permutadora de iões	Gradiente de potencial eléctrico	Migração num campo eléctrico	Dessalinização de soluções iónicas
Permeação Gasosa (PG)	Homogéneas	Gradiente de pressão e concentração	Solubilidade e difusão	Separação de misturas gasosas
Pervaporação (PV)	Simétricas e assimétricas	Gradientes de concentração	Solubilidade e difusão	Concentração e separação de pequenos solutos orgânicos

5.3 Transporte do soluto através da membrana porosa

Numa filtração convencional, as partículas ou macro solutos retidos vão formando uma camada sobre a membrana. Esta camada vai aumentando de espessura ao longo do tempo diminuindo o fluxo do permeado (Figura 5.3a). A filtração tangencial (Figura 5.3b) é um processo que retarda a colmatação da membrana, pois a espessura depositada na superfície da membrana não aumenta indefinidamente, uma vez que as tensões de corte originadas pelo fluxo tangencial provocam o transporte das partículas ou macro solutos depositados, distanciando-os da membrana (**Carvalho, 2008**).

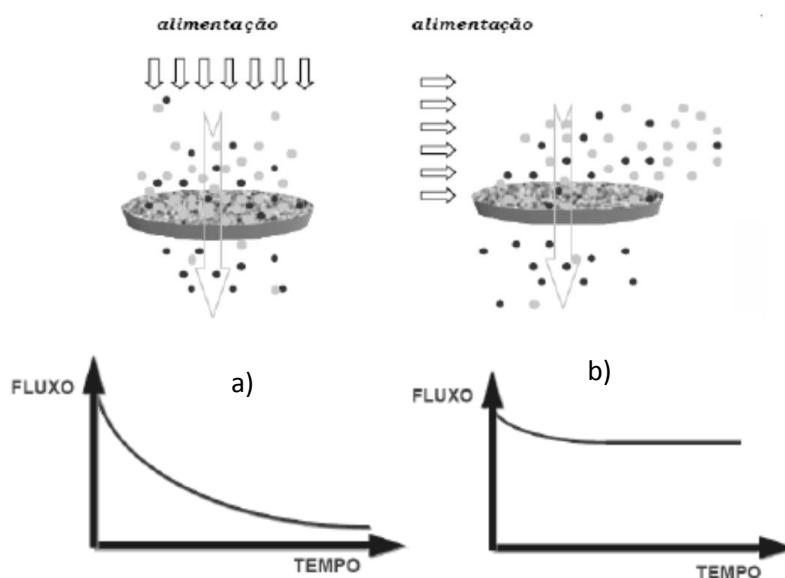


Figura 5.3 – Comparação esquemática entre filtração convencional (a) e filtração tangencial (b) (**Carvalho, 2008**).

Apesar de menor que na filtração convencional, durante a filtração tangencial observa-se um certo declínio no fluxo de permeado ao longo do tempo. Este declínio está associado a fenómenos de: polarização de concentração e *fouling* (**Choi et al., 2005**).

5.3.1 Polarização de concentração

A polarização de concentração ocorre devido à acumulação de solutos retidos pela membrana, esta acumulação tem como consequência a formação de uma camada concentrada na interface da membrana que irá oferecer resistência à transferência de massa (**Mulder, 1997**). Os principais efeitos negativos deste fenómeno são: diminuição do fluxo do permeado devido ao aumento da pressão osmótica na superfície da membrana; aumento da passagem de soluto através da membrana; precipitação de soluto se a concentração exceder o limite de solubilidade do composto; favorecimento de incrustações; formação de uma camada gel (**Baker, 2004**).

Supõe-se que as condições de escoamento na alimentação são de tal forma que, a uma distância δ a partir da superfície da membrana ainda ocorre a mistura completa (concentração C_b). No entanto, próximo da superfície da membrana é formada uma camada adjacente onde a concentração aumenta e atinge um valor máximo na superfície da membrana (C_s). O fluxo convectivo do soluto em direcção à membrana pode ser escrito como JC . Se o soluto não é completamente retido pela membrana, haverá um fluxo de soluto através da membrana igual a JC_p . A acumulação de soluto na superfície da membrana leva a um fluxo difusivo de retorno em direcção à alimentação, $-D(dC/dx)$ (figura 5.4) (**Mulder, 1997**).

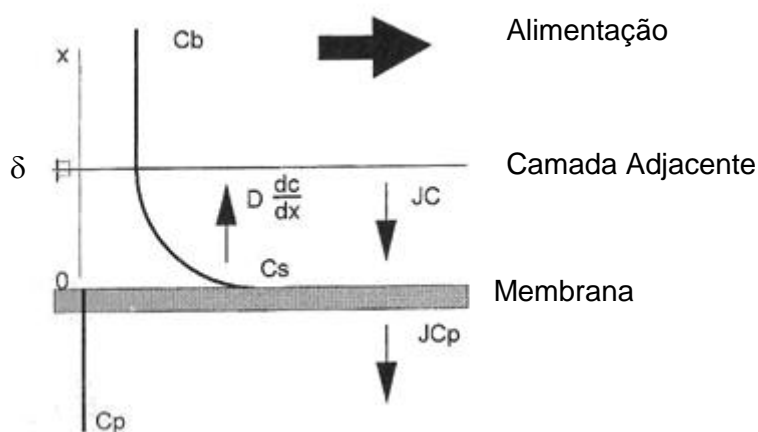


Figura 5.4 - Polarização de concentração; perfil de concentrações em estado estacionário na fase fluida adjacente à membrana (**Adaptado de Taylor & Jacobs, 1996**).

Segundo **Mulder (1997)** as condições de estado estacionário estabelecem-se quando o transporte convectivo do soluto para a membrana é igual à soma do fluxo de permeado mais o transporte difusivo de retorno do soluto, isto é:

$$JC - \left(-D \frac{dc}{dx}\right) = JCp \quad \text{Equação}_1$$

Neste modelo não existe o termo pressão. Assume-se que não existe o efeito da pressão pois este está relacionado com o fluxo. Assim, este modelo será válido apenas na região independente da pressão (**Teixeira, 2001**).

O desenvolvimento do perfil de concentração na fase adjacente à membrana origina, tal como referido anteriormente, uma redução no fluxo de permeação. Esta redução do fluxo pode ser descrita por um de dois mecanismos (**Teixeira, 2001**):

- o aumento da pressão osmótica pelo aumento da concentração do soluto na superfície da membrana;
- o aumento da resistência hidrodinâmica da camada limite, camada adjacente à membrana.

A polarização de concentração ocorre normalmente quando são utilizados hidrocolóides, macro moléculas e outros solutos grandes ou partículas filtradas. Estes componentes, sendo largamente rejeitados pela membrana, tendem a formar uma camada na superfície da membrana que, dependendo do tipo de sólidos, pode ser viscosa ou gelatinosa (**Teixeira, 2001**). Como pode ser observado na figura 5.5, passa a existir uma terceira resistência à permeação, a camada gel (B), para além da membrana (C) e da camada limite (A).

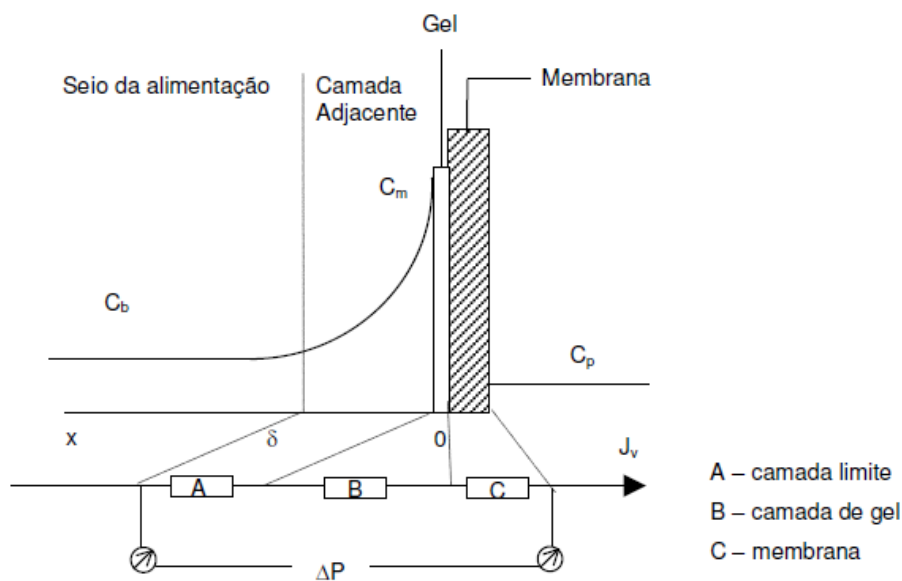


Figura 5.5 - Polarização de concentração e camada de gel (adaptado de: Rosa, 1995).

É devido à fixação desta camada de gel na membrana que o fluxo se torna independente da pressão: o aumento da pressão apenas resulta na diminuição ou aumento da espessura da camada de soluto. Depois de um aumento momentâneo, o fluxo voltará para o seu valor inicial (Teixeira, 2001).

A formação da zona de polarização e da camada gel são processos reversíveis, porém, a sua ocorrência pode dar origem a outros fenómenos que prejudiquem irreversivelmente o desempenho da membrana, com a formação de incrustações (*fouling*). Segundo Baker (2004) a polarização por concentração pode ser minimizada através do aumento da velocidade de escoamento tangencial devido ao aumento da turbulência, no entanto, à escala industrial este método é limitado. Deve-se portanto, melhorar a configuração dos módulos da membrana (ver capítulo 5.4)

5.3.2 Fouling

Fouling pode ser definido como o processo que resulta num decréscimo na performance da membrana, causado pela deposição de sólidos suspensos ou dissolvidos sobre a sua superfície externa, interna ou sobre seus poros (**Koros et al., 1996**).

De acordo com **Júnior et al. (2009)**, existem quatro tipos de bloqueio dos poros (Figura 5.6), em função do tamanho e forma do sólido/soluto em relação ao tamanho de poro da membrana:

- Bloqueio completo dos poros: quando as partículas são maiores que o tamanho do poro, ocorre uma obstrução completa de poro (Figura 5.6a);
- Bloqueio parcial dos poros: no bloqueio parcial, as partículas atravessam o poro, obstruindo a sua entrada, mas não o bloqueando completamente (Figura 5.6b);
- Formação de *cake*: partículas ou macromoléculas que não entram nos poros formam uma camada na superfície da membrana. A formação desta camada pode ocorrer quando o tamanho médio do soluto é muito maior que o diâmetro médio dos poros que já tenham sido bloqueados por moléculas de tamanho menor ou semelhante (Figura 5.6c);
- Bloqueio interno dos poros: as partículas entram nos poros e são depositadas ou adsorvidas, reduzindo o volume de poro. Neste caso, a resistência da membrana aumenta como consequência da redução de tamanho de poro (Figura 5.6d).

A adsorção ou deposição de materiais ao longo do tempo no interior dos poros da membrana, leva a uma diminuição do raio do poro e resulta num aumento da resistência hidráulica, que é muitas vezes difícil de inverter (**Wiesner & Aptel, 1996**).

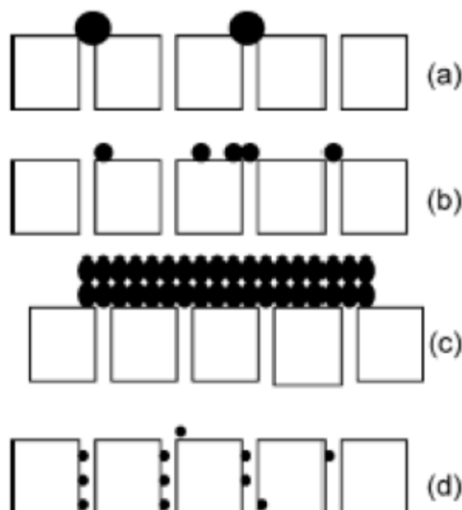


Figura 5.6 - Mecanismos de *fouling* para membrana: (a) bloqueio completo de poro; (b) bloqueio parcial de poro; (c) formação de *cake*; (d) bloqueio interno de poro (**Júnior et al., 2009**).

Segundo **Verliefde et al. (2009)** o de *fouling* pode ser:

- de origem microbiana (biocontaminação);
- consequência da acumulação de matéria orgânica natural na superfície da membrana (*fouling* biológico);
- em virtude da deposição de pequenas partículas coloidais na água de alimentação sobre a superfície da membrana;
- o resultado de deposições inorgânicos na superfície da membrana, quando o produto de solubilidade dos sais pouco solúveis é excedido.

O fenómeno de *fouling* depende de parâmetros físico-químicos, tais como: concentração, temperatura, pH, ligações iónicas e interações específicas (ligações por pontes de hidrogénio e dipolo-dipolo) (**Mulder, 1997**).

Os principais métodos para reduzir o *fouling* consistem na escolha apropriada da membrana (tamanho dos poros, carga, hidrofóbica/hidrofílica); pré-tratamentos da água de alimentação (ajuste de pH, temperatura, adição de agentes complexantes); escolha apropriada do módulo e condições de processo e, por fim, limpeza da membrana (limpeza hidráulica, química, mecânica e eléctrica) (**Mulder, 1997**). O *fouling* pode ser reversível ou irreversível, se após a lavagem química da membrana ele permanecer, é dito de irreversível.

5.4 Configurações modulares

O desenvolvimento industrial dos processos de separação por membranas, só foi possível com o arranjo das membranas em configurações com as seguintes características **(Teixeira & Rosa, 1998)**:

- Grande área superficial de membrana por unidade de volume;
- Capacidade de processamento de fluidos em condições hidrodinâmicas e de pressão adequadas;
- Fácil limpeza e manutenção.

As membranas são utilizadas em diversas configurações: tipo planar, tubular, fibras ocas e em espiral. As membranas planares são dispostas paralelamente, separadas por espaçadores e suportes porosos. Apresentam uma densidade de empacotamento (área superficial de membrana por volume de módulo, A/V) baixa que pode variar entre 100 a 400 m²/m³. A configuração tubular é constituída por tubos de material polimérico ou cerâmico, cujo diâmetro normalmente é superior a 10 mm, inseridos dentro de módulos de geometria cilíndrica. A relação A/V do módulo também é considerada baixa, sendo sempre menor que 300 m²/m³. As fibras ocas são usadas na forma de cartuchos contendo centenas de fibras de pequeno diâmetro (interno) que variam entre 100 a 500 µm **(Aptel & Buckley, 1996; Mulder, 1997)**. A grande vantagem da configuração das fibras ocas é a elevada A/V, que pode atingir valores da ordem dos 30 000 m²/m³. São bastante utilizadas em MF e UF. A configuração em espiral é uma das mais comuns nas indústrias que operam com processos de separação por membranas, principalmente MF, UF e OI. É constituída por membranas planares, suportes e espaçadores que são fixados e enrolados em redor de um tubo colector central por onde flui o permeado. A relação A/V varia entre 300 a 1000 m²/m³ **(Mulder, 1997)**.

Na tabela 5.2 encontram-se sintetizadas algumas características e aplicações das diversas configurações para as membranas.

Tabela 5.2 - Módulos de membranas: propriedades e aplicações (Teixeira & Rosa, 1998; Aptel & Buckley, 1996).

Tipo de módulo	Custos de operação	Limpeza	Controle da polarização do concentrado	Aplicação
Tubular	Muito elevado	Boa	Muito bom	Filtração tangencial de soluções com elevado teor de sólidos
Planar	Elevado	Razoável	Razoável	MF tangencial, PV, PG, OI
Espiral	Baixo	Má	Pobre	UF, OI, PV, PG
Fibras ocas	Muito baixo	Pobre	Muito mau	OI, PG

5.5 Membranas de Nanofiltração

A nanofiltração foi definida como um processo intermédio entre a osmose inversa e a ultrafiltração, que rejeita as moléculas que têm um tamanho na ordem de um nanómetro. Este processo foi introduzido no final dos anos 80, com o objectivo principal de amaciamento e remoção de orgânicos. Desde então, a área de aplicação da NF alargou tremendamente, sendo utilizada nas indústrias alimentares, galvânicas e de lacticínios; foram descobertas novas possibilidades para a produção de água potável, dando respostas a novos desafios, tais como a remoção de arsênico, remoção de pesticidas, disruptores endócrinos, produtos químicos e dessalinização parcial (**Bruggen et al., 2008; Wang et al., 2009**).

As membranas de NF apresentam uma estrutura de rede um pouco mais aberta que as de OI. Isto implica uma retenção de sais monovalentes, como Na^+ e Cl^- , muito menor, mas uma retenção de iões bivalentes, como Ca^{2+} e CO_2^{2-} muito elevada. A retenção também é elevada, para micro poluentes ou microsolutos (herbicidas, insecticidas e pesticidas) e outros componentes de baixo peso molecular, tais como corantes e açúcares. Assim quando se tratam de iões bivalentes e microsolutos com pesos moleculares que variam de 500 a alguns milhares de Dalton nanofiltração é o processo indicado (**Mulder, 1997**). Na tabela 5.3 é possível observar as percentagens típicas de rejeição das membranas de nanofiltração para diferentes solutos.

Tabela 5.3 – Retenções típicas nas membranas de NF (adaptado de: **Mulder, 1997**).

Solutos	Retenção
Íons monovalentes (Na, K, Cl, NO ₃)	< 50%
Íons bivalentes (Ca, Mg, SO ₄ , CO ₃)	> 90%
Vírus e bactérias	< 99%
Microsolutos (PM < 100)	> 50%
Microsolutos (PM > 100)	0 – 50%

As membranas da NF são sólidas, sintéticas e assimétricas, pois apresentam uma camada fina (0.1 a 0.5 µm) homogénea que é suportada por uma camada porosa com uma espessura que pode variar de 50 a 150 µm (**Mulder, 1997**).

Na tabela 5.4 encontram-se sintetizadas algumas características da nanofiltração.

Tabela 5.4 – Características síntese da nanofiltração (**Mulder, 1997**).

Síntese da Nanofiltração	
Membrana	Sintética
Espessura	Camada inferior: ≈150 µm Camada superior: ≈ 1 µm
Tamanho do poro	< 2 nm
Força motriz	Pressão (10-25 bar)
Princípio de separação	Difusão
Material da membrana	Poliamida (polimerização interfacial)
Aplicações	- Dessalinização da água salobra - Remoção de micropoluentes - Amaciamento de água - Tratamento de águas residuais - Retenção de corantes (indústria têxtil)

6. PARTE EXPERIMENTAL

Ao longo deste trabalho foi utilizada uma instalação laboratorial comercial de nanofiltração, Lab-unit M20 da DSS, Danish Separation Systems (Dinamarca). Esta unidade opera a uma pressão máxima de 80 bar, caudal máximo 18 l/min, a temperatura constante (através de um permutador de calor) e utilizaram-se módulos planos com uma área de 0.072 m².

6.1 Caracterização das Membranas de Nanofiltração

Foram utilizadas duas membranas comerciais de nanofiltração, NF90 e NF270, da Dow, Filmtec. As membranas foram compactadas a uma pressão de 30 bar durante um período de 5 horas com água desionizada, esta é uma etapa obrigatória no procedimento operativo de qualquer instalação, pois minimiza alterações na estrutura das membranas durante os ensaios **(Teixeira, 2001)**. Considerou-se que as membranas estavam compactadas quando o fluxo de permeado da água desionizada se tornou constante ao longo do tempo.

Após a compactação, procedeu-se à caracterização das membranas. Esta caracterização tem como objectivo determinar as características morfológicas e químicas, da membrana, de forma a avaliar quais podem ser utilizadas em determinada separação ou classe de separação **(Mulder, 1997)**.

As características químicas prendem-se com o conhecimento da carga, do pH e do carácter hidrofóbico/hidrofílico da membrana. Estes parâmetros condicionam as interacções membrana-soluto-solvente. Por exemplo, a carga eléctrica de uma membrana desempenha um papel importante na separação devido à formação de duplas camadas eléctricas que podem ser maiores do que o tamanho dos poros **(Silva et al., 2011)**.

As características morfológicas podem-se dividir em dois tipos **(Mulder, 1997; Teixeira, 2001)**:

- Parâmetros estruturais: determinação do tamanho do poro, distribuição dos tamanhos, espessura da camada de topo e porosidade superficial;

- Parâmetros relacionados com a permeação: determinação dos parâmetros de separação, utilizando solutos que são mais ou menos retidos pelas membranas (medidas de *cut-off* e raio de poro) e determinação da permeabilidade hidráulica.

No presente trabalho, o método utilizado para a caracterização morfológica das membranas foi o relacionado com os parâmetros de permeação, nomeadamente a determinação da permeabilidade hidráulica e o *cut-off*, uma vez que estes métodos são relativamente simples.

6.1.1 Permeabilidade hidráulica

A permeabilidade hidráulica é uma característica própria da membrana e indica a facilidade com que a água flui através desta. A permeabilidade da membrana depende das condições de operação e das características da solução a ser filtrada. Segundo **Mulder (1997)** define-se como a quantidade permeada por unidade de tempo, por unidade de área superficial e por unidade de pressão aplicada. Determina-se experimentalmente através do declive da recta que relaciona o fluxo de permeado (J_v (m/s)), com a diferença da pressão de operação (ΔP (Pa)), ou seja:

$$J_v = \frac{L_p}{\mu} \Delta P \quad \text{Equação}_2$$

onde L_p é a permeabilidade hidráulica (m), μ é a viscosidade da água (Pa.s) e L_p/μ representa o coeficiente de permeabilidade da água.

6.1.2 *Cut-off* molecular

O conceito de *cut-off* molecular caracteriza a membrana com base no tamanho dos solutos e significa o valor do peso molecular (PM) a partir do qual o soluto é rejeitado pela membrana em mais de 90% (**Rohani et al., 2011**), sendo o coeficiente de rejeição, f , é definido por (**Teixeira, 2001**):

$$f = \frac{C_f - C_p}{C_f} \quad \text{Equação}_3$$

onde C_p e C_f representam as concentrações do permeado e do tanque, respectivamente.

Uma vez determinadas experimentalmente as rejeições aparentes dos solutos e os seus pesos moleculares, o *cut-off* molecular é dado a partir da intersecção da recta $y = \log(f/(1 - f))$ vs PM (para $0 < f < 0.9$ ou 0.95) com a recta $y = 1$, a que corresponde um f de 0.909 (**Teixeira, 2001**).

Foram utilizados seis solutos de peso molecular conhecidos (Anexo II).

6.1.3 Características gerais

A membrana NF270 é hidrofílica com uma permeabilidade mais elevada que a NF90 e uma alta retenção de iões carregados. Apesar da sua alta permeabilidade a membrana NF270 é caracterizada por uma rejeição de sais relativamente alta, possivelmente, devido às suas características da camada activa (**Mänttari et al., 2004**). Além disso, **Plakas & Karabelas (2011)** no seu estudo verificaram que a membrana NF270 é carregada negativamente, tem um potencial zeta cerca de -21.6 mV (pH=7; solução de KCl a 30 μ S/cm). A membrana NF90 é hidrofóbica e apresenta uma rejeição de sais quase completa, tanto para iões monovalentes como para divalentes, tem um potencial zeta cerca -24.9 mV (pH=7; solução de KCl a 30 μ S/cm) contudo, segundo o fabricante (Dow Filmtec, USA) a membrana tem um zeta potencial de -17.5 mV a pH neutro.

A tabela 6.1 sintetiza as características das membranas em estudo.

Tabela 6.1 – Características das membranas em estudo

	Membranas	
	NF270	NF90
Material ^a	Poliamida	Poliamida
Gama de pH recomendada ^a	3-10	4-11
Tamanho do poro (nm) ^b	0.71 ± 0.14	0.55 ± 0.13
Ângulo de contacto (°) ^b	28 ± 2	62 ± 2
Rugosidade superficial (nm) ^c	4.1	63.9
Zeta potencial (mV) ^b	-21.6	-24.9
Retenção de NaCl (%) ^b	66.4	99.5
Retenção de CaCl ₂ (%) ^b	77.1	98.8
Retenção de Na ₂ SO ₄ (%) ^b	96.5	99.9
Temperatura máxima (°C) ^a	45	35
Pressão máxima (bar) ^a	35	41

^a Plakas & Karabelas (2008)

^b López-Muñoz *et al.*(2009)

^c Altuki *et al.* (2010)

6.2 Escolha da membrana

Após a caracterização das membranas procedeu-se à escolha da membrana que melhor se adequa à concretização do objectivo deste trabalho experimental: eliminação do fósforo no permeado e a sua consequente retenção no tanque.

Nesta parte do estudo foram utilizadas duas águas modelo com características diferentes:

- AD + KCl + P - Água desionizada (AD) com a adição de KCl (1 mM) e KH₂PO₄ (0.66 mg/l);
- AD + KCl + CaCl₂ + P - Água desionizada (AD) com adição de KCl (1 mM), CaCl₂ (1 mM) e KH₂PO₄ (0.66 mg/l).

Os reagentes utilizados apresentam uma pureza superior a 98%.

Cada ensaio decorreu a quatro taxas de recuperação (TxR) de água: 0, 35, 65 e 86%, de forma a avaliar o efeito da concentração na remoção do fósforo por nanofiltração. Os ensaios de concentração simulam a operação da NF à escala industrial a diferentes taxas de recuperação de água, definida como a relação entre o permeado e os volumes iniciais de alimentação. No início dos ensaios de concentração, foi dado um tempo de estabilização, após o qual se efectuou uma mediação do fluxo e retiraram-se amostras da solução inicial e do permeado que serviram como base para o fluxo e remoção na taxa de recuperação de água a 0%. O permeado não foi reciclado para o reservatório de alimentação até o volume estipulado de permeado ser obtido (taxa de recuperação de água a 35%). Neste momento, o permeado foi reciclado para o reservatório de alimentação até estabilização, após o qual o fluxo foi medido e foram recolhidas novamente amostras do permeado e da alimentação, as taxas de recuperação de água de 65% e 86%, tiveram o mesmo procedimento. A taxa de recuperação é dada pela seguinte expressão:

$$TxR = 100 \times \frac{V_p}{V_i} \quad \text{Equação}_4$$

onde TxR representa a taxa de recuperação (%), V_p o volume do permeado (l) e o V_i o volume inicial na alimentação (l).

Na figura 6.1 apresenta-se um esquema síntese do procedimento seguido para a escolha da membrana que melhor se adequa ao estudo.

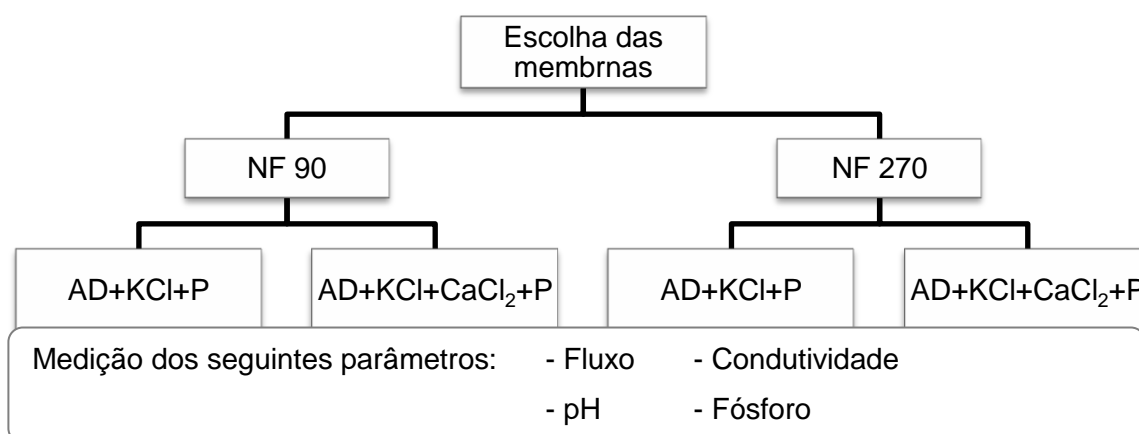


Figura 6.1 – Esquema representativo da escolha das membranas

6.3 Procedimento seguido nos ensaios de remoção de fósforo

Após a escolha da melhor membrana, foi utilizada água bruta da albufeira do Funcho para a realização dos ensaios da eficiência de remoção do fósforo.

Os ensaios foram realizados com dois tipos de água diferentes:

- AA + P – Água de albufeira (AA) com adição de KH_2PO_4 (2.2 mg/l);
- AA + P + MC – Água de albufeira (AA) com adição de KH_2PO_4 (2.2 mg/l) e de MC (12 $\mu\text{g/l}$).

Foram medidos os seguintes parâmetros: fósforo, pH, condutividade, carbono orgânico dissolvido (COD), carbono orgânico total (COT), $\text{UV}_{254\text{nm}}$, fluxo e microcistinas.

Os ensaios decorreram conforme descrito no capítulo 6.2.

6.4 Procedimento seguido nos ensaios experimentais

A determinação do fósforo total foi efectuada pelo método colorimétrico com ácido ascórbico, conforme “*Standard Methods*” (método 4500-P E Ascorbic Acid Method) (**Clesceri et al., 1998**).

O pH foi analisado através de um equipamento Crison pH-Meter BASIC 20+ a 20°C. Os sais foram analisados através de um condutivímetro (Crison GLP 32).

As concentrações de COD e COT foram medidas instrumentalmente num medidor de carbono com combustão elevada (Shimadzu TOC-5000A), calibrado a partir de uma solução-padrão de ftalato de potássio hidrogenado (1 a 10 mg C/l). A absorvência no UV foi determinada a 254 nm com um espectrofotómetro (Beckman DU 640B) utilizando uma célula de quartzo de 1 cm. Todas estas amostras foram filtradas através de um filtro de polycarbonato de 45 μm (Aquatron CA, 30 mm) e analisadas no próprio dia em que foram recolhidas.

O fluxo do permeado foi determinado pelo peso, tendo-se usado uma balança analítica (Shimadzu, model BX 620S).

As microscistinas foram analisadas por HPLC-PDA usando o sistema Dionex Summit, que inclui uma bomba gradiente de alta pressão Dionex Summit, um amostrador automático Dionex ASI-100, uma coluna Forno Dionex STH-585 e um detector Dipnex PDA-100. A fase móvel utilizada consiste num gradiente de água Milli-Q e acetonitrilo, ambos com 0.005% (v/v) de ácido trifluoroacético. As amostras passam por um cartucho que foi primeiramente condicionado com 10 ml de metanol (75%) e seguido por 10 ml de água Milli-Q a um vazão não superior a 10 ml/min, sem deixar secar durante o condicionamento. Seguidamente, passaram-se as amostras pelo cartucho, a microcistina foi diluída com 5 ml de metanol (90%) contendo 0.1% de ácido trifluoroacético. O extracto metanólico foi evaporado a 50 °C num rotavapor, o resíduo foi ressuspendido em 500 µl de metanol a 75% e centrifugado 10 minutos a 10000 ×g, 150 µl do sobrenadante foram transferidos para os tubos de HPLC para a análise.

7. RESULTADOS E DISCUSSÃO

7.1 Caracterização das membranas

7.1.1 Permeabilidade hidráulica

Determinou-se a permeabilidade hidráulica fazendo passar água no módulo da membrana e medindo-se a massa obtida de permeado para diferentes pressões (5 a 30 bar) (Anexo I). Na figura 7.1 pode-se verificar a regressão linear entre a pressão e o fluxo de permeado e, desta forma, pode-se determinar a permeabilidade hidráulica para as duas membranas.

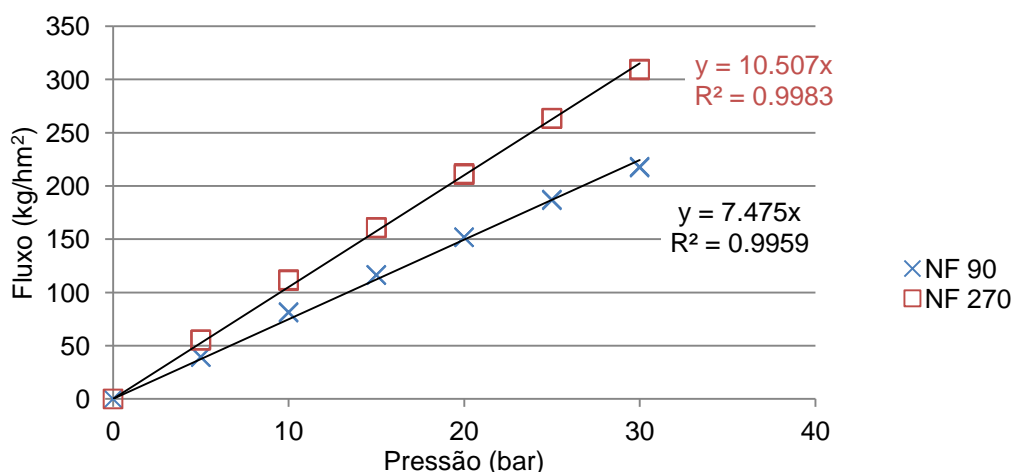


Figura 7.1 – Variação do fluxo de permeado da água desionizada, a 21°C, em função da pressão para as membranas NF90 e NF270.

Assim verifica-se que a permeabilidade hidráulica da membrana NF270 é de 10.507 kg/(h.m².bar) enquanto que na membrana NF90 é de 7.475 kg/(h.m².bar).

7.1.2 *Cut-off* molecular

O *cut-off* molecular foi determinado através dos resultados experimentais da permeação de soluções neutras com peso molecular crescente (tabelas II.1 e II.3, Anexo II) à metodologia descrita no sub-capítulo 6.1.2. (tabelas II.2 e II.4, Anexo II). Nas figuras 7.2 e 7.3 apresentam-se os gráficos de $\log(f/(1-f))$ versus peso molecular dos solutos, para a membrana NF270 e NF90 respectivamente.

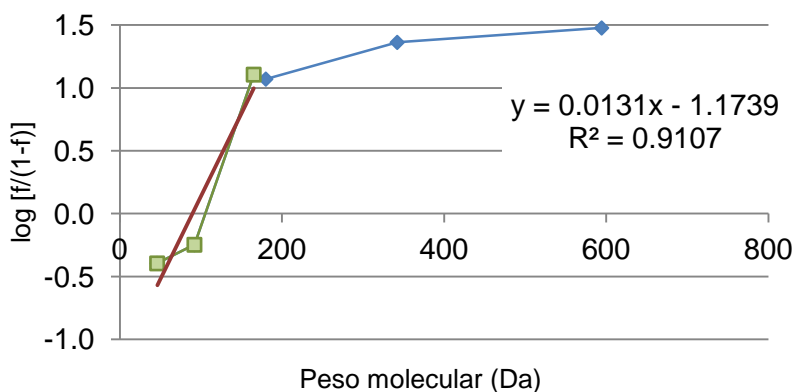


Figura 7.2 – Determinação do *cut-off* molecular da membrana NF270, a 21°C.

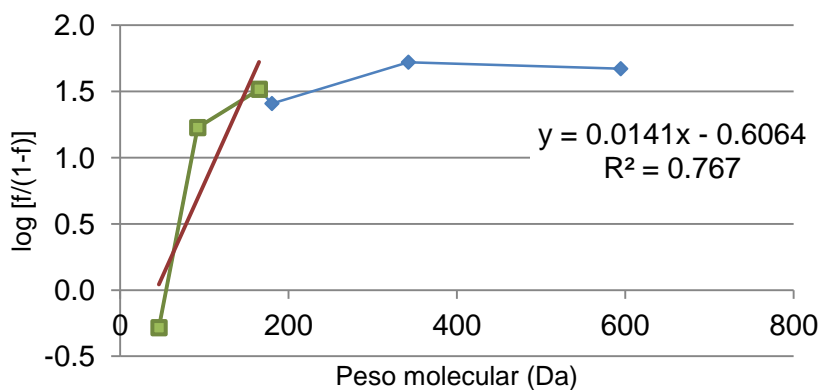


Figura 7.3 – Determinação do *cut-off* molecular da membrana NF90, a 21°C.

Para $\log(f/(1 - f)) = 1$, as membranas apresentam os seguintes *cut-off* moleculares:

Tabela 7.1 – *Cut-off* moleculares das membranas em estudo, a 21°C.

Membrana	Ajuste	Coefficiente de determinação	<i>Cut-off</i> (Da)
NF270	$1 = 0.0131 \text{ PM} - 1.1739$	0.9107	165.95
NF90	$1 = 0.0141 \text{ PM} - 0.064$	0.767	113.93

As membranas NF270 e NF90 apresentaram *cut-off* moleculares de 165.95 Da e 113.93 Da, respectivamente. Significa que a partir desses valores, o soluto é rejeitado por cada uma das membranas em mais de 90%.

Autores como **Zhu *et al.* (2007)**, **López-Muñoz *et al.* (2009)**, **Dixon *et al.* (2011)**, **Rohani *et al.* (2011)**, **Boussu *et al.* (2006)** obtiveram os seguintes resultados de *cut-off* diferentes para as membranas em estudo:

Tabela 7.2 – Valores de *cut-off* molecular obtidos por diversos autores.

Membrana	<i>Cut-off</i> molecular (Da)	Autores
NF270	150	Zhu <i>et al.</i> (2007)
	200	López-Muñoz <i>et al.</i> (2009)
	300	Dixon <i>et al.</i> (2011)
	330	Rohani <i>et al.</i> (2011)
NF90	90	Zhu <i>et al.</i> (2007)
	100	Boussu <i>et al.</i> (2006)
	100	Dixon <i>et al.</i> (2011)
	200	López-Muñoz <i>et al.</i> (2009)

Aas diferenças de *cut-off* podem atribuir-se ao método utilizado na caracterização das membranas, pois métodos diferentes originam resultados distintos (**Mulder, 1997**).

7.2 Escolha da membrana

As características das soluções iniciais das águas utilizadas na escolha da membrana apresentam-se na Tabela 7.3.

Tabela 7.3 - Características das soluções iniciais das águas utilizadas na escolha da membrana

Membrana	Tipo de água	pH	Condutividade ($\mu\text{S}/\text{cm}$)	Fósforo ($\mu\text{g P}/\text{l}$)
NF90	AD+KCl+P	5.7	141.5	123.0
	AD+KCl+CaCl ₂ +P	5.8	372.3	145.2
NF270	AD+KCl+P	5.6	119.7	132.3
	AD+KCl+CaCl ₂ +P	5.6	408.7	137.5

Neste subcapítulo irá tratar-se a água AD+KCl+P como o tipo de água a) e a água AD+KCl+CaCl₂+P como o tipo de água b).

Na figura 7.4 encontra-se representado o fluxo do permeado em função da taxa de recuperação (TxR) da água, para as duas águas e as duas membranas em estudo. Os dados experimentais referentes ao fluxo encontram-se nas tabelas III.1 e III.2, Anexo III. Na figura 7.4a) verifica-se que a membrana NF270 tem um fluxo superior ao da membrana NF90 tal como acontece na figura 7.4b). A diferença de fluxo entre as membranas poderá dever-se ao facto de a membrana NF90 apresentar um tamanho do poro e um *cut-off* inferior ao da membrana NF270.

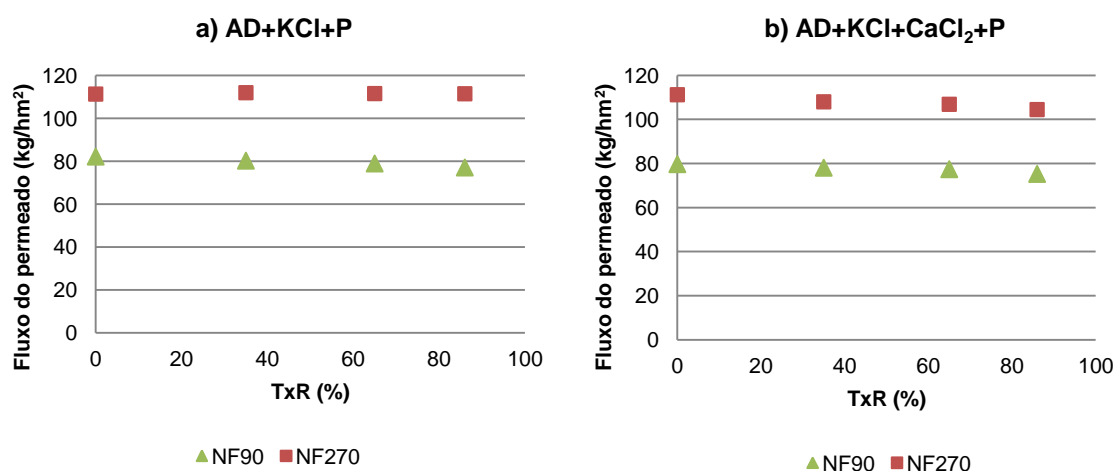


Figura 7.4 – Variação do fluxo com a taxa de recuperação para as duas membranas em estudo: a) AD+KCl+P e b) AD+KCl+CaCl₂+P.

Tanto a figura 7.4a) como a figura 7.4b) apresentam uma ligeira diminuição do fluxo com o aumento da taxa de recuperação da água. Esta diminuição prende-se com o facto de aumentar a concentração de sais e de matéria orgânica junto às membranas à medida que se aumenta a taxa de recuperação da água. O fluxo da água b) é ligeiramente inferior ao da água a) devido ao estreitamento dos poros das membranas por adsorção do Ca²⁺, este é ainda responsável pela diminuição da carga negativa ao longo da superfície da membrana (Teixeira *et al.*, 2005; Bruni & Bandini, 2008). Os iões divalentes (e.g. Ca²⁺) são geralmente mais rejeitados que os iões monovalentes (Dolar *et al.*, 2011).

A figura 7.5 demonstra a remoção de sais (condutividade) em função da TxR da água. Para o tipo de água a) a remoção da condutividade variou, para a membrana NF270 de 57.8 a 65.6% (Tabela IV.1, Anexo IV) e para a membrana NF90 de 90.6 a 93.6% (Tabela IV.2, Anexo IV). Para o tipo de água b) a membrana NF270 obteve remoções de 58.2 a 67.1% (Tabela IV.3, Anexo IV) e a membrana NF90 de 95.0 a 96.3% (Tabela IV.4, Anexo IV).

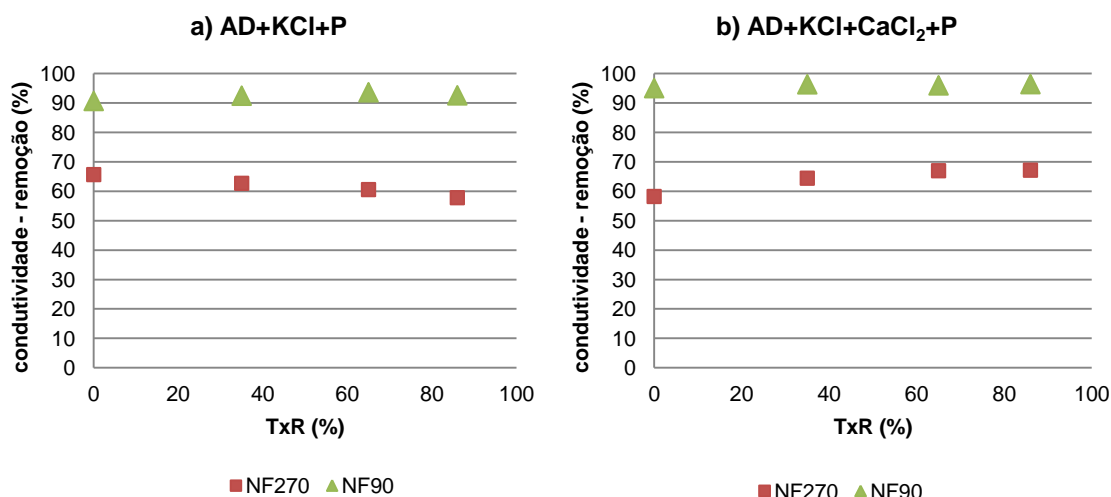


Figura 7.5 – Remoção da condutividade com a taxa de recuperação para as duas membranas em estudo: a) AD+KCl+P e b) AD+KCl+CaCl₂+P.

As elevadas remoções de sais da membrana NF90 em relação à NF270 devem-se ao facto da NF90 ter um reduzido tamanho molecular. Segundo **Luo et al. (2011)** o reduzido tamanho molecular da membrana NF90 retém uma elevada percentagem de sais, contudo, aumenta a pressão transmembranar e conseqüentemente diminui o fluxo do permeado, tal como se verificou na figura 7.4. **Luo et al. (2011)** também concluíram que a percentagem de remoção da condutividade do permeado é mais eficaz nas membranas NF90 (94.7%) do que nas NF270 (62.3%). **Teixeira et al. (2009)** para a mesma amostra de água obtiveram permeados com condutividades de 50 mS/cm e de 1430 mS/cm, para as membranas NF90 e NF270 respectivamente. **Alturki et al. (2010)** chegaram as mesmas conclusões no que respeita à eficiência de remoção de sais pelas membranas em estudo.

Na figura 7.6 está representada a percentagem de remoção de fósforo para cada uma das diferentes taxas de recuperação de água. Na água do tipo a) a membrana NF270 tem uma remoção de P irregular ao longo da TxR da água, a sua percentagem de remoção varia de 60.86 a 75.44% (Tabela V.1, Anexo V); enquanto que na membrana NF90 a remoção de P aumenta com o aumento da TxR da água, a percentagem de remoção varia de 67.9 a 96.86% (Tabela V.2, Anexo V). Na água do tipo b) a membrana NF270 tem uma remoção de P crescente ao longo da TxR da água, a percentagem de remoção varia de 35.28 a 89.06% (Tabela V.3, Anexo V); por outro lado, a membrana NF90 mantém uma remoção de P aproximadamente constante ao longo da TxR da água, com percentagem de remoção a variar entre 93 a 94% (Tabela V.4, Anexo V).

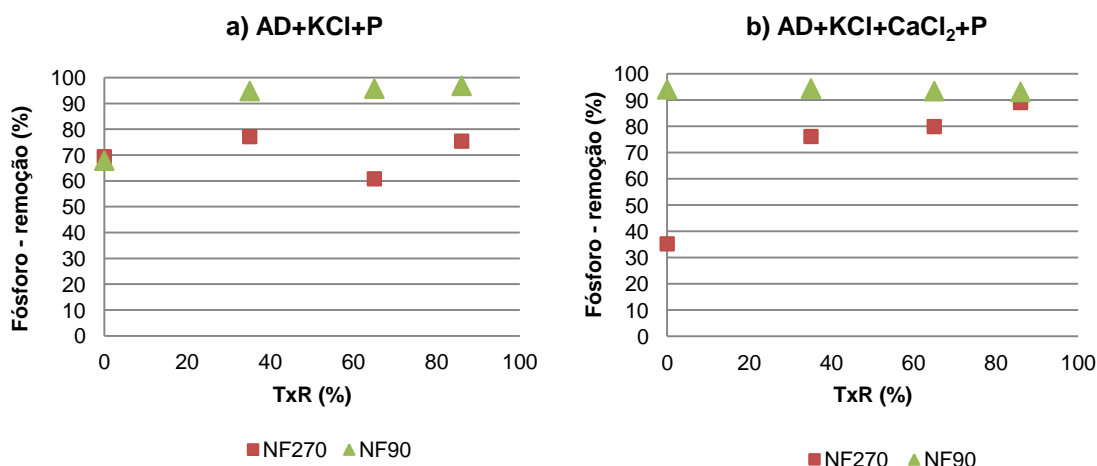


Figura 7.6 – Remoção de fósforo com a taxa de recuperação para as duas membranas em estudo: a) AD+KCl+P e b) AD+KCl+CaCl₂+P.

No estudo de **Dolar *et al.* (2011)** também se verificou um bom desempenho da membrana NF90 na remoção do fósforo. Estes autores utilizaram uma água modelo (NaF + KH₂PO₄) que continha inicialmente 13.889 mg/l de P₂O₅. No final do processo de nanofiltração o permeado apresentava uma concentração de 0.406 mg/l, o que representa uma remoção de 97.1%.

Na figura 7.7 constata-se a qualidade do permeado em função da taxa de remoção da água. Verifica-se que as concentrações de fósforo obtidas no permeado, para ambas as membranas e ambos os tipos de águas, estão

abaixo dos 400 $\mu\text{g/l}$ (VMR para águas do tipo A1) e conseqüentemente abaixo dos 700 $\mu\text{g/l}$ (VMR para águas do tipo A2 e A3). Considerando-se assim, águas aptas para consumo humano, no que respeita ao parâmetro fósforo. A membrana NF90 apresenta, tal como esperado pela análise da figura 7.6, concentrações de fósforo no permeado inferiores às da membrana NF270. O bom desempenho da membrana NF90, face à membrana NF270, poderá dever-se, tal como referido anteriormente, ao seu reduzido tamanho molecular. Para a membrana NF270, no tipo de água b), a concentração de fósforo no permeado é mais baixa do que no tipo de água a), devido à presença do CaCl_2 : o Ca^{2+} é responsável pelo estreitamento dos poros da membrana devido à sua adsorção à membrana.

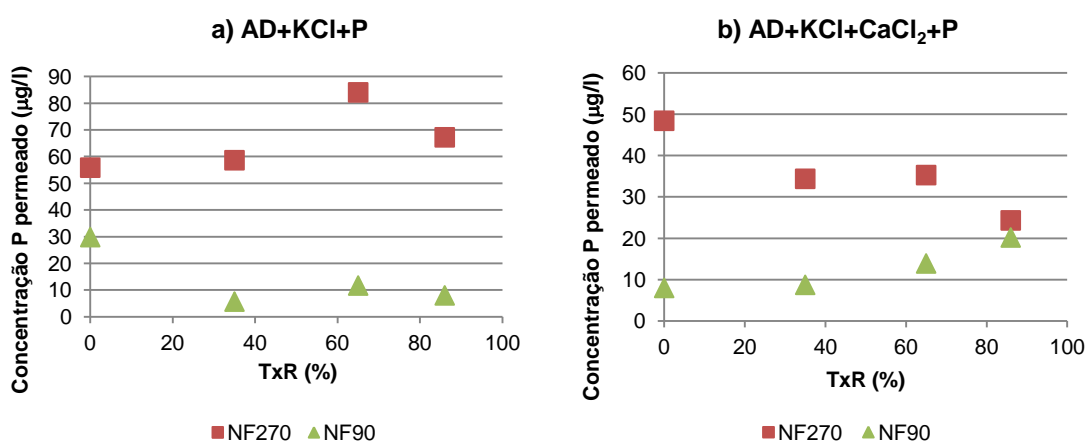


Figura 7.7 – Concentração de P no permeado em função da taxa de recuperação para as duas membranas: a) AD+KCl+P e b) AD+KCl+CaCl₂+P.

A figura 7.8 apresenta os valores de pH, do permeado, obtidos para cada uma das diferentes taxas de recuperação de água. Os dados relativos aos pH encontrados na água do tipo a) encontram-se nas Tabelas VI. 1 e VI.2 (Anexo VI); na água do tipo b) encontram-se nas Tabelas VI.3 e VI (Anexo VI) para a membrana NF270 e NF90. O pH é um factor importante pois tem influência na remoção do fósforo (**Hong et al., 2009**). Após a análise dos dados é possível verificar que o pH não sofreu grandes alterações ao longo do processo de filtração, não tendo por isso sido possível verificar qual a sua influência no processo.

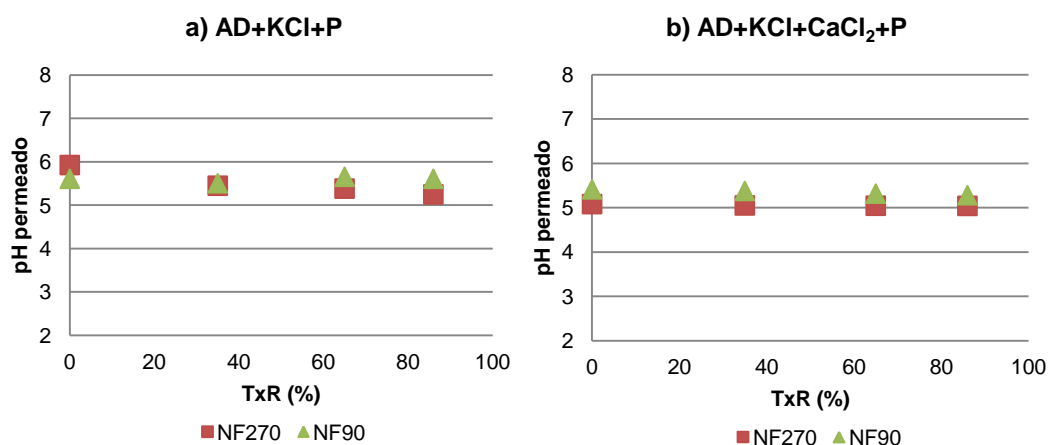


Figura 7.8 – Variação do pH com a taxa de recuperação para as duas membranas em estudo: a) AD+KCl+P e b) AD+KCl+CaCl₂+P.

Verifica-se então que a membrana NF90 mostrou um melhor desempenho no que diz respeito à retenção de sais e de fósforo e que a membrana NF270 apresentou um fluxo de permeado superior. Com estes dados pode-se concluir que a membrana NF90 é a mais adequada para a remoção de fósforo da água. Sendo este o objectivo principal deste trabalho, a membrana NF90 é então a membrana escolhida.

7.3 Desempenho da membrana NF90

As características das águas utilizadas para estudar o desempenho da membrana NF90 encontram-se na Tabela 7.4.

Tabela 7.4 - Características iniciais das águas em estudo.

Tipo de água	pH	Condutividade (μS/cm)	Fósforo (μg P/l)	DOC (mg C/l)	TOC (mg C/l)	UV _{254nm} (1/cm)
AA+P	7.5	416.7	446.3	2.05	2.340	0.079
AA+P+MC	7.5	371	469.3	2.50	3.276	0.021

Pela comparação dos dados da Tabela 7.4 com os dados da Tabela 7.3 é possível verificar que as águas modelo apresentam valores inferiores de pH e de concentração de fósforo. A água do tipo a) apresenta o valor de condutividade mais baixo.

A água AA+P será a partir deste momento designada como de água do tipo c) e a água AA+P+MC será designada de água do tipo d).

Na figura 7.9 encontra-se a variação do fluxo com a TxR da água para os quatro tipos de água utilizados ao longo deste estudo. Pode-se verificar que há medida que a TxR aumenta os fluxos diminuem. Os resultados relativos aos fluxos da água do tipo c) e d) encontram-se, respectivamente, nas Tabelas III.3 e III.4 (Anexo III). O fluxo da água a) é o maior, seguindo-se o da água b), c) e por fim o d). Estas diferenças de fluxo entre os vários tipos de águas devem-se, essencialmente, ao crescente aumento de sais e de matéria orgânica natural (MON) que ocorre da água a) para a água d). A água do tipo d) tem um decréscimo acentuado de fluxo devido à presença de microcistinas. Estas vão-se acumulando junto da membrana (provocando a polarização de concentração, adsorção e formação de gel) e bloqueando os poros, reduzindo assim o seu fluxo (Teixeira & Sousa, 2012).

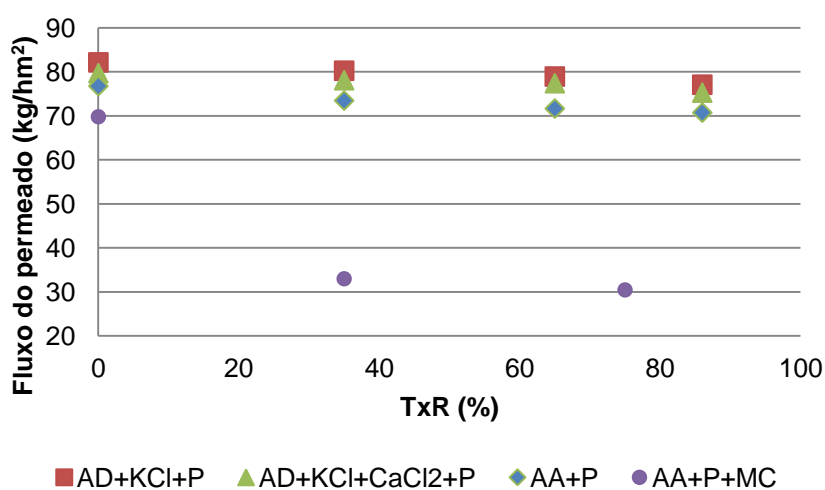


Figura 7.9 - Variação do fluxo com a taxa de recuperação da água para os quatro tipos de água.

Após a análise da figura 7.10 verifica-se que a remoção de sais (condutividade) é bastante elevada (> 90%). A remoção de sais é quase constante tanto para a água do tipo c) como para a água do tipo d). A água do tipo c) varia de 97.8 a 98.5% (Tabela IV.5, Anexo IV), enquanto que a água do tipo d) varia de 97.8 a 98.2% (Tabela IV.6, Anexo IV). Pode-se observar que a remoção de sais varia

inversamente com o fluxo de permeado (figura 7.9): o tipo de água que apresenta maior fluxo é também o que apresenta uma menor remoção de sais. Segundo **Teixeira et al. (2005)** estes resultados poderão ser explicados pela pressão osmótica junto da membrana e pela variação de carga na membrana e o seu efeito respectivo efeito sobre o tamanho dos poros.

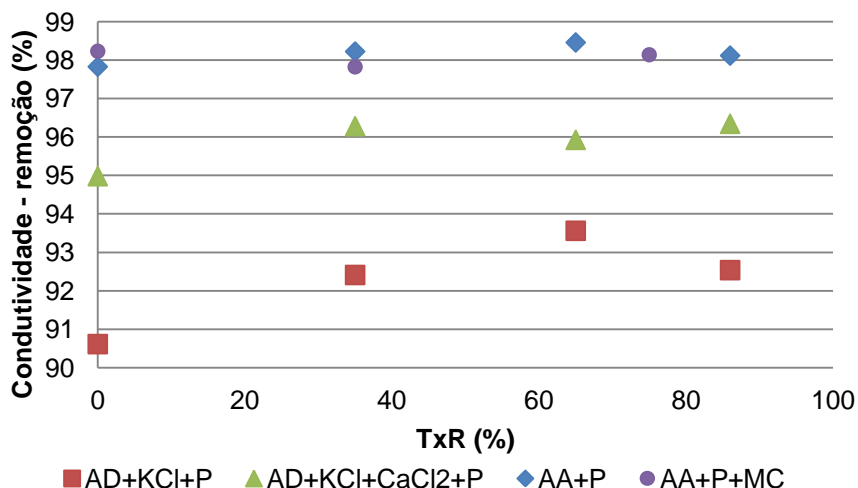


Figura 7.10 – Remoção de sais (condutividade) com a taxa de recuperação da água para os quatro tipos de água.

A figura 7.11 representa os resultados da remoção de fósforo com a TxR da água para os quatro tipos de água utilizados ao longo deste estudo. Observa-se que a remoção de P é elevada para os quatro tipos de água. A remoção do P para o tipo de água c) varia de 90.7 a 98.1% (Tabela V.5, Anexo V) e para o tipo de água d) varia de 85.9 a 96.6% (Tabela V.6, Anexo V). Verifica-se que a remoção de P é maior nas águas naturais relativamente às águas modelo. Esta desigualdade deve-se em grande parte às diferenças de pH (Figura 7.12) existentes entre as águas.

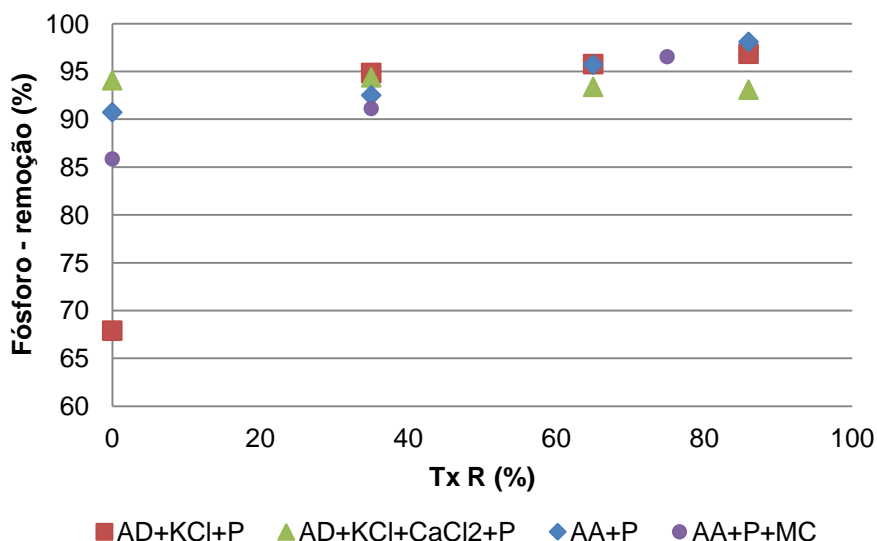


Figura 7.11 – Remoção do fósforo com a taxa de recuperação da água para os quatro tipos de água.

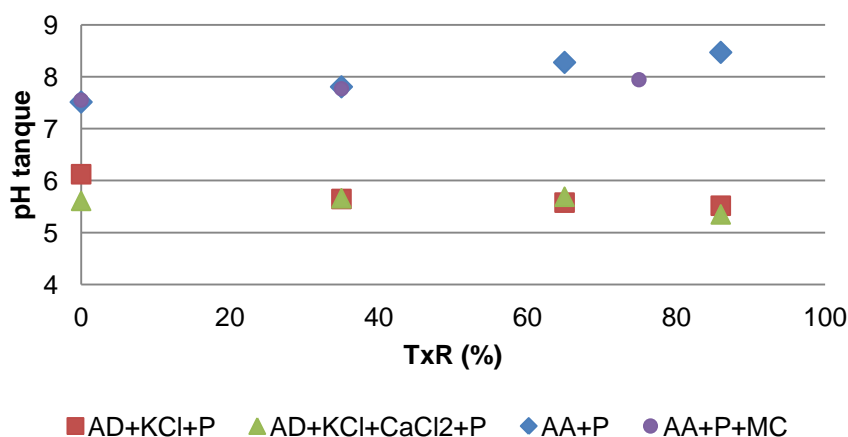


Figura 7.12 - Variação do pH com a taxa de recuperação da água para os quatro tipos de água.

Como a forma de fosfato presente na solução depende do pH (figura 7.13), a sua remoção irá depender do pH da solução de alimentação. Espécies com tamanho e carga mais elevada, como por exemplo HPO_4^{2-} , deverão ser altamente rejeitadas pela membrana (Hong *et al.*, 2009; Lv *et al.*, 2008).

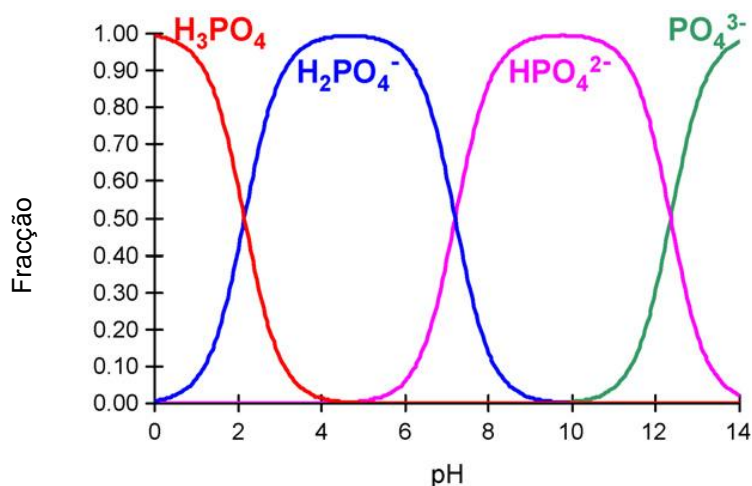


Figura 7.13 - Especação fraccionada de fosfato em função do pH (Hong *et al.*, 2009).

O pH da água tipo c), no tanque, variou de 7.5 a 8.5 (Tabela VI.5, Anexo VI), enquanto que na água tipo d) variou de 7.5 a 7.9 (Tabela VI.6, Anexo VI). As águas modelos apresentaram sempre valores de pH inferiores a 6.1.

Quando o pH da solução de alimentação varia de 7.0 a 8.4, a espécie dominante presente na água é a HPO_4^{2-} , que apresenta uma carga e uma dimensão maior do que a espécie $H_2PO_4^-$ (Tabela 7.5), dominante em águas com pH inferiores a 6 (Hong *et al.*, 2009). Assim se justifica o facto de a remoção de P ser maior nas águas do tipo c) e d).

Tabela 7.5 – Peso molecular e raio de Stokes para os iões HPO_4^{2-} e $H_2PO_4^-$ (Hong *et al.*, 2009).

Iões	Peso molecular (g/mol)	Raio de Stokes (nm)
HPO_4^{2-}	96.0	0.323
$H_2PO_4^-$	97.0	0.256

Na figura 7.14 constata-se a qualidade do permeado em função da taxa de remoção da água para os quatro tipos de água. Verifica-se que as concentrações de fósforo obtidas no permeado, para todos os tipos de água, encontram-se muito abaixo dos VMR estabelecidos pelo DL n°236/98. Consideram-se assim, águas aptas para consumo humano, no que respeita ao parâmetro fósforo.

É possível verificar, pelas figuras 7.11 e 7.14, que a remoção de fósforo é igualmente eficiente numa água com um *bloom* de cianobactérias.

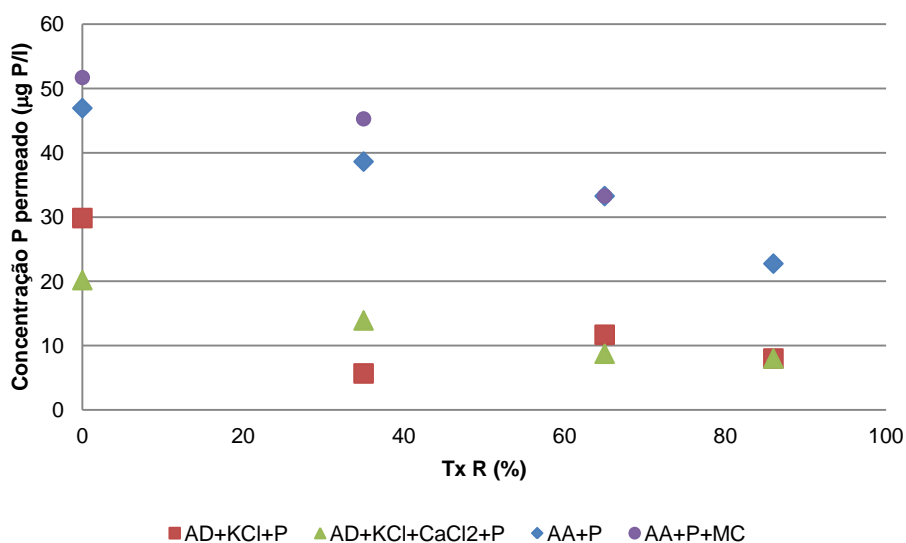


Figura 7.14 – Concentração de P no permeado em função da taxa de recuperação para os quatro tipos de água.

Utilizaram-se vários métodos analíticos para quantificar a matéria orgânica natural: COT, COD e UV_{254nm} . A absorvência ultravioleta (UV) no comprimento de onda dos 254 nm refere-se a cromóforos aromáticos (**Rubia et al., 2008**), enquanto que o carbono orgânico total (COT) e o carbono orgânico dissolvido (COD) referem-se a moléculas que contêm carbono.

A figura 7.15 apresenta a remoção de MON relativamente ao tipo de água c). A remoção de COD e de COT aumenta com a TxR da água. O COD apresenta uma remoção de 70.45 a 88.60% (Tabelas VII.1, Anexo VII); o COT apresenta uma remoção de 71.63 a 86.98% (Tabela VII.2, Anexo VII). A UV_{254nm} é removida ao longo TxR da água, variando de 96.44 a 100% (Tabela VIII.1, Anexo VIII).

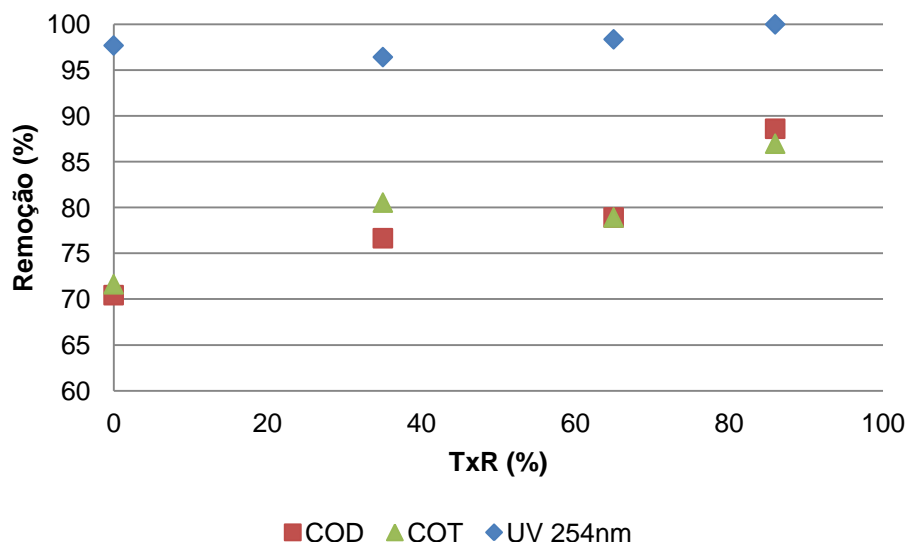


Figura 7.15 – Remoção da MON com a taxa de recuperação da água para a água do tipo AA+P.

A figura 7.16 apresenta a remoção de MON relativamente ao tipo de água d). Na taxa de recuperação da água a 35% os parâmetros COD e COT não seguem o padrão previsto. Este desvio deve-se a falhas no instrumento de medição e/ou a contaminação dos fracos/filtros utilizados. Era necessário repetir esta análise (**Cavaco & Garcia, 2003**). Assim, considera-se que a remoção de COD e COT aumenta com a TxR da água. O COD apresenta uma remoção de 77.22 a 78.31% (Tabelas VII.3, Anexo VII); o COT apresenta uma remoção de 68.27 a 79.77% (Tabela VII.4 Anexo VII). A UV_{254nm} é completamente removida desde a primeira TxR da água (Tabela VIII.2, Anexo VIII).

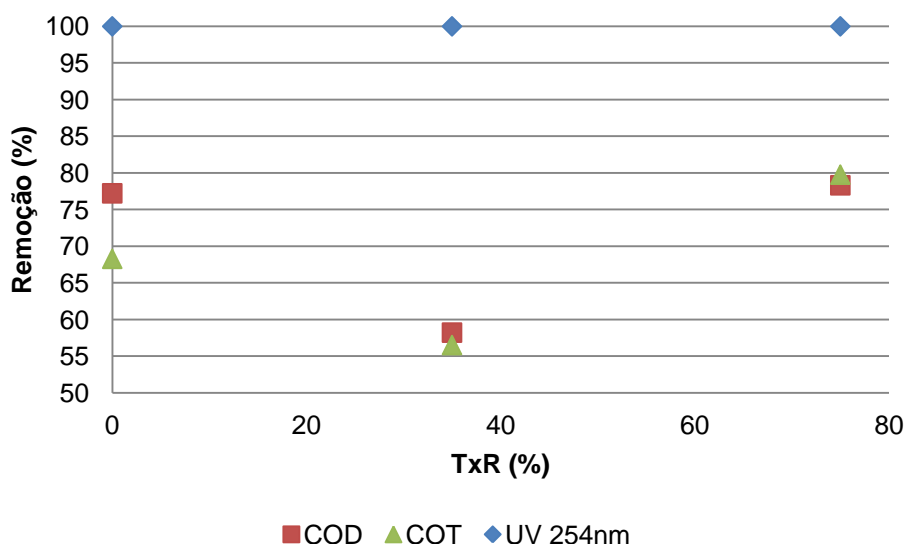


Figura 7.16 - Remoção da MON com a taxa de recuperação da água para a água do tipo AA+P+MC.

Teixeira & Rosa (2005), Teixeira & Rosa (2006a) e Teixeira & Rosa (2006b), utilizando uma membrana diferente (NFT50) obtiveram resultados idênticos aos verificados neste estudo: à medida que se aumenta a TxR da água, a percentagem de remoção de COT e COD aumenta; bem como rejeições de UV_{254nm} bastante elevadas (100%).

Pela comparação do pH, obtido ao longo do processo (Figura 7.13), com a remoção de MON (Figuras 7.15 e 7.16) verifica-se que quanto mais alto o pH maior a remoção de MON. Segundo **Teixeira & Rosa (2006b)** a valores de pH baixos, a MON passa mais facilmente através dos poros da membrana: tanto a membrana como a MON possuem cargas menos negativas, por isso os poros da membrana são maiores e a configuração macromolecular da MON é menor. Por outro lado, a pH mais elevado ocorre o contrário, havendo por isso uma maior remoção de MON.

A solução inicial da água do tipo d) contém 8.588 $\mu\text{g/l}$ de microcistinas (Tabela IX.1, Anexo IX). Na figura 7.17 está representada a percentagem de remoção das microcistinas em função da taxa de recuperação da água. Observa-se que a remoção das MC é elevada, variando de 98.50 a 99.85% (Tabela IX.2, Anexo IX).

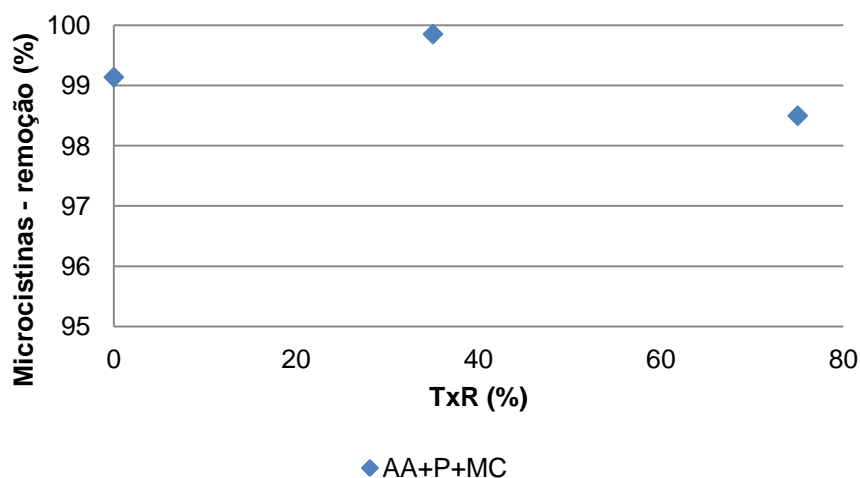


Figura 7.17 - Remoção das microcistinas com a taxa de recuperação da água para a água do tipo AA+P+MC

Dixon et al. (2011) estudaram a eficiência de varias membranas de nanofiltração, de entre as quais a NF90, para a remoção de microcistinas. Verificaram que a remoção de MC, pela membrana NF90, é bastante elevada, pois atingiu-se sempre valores de remoção acima dos 90%.

Autores como **Teixeira & Rosa (2005)**, **Teixeira & Rosa (2006b)** obtiveram resultados semelhantes, utilizando uma membrana diferente (NFT50).

8. CONCLUSÃO

Com base nos objectivos propostos, primeiramente, verificou-se que a membrana mais eficiente na remoção do fósforo é a NF90. Esta membrana mostrou ter um melhor desempenho no que respeita à retenção de sais e de fósforo, mas um pior desempenho ao nível do fluxo, em relação à membrana NF270. Com estes dados pôde-se concluir que a membrana NF90 tem uma colmatação mais rápida em resultado do seu menor tamanho molecular, quando comparado com a membrana NF270. No entanto, a escolha da membrana teve por base, o objectivo principal, a remoção de fósforo.

Os resultados obtidos através do desempenho da membrana NF90 demonstram que o fluxo diminui com as taxas de recuperação nos quatro tipos de água analisados: a AA+P+MC apresenta uma maior diminuição seguida da AA+P, AD+KCl+CaCl₂+P e por fim a AD+KCl+P. A presença de microcistinas, provoca o decréscimo acentuado do fluxo na água AA+P+MC, pois estas são responsáveis pela colmatação da membrana. O fluxo da água modelo AD+KCl+CaCl₂+P é inferior ao da água modelo AD+KCl+P devido à adsorção do Ca²⁺ à membrana, e conseqüente estreitamento dos poros.

A remoção de sais é bastante elevada nos quatro tipos de água (>90%) ao longo das taxas de recuperação da água, devido ao reduzido tamanho molecular da membrana NF90. Este reduzido tamanho molecular é, no entanto, responsável pelo aumento da pressão transmembranar e conseqüente diminuição do fluxo do permeado.

Na remoção de MON, o UV_{254nm} tem uma remoção mais elevada do que o COD e COT, devido ao facto da absorvência UV no comprimento de onda 254nm referir-se a cromóforos aromáticos, enquanto que o COT e COD se referem a moléculas que contêm carbono. O pH demonstrou ter influência nos resultados da MON, pois valores baixos de pH aumentam o tamanho dos poros da membrana e diminuem a configuração macromolecular da MON.

A remoção de fósforo é elevada nas diferentes taxas de recuperação e nos quatro diferentes tipos de água. As maiores remoções foram atingidas pelas águas naturais (AA+P e AA+P+MC), pois estas possuem um pH mais elevado

do que as águas modelo. Quanto mais elevado o pH, maior a remoção de fósforo, pois a forma de fosfato encontrado depende do pH da solução.

Após a análise da qualidade dos permeados é possível verificar que as concentrações de fósforo obtidas no permeado, para todos os tipos de água, encontram-se muito abaixo dos VMR estabelecidos pelo DL nº236/98. Considerando-se por isso, a nanofiltração, um processo de remoção de fósforo bastante eficiente, mesmo na presença de *blooms* de cianobactérias.

Face ao objectivo global do trabalho foi possível verificar um elevado desempenho da nanofiltração (nomeadamente da membrana NF90) na remoção do fósforo de águas para consumo humano e de águas modelo. As águas residuais, embora pertencessem ao objectivo proposto, não foram contempladas neste estudo, devido à falta de tempo.

Com o intuito de completar este trabalho, o próximo passo será desenvolver processos de recuperação do fósforo a partir do concentrado, para permitir a sua reutilização.

9. BIBLIOGRAFIA

- Abbona, F.; Madsen, H. E. L. & Boistelle, R. (1986). *The initial phases of calcium and magnesium phosphates precipitated from solutions of high to medium concentrations*. Journal of Crystal Growth 74, 581- 590.
- Aduan, R.; Vilela, M. & Júnior, F. (2004). *Os grandes ciclos biogeoquímicos do planeta*. Planaltina, DF: Embrapa Cerrados.
- Alturki, A. A.; Tadkaew, N.; McDonald, J. A.; Khan, S. J.; Price, W. E. & Nghiem, L. (2010). *Combining MBR and NF/RO membrane filtration for the removal of trace organics in indirect potable water reuse applications*. Journal of Membrane Science 365, 206-215.
- Alves, C. (2007). *Tratamento de águas de abastecimento*, 2ª Edição, Publindústria.
- Aptel, P. & Buckley, C. A. (1996). Categories of membrane operations. In: Mallevialle, J.; Odendaal, P. E. & Wiesner, M. R. (eds) *Water treatment membrane processes*. McGraw-Hill.
- Baker, R. (2004). *Membrane technology and applications*, 2^{sd} Edition, John Wiley & Sons.
- Boussu, K.; Zhang, Y.; Cocquyt, J.; Van Der Meeren, P.; Volodin, A.; Van Haesendonck, C.; Martens, J.A. & Van Der Bruggen, B. (2006). *Characterization of polymeric nanofiltration membranes for systematic analysis of membrane performance*. Journal of Membrane Science 278, 418-427.
- Bruggen, B. V.; Mänttari, M. & Nyström, M. (2008). *Drawbacks of applying nanofiltration and how to avoid them: A review*. Separation and Purification Technology 63, 251–263.
- Bruni, L. & Bandini, S. (2008). *The role of the electrolyte on the mechanism of charge formation in polyamide nanofiltration membranes*. Journal of Membrane Science 308, 136-151.
- Callado, N. H. & Foresti, E. (2002). *Remoção biológica de fósforo em reator sequencial em batelada tratando esgoto sanitário sintético utilizando acetato de sódio como fonte exógena de carbono*. XXVIII Congresso Interamericano de Ingeniería Sanitaria y Ambiental, 28, Cancún, México, 27 oct. - 1 nov.

- Carapeto, C. (1999). *Poluição das águas*. Universidade Aberta.
- Carvalho, J. M. (2008). *Recuperação de ácido láctico por filtração tangencial*. Dissertação de mestrado em Engenharia Química. Universidade Técnica de Lisboa. Instituto Superior Técnico. Lisboa
- Cavaco, I. & Garcia, A. R. (2003). *Manual de laboratório e tratamento de erros em Técnicas Laboratoriais de Análise*. Universidade do Algarve. Faculdade de Ciências e Tecnologia. Departamento de química e bioquímica.
- Cevik, U.; Baltas, H.; Tabak, A. & Damla, N. (2010). *Radiological and chemical assessment of phosphate rocks in some countries*. Journal of Hazardous Materials 182, 531–535.
- Chang, R. (2005). *Química*. 8ª Edição, McGraw-Hill.
- Cheryan, M. (1998). *Ultrafiltration and Microfiltration Handbook*. Technomic Publishing Company, Inc. Pennsylvania. USA.
- Choi, H.; Zhang, K.; Dionysiou, D.D.; Oerther, D.B. & Sorial, G.A. (2005). *Effect of permeate flux and tangential flow on membrane fouling for wastewater treatment*. Separation and Purification Technology 45, 68-78.
- Clesceri, L. S.; Greenberg, A.E.; Steelink, C. (1998). *Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater*. American Public Health Association, American Water Works Association and Water Environment Federation, Washington, DC.
- Corbitt, R. A. (1998). *Standard handbook of environmental engineering*. 2^{sd} Edition, McGraw-Hill Handbooks.
- Cordell, D.; Drangert, J-O. & White, S. (2009). *The Story of Phosphorus: Global food security and food for thought*. Global Environmental Change 19, 292-305.
- Davis, M. L. & Cornwell, D. A. (1991). *Introduction to environmental engineering*, 2^{sd} Edition, McGraw-Hill, Inc.
- Davis, L. D. & Masten, S. J. (2004). *Principles of environmental engineering and science*. McGraw-Hill.
- Decreto-Lei nº 236/98 de 1 de Agosto de 1998. Diário da Republica nº176/1998 - Série I-A. Ministério do Ambiente, Lisboa.

- Dixon, M. B.; Falconet, C.; Ho, L.; Chow, C. W.; O'Neill, B. K. & Newcombe, G. (2011). *Removal of cyanobacterial metabolites by nanofiltration from two treated waters*. Journal of Hazardous Materials 188, 288–295.
- Dolar, D.; Košutić, K. & Vučić, B. (2011). *RO/NF treatment of wastewater from fertilizer factory — removal of fluoride and phosphate*. Desalination 265, 237-241.
- Eckenfelder, W. W. (2000). *Industrial water pollution control*. 3th Edition, McGraw-Hill
- Fytianos, K.; Voudrias, E. & Raikos, N. (1998). *Modelling of phosphorus removal from aqueous and wastewater samples using ferric iron*. Environmental Pollution 101, 123-130.
- Hammer, M. J. & Hammer, M. J. J. (2003). *Water and Wastewater technology*, 5th Edition, Prentice Hall, Inc.
- Henrique, I. N.; Sousa, J. T.; Ceballos, B. S. O. & Brasil, D. P. (2010). *Remoção biológica de fósforo em reatores em bateladas sequenciais com diferentes tempos de retenção de sólidos*. Engenharia Sanitária e Ambiental 15, 197-204.
- Hong, S. U.; Ouyang, L. & Bruening, M. L. (2009). *Recovery of phosphate using multilayer polyelectrolyte nanofiltration membranes*. Journal of Membrane Science 327, 2-5.
- Jochimsen, E. M.; Carmichael, W. W.; An, J. S.; Cardo, D.M.; Cookson, S.T.; Holmes, C. E. M.; Antunes, M. B. D.; de Melo, D. A.; Lyra, T. M.; Barreto, V. S. T.; Azevedo, S. M. F. O. & Jarvis, W.R. (1998). *Liver failure and death after exposure to microcystins at a hemodialysis center in Brazil*. New England Journal Of Medicine 338, 873-878.
- Johnston, A. E. (2000). *Soil and plant phosphate*. International fertilizer industry Association, Paris.
- Júnior, S. B. F.; Ribeiro, R. M.; Bergamasco, R. & Reis, M. H. M. (2009). *Análise matemática da ocorrência de fouling no processo com membranas*. VIII Congresso Brasileiro de Engenharia Química em Iniciação Científica, 27 a 30 de julho de 2009, Minas Gerais, Brasil.
- Koros, W.J., Ma, Y.H., Shimizu, T. (1996) *Terminology for membranes and membrane processes – IUPAC recommendations*. Journal of Membrane Science 120, 149–159.

- Lambert, R.; Grant, C. & Sauvé, S. (2007). *Cadmium and zinc in soil solution extracts following the application of phosphate fertilizers*. *Science of the Total Environment* 378, 293–305.
- López-Muñoz, M.; Sotto, A.; Arsuaga, J. & Bruggen, B. (2009). *Influence of membrane, solute and solution properties on the retention of phenolic compounds in aqueous solution by nanofiltration membranes*. *Separation and Purification Technology* 66, 194–201.
- Luo, J.; Ding, L.; Qi, B.; Jaffrin, M. Y. & Wan, Y. (2011). *A two-stage ultrafiltration and nanofiltration process for recycling dairy wastewater*. *Bioresource Technology* 102, 7437–7442.
- Lv, J.; Wang, K. Y. & Chung, T-S. (2008). *Investigation of amphoteric polybenzimidazole (PBI) nanofiltration hollow fiber membrane for both cation and anions removal*. *Journal of Membrane Science* 310, 557–566.
- Madaeni, S. S. (1999). *The application of membrane technology for water disinfection*. *Water Research* 33, 301-308.
- Mahan, B. & Myers, R. (1993). *Química, um curso universitário*. 4ª Edição, Editora Edgard Blücher
- Mallevalle, J.; Odendaal, P. E. & Wiesner, M. R. (1996). The emergence of membranes in water and wastewater treatment. In: Mallevalle, J.; Odendaal, P. E. & Wiesner, M. R. (eds) *Water treatment membrane processes*. McGraw-Hill.
- Manahan, S. E. (1999). *Environmental Chemistry*. 7th Edition, Lewis Publishers.
- McElhiney, J. & Lawton, L. A. (2005). *Detection of the cyanobacterial hepatotoxins microcystins*. *Toxicology and Applied Pharmacology* 203, 219–230.
- Mengel, K. (1997). *Agronomic measures for better utilization of soil and fertilizer phosphates*. *European Journal of Agronomy* 7, 221–233.
- Mulder, M. (1997). *Basic principles of membrane technology*. 2nd Edition. Kluwer Academic Publishers. Netherlands.

- Naval, L. P. & Couto, T. C. (2005). *Estudo da remoção de fósforo em efluentes provenientes de sistemas anaeróbios para tratamento de águas residuárias utilizando cal*. 23º Congresso Brasileiro de Engenharia Sanitária e Ambiental.
- Niewersch, C.; Meier, K. Wintgens, T. & Melin, T. (2010). *Selectivity of polyamide nanofiltration membranes for cations and phosphoric acid*. *Desalination* 250, 1021-1024.
- Özacar, M. & Sengil, I. A. (2003). *Enhancing phosphate removal from wastewater by using polyelectrolytes and clay injection*. *Journal of Hazardous Materials B100*, 131–146.
- Plakas, K.V. & Karabelas, A. J. (2008). *Membrane retention of herbicides from single and multi-solute media: The effect of ionic environment*. *Journal of Membrane Science* 320, 325–334.
- Rodrigues, A. C.; Pacheco, D.; Romanets, Y.; Bruns, S.; Nogueira, R.; Coutinho, R. & Brito, A. G. (2004). *Modelação da qualidade da água da Lagoa das Furnas e da Lagoa Verde das Sete Cidades*. Conferência Nacional de Ambiente, 8, Lisboa, 2004 – “Actas da 8.ª Conferência Nacional de Ambiente”. Lisboa: Universidade Nova.
- Rohani, R.; Hyland, M. & Patterson, D. (2011). *A refined one-filtration method for aqueous based nanofiltration and ultrafiltration membrane molecular weight cut-off determination using polyethylene glycols*. *Journal of Membrane Science* 382, 278–290.
- Rubia, A.; Rodríguez, M.; León, V. M. & Prats, D. (2008). *Removal of natural organic matter and THM formation potential by ultra- and nanofiltration of surface water*. *Water Research* 42, 714-722.
- Sangolkar, L. N.; Maske, S. S. & Chakrabarti, T. (2006). *Methods for determining microcystins (peptide hepatotoxins) and microcystin-producing cyanobacteria*. *Water Research* 40, 3485-3496.
- Sarioglu, M. (2005). *Biological phosphorus removal in a sequencing batch reactor by using pure cultures*. *Process Biochemistry* 40, 1599–1603.
- Sawyer, C.; McCarty, P. & Parkin, G. (1994). *Chemistry for environmental engineering*. 4th Edition. McGraw-Hill.
- Schlesinger, W.H. (1991). *Biogeochemistry: An Analysis of Global Change*. Academic Press, Inc., San Diego.

- Sharma, V. K.; Triantis, T. M. ; Antoniou, M. G.; He, X.; Pelaez, M.; Han, C.; Song, W.; O'Shea, K.; Cruz, A. A.; Kaloudis, T.; Hiskia, A. & Dionysiou, D. D. (2012). *Destruction of microcystins by conventional and advanced oxidation processes: A review*. Separation and Purification Technology 91, 3–17.
- Silva, V.; Martín, A.; Martínez, F.; Malfeito, J.; Prádanos, P.; Palacio, L. & Hernández, A. (2011). *Electrical characterization of NF membranes. A modified model with charge variation along the pores*. Chemical Engineering Science 66, 2898–2911.
- Smil, V. (2000). *Phosphorus in the environment: natural flows and human interferences*. Annual Review of Energy and the Environment 25, 53-88.
- Spellman, F. R. (2003). *Handbook of water and wastewater treatment plant operations*. Lewis Publishers.
- Stumm, W.; Morgan, J. (1996). *Aquatic chemistry: chemical equilibria and rates in natural waters*. 3ª Edição, John Wiley & Sons, New York.
- Taylor, J. S. & Jacobs, E. P. (1996). Reverse osmosis and nanofiltration. In: Mallevialle, J.; Odendaal, P. E. & Wiesner, M. R. (eds) *Water treatment membrane processes*. McGraw-Hill.
- Tchobanoglous, G.; Burton, F.L. & Stensel, H.D. (2003). *Wastewater engineering: treatment and reuse*. 4th Edition, McGraw-Hill Higher Education, New York.
- Teixeira, A. R. S.; Santos, J. L. C. & Crespo, J. G. (2009). *Sustainable membrane-based process for valorisation of cork boiling wastewaters*. Separation and Purification Technology 66, 35–44.
- Teixeira, M. R. (2001). *Ultrafiltração no tratamento de águas para consumo humano*. Dissertação de mestrado em Engenharia Sanitária. Universidade Nova de Lisboa. Faculdade de Ciências e Tecnologia. Lisboa.
- Teixeira, M. R. & Sousa, V. S. (2012). *Fouling of nanofiltration membrane: Effects of NOM molecular weight and microcystins*. Desalination, doi:10.1016/j.desal.2012.03.012.
- Teixeira, M. R. & Rosa M. J. (1998). *Recuperação de água industrial utilizando tecnologia de membranas*. 1º Colóquio de Física do Instituto Politécnico de Tomar. A Física no Ensino, na Arte e no Ambiente. Escola Superior de Tecnologia. Tomar, 25 a 26 Novembro.

- Teixeira, M. R. & Rosa, M. J. (2005). *Microcystins removal by nanofiltration membranes*. Separation and Purification Technology 46, 192–201.
- Teixeira, M. R. & Rosa, M. J. (2006a). *The impact of the water background inorganic matrix on the natural organic matter removal by nanofiltration*. Journal of Membrane Science 279, 513-520.
- Teixeira, M. R. & Rosa, M. J. (2006b). *Neurotoxic and hepatotoxic cyanotoxins removal by nanofiltration*. Water Research 40, 2837 – 2846.
- Teixeira, M. R.; Rosa, M. J. & Nyström, M. (2005). *The role of membrane charge on nanofiltration performance*. Journal of Membrane Science 265, 160-166.
- Thistleton, J.; Berry, T. A.; Pearce, P. & Parsons, S. A. (2002). *Mechanisms of chemical phosphorus removal ii - Iron (iii) salt*. Trans IChemE 80, 265-269.
- USEPA (1976). *Process design manual for phosphorus removal*. U.S. Environmental protection agency Technology Transfer. Acedido em: <http://nepis.epa.gov/Exe/ZyPDF.cgi?Dockey=20007TYZ.PDF>, consultado a 15 de Setembro de 2012.
- USEPA (2010). *Monitoring & Assessment – Phosphorus*. Acedido em: <http://water.epa.gov/type/rsl/monitoring/vms56.cfm>, consultado a 10 de Abril de 2011.
- Vanotti, M. B.; Szogi, A. A. & Hunt, P. G. (2003). *Extraction of soluble phosphorus from swine wastewater*. Transactions of the ASAE 46, 1665-1674.
- Verliefde, A. R. D.; Cornelissen, E. R.; Heijman, S. G. J.; Petrinic, I.; Luxbacher, T.; Amy, G. L.; Van der Bruggen, B. & Dijk, J. C. (2009). *Influence of membrane fouling by (pretreated) surface water on rejection of pharmaceutically active compounds (PhACs) by nanofiltration membranes*. Journal of Membrane Science 330, 90-103.
- Wang, D.; Li, X. M.; Yang, Q.; Zeng, G. M.; Liao, D. X. & Zhang, J. (2008). *Biological Phosphorus removal in sequencing batch reactor with single-stage oxic process*. Bioresource Technology 99, 5466-5473.
- Wang, X.; Shang, W-J.; Wang, D-X.; Wu, L. & Tu, C-H. (2009). *Characterization and applications of nanofiltration membranes: State of the art*. Desalination 236, 316- 326.

Wiesner, M. R. & Aptel, P. (1996). Mass Transport and permeate flux and fouling in pressure driven process. In: Mallevalle, J.; Odendaal, P. E. & Wiesner, M. R. (eds) *Water treatment membrane processes*. McGraw-Hill.

Zhu, A.; Long, F.; Wang, X.; Zhu, W.; & Ma, J. (2007). *The negative rejection of H^+ in NF of carbonate solution and its influences on membrane performance*. Chemosphere 67, 1558-1565.

ANEXOS

ANEXO I

Neste anexo apresentam-se os valores de fluxo obtidos para cada uma das pressões (0, 5, 10, 15, 20, 25 e 30 bar), tanto para a membrana NF270 (Tabela I.1) como para a membrana NF90 (Tabela I.2). Estes dados foram obtidos com o objectivo de determinar a permeabilidade hidráulica de cada uma das membranas. A permeabilidade hidráulica é obtida através da recta de regressão linear do gráfico fluxo em função da pressão:

$$y = m x$$

Onde:

y – Fluxo (kg/hm^2)

x – Pressão (bar)

m – Permeabilidade hidráulica ($\text{kg}/\text{hm}^2\text{bar}$)

Tabela I.1 – Variação do fluxo, a 21°C, em função da pressão para a membrana NF270, com uma área de 0.072 m².

Pressão (bar)	Fluxo (kg/h m²)
0	0
5	55.4222
	55.1736
	55.5776
10	111.1552
	112.1496
	111.6058
15	160.5616
	161.0930
	161.0778
20	210.7899
	210.7453
	211.9176
25	263.3352
	263.5578
	263.7804
30	309.0466
	309.5108
	309.8879

Tabela I.2 – Variação do fluxo, a 21°C, em função da pressão para a membrana NF90, com uma área de 0.072 m².

Pressão (bar)	Fluxo (kg/hm²)
0	0
5	39.6735
	39.2332
	39.2939
10	81.8081
	80.9920
	81.2888
15	116.7097
	116.3387
	116.2349
20	151.8834
	151.7963
	151.9704
25	187.4790
	186.4781
	187.0439
30	217.1934
	218.1152
	218.2712

ANEXO II

Neste anexo apresentam-se os dados necessários ao cálculo do *cut-off* de cada membrana. Foram utilizados seis solutos de peso molar conhecido.

Tabela II.1 – Valores da concentração de cada soluto em estudo, a 21°C, no tanque (TQ) e no permeado (P), obtidos com a membrana NF270 (valores médios \pm desvio padrão).

	TQ (mg C/l)	$\bar{TQ} \pm \sigma$ (mg C/l)	P (mg C/l)	$\bar{P} \pm \sigma$ (mg C/l)
Etanol	24.14	23.89 \pm 0.24	17.10	17.02 \pm 0.09
	23.85		17.04	
	23.67		16.93	
Glicerol	23.65	23.03 \pm 0.54	14.65	14.70 \pm 0.08
	22.78		14.79	
	22.66		14.65	
DL-fenilalanina	22.74	22.67 \pm 0.08	1.635	1.64 \pm 0.02
	22.58		1.635	
	22.70		1.661	
Glucose	14.92	14.77 \pm 0.14	1.174	1.16 \pm 0.02
	14.75		1.136	
	14.65		1.158	
Sacarose	15.04	15.23 \pm 0.19	0.628	0.63 \pm 0.01
	15.24		0.638	
	15.41		0.631	
Rafinose	17.52	17.37 \pm 0.14	0.566	0.56 \pm 0.02
	17.26		0.574	
	17.32		0.538	

Tabela II.2 – Valores do peso molecular (PM) e coeficiente de rejeição (f) para a membrana NF270.

	PM (g/mol)	f	$\log[f/(1 - f)]$
Etanol	46.07	0.29	-0.395
Glicerol	92.09	0.36	-0.246
DL-fenilalanina	165.19	0.93	1.107
Glucose	180.16	0.92	1.071
Sacarose	342.30	0.96	1.363
Rafinose	594.52	0.97	1.478

Tabela II.3 – Valores da concentração de cada soluto em estudo, a 21°C, no tanque (TQ) e no permeado (P), obtidos com a membrana NF90 (valores médios \pm desvio padrão).

	TQ (mg C/l)	$\bar{TQ} \pm \sigma$ (mg C/l)	P (mg C/l)	$\bar{P} \pm \sigma$ (mg C/l)
Etanol	16.35	16.34 \pm 0.05	11.02	10.76 \pm 0.23
	16.29		10.63	
	16.38		10.62	
Glicerol	16.23	16.20 \pm 0.04	0.935	0.91 \pm 0.03
	16.2		0.907	
	16.16		0.881	
DL- fenilalanina	22.66	22.59 \pm 0.07	0.668	0.67 \pm 0.02
	22.59		0.688	
	22.52		0.648	
Glucose	14.53	14.55 \pm 0.02	0.532	0.55 \pm 0.02
	14.57		0.572	
	14.55		0.536	
Sacarose	15.45	15.55 \pm 0.09	0.291	0.30 \pm 0.01
	15.62		0.316	
	15.57		0.29	
Rafinose	15.28	15.38 \pm 0.11	0.314	0.32 \pm 0.01
	15.38		0.327	
	15.49		0.322	

Tabela II.4 – Valores do peso molecular (PM) e coeficiente de rejeição (f) para a membrana NF90.

	PM (g/mol)	f	log[f/(1 - f)]
Etanol	46.07	0.34	-0.285
Glicerol	92.09	0.94	1.226
DL-fenilalanina	165.19	0.97	1.516
Glucose	180.16	0.96	1.409
Sacarose	342.30	0.98	1.721
Rafinose	594.52	0.98	1.671

ANEXO III

Neste anexo apresentam-se os valores de fluxo obtidos nos ensaios da escolha da membrana (Tabelas III.1 e III.2) e nos ensaios de desempenho da membrana escolhida (Tabelas III.3 e III.4).

Tabela III.1 – Fluxo da AD+KCl+P, a 21°C, para as membranas em estudo.

TxR	Fluxo (kg/hm ²)	
	NF270	NF90
0	111.29	82.14
35	111.94	80.25
65	111.53	78.93
86	111.44	77.07

Tabela III.2 – Fluxo da AD+KCl+CaCl₂+P, a 21°C, para as membranas em estudo.

TxR	Fluxo (kg/hm ²)	
	NF270	NF90
0	111.23	79.70
35	108.01	78.09
65	106.89	77.41
86	104.48	75.28

Tabela III.3 – Fluxo da AA+P, a 21°C, para as membranas em estudo.

TxR	Fluxo (kg/hm ²)
	NF90
0	76.76
35	73.46
65	71.66
86	70.73

Tabela III.4 – Fluxo da AA+P+MC, a 21°C, para as membranas em estudo.

TxR	Fluxo (kg/hm ²)
	NF90
0	69.80
35	32.98
75	30.45

ANEXO IV

Neste anexo apresentam-se os valores da condutividade obtidos nos ensaios da escolha da membrana (Tabela IV.1, IV.2, IV.3 e IV.4) e nos ensaios de desempenho da membrana escolhida (Tabela IV.5 e IV.6).

A remoção é calculada pela seguinte fórmula:

$$R (\%) = \frac{TQ - Perm}{TQ} \times 100$$

Onde:

R – Remoção (%)

TQ – Condutividade no tanque ($\mu\text{S/cm}$)

$Perm$ – Condutividade no permeado ($\mu\text{S/cm}$)

Tabela IV.1 – Valores da condutividade ($\mu\text{S/cm}$) para a AD+KCl+P, obtidos com a membrana NF270 e a respectiva remoção (remoção média \pm desvio padrão).

TxR (%)	TQ ($\mu\text{S/cm}$)	Conc ($\mu\text{S/cm}$)	Perm ($\mu\text{S/cm}$)	R (%)	$\bar{R} \pm \sigma$ (%)
0	118.5	120.3	40.9	65.5	65.6 \pm 0.2
	118.6	120.2	40.9	65.5	
	118.8	120.2	40.6	65.8	
35	149.3	151.7	55.8	62.6	62.6 \pm 0.0
	149.2	151.9	55.8	62.6	
	149.3	151.6	55.7	62.7	
65	207	208	81.6	60.6	60.5 \pm 0.1
	206	208	81.6	60.4	
	207	208	81.6	60.6	
86	287	235	121.3	57.7	57.8 \pm 0.1
	287	235	121.4	57.7	
	288	235	121.4	57.8	

(TQ - tanque; Conc- concentrado; Perm- permeado; R- remoção)

Tabela IV.2 – Valores da condutividade ($\mu\text{S/cm}$) para a AD+KCl+P, obtidos com a membrana NF90 e a respectiva remoção (remoção média \pm desvio padrão).

TxR (%)	TQ ($\mu\text{S/cm}$)	Conc ($\mu\text{S/cm}$)	Perm ($\mu\text{S/cm}$)	R (%)	$\bar{R} \pm \sigma$ (%)
0	96	117.9	9.04	90.6	90.6 \pm 0.0
	96.1	117.9	9.01	90.6	
	96.2	118.1	9.01	90.6	
35	161.4	162.3	12.22	92.4	92.4 \pm 0.0
	161.5	162.1	12.27	92.4	
	161.6	162.2	12.28	92.4	
65	251	251	16.17	93.6	93.6 \pm 0.0
	251	251	16.16	93.6	
	251	251	16.16	93.6	
86	336	394	25.1	92.5	92.5 \pm 0.0
	336	394	25.1	92.5	
	337	394	25.1	92.6	

(TQ - tanque; Conc- concentrado; Perm- permeado; R- remoção)

Tabela IV.3 – Valores da condutividade ($\mu\text{S/cm}$) para a AD+KCl+CaCl₂+P, obtidos com a membrana NF270 e a respectiva remoção (remoção média \pm desvio padrão).

TxR (%)	TQ ($\mu\text{S/cm}$)	Conc ($\mu\text{S/cm}$)	Perm ($\mu\text{S/cm}$)	R (%)	$\bar{R} \pm \sigma$ (%)
0	289	324	120.5	58.3	58.2 \pm 0.1
	288	324	120.7	58.1	
	288	324	120.6	58.1	
35	392	391	139.8	64.3	64.4 \pm 0.1
	392	391	139.8	64.3	
	392	391	139.3	64.5	
65	412	509	136.5	66.9	66.9 \pm 0.0
	411	509	136	66.9	
	412	509	136.1	67.0	
86	667	657	220	67.0	67.1 \pm 0.1
	667	656	219	67.2	
	666	657	219	67.1	

(TQ - tanque; Conc- concentrado; Perm- permeado; R- remoção)

Tabela IV.4 – Valores da condutividade ($\mu\text{S/cm}$) para a AD+KCl+CaCl₂+P, obtidos com a membrana NF90 e a respectiva remoção (remoção média \pm desvio padrão).

TxR (%)	TQ ($\mu\text{S/cm}$)	Conc ($\mu\text{S/cm}$)	Perm ($\mu\text{S/cm}$)	R (%)	$\bar{R} \pm \sigma$ (%)
0	312	276	15.73	95.0	95.0 \pm 0.0
	312	278	15.7	95.0	
	313	278	15.61	95.0	
35	440	446	16.36	96.3	96.3 \pm 0.0
	439	446	16.34	96.3	
	439	446	16.34	96.3	
65	654	662	26.8	95.9	95.9 \pm 0.0
	655	664	26.7	95.9	
	654	663	26.5	95.9	
86	1000	992	36.6	96.3	96.3 \pm 0.0
	1001	991	36.6	96.3	
	1001	992	36.6	96.3	

(TQ - tanque; Conc- concentrado; Perm- permeado; R- remoção)

Tabela IV.5 – Valores da condutividade ($\mu\text{S/cm}$) para a AA+P, obtidos com a membrana NF90 e a respectiva remoção (remoção média \pm desvio padrão).

TxR (%)	TQ ($\mu\text{S/cm}$)	Conc ($\mu\text{S/cm}$)	Perm ($\mu\text{S/cm}$)	R (%)	$\bar{R} \pm \sigma$ (%)
0	360	362	7.75	97.8	97.8 \pm 0.0
	360	361	7.84	97.8	
	360	361	7.88	97.8	
35	499	502	8.83	98.2	98.2 \pm 0.0
	498	503	8.85	98.2	
	498	502	8.91	98.2	
65	739	745	11.43	98.5	98.5 \pm 0.0
	739	746	11.36	98.5	
	740	746	11.42	98.5	
86	1144	1134	21.4	98.1	98.1 \pm 0.0
	1145	1135	21.8	98.1	
	1145	1135	21.5	98.1	

(TQ - tanque; Conc- concentrado; Perm- permeado; R- remoção)

Tabela IV.6 – Valores da condutividade ($\mu\text{S/cm}$) para a AA+P+MC, obtidos com a membrana NF90 e a respectiva remoção (remoção média \pm desvio padrão).

TxR (%)	TQ ($\mu\text{S/cm}$)	Conc * ($\mu\text{S/cm}$)	Perm ($\mu\text{S/cm}$)	R (%)	$\bar{R} \pm \sigma$ (%)
0	379		6.58	98.3	98.2 \pm 0.0
	378	-	6.64	98.2	
	378		6.87	98.2	
35	481		10.45	97.8	97.8 \pm 0.0
	480	-	10.47	97.8	
	480		10.47	97.8	
75	824		15.17	98.2	98.1 \pm 0.0
	824	-	15.38	98.1	
	825		15.49	98.1	

(TQ - tanque; Conc- concentrado; Perm- permeado; R- remoção)

* Não foi medido por ser praticamente igual ao tanque

ANEXO V

Neste anexo apresentam-se os valores de fósforo obtidos nos ensaios da escolha da membrana (Tabela V.1, V.2, V.3 e V.4) e nos ensaios de desempenho da membrana escolhida (Tabela V.5 e V.6).

A remoção é calculada pela seguinte fórmula:

$$R (\%) = \frac{TQ - Perm}{TQ} \times 100$$

Onde:

R – Remoção (%)

TQ – Concentração de fósforo no tanque (µg/l)

Perm – Concentração de fósforo no permeado (µg/l)

Tabela V.1 – Valores da concentração de fósforo para a AD+KCl+P, obtidos com a membrana NF270 e a respectiva remoção (R) de fósforo (remoção média \pm desvio padrão).

	TxR (%)	Concentração P _{total} (μmol/l)			Concentração de P _{total} (μg/l)			R (%)	$\bar{R} \pm \sigma$ (%)
		TQ	Conc	P	TQ	Conc	P		
Replicado 1	0	2.931	3.414	0.875	181.5	211.5	54.2	70.1	69.41 \pm 0.64
		2.977	3.416	0.924	184.4	211.6	57.2	69.0	
		2.935	3.440	0.906	181.8	213.1	56.1	69.1	
Replicado 2		2.897	3.208		179.4	198.7		n/d	
2.887		3.216	n/d	178.8	199.2	n/d			
2.897		3.249		179.4	201.2				
Replicado 1	35	3.760	3.221	0.990	232.9	199.5	61.3	73.7	77.18 \pm 2.63
		3.789	3.248	0.925	234.7	201.2	57.3	75.6	
		3.757	3.204	0.925	232.7	198.5	57.3	75.4	
Replicado 2		3.230	3.132	0.669	200.1	194.0	41.4	79.3	
3.210		3.118	0.672	198.8	193.1	41.6	79.1		
3.204		3.085	0.638	198.5	191.1	39.5	80.1		
Replicado 1	65	4.081	4.932	1.575	252.8	305.5	97.6	61.4	60.86 \pm 0.69
		4.075	4.877	1.586	252.4	302.1	98.2	61.1	
		4.058	4.871	1.62	251.4	301.7	100.3	60.1	
Replicado 2				1.354			83.9	n/d	
n/d		n/d	1.357	n/d	n/d	84.1			
			1.360			84.2			
Replicado 1	86	6.938	6.505	2.344	429.7	402.9	145.2	66.2	75.44 \pm 9.98
		6.951	6.560	2.366	430.5	406.3	146.6	66.0	
		7.040	6.527	2.334	436.1	404.3	144.6	66.8	
Replicado 2		6.996	6.218	1.101	433.3	385.1	68.2	84.3	
7.055		6.247	1.105	437.0	386.9	68.4	84.3		
7.009		6.247	1.050	434.1	386.9	65.0	85.0		

n/d – não disponível

Tabela V.2 – Valores da concentração de fósforo para a AD+KCl+P, obtidos com a membrana NF90 e a respectiva remoção (R) de fósforo (remoção média \pm desvio padrão).

	TxR (%)	Concentração P _{total} (μmol/l)			Concentração de P _{total} (μg/l)			R (%)	$\bar{R} \pm \sigma$ (%)
		TQ	Conc	P	TQ	Conc	P		
Replicado 1	0	1.489	1.566	0.411	92.2	97.0	25.5	72.4	67.90 \pm 4.00
		1.499	1.564	0.501	92.8	96.9	31.0	66.6	
		1.511	1.582	0.533	93.6	98.0	33.0	64.7	
Replicado 2		1.500	1.499		92.9	92.8		n/d	
		1.499	1.553	n/d	92.8	96.2	n/d		
		1.542	1.510		95.5	93.5			
Replicado 1	35	1.371	1.603	0.842	84.9	99.3	52.2	38.6 •	94.85 \pm 0.78
		1.327	1.583	0.838	82.2	98.1	51.9	36.9 •	
		1.364	1.578	0.840	84.5	97.7	52.0	38.4 •	
Replicado 2		1.729	2.189	0.076	107.1	135.6	4.7	95.6	
		1.835	2.204	0.094	113.7	136.5	5.8	94.9	
		1.766	2.173	0.105	109.4	134.6	6.5	94.1	
Replicado 1	65	2.934	3.043	0.308	181.7	188.5	19.1	89.5 •	95.77 \pm 0.17
		2.907	3.042	0.000	180.1	188.4	8.0	95.6	
		2.956	3.042	0.000	183.1	188.4	8.0	95.6	
Replicado 2		3.099	3.04	0.000	192.0	188.3	8.0	95.8	
		3.128	3.08	0.000	193.7	190.8	8.0	95.9	
		3.206	3.081	0.000	198.6	190.8	8.0	96.0	
Replicado 1	86	4.309	3.348	0.002	266.9	207.4	8.0	97.0	96.86 \pm 0.14
		4.265	3.338	0.000	264.2	206.8	8.0	97.0	
		4.267	3.326	0.000	264.3	206.0	8.0	97.0	
Replicado 2		3.93	3.825	0.000	243.4	236.9	8.0	96.7	
		3.956	3.845	0.000	245.0	238.2	8.0	96.7	
		3.957	3.798	0.000	245.1	235.2	8.0	96.7	

n/d - não disponível
• - considerados outliers

Tabela V.3 – Valores da concentração de fósforo para a AD+KCl+CaCl₂+P, obtidos com a membrana NF270 e a respectiva remoção (R) de fósforo (remoção média ± desvio padrão).

	TxR (%)	Concentração P _{total} (μmol/l)			Concentração de P _{total} (μg/l)			R (%)	$\bar{R} \pm \sigma$ (%)		
		TQ	Conc	P	TQ	Conc	P				
Replicado 1	0	0.942	1.836	0.756	58.3	113.7	46.8	19.7	35.28 ± 17.11		
		0.955	1.855	0.789	59.2	114.9	48.9	17.4			
		1.029	1.863	0.800	63.7	115.4	49.6	22.3			
Replicado 2		1.916	1.946	0.895	118.7	120.5	55.4	53.3			
		1.913	1.950	0.991	118.5	120.8	61.4	48.2			
		2.008	1.973	0.988	124.4	122.2	61.2	50.8			
Replicado 1		35	2.038	2.834	0.508	126.2	175.5	31.5		75.1	76.14 ± 2.85
			2.051	2.844	0.548	127.0	176.2	33.9		73.3	
			2.071	2.826	0.562	128.3	175.0	34.8		72.9	
Replicado 2	2.622		2.805	0.525	162.4	173.7	32.5	80.0			
	2.682		2.736	0.593	166.1	169.5	36.7	77.9			
	2.673		2.836	0.594	165.6	175.7	36.8	77.8			
Replicado 1	65		3.219	2.943	0.495	199.4	182.3	30.7	84.6	79.91 ± 3.35	
			3.229	3.067	0.536	200.0	190.0	33.2	83.4		
			3.255	3.050	0.678	201.6	188.9	42.0	79.2		
Replicado 2		3.422	3.025	0.793	212.0	187.4	49.1	76.8			
		3.436	3.085	0.729	212.8	191.1	45.2	78.8			
		3.601	3.198	0.840	223.0	198.1	52.0	76.7			
Replicado 1		86	3.592	6.835	0.337	222.5	423.4	20.9	90.6		89.06 ± 1.48
			3.593	6.814	0.399	222.6	422.1	24.7	88.9		
			3.584	6.884	0.442	222.0	426.4	27.4	87.7		
Replicado 2	4.695		0.229	n/d	290.8	14.2	n/d				
	n/d		4.523	0.277	n/d	280.2	17.2	n/d			
	4.470		0.173	n/d	276.9	10.7	n/d				

n/d – não disponível

Tabela V.4 – Valores da concentração de fósforo para a AD+KCl+CaCl₂+P, obtidos com a membrana NF90 e a respectiva remoção (R) de fósforo (remoção média ± desvio padrão).

	TxR (%)	Concentração P _{total} (µmol/l)			Concentração de P _{total} (µg/l)			R (%)	$\bar{R} \pm \sigma$ (%)		
		TQ	Conc	P	TQ	Conc	P				
Replicado 1	0	1.990	2.034	0.000	123.3	126.0	8.0	93.5	94.09 ± 0.42		
		2.159	2.085	0.000	133.7	129.1	8.0	94.0			
		2.074	2.088	0.000	128.5	129.3	8.0	93.8			
Replicado 2		2.219	2.746	0.000	137.4	170.1	8.0	94.2			
		2.297	2.766	0.000	142.3	171.3	8.0	94.4			
		2.424	2.803	0.000	150.1	173.6	8.0	94.7			
Replicado 1		35	2.365	2.331	0.104	146.5	144.4	6.4		95.6	94.39 ± 1.25
			2.473	2.375	0.169	153.2	147.1	10.5		93.2	
			2.493	2.410	0.187	154.4	149.3	11.6		92.5	
Replicado 2	2.543		2.353	0.000	157.5	145.7	8.0	94.9			
	2.625		2.436	0.000	162.6	150.9	8.0	95.1			
	2.616		2.485	0.000	162.0	153.9	8.0	95.1			
Replicado 1	65		3.409	2.996	0.197	211.2	185.6	12.2	94.2	93.40 ± 0.85	
			3.417	3.037	0.224	211.6	188.1	13.9	93.4		
			3.383	2.997	0.253	209.5	185.6	15.7	92.5		
Replicado 2		3.259	3.774		201.9	233.8		n/d			
		3.207	3.772	n/d	198.6	233.6	n/d	n/d			
		3.268	3.784		202.4	234.4					
Replicado 1		86	5.370	4.572	0.374	332.6	283.2	23.2	93.0		93.11 ± 0.45
			5.377	4.716	0.382	333.1	292.1	23.7	92.9		
			5.412	4.772	0.356	335.2	295.6	22.1	93.4		
Replicado 2	4.039		7.368	0.249	250.2	456.4	15.4	93.8			
	4.099		7.368	0.293	253.9	456.4	18.1	92.9			
	4.076		7.393	0.302	252.5	457.9	18.7	92.6			

n/d – não disponível

Tabela V.5 – Valores da concentração de fósforo para a AA+P, utilizando a membrana NF90 e a respectiva remoção (R) de fósforo (remoção média ± desvio padrão).

	TxR (%)	Concentração P _{total} (μmol/l)			Concentração de P _{total} (μg/l)			R (%)	$\bar{R} \pm \sigma$ (%)		
		TQ	Conc	P	TQ	Conc	P				
Replicado 1	0	5.896	6.075	0.924	365.2	376.3	57.2	84.3 *	90.73 ± 0.29		
		5.913	6.034	0.938	366.2	373.7	58.1	84.1 *			
		6.042	6.013	0.982	374.2	372.4	60.8	83.7 *			
Replicado 2		6.067	6.521	0.543	375.8	403.9	33.6	91.0			
		6.175	6.599	0.577	382.5	408.7	35.7	90.7			
		6.113	6.663	0.581	378.6	412.7	35.9	90.5			
Replicado 1		35	7.842	8.096	2.107	485.7	501.5	130.5		73.1 *	92.51 ± 0.65
			7.821	8.105	2.282	484.4	502.0	141.3		70.8 *	
			7.876	8.142	2.366	487.8	504.3	146.6		70.0 *	
Replicado 2	8.319		8.372	0.607	515.3	518.6	37.6	92.7			
	8.328		8.464	0.579	515.8	524.3	35.8	93.0			
	8.328		8.471	0.684	515.8	524.7	42.3	91.8			
Replicado 1	65		12.318	12.369	0.506	762.9	766.1	31.3	95.9	95.71 ± 0.14	
			12.465	12.388	0.56	772.1	767.3	34.7	95.5		
			12.478	12.411	0.546	772.9	768.7	33.8	95.6		
Replicado 2		12.604	11.982	0.528	780.7	742.2	32.7	95.8			
		12.614	11.912	0.546	781.3	737.3	33.8	95.7			
		12.637	11.957	0.535	782.7	740.6	33.1	95.8			
Replicado 1		86	19.422	19.102	0.426	1202.9	1183.1	26.4	97.8		98.10 ± 0.73
			19.426	19.060	0.513	1203.2	1180.6	31.8	97.4		
			19.429	19.132	0.540	1203.4	1185.0	33.4	97.2		
Replicado 2	19.101		18.707	0.246	1183.1	1158.7	15.2	98.7			
	19.089		18.686	0.205	1182.4	1157.4	12.7	98.9			
	19.105		18.731	0.274	1183.4	1160.2	16.9	98.6			

• - considerados outliers

Tabela V.6 – Valores da concentração de fósforo para a AA+P+MC, utilizando a membrana NF90 e a respectiva remoção (R) de fósforo (remoção média \pm desvio padrão).

	TxR (%)	Concentração P _{total} (μmol/l)			Concentração de P _{total} (μg/l)			R (%)	$\bar{R} \pm \sigma$ (%)		
		TQ	Conc *	P	TQ	Conc *	P				
Replicado 1	0	6.871	-	0.993	425.6	-	61.5	85.5	85.86 \pm 0.66		
		6.830	-	1.011	423.1	-	62.6	85.2			
		6.839	-	1.020	423.6	-	63.2	85.1			
Replicado 2		6.135	-	0.838	380.0	-	51.9	86.3			
		6.170	-	0.835	382.2	-	51.7	86.5			
		6.161	-	0.830	381.6	-	51.4	86.5			
Replicado 1		35	8.151	-	0.802	504.9	-	49.7		90.2	91.13 \pm 1.08
			8.263	-	0.811	511.8	-	50.2		90.2	
			8.232	-	0.812	509.9	-	50.3		90.1	
Replicado 2	8.286		-	0.624	513.2	-	38.7	92.5			
	8.220		-	0.650	509.1	-	40.3	92.1			
	8.260		-	0.685	511.6	-	42.4	91.7			
Replicado 1	75		16.412	-	0.506	1016.6	-	31.3	96.9	96.55 \pm 0.24	
			16.574	-	0.56	1026.6	-	34.7	96.6		
			16.524	-	0.546	1023.5	-	33.8	96.7		
Replicado 2		14.631	-	0.528	906.2	-	32.7	96.4			
		14.714	-	0.546	911.4	-	33.8	96.3			
		14.731	-	0.535	912.4	-	33.1	96.4			

* Não foi medido por ser praticamente igual ao tanque

ANEXO VI

Neste anexo apresentam-se os valores de pH obtidos nos ensaios da escolha da membrana (Tabela VI.1, VI.2, VI.3 e VI.4) e nos ensaios de desempenho da membrana escolhida (Tabela VI.5 e VI.6).

Tabela VI.1 – Valores de pH para a AD+KCl+P, obtidos com a membrana NF270 e o respectivo pH médio (pH médio \pm desvio padrão).

TxR (%)	TQ	$\overline{TQ} \pm \sigma$	Conc	$\overline{Conc} \pm \sigma$	Perm	$\overline{Perm} \pm \sigma$
0	n/d		5.49		5.93	
	n/d	n/d	5.50	5.50 \pm 0.01	5.92	5.93 \pm 0.01
	n/d		5.50		5.93	
35	5.14		5.18		5.45	
	5.14	5.14 \pm 0.00	5.18	5.18 \pm 0.00	5.45	5.45 \pm 0.00
	5.14		5.18		5.45	
65	5.01		5.00		5.37	
	5.02	5.02 \pm 0.01	5.01	5.01 \pm 0.01	5.39	5.38 \pm 0.01
	5.02		5.01		5.39	
86	4.88		4.89		5.26	
	4.88	4.88 \pm 0.00	4.89	4.89 \pm 0.00	5.24	5.25 \pm 0.01
	4.88		4.89		5.25	

(TQ - tanque; Conc- concentrado; Perm- permeado)
n/d – não disponível

Tabela VI.2 – Valores de pH para a AD+KCl+P, obtidos com a membrana NF90 e o respectivo pH médio (pH médio \pm desvio padrão).

TxR (%)	TQ	$\overline{TQ} \pm \sigma$	Conc	$\overline{Conc} \pm \sigma$	Perm	$\overline{Perm} \pm \sigma$
0	6.12		5.20		5.60	
	6.12	6.12 \pm 0.01	5.20	5.20 \pm 0.01	5.61	5.61 \pm 0.01
	6.13		5.20		5.62	
35	5.65		5.64		5.50	
	5.65	5.65 \pm 0.01	5.65	5.65 \pm 0.01	5.51	5.51 \pm 0.01
	5.64		5.65		5.51	
65	5.57		5.59		5.65	
	5.58	5.58 \pm 0.01	5.59	5.59 \pm 0.01	5.66	5.66 \pm 0.01
	5.58		5.59		5.66	
86	5.51		5.59		5.60	
	5.52	5.52 \pm 0.01	5.60	5.59 \pm 0.01	5.62	5.61 \pm 0.01
	5.52		5.59		5.61	

(TQ - tanque; Conc- concentrado; Perm- permeado)

Tabela VI.3 – Valores de pH para a AD+KCl+CaCl₂+P, obtidos com a membrana NF270 e o respectivo pH médio (pH médio ± desvio padrão).

TxR (%)	TQ	$\overline{TQ} \pm \sigma$	Conc	$\overline{Conc} \pm \sigma$	Perm	$\overline{Perm} \pm \sigma$
0	5.23	5.24 ± 0.01	5.15	5.15 ± 0.01	5.08	5.08 ± 0.01
	5.24		5.15		5.08	
	5.24		5.14		5.09	
35	5.12	5.13 ± 0.01	5.16	5.16 ± 0.01	5.05	5.05 ± 0.01
	5.13		5.16		5.05	
	5.13		5.16		5.06	
65	5.26	5.27 ± 0.01	5.21	5.22 ± 0.01	5.04	5.05 ± 0.01
	5.27		5.22		5.05	
	5.27		5.22		5.05	
86	5.29	5.30 ± 0.01	5.26	5.26 ± 0.00	5.04	5.04 ± 0.01
	5.30		5.26		5.05	
	5.30		5.26		5.04	

(TQ - tanque; Conc- concentrado; Perm- permeado)

Tabela VI.4 – Valores de pH para a AD+KCl+CaCl₂+P, obtidos com a membrana NF90 e o respectivo pH médio (pH médio ± desvio padrão).

TxR (%)	TQ	$\overline{TQ} \pm \sigma$	Conc	$\overline{Conc} \pm \sigma$	Perm	$\overline{Perm} \pm \sigma$
0	5.61	5.61 ± 0.00	5.60	5.60 ± 0.01	5.42	5.42 ± 0.01
	5.61		5.60		5.42	
	5.61		5.59		5.41	
35	5.66	5.66 ± 0.00	5.65	5.65 ± 0.00	5.40	5.38 ± 0.02
	5.66		5.65		5.37	
	5.66		5.65		5.37	
65	5.69	5.69 ± 0.00	5.68	5.68 ± 0.00	5.30	5.32 ± 0.02
	5.69		5.68		5.32	
	5.69		5.68		5.34	
86	5.34	5.35 ± 0.01	5.67	5.67 ± 0.01	5.28	5.28 ± 0.01
	5.35		5.67		5.29	
	5.36		5.68		5.28	

(TQ - tanque; Conc- concentrado; Perm- permeado)

Tabela VI.5 – Valores de pH para AA+P, obtidos com a membrana NF90 e o respectivo pH médio (pH médio \pm desvio padrão).

TxR (%)	TQ	$\overline{TQ} \pm \sigma$	Conc	$\overline{Conc} \pm \sigma$	Perm	$\overline{Perm} \pm \sigma$
0	7.51	7.51 \pm 0.01	7.59	7.60 \pm 0.01	5.92	5.93 \pm 0.01
	7.51		7.60		5.93	
	7.52		7.60		5.93	
35	7.80	7.81 \pm 0.01	7.78	7.79 \pm 0.01	6.08	6.06 \pm 0.04
	7.81		7.79		6.02	
	7.81		7.80		6.09	
65	8.27	8.28 \pm 0.01	8.24	8.24 \pm 0.01	6.45	6.45 \pm 0.01
	8.28		8.24		6.46	
	8.28		8.25		6.45	
86	8.47	8.47 \pm 0.00	8.47	8.47 \pm 0.00	6.46	6.47 \pm 0.01
	8.47		8.47		6.47	
	8.47		8.47		6.47	

(TQ - tanque; Conc- concentrado; Perm- permeado)

Tabela VI.6 – Valores de pH para AA+P+MC, obtidos com a membrana NF90 e o respectivo pH médio (pH médio \pm desvio padrão).

TxR (%)	TQ	$\overline{TQ} \pm \sigma$	Perm	$\overline{Perm} \pm \sigma$
0	7.55	7.55 \pm 0.00	5.89	5.91 \pm 0.03
	7.55		5.94	
	7.55		5.90	
35	7.77	7.77 \pm 0.00	6.02	6.05 \pm 0.03
	7.77		6.05	
	7.77		6.07	
75	7.94	7.94 \pm 0.01	6.65	6.65 \pm 0.02
	7.94		6.66	
	7.95		6.63	

(TQ - tanque; Perm- permeado)

O concentrado não foi medido por ser praticamente igual ao tanque

ANEXO VII

Neste anexo apresentam-se os valores de COD (Tabela VII.1 e VII.2) e COT (Tabela VII.3 e VII.4) obtidos nos ensaios de desempenho da membrana escolhida.

A remoção é calculada pela seguinte fórmula:

$$R (\%) = \frac{TQ - Perm}{TQ} \times 100$$

Onde:

R – Remoção (%)

TQ – COD/COT no tanque (mg C/l)

Perm – COD/COT no permeado (mg C/l)

Tabela VII.1 – Valores de COD (mgC/l) para a AA+P, utilizando a membrana NF90 e a respectiva remoção (remoção média ± desvio padrão).

TxR (%)	TQ (mgC/l)	Conc (mgC/l)	Perm (mgC/l)	R (%)	$\bar{R} \pm \sigma$ (%)
0	1.728	1.902	0.521	69.85	70.45 ± 0.57
	1.741	1.912	0.505	70.99	
	1.759	1.942	0.519	70.49	
35	2.793	2.603	0.630	77.44	76.65 ± 0.70
	2.736	2.620	0.653	76.13	
	2.723	2.547	0.643	76.39	
65	3.954	4.058	0.771	80.50	78.91 ± 1.78
	3.803	3.943	0.790	79.23	
	3.829	4.040	0.881	76.99	
86	5.533	5.322	0.648	88.29	88.60 ± 0.29
	5.585	5.213	0.623	88.85	
	5.626	5.211	0.637	88.68	

(TQ - tanque; Conc- concentrado; Perm- permeado; R- remoção)

Tabela VII.2 – Valores de COT (mgC/l) para a AA+P, utilizando a membrana NF90 e a respectiva remoção (remoção média ± desvio padrão).

TxR (%)	TQ (mgC/l)	Conc (mgC/l)	Perm (mgC/l)	R (%)	$\bar{R} \pm \sigma$ (%)
0	2.231	2.03	0.625	71.99	71.63 ± 0.72
	2.209	2.067	0.645	70.80	
	2.301	2.044	0.642	72.10	
35	2.599	2.709	0.521	79.95	80.54 ± 0.61
	2.682	2.670	0.505	81.17	
	2.662	2.705	0.519	80.50	
65	3.954	4.058	0.771	80.50	78.91 ± 1.78
	3.803	3.943	0.79	79.23	
	3.829	4.04	0.881	76.99	
86	6.370	5.756	0.817	87.17	86.98 ± 0.36
	6.417	5.784	0.822	87.19	
	6.379	5.714	0.857	86.57	

(TQ - tanque; Conc- concentrado; Perm- permeado; R- remoção)

Tabela VII.3 – Valores de COD (mgC/l) para a AA+P+MC, utilizando a membrana NF90 e a respectiva remoção (remoção média ± desvio padrão).

TxR (%)	TQ (mgC/l)	Conc * (mgC/l)	Perm (mgC/l)	R (%)	$\bar{R} \pm \sigma$ (%)
0	2.294		0.517	77.46	77.22 ± 0.83
	2.294	-	0.507	77.90	
	2.235		0.530	76.29	
35	2.684		1.124	58.12	58.22 ± 0.10
	2.769	-	1.157	58.22	
	2.699		1.125	58.32	
75	5.418		1.150	78.77	78.31 ± 0.71
	5.315	-	1.196	77.50	
	5.457		1.164	78.67	

(TQ - tanque; Conc- concentrado; Perm- permeado; R- remoção)

* Não foi medido por ser praticamente igual ao tanque

Tabela VII.4 – Valores de COT (mgC/l) para a AA+P+MC, utilizando a membrana NF90 e a respectiva remoção (remoção média \pm desvio padrão).

TxR (%)	TQ (mgC/l)	Conc * (mgC/l)	Perm (mgC/l)	R (%)	$\bar{R} \pm \sigma$ (%)
0	2.720		0.861	68.35	68.27 \pm 1.33
	2.795	-	0.851	69.55	
	2.677		0.886	66.90	
35	3.159		1.323	58.12	56.49 \pm 2.24
	3.024	-	1.393	53.94	
	3.146		1.340	57.41	
75	5.857		1.150	80.37	79.77 \pm 0.53
	5.791	-	1.196	79.35	
	5.704		1.164	79.59	

(TQ - tanque; Conc- concentrado; Perm- permeado; R- remoção)

* Não foi medido por ser praticamente igual ao tanque

ANEXO VIII

Neste anexo apresentam-se os valores de UV_{254nm} obtidos nos ensaios de desempenho da membrana escolhida.

A remoção é calculada pela seguinte fórmula:

$$R (\%) = \frac{(TQ - branco) - (Perm - branco)}{(TQ - branco)} \times 100$$

Onde:

R – Remoção (%)

TQ – Valor de UV_{254nm} no tanque (cm^{-1})

$Perm$ – Valor de UV_{254nm} no permeado (cm^{-1})

$branco$ – Valor determinado em $0.035 cm^{-1}$

Tabela VIII.1 – Valores de UV_{254nm} (cm^{-1}) para a AA+P, utilizando a membrana NF90 e a respectiva remoção (remoção média \pm desvio padrão).

TxR (%)	TQ (cm^{-1})	Conc (cm^{-1})	Perm (cm^{-1})	R (%)	$\bar{R} \pm \sigma$ (%)
0	0.078	0.079	0.035	99.23	97.69 \pm 2.66
	0.078	0.079	0.035	99.23	
	0.078	0.078	0.037	94.62	
35	0.090	0.088	0.036	97.59	96.44 \pm 1.00
	0.091	0.088	0.037	95.86	
	0.091	0.089	0.037	95.86	
65	0.117	0.115	0.036	98.38	98.37 \pm 0.01
	0.116	0.115	0.036	98.36	
	0.116	0.115	0.036	98.36	
86	0.158	0.155	0.031	100.00	100.00 \pm 0.0
	0.158	0.155	0.032	100.00	
	0.160	0.156	0.032	100.00	

(TQ - tanque; Conc- concentrado; Perm- permeado; R- remoção)

Tabela VIII.2 – Valores de UV_{254nm} (cm^{-1}) para a AA+P+MC, utilizando a membrana NF90 e a respectiva remoção (remoção média \pm desvio padrão).

TxR (%)	TQ (cm^{-1})	Conc * (cm^{-1})	Perm (cm^{-1})	R (%)	$\bar{R} \pm \sigma$ (%)
0	0.013		0.000	100.00	100.00 \pm 0.0
	0.012	-	0.000	100.00	
	0.013		0.000	100.00	
35	0.031		0.000	100.00	100.00 \pm 0.0
	0.032	-	0.000	100.00	
	0.032		0.000	100.00	
75	0.074		0.000	100.00	100.00 \pm 0.0
	0.074	-	0.000	100.00	
	0.074		0.000	100.00	

(TQ - tanque; Conc- concentrado; Perm- permeado; R- remoção)

* Não foi medido por ser praticamente igual ao tanque

ANEXO IX

Neste anexo apresentam-se os valores de microcistinas obtidos nos ensaios de desempenho da membrana escolhida.

A remoção é calculada pela seguinte fórmula:

$$R (\%) = \frac{TQ - Perm}{TQ} \times 100$$

Onde:

R – Remoção (%)

TQ – Concentração de microcistinas no tanque (µg/l)

Perm – Concentração de microcistinas no permeado (µg/l)

Tabela IX.1 – Valores de concentração de microcistinas (MC) para a AA+P+MC, na solução inicial e a respectiva concentração média (concentração média ± desvio padrão).

[MC] (µg/l)	$\overline{[MC]} \pm \sigma$ (µg/l)
8.524	8.588 ± 0.091
8.652	

Tabela IX.2 – Valores de concentração de microcistinas (µg/l) para a AA+P+MC, utilizando a membrana NF90 e a respectiva remoção (remoção média ± desvio padrão).

TxR (%)	TQ (µg/l)	Perm (µg/l)	R (%)	$\overline{R} \pm \sigma$ (%)
0	7.105	0.0613	99.14	99.14 ± 0.00
	7.011	0.0603	99.14	
35	12.350	0.0181	99.85	99.85 ± 0.00
	12.562	0.0185	99.85	
75	7.567	0.1144	98.49	98.50 ± 0.02
	7.840	0.1170	98.51	

(TQ – tanque; Perm- permeado; R- remoção)

