

UNIVERSIDADE TECNOLÓGICA FEDERAL DO PARANÁ
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM CIÊNCIA E TECNOLOGIA AMBIENTAL

CHARYANE SATIE SATO

**APLICAÇÃO DE MEMBRANAS DE NANOFILTRAÇÃO NF90 PRÉ-
TRATADAS EM ETANOL E ÁGUA NA REMOÇÃO DE 2-MIB E
GEOSMINA**

DISSERTAÇÃO

CURITIBA

2016

CHARYANE SATIE SATO

**APLICAÇÃO DE MEMBRANAS DE NANOFILTRAÇÃO NF90 PRÉ-
TRATADAS EM ETANOL E ÁGUA NA REMOÇÃO DE 2-MIB E
GEOSMINA**

Dissertação apresentada como requisito para obtenção do grau de Mestre em Ciência e Tecnologia Ambiental do Programa de Pós-Graduação em Ciência e Tecnologia Ambiental, da Universidade Tecnológica Federal do Paraná. Área de concentração: Tecnologias e Processos Ambientais

Orientadora: Prof.^a Dr.^a Fátima de Jesus Bassetti
Coorientadora: Prof.^a Dr.^a Lucila Adriani Coral

CURITIBA

2016

Dados Internacionais de Catalogação na Publicação

S253a Sato, Charyane Satie
2016 Aplicação de membranas de nanofiltração NF90 pré-tratadas em etanol e água na remoção de 2-MIB e geosmina / Charyane Satie Sato.-- 2016.
66 f. : il. ; 30 cm.

Texto em português, com resumo em inglês

Disponível também via World Wide Web

Dissertação (Mestrado) - Universidade Tecnológica Federal do Paraná. Programa de Pós-graduação em Ciência e Tecnologia Ambiental, Curitiba, 2016

Bibliografia: f. 61-66

1. Metabólitos. 2. Nanotecnologia. 3. Cianobactéria. 4. Água – Estações de tratamento – Inovações tecnológicas. 5. Água – Purificação. 6. Tecnologia ambiental – Dissertações. I. Bassetti, Fátima de Jesus. II. Coral, Lucila Adriani. III. Universidade Tecnológica Federal do Paraná. Programa de Pós-graduação em Ciência e Tecnologia Ambiental. IV. Título.

CDD: Ed. 22 – 363.7

Biblioteca Central da UTFPR, Câmpus Curitiba

TERMO DE APROVAÇÃO

APLICAÇÃO DE MEMBRANAS DE NANOFILTRAÇÃO NF90 PRÉ-TRATADAS EM ETANOL E ÁGUA NA REMOÇÃO DE 2-MIB E GEOSMINA

Por

CHARYANE SATIE SATO

Dissertação apresentada às 09 horas do dia 17 de junho de 2016, como requisito parcial para obtenção do título de MESTRE EM CIÊNCIAS AMBIENTAIS, na área de concentração Tecnologias e Processos Ambientais da Universidade Tecnológica Federal do Paraná, Campus Curitiba. A candidata foi arguida pela Banca Examinadora composta pelos professores abaixo assinados. Após deliberação, a Banca Examinadora considerou o trabalho aprovado.

Banca examinadora:

Prof^a. Dr^a. Fatima de Jesus Bassetti (Orientadora)
Programa de Pós-Graduação em Ciência e Tecnologia Ambiental
Universidade Tecnológica Federal do Paraná – UTFPR

Prof. Dr. Flávio Rubens Lapolli
Programa de Pós-Graduação em Engenharia Sanitária e Ambiental
Universidade Federal de Santa Catarina - UFSC

Prof^a Dr^a Roberta Carolina P. Rizzo Domingues
Formação Científica, Educacional e Tecnológica
Universidade Tecnológica Federal do Paraná – UTFPR

Visto da Coordenação:

Prof. Dr. Fernando Hermes Passig
Coordenador do PPGCTA

“A Folha de Aprovação assinada encontra-se na Coordenação do Programa de Pós-Graduação em Ciência e Tecnologia Ambiental.”

“Todos têm direito ao meio ambiente ecologicamente equilibrado, bem de uso comum do povo e essencial a sadia qualidade de vida, impondo-se ao Poder Público e a coletividade o dever de defendê-lo e preservá-lo para as presentes e futuras gerações”
(Art. 225 , Constituição Brasileira, 1988)

AGRADECIMENTOS

Primeiramente, agradeço a Deus, pois ele é a força maior que me move e me dá forças para seguir em frente sem desistir.

Agradeço a meus pais Teresinha e Hiroshi que estiveram comigo, que me deram os ensinamentos e educação para ser o que sou hoje e mostraram que é importante lutar pelo que queremos, nunca desistindo de nossos sonhos.

À minha família Hebert, Charlene, Henry e Leticia, que me ajudaram em meu trabalho e estão sempre a meu lado para o que precisei, e aos meus sobrinhos que amo tanto, que com sua simplicidade e amor me deram alegria em todos os dias que estiveram presentes comigo.

A minha orientadora Fatima de Jesus Bassetti, que esteve ao meu lado me auxiliando sempre, disponibilizando do seu tempo para me ajudar e mostrar sempre o melhor caminho para uma pesquisa de qualidade. A coorientadora Lucila Adriani Coral que com seu carinho e compreensão, sempre me auxiliou em meu projeto e para que ele estivesse bem escrito. Serei eternamente grata as duas e levarei na minha memória e coração tudo o que fizeram por mim.

Agradeço aos professores da banca Rosangela Bergamasco, Roberta Carolina Pellisari Rizzo Domingues e Flávio Rubens Lapolli pela participação como avaliadores deste trabalho.

A Universidade Tecnológica Federal do Paraná (UTFPR), juntamente com o Programa de Pós-Graduação em Ciência e Tecnologia Ambiental (PPGCTA), que cedeu o espaço e deu os aparatos e conhecimentos necessários para a conclusão do meu projeto.

A Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior (CAPES) que disponibilizou a bolsa para manter meus estudos e forneceu todos os documentos necessários para a concretização de minha pesquisa.

Ao Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico (CNPq) que financiou a pesquisa, fornecendo os subsídios para a aquisição dos materiais e insumos necessários.

Ao Instituto de Tecnologia do Paraná (TECPAR), que abriu suas portas para poder efetuar as análises e disponibilizou materiais que faltaram em meu projeto, em especial ao Laboratório de Agroquímica e ao Grupo de Química que me auxiliou em

tudo que precisei e disponibilizou o conhecimento para minhas análises e projeto. A Pontifícia Universidade Católica do Paraná (PUC-PR), em especial a Luciane S. Santos e ao professor Paulo César Soares Junior, do Laboratório de Caracterização e Ensaio de Materiais (LaCEM), que com todo o carinho e satisfação permitiu e se disponibilizou a realizar a análise de ângulo de contato.

Ao Instituto de Tecnologia para o Desenvolvimento (LACTEC), em especial a Cláudio Adriano Deger e sua esposa, minha grande amiga Janaina Ariadne Neves da Cruz Deger, que disponibilizaram insumos para meu projeto e apoio para minha pesquisa.

A Universidade Federal de Santa Catarina (UFSC) pelas análises de Microscopia de Força Atômica.

A Universidade Federal do Paraná (UFPR), em especial a Deonir Agustini e sua equipe do Centro de Microscopia Eletrônica pelas análises de microscopia Eletrônica de Varredura.

Aos meus companheiros de laboratório e agora grandes amigos, Maiara, Bruno, Amanda, Ana, Mônica e Raquel, que estiveram desde o começo comigo, ajudando em tudo o que precisei no período em que estive no laboratório.

Aos meus amigos Rennan, Marcia, Laritza, Ada Michele, Devânia, Loren, Arlene e Talita, que estiveram junto comigo.

Aos colegas da minha turma de mestrado, em especial a minha grande amiga Juliana e ao Marlon. Obrigada pelo companheirismo e amizade durante esta jornada de pesquisa.

Aos precursores, que me incentivaram a fazer o mestrado Leandro Pegoraro, Natalício Ferreira Leite e Eder José dos Santos. Obrigada pelo incentivo de vocês e por acreditarem e me fazerem acreditar que sou capaz.

A todos que de alguma maneira estiveram presentes ou percorreram ao meu lado em alguma parte desta minha trajetória do mestrado. Agradeço de todo meu coração, pois foi pelas pessoas, por suas palavras de apoio, pela paciência, pelo carinho e companheirismo que este projeto foi concretizado.

RESUMO

SATO, Charyane Satie. **Aplicação de membranas de nanofiltração NF90 pré-tratadas em etanol e água na remoção de 2-MIB e geosmina.** 2016. 66 f. Dissertação (Mestrado em Ciência e Tecnologia Ambiental) – Programa de Pós-Graduação em Ciência e Tecnologia Ambiental. Universidade Tecnológica Federal do Paraná, Curitiba, 2016.

A presença de metabólitos secundários oriundos de florações de cianobactérias tem sido um empecilho em estações de tratamento de água, uma vez que os processos convencionais utilizados removem somente células intactas destes microrganismos, mas não os metabólitos produzidos. Neste sentido, a tecnologia de filtração em membranas, especialmente a nanofiltração, tem sido estudada visando à remoção desses compostos. Este trabalho teve como objetivo principal, avaliar a eficiência da membrana de nanofiltração NF90 pré-tratada com água e etanol na retenção dos metabólitos secundários 2-MIB e geosmina. A avaliação teve início com o pré-tratamento da membrana em água e solução de etanol 50% (v/v) por um período de 60 minutos. As membranas pré-tratadas foram avaliadas quanto a permeabilidade à água e capacidade de retenção dos metabólitos a partir de pressões constantes de 4, 7 e 10 bar. Para a pressão que apresentou os melhores valores de fluxo permeado e retenção de metabólitos, foram realizados ensaios com pré-tratamento da membrana em etanol 99,9% (absoluto). Foram realizadas caracterizações das membranas por meio das técnicas de microscopia eletrônica de varredura (MEV), microscopia de força atômica (AFM) e molhabilidade. A avaliação da retenção dos metabólitos foi realizada a partir de soluções de trabalho em concentrações iniciais de 100 ng L⁻¹ ou 500 ng L⁻¹ (ensaios complementares na pressão de 7 bar) de 2-MIB e geosmina, preparadas a partir de padrão comercial. A quantificação dos metabólitos foi realizada por meio de cromatografia gasosa seguida de espectrometria de massas (CG/ES). Com o pré-tratamento da membrana em solução de etanol 50% (v/v), foi observado um aumento no fluxo permeado com a passagem da solução de 2-MIB e geosmina, com uma maior proporção ocorrendo na pressão de 7 bar (5,6 vezes), tendo-se retenções acima de 93% dos metabólitos. O tratamento da membrana em etanol 99,9%, no entanto, resultou em uma menor retenção dos metabólitos pela membrana (em média 88%) e fluxo permeado de aproximadamente 4,8 vezes superior ao obtido na membrana com tratamento em água. A partir dos resultados obtidos, pode-se considerar que o pré-tratamento com etanol propiciou uma melhoria no desempenho da membrana de nanofiltração em termos de fluxo permeado, especialmente quando tratada com solução a 50%, sem, no entanto, alterar a capacidade de retenção dos metabólitos.

Palavras-chave: Metabólitos secundários. Nanofiltração. Solvente orgânico.

ABSTRACT

SATO, Charyane Satie. **Application of nanofiltration membranes NF90 pretreated in ethanol and water in the removal of 2-MIB and geosmin.** 2016. 66 f. Dissertação (Mestrado em Ciência e Tecnologia Ambiental) – Programa de Pós-Graduação em Ciência e Tecnologia Ambiental, Universidade Tecnológica Federal do Paraná, Curitiba, 2016.

The presence of secondary originating from cyanobacteria metabolites has been an obstacle in water treatment stations, since the conventional processes used only remove intact cells of these microorganisms, but not the produced metabolites. In this sense, the filtration membrane technology, in particular, nanofiltration, has been studied aiming at the removal of these compounds. This work aimed to evaluate the efficiency of the membrane NF90 nanofiltration pretreated with water and ethanol in the retention of secondary metabolites 2-MIB and geosmin. The evaluation was initiated with the pre-treatment of the membrane in water and 50% ethanol solution (v/v) for a period of 60 minutes. The pre-treated membranes were tested for water permeability and retention capacity of metabolites from the constant pressure of 4, 7 and 10 bar. For the pressure that showed the best permeate flow rates and retention metabolites, tests were performed with pre-treatment of the membrane in 99.9% ethanol (absolute). Characterizations of the membranes were performed membrane through scanning electron microscopy techniques (SEM), atomic force microscopy (AFM) and wettability. The retention evaluation of metabolites was performed from working solutions at starting concentrations of 100 ng L⁻¹ or 500 ng L⁻¹ (testing at a pressure of 7 bar) of 2-MIB and geosmin, prepared from Standard commercial. Quantification of the metabolites was performed by gas chromatography followed by mass spectrometry (GC/ES). With the pre-treatment of the membrane in ethanol solution of 50% (v/v) there was an increase in the permeate flow with the passage of 2-MIB and geosmin solution with a higher proportion occurring pressure of 7 bar (5, 6 times) to be retained over 93% of metabolites. The treatment of the membrane in ethanol 99.9%, however, resulted in lower retention of metabolites by the membrane (average 88%) and permeate flux of approximately 4.8 times greater than that obtained with the membrane for water treatment. From the results obtained, it can be considered that pre-treatment with ethanol provided an improvement in performance of nanofiltration membrane in terms of permeate flux, especially when treated with a 50% solution, without, however, altering the ability of retention of metabolites.

Keywords: Secondary metabolites. Nanofiltration. Organic solvent.

LISTA DE SIMBOLOS E SIGLAS

(v/v)	Volume por volume
$\mu\text{g mL}^{-1}$	micrograma por mililitro
θ	ângulo de contato
2-MIB	2 – Metilisoborneol
AFM	Microscopia de Força Atômica
bar	Unidade de pressão equivale a 100 000 Pa
CEM	Centro de Microscopia
CG-EM	Cromatografia gasosa acoplada a Espectrometria de Massa
Da	Daltons
EDS	Espectroscopia de raios X por dispersão em energia
HCl	Ácido clorídrico
$\text{L m}^{-2} \text{h}^{-1}$	Unidade de Fluxo Permeado (litro; metro; hora)
MEV	Microscopia eletrônica de Varredura
MF	Microfiltração
MgSO_4	Sulfato de Magnésio
NaCl	Cloreto de Sódio
NaOCl	Hipoclorito de Sódio
NaOH	Hidróxido de sódio
NF	Nanofiltração
ng L^{-1}	Nanograma por litro
nm	Nanômetro
OI	Osmose Inversa
PS	Polisulfona
P.A.	Padrão Analítico
PAN	Poliacrilonitrila
PEEK	Poliéter cetona
PES	Polietersulfona
PVDF	Fluoreto de polivinilideno
SPME	Microextração em fase sólida
TECPAR	Instituto de Tecnologia do Paraná
UF	Ultrafiltração
UFPR	Universidade Federal do Paraná
UFSC	Universidade Federal de Santa Catarina
UTFPR	Universidade Tecnológica Federal do Paraná

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 - Características dos processos que utilizam a diferença de pressão como força motriz.....	22
Figura 2 - Ilustração esquemática do sentido do fluxo na membrana: (a) filtração convencional ou <i>Dead end</i> e (b) filtração tangencial ou <i>Cross flow</i>	23
Figura 3 - Ilustração esquemática do fenômeno de polarização por concentração...	24
Figura 4 - Ilustração esquemática da formação de camada gel em membrana porosa e densa	24
Figura 5 - Ilustração esquemática da colmatagem por adsorção e formação de torta	25
Figura 6 - Representação esquemática do comportamento do fluxo permeado da membrana (nanofiltração) em relação aos fenômenos de polarização por concentração e de <i>fouling</i> ao longo do tempo de filtração	26
Figura 7 - <i>Fotomicrografias</i> de <i>fouling</i> na membrana: por adsorção de compostos orgânicos (a), por saturação de compostos inorgânicos (b), <i>deposição de partículas</i> (c) e <i>biofouling</i> (d)	27
Figura 8 - Representação esquemática de uma membrana compósita	29
Figura 9 - Representação esquemática do sistema de filtração: (1) cilindro de nitrogênio líquido; (2) manômetro; (3) termômetro; (4) célula de filtração; (5) disposição da membrana filtrante sobre tela metálica no interior da célula; (6) agitador magnético e placa metálica de aquecimento; (7) saída de permeado	35
Figura 10 - Fluxograma da sequência de atividades desenvolvidas	36
Figura 11 - <i>Fotomicrografias</i> da superfície da membrana NF90. (a, b) Membrana sem tratamento; (c, d) Membrana imersa em água; (e, f) Membrana imersa em solução de etanol 50% (v/v) (magnitude de 35.000x e 70.000x)	43
Figura 12 - Imagens de Microscopia de Força Atômica da superfície da membrana NF90: (a) Membrana nova; (b) Membrana imersa em água; (c) Membrana imersa em solução de etanol 50% (v/v); (d) Membrana imersa em etanol 99,9%.	45

Figura 13 - Comportamento do fluxo permeado obtido para a membrana NF90 quando pré-tratada com água, solução de etanol 50% (v/v) ou etanol 99,9%.....	46
Figura 14 - Comportamento do fluxo permeado obtido para a membrana NF90, com pré-tratamento em água e em solução de etanol 50% (v/v) durante a filtração da amostra contendo 2-MIB e geosmina, nas pressões de 4, 7 e 10 bar.....	50
Figura 15 - Comportamento do fluxo permeado obtido para a membrana NF90, com pré-tratamento em água, solução de etanol 50% (v/v) e etanol 99,9%, durante a permeabilidade em água e filtração da amostra contendo 2-MIB e geosmina, na pressão de 7 bar.....	51
Figura 16 - Comportamento do fluxo permeado obtido para a membrana NF90, com pré-tratamento em água e com solução de etanol 50% (v/v) durante a permeabilidade em água e a filtração da amostra contendo 2-MIB e geosmina (concentração de 100 ng L ⁻¹ e 500 ng L ⁻¹), na pressão de 7 bar.....	52
Figura 17 - Comportamento do fluxo permeado para a membrana NF90 nas etapas de permeabilidade a água, caracterização do <i>fouling</i> e após limpeza nas pressões de 4 bar (a), 7 bar (b) e 10 bar (c).....	53
Figura 18 - Comportamento do fluxo permeado para a membrana NF90 nas etapas de permeabilidade a água, caracterização do <i>fouling</i> e após limpeza nas pressões de 7 bar.....	54
Figura 19 - Comportamento do fluxo permeado para a membrana NF90 nas etapas de permeabilidade à água, caracterização do <i>fouling</i> e após limpeza na pressão de 7 bar e concentração e solução de 2-MIB e geosmina com concentração de 100 ng L ⁻¹ e 500 ng L ⁻¹	55
Figura 20 - Remoção de 2-MIB e geosmina nas pressões 4 (a), 7 (b) e 10 bar (c) das membranas com pré-tratamento em solução de etanol 50% (v/v).....	57
Figura 21 - Média das remoções de 2-MIB e geosmina nas pressões 4, 7 e 10 bar das membranas pré-tratadas em água, solução de etanol 50% (v/v) e etanol 99,9%.....	57
Figura 22 - Remoção média de 2-MIB e geosmina na pressão de 7 bar das membranas pré-tratas em água e solução de etanol 50% (v/v).....	58

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 – Características físicas e químicas da membrana NF90	34
Tabela 2 - Valores de fluxo permeado obtidos para a membrana NF90 imersas em água, solução de etanol 50% (v/v) e etanol 99,9% para as pressões de 4, 7 e 10 bar	47
Tabela 3 - Resultados do teste Tukey, análise estatística realizada para as membranas pré- tratadas em água, solução de etanol 50% (v/v) e etanol 99,9% na pressão de 7 bar	47
Tabela 4 – Valores de ângulo de contato e desvio padrão obtidos para a membrana NF90 com e sem pré-tratamento.....	48
Tabela 5 - Valores médios de permeabilidade e fluxo permeado da solução contendo 2-MIB e geosmina, obtidos para a membrana NF90 imersas em água, solução de etanol 50% (v/v) e etanol 99,9% para as pressões de 4, 7 e 10 bar	51
Tabela 6 – Valores de fluxo permeado em água obtidos para a membrana NF90 imersa em água, solução de etanol 50% (v/v) e etanol 99,9%.....	54
Tabela 7 – Valores de fluxo permeado em água obtidos para a membrana NF90 imersa em água e etanol 50% com solução contendo 2-MIB e geosmina em concentração de 100 ng L ⁻¹ e 500 ng L ⁻¹	55
Tabela 8 - Resultados do teste Tukey, análise estatística realizada para as membranas pré- tratadas em água, solução de etanol 50% (v/v) e etanol 99,9% na pressão de 7 bar	59

LISTA DE QUADROS

Quadro 1 – Características químicas dos metabólitos 2-MIB e geosmina	20
Quadro 2 – Classificação dos processos de separação por membranas utilizados para tratamento de água	22
Quadro 3 – Parâmetros analisados em membranas de nanofiltração.....	31

SUMÁRIO

1 INTRODUÇÃO	16
2 OBJETIVOS	18
2.1 OBJETIVO GERAL	18
2.2. OBJETIVOS ESPECÍFICOS	18
3 REFERENCIAL TEÓRICO	19
3.1 CIANOBACTÉRIAS.....	19
3.1.1 2- Metilisoborneol e Geosmina	19
3.2 PROCESSOS DE SEPARAÇÃO EM MEMBRANAS	21
3.3 NANOFILTRAÇÃO.....	28
3.3.1 Tratamento com Solventes Orgânicos	31
3.4 APLICAÇÃO DE MEMBRANAS DE NANOFILTRAÇÃO PARA A REMOÇÃO DOS METABÓLITOS SECUNDÁRIOS 2-MIB E GEOSMINA.....	32
4 MATERIAIS E MÉTODOS	34
4.1 MATERIAIS	34
4.1.1 Membrana de Nanofiltração	34
4.1.2 Soluções de 2-MIB e Geosmina	34
4.1.3 Sistema de Filtração	35
4.2 DESENVOLVIMENTO EXPERIMENTAL	35
4.3 CARACTERIZAÇÃO FÍSICA DAS MEMBRANAS	38
4.3.1 Microscopia Eletrônica de Varredura - MEV	39
4.3.2 Microscopia de Força Atômica – AFM	39
4.3.3 Ângulo de Molhabilidade – Ângulo de Contato	39
4.4 PROCEDIMENTOS ANALÍTICOS	40
4.4.1 Quantificação de 2-MIB e Geosmina	40
4.5 ANÁLISE ESTATÍSTICA	40
5. RESULTADOS E DISCUSSÃO	42
5.1 CARACTERIZAÇÃO MORFOLÓGICA DA MEMBRANA	42
5.1.1 Caracterização por Microscopia Eletrônica de Varredura	42
5.2 CARACTERIZAÇÃO POR MICROSCOPIA DE FORÇA ATÔMICA	44
5.3 AVALIAÇÃO DO DESEMPENHO DA MEMBRANA.....	46
5.3.1 Permeabilidade à Água	46

5.3.2 Comportamento do Fluxo Permeado Durante Filtração da Solução Contendo 2-MIB e Geosmina.....	49
5.3.3 Avaliação da Formação de <i>Fouling</i>	52
5.4 ANÁLISE DA RETENÇÃO DOS METABÓLITOS	56
6 CONCLUSÕES E RECOMENDAÇÕES	60
REFERÊNCIAS.....	61

1 INTRODUÇÃO

Os Metabólitos secundários 2-metilisoborneol (2-MIB) e geosmina são compostos que ocorrem naturalmente na água, cuja presença vem sendo cada vez mais associada com a ocorrência de eventos de floração de cianobactérias. Tais eventos são associados ao aumento na concentração de nutrientes (nitrogênio e fósforo) em mananciais de abastecimento de água, acarretando comumente no fenômeno de eutrofização, o qual é associado à atividades antrópicas, precariedade dos serviços de saneamento e infraestrutura básica, atividades agrícolas e a urbanização mal planejada (ZAT, 2009).

Os compostos 2-MIB e geosmina não são considerados metabólitos tóxicos, mas a presença destes na água tornou-se uma preocupação para as estações de tratamento de água, uma vez que apresentam sabor e odor facilmente perceptíveis pelos consumidores, mesmo quando em baixas concentrações (ANTONOPOULOU *et al.*, 2014).

Os processos convencionais de tratamento são descritos como eficazes na remoção de células de algas e cianobactérias. No entanto, sua atuação na remoção de metabólitos secundários é bastante limitada ou nula (MÜLLER; RODRIGUEZ; CYBIS, 2009). Por essa razão, processos avançados de tratamento precisam ser adotados.

A nanofiltração é considerada uma tecnologia adequada para a remoção de compostos de reduzida massa molar, o que inclui cianotoxinas, 2-MIB e geosmina (MODY, 2004; DIXON *et al.*, 2011). A limitação associada a esta tecnologia é o reduzido fluxo permeado obtido, mesmo em elevadas pressões, o que acaba por resultar em elevado custo energético.

Considerando essa premissa, o uso de solventes orgânicos tem sido considerado uma alternativa para permitir uma melhoria da performance da membrana (GEENS; VAN DER BRUGGEN; VANDECASTEELE, 2004; ZHAO; YUAN, 2006b). Alguns estudos têm mostrado que o fluxo permeado de membranas pré-tratadas com solventes orgânicos é superior àquelas sem tratamento, mas poucos deles relacionam a manutenção da capacidade de retenção da membrana (GEENS; VAN DER BRUGGEN; VANDECASTEELE, 2004).

No contexto apresentado, este estudo teve como objetivo avaliar como o pré-tratamento com solvente orgânico, neste caso o etanol, poderia contribuir para a melhoria da performance da membrana de nanofiltração NF90, sem contudo, reduzir a sua eficiência de remoção dos metabólitos 2-MIB e geosmina.

2 OBJETIVOS

2.1 OBJETIVO GERAL

Avaliar a influência do pré-tratamento no desempenho da membrana de nanofiltração NF90 em etanol e água, quanto ao fluxo permeado e retenção dos metabólitos secundários 2-MIB e geosmina.

2.2. OBJETIVOS ESPECÍFICOS

- Verificar a ocorrência de alterações na superfície da membrana quando tratada com água e etanol;
- Avaliar a influência dos pré-tratamentos da membrana NF90 com água e solução de etanol 50% (v/v) quanto ao fluxo permeado e retenção de 2-MIB e geosmina em diferentes pressões de trabalho (4, 7 e 10 bar);
- Verificar o efeito da concentração da solução de trabalho (100 ng L⁻¹ e 500 ng L⁻¹) no fluxo permeado das membranas pré-tratadas em água e solução de etanol 50% na pressão;
- Avaliar o efeito da concentração de etanol (50% e 99,9%) no desempenho da membrana NF90 quanto ao fluxo permeado e a retenção dos metabólitos na pressão.

3 REFERENCIAL TEÓRICO

3.1 CIANOBACTÉRIAS

As cianobactérias são microrganismos aeróbios fotoautotróficos, adaptáveis aos mais diferentes ambientes, estando presentes em todo o planeta (OREN, 2014). Comumente, estes organismos são encontrados em suspensão (fitoplanctônicos) ou aderidos a superfícies (bentônicas, epífitas) no plâncton de ambientes marinhos e de água doce, podendo este último ser poluído ou não (MOLICA; AZEVEDO, 2009; PÁDUA, 2009). Os ambientes de água doce são os mais favoráveis ao crescimento de cianobactérias, sendo que a maioria das espécies vive em temperatura entre 15 e 30 °C e em elevada concentração de nutrientes, onde o crescimento exacerbado desses microrganismos resulta em eventos denominados florações ou *blooms* (CALIJURI; ALVES; SANTOS, 2006).

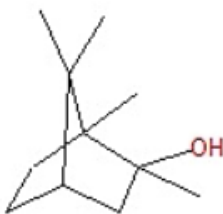
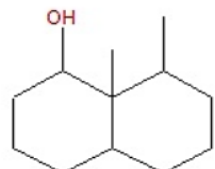
Cianobactérias são conhecidas por produzirem uma ampla variedade de metabólitos secundários, que são compostos orgânicos que possuem a função de defesa do organismo (HERRERO; FLORES, 2008). Alguns destes compostos são tóxicos a seres humanos e animais, como as cianotoxinas anotoxina-a, microcistina e saxitoxina, comumente encontradas em eventos de floração. Outros compostos podem afetar as características organolépticas da água, como sabor e odor, o que é característico dos metabólitos 2-metilisoborneol (2-MIB) e geosmina (OLIVEIRA, 2003).

3.1.1 2- Metilisoborneol e Geosmina

Os metabólitos secundários 2-metilisoborneol (2-MIB) e geosmina são álcoois terciários alifáticos cíclicos que conferem sabor e odor em águas, sendo perceptíveis pelos consumidores em concentrações muito baixas (SRINIVASAN; SORIAL, 2011). A partir de estudos realizados por Braga (2012), foi indicado que não há um limite mínimo e máximo fixo da concentração destes compostos, que

sejam perceptíveis, e sim um intervalo de concentração em que estes compostos são reconhecíveis pelo o olfato e paladar humano. Cortada, Vidal e Canals (2011) indicam que os valores perceptíveis estariam entre 4 e 10 ng L⁻¹ para geosmina, e entre 9 e 42 ng L⁻¹ para 2-MIB.

A geosmina é quimicamente conhecida como 1,10-dimetil-trans-9-decalol e tem como característica o cheiro de terra molhada (MICROBAC, 2011). Já a 2-MIB, é associada com sabor e odor de mofo. Ambos os compostos são produzidos por alguns gêneros de cianobactérias, incluindo *Anabaena*, *Aphanizomenon*, *Geitler INEMA*, *Symploca*, *Planktothrix (Oscillatoria)*, *Phormidium*, *Nostoc*, *Pseudanabaena*, *Lyngbya*, além de actinomicetos (bactéria gram-positiva) (CORTADA; VIDAL; CANALS, 2011). Algumas de suas características químicas são apresentadas no Quadro 1.

CARACTERÍSTICA	COMPOSTO	
Nome do composto	2- Metilisoborneol	1,10-dimethyl-trans-9-decalol
Nome usual	2-MIB	Geosmina
Fórmula	C ₁₁ H ₂₀ O	C ₁₂ H ₂₂ O
Peso molecular (Da)	168	182
Massa exata	168.151415	182.167066
Sinônimo	----	1,8,8a-Dimetildecáhidro-1-naftalenol
Gosto e Odor	Mofo	Terra
Fórmula estrutural		

Quadro 1 – Características químicas dos metabólitos 2-MIB e geosmina
Fonte: Adaptado de You (2012, p. 2).

Não há evidências de toxicidade em humanos através da ingestão dos compostos 2-MIB e geosmina (GRAHAM *et al.*, 2008). Contudo, a presença de substâncias causadoras de sabor e odor afeta drasticamente a aquicultura industrial em todo o mundo, devido à sua bioacumulação na carne do pescado, o que inviabiliza sua comercialização (HOWGATE, 2004; SOUZA; MATHIES; FIORAVANZO, 2012). Alguns estudos indicam ainda, que durante o processo industrial de fabricação de vinhos e queijos, a água utilizada que contém compostos

de 2-MIB e geosmina pode acarretar deterioração e perda do produto final (CORTADA; VIDAL; CANALS, 2011; BRAGA, 2012).

3.2 PROCESSOS DE SEPARAÇÃO EM MEMBRANAS

As técnicas de separação por membranas são empregadas em diversas áreas, visto que pelo menos 95% delas são destinadas à separação de líquidos (HUGO, 2006). O processo se caracteriza pela passagem de um fluido através de uma membrana semipermeável, em que o produto de interesse é aquele retido pela membrana, denominado de concentrado, e aquele que passa através da membrana, denominado permeado (HUGO, 2006). A seletividade da membrana é determinada em função do tipo de constituinte a ser retido e das características de seletividade da membrana, seja ela pelo tamanho de poros ou devido a suas propriedades físico-químicas (SCHNEIDER; TSUTIYA, 2001).

Os processos de separação podem ser divididos e diferenciados quanto ao tamanho dos poros da membrana, ao peso molecular do contaminante que se deseja reter, ao material da membrana, ao princípio de operação, e a força motriz aplicada (HABERT; BORGES; NOBREGA, 2006; ZAT, 2009).

As técnicas existentes que utilizam a separação por membranas são a microfiltração, ultrafiltração, nanofiltração, osmose reversa, permeação de gases, pervaporação, diálise e eletrodialise (HABERT; BORGES; NOBREGA, 2006). Dentre os processos mencionados, os mais empregados no tratamento e potabilização de água são a microfiltração (MF), ultrafiltração (UF), nanofiltração (NF) e osmose inversa (OI). As características desses processos estão indicadas no Quadro 2.

Processo	Tamanho do poro	Força motriz	Materiais permeados	Aplicação
Microfiltração	0,05 – 10 μm	Pressão 1 - 2 bar	Água e sólidos dissolvidos	Esterilização bacteriana; clarificação de vinhos e cervejas; concentração de células; oxigenação de sangue.
Ultrafiltração	0,001 – 0,05 μm	Pressão 2- 5 bar	Água e sais	Fracionamento/concentração de proteínas; recuperação de pigmentos/ óleos.
Nanofiltração	< 2,0 nm	Pressão 5 - 15 bar	Água, sais e moléculas de baixo peso molecular.	Purificação de enzimas; biorreatores a membrana.
Osmose Reversa	< 1,0 nm	Pressão 15 - 100 bar	Água (solvente).	Dessalinização de águas; concentração do suco de fruta; desmineralização de água.

Quadro 2 – Classificação dos processos de separação por membranas utilizados para tratamento de água

Fonte: Adaptado de Habert, Borges e Nobrega (2006); Hugo (2006).

Considerando o tamanho de poros (maior \rightarrow menor) e tendo a pressão como força motriz, os processos de separação mencionados no Quadro 2, seguem a seguinte classificação: Microfiltração (MF) > Ultrafiltração (UF) > Nanofiltração (NF) > Osmose inversa (OI). Para estes processos, a pressão tende a aumentar conforme a redução do tamanho de poro (Figura 1).

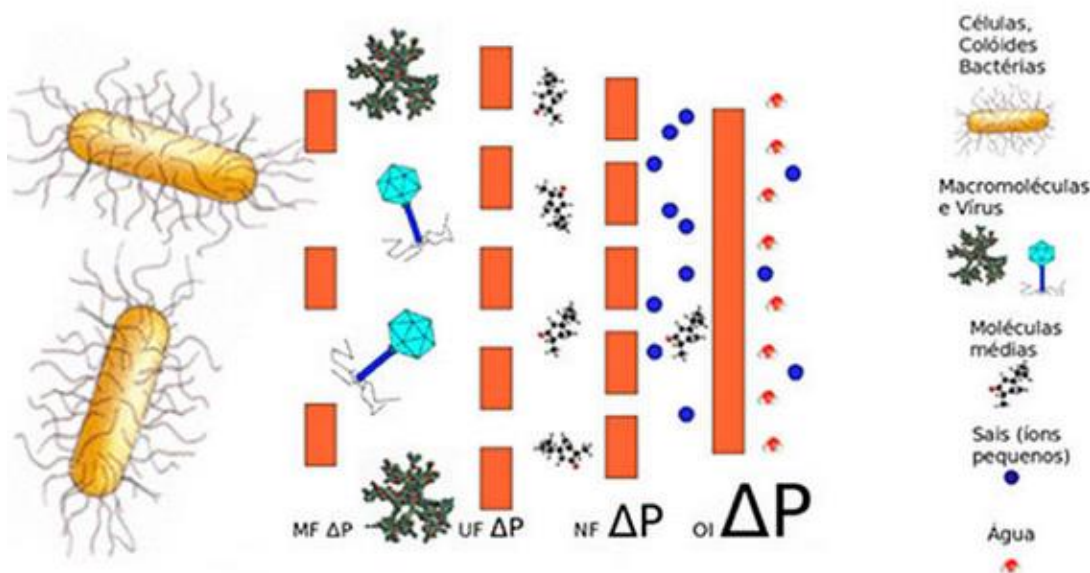


Figura 1 - Características dos processos que utilizam a diferença de pressão como força motriz

Fonte: Água..., (2011 rev.).

Além da pressão, os parâmetros operacionais que interferem diretamente no desempenho das membranas de nanofiltração em relação ao fluxo permeado e a retenção de solutos são: (a) temperatura - este fator interfere na viscosidade do solvente e da amostra, em que o aumento da temperatura acarreta na diminuição da

viscosidade; e (b) velocidade do fluxo - este fator é vantajoso para evitar a incrustação de materiais na superfície da membrana, embora a resistência mecânica acarrete na formação de fissuras na membrana e módulos (YACUBOWICZ; YACUBOWICZ, 2005).

Nos processos de filtração as membranas podem ser classificadas como planas, tubulares e de fibra oca, e a utilização de cada uma destas dependerá dos processos a que elas se destinam, da área de permeação e do volume do módulo (HABERT; BORGES; NOBREGA, 2006).

Durante o processo de filtração, o fluxo de permeado que transpassa a membrana de separação pode ser obtido em dois sentidos: perpendicular, característico da filtração convencional quando o permeado é transpassado verticalmente; ou tangencial, quando o escoamento ocorre paralelamente à membrana (Figura 2) (ARMOA; JAFELICCI JUNIOR, 2011).

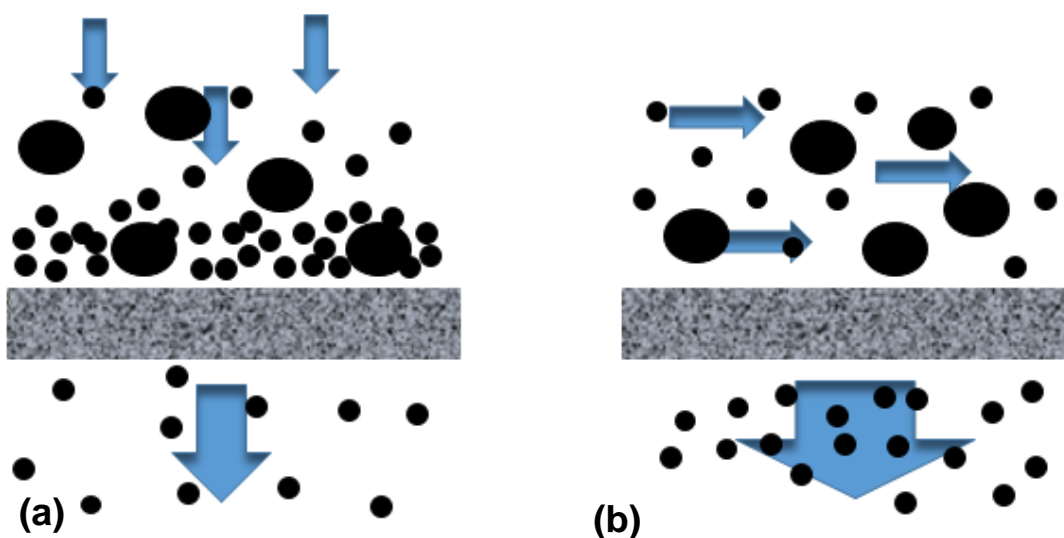


Figura 2 - Ilustração esquemática do sentido do fluxo na membrana: (a) filtração convencional ou *Dead end* e (b) filtração tangencial ou *Cross flow*
 Fonte: A autoria própria.

Na filtração de uma solução que contém diferentes componentes químicos ou biológicos, os dois principais fenômenos que interferem na passagem do fluxo e que acarretam na diminuição da vazão são: polarização por concentração (aumento da concentração do soluto próximo à superfície da membrana); e *fouling* (processo de incrustação de componentes químicos e biológicos na superfície e poros da membrana). Este último é caracterizado pela combinação de dois fatores, a

formação da camada gel (quando a concentração por polarização excede seu limite) e a colmatação (formação de bolo ou bloqueamento dos poros) (BASSETTI, 2002).

- **Polarização por concentração:** quando se permeia uma solução com solutos de qualquer tamanho molecular, sempre haverá um aumento de concentração do soluto próximo à superfície da membrana, o que acarreta na diminuição do fluxo permeado (Figura 3). Entretanto, este processo é reversível a partir do momento que há um aumento de pressão ou o aumento do tempo da corrente de filtração; com isso, a concentração próxima à superfície tende a migrar novamente para a solução por difusão (SCHENEIDER; TSUTIYA, 2001; HABERT; BORGES; NOBREGA, 2006).

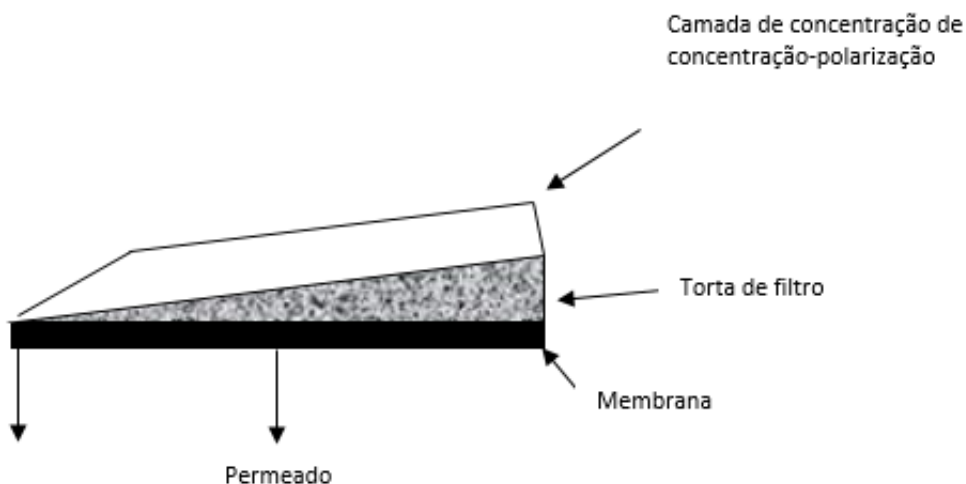


Figura 3 - Ilustração esquemática do fenômeno de polarização por concentração
Fonte: Adaptado de Scheneider; Tsutiya (2001).

- **Formação da camada gel:** Ocorre quando a polarização por concentração excede seu limite. A precipitação de solutos orgânicos, e sua não dissolução e supersaturação acarreta na formação de uma camada gel na superfície e nos poros da membrana (SCHÄFER *et al.*, 2005) (Figura 4).

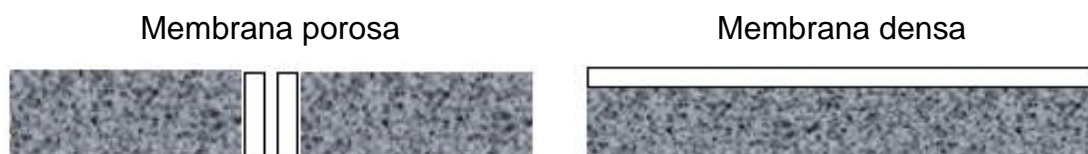


Figura 4 - Ilustração esquemática da formação de camada gel em membrana porosa e densa
Fonte: Adaptado de Schäfer *et al.* (2005).

- **Colmatagem**: Conhecido como formação de torta ou bloqueamento dos poros, ocorre quando o diâmetro dos poros é similar ao tamanho do soluto que permeia a membrana, o que acarreta no bloqueio imediato dos poros e consequente acumulação do material junto a superfície e poros da membrana (SCHÄFER *et al.*, 2005) (Figura 5).

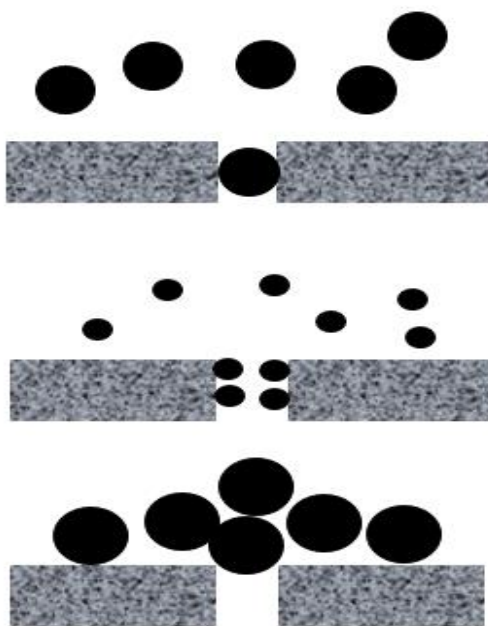


Figura 5 - Ilustração esquemática da colmatagem por adsorção e formação de torta
Fonte: Adaptado de Schäfer *et al.* (2005).

Fouling: Também conhecido como o processo de incrustação de componentes biológicos e químicos na superfície e poros da membrana. Deve-se salientar que muitas vezes o fenômeno de polarização por concentração pode ser confundido com o *fouling*. No entanto, *fouling* se caracteriza como o conjunto dos fenômenos de incrustação na superfície e nos poros da membrana, o que resulta normalmente em uma queda mais acentuada no fluxo permeado quando comparado com a polarização por concentração. Na Figura 6 tem-se ilustrada a diferença de fluxo quando da ocorrência da polarização por concentração e do *fouling*.

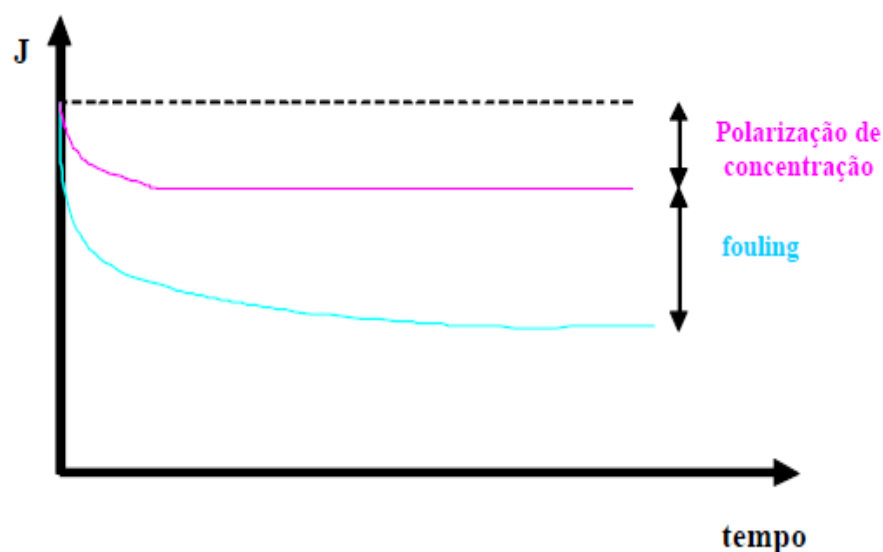


Figura 6 - Representação esquemática do comportamento do fluxo permeado da membrana (nanofiltração) em relação aos fenômenos de polarização por concentração e de *fouling* ao longo do tempo de filtração
 Fonte: Alves (2006).

O *fouling* pode ser caracterizado a partir de suas fontes de incrustação: por adsorção de compostos orgânicos (*organic fouling*) (Figura 7a), saturação de compostos inorgânicos (*scaling*) (Figura 7b), deposição de partículas (*colloidal and particulate fouling*) (Figura 7c) e crescimento de microrganismos junto a superfície da membrana (*biofouling*) (Figura 7d), sendo que *esses fenômenos podem ocorrer simultaneamente ou individualmente* (SCHÄFER *et al.*, 2005).

Apesar dos empecilhos ocasionados por incrustações e consequentes diminuições de fluxo, as membranas podem ser reutilizadas a partir de lavagens físicas ou químicas, que objetivam a retirada do material incrustado (*fouling*) (STREIT, 2011). A limpeza física consiste no processo de retrolavagem, inversão de fluxo ou enxagues da membrana com água; contudo, este tipo de limpeza nem sempre é eficiente, sendo necessária a utilização de limpeza química (STREIT, 2011).

Limpezas químicas com reagentes ácidos e alcalinos são as mais comuns para a remoção de incrustações de contaminantes inorgânicos e orgânicos. Solventes orgânicos como o etanol e metanol também são utilizados para a limpeza de membranas e para hidratação do material que a compõe (TIAN *et al.*, 2010).

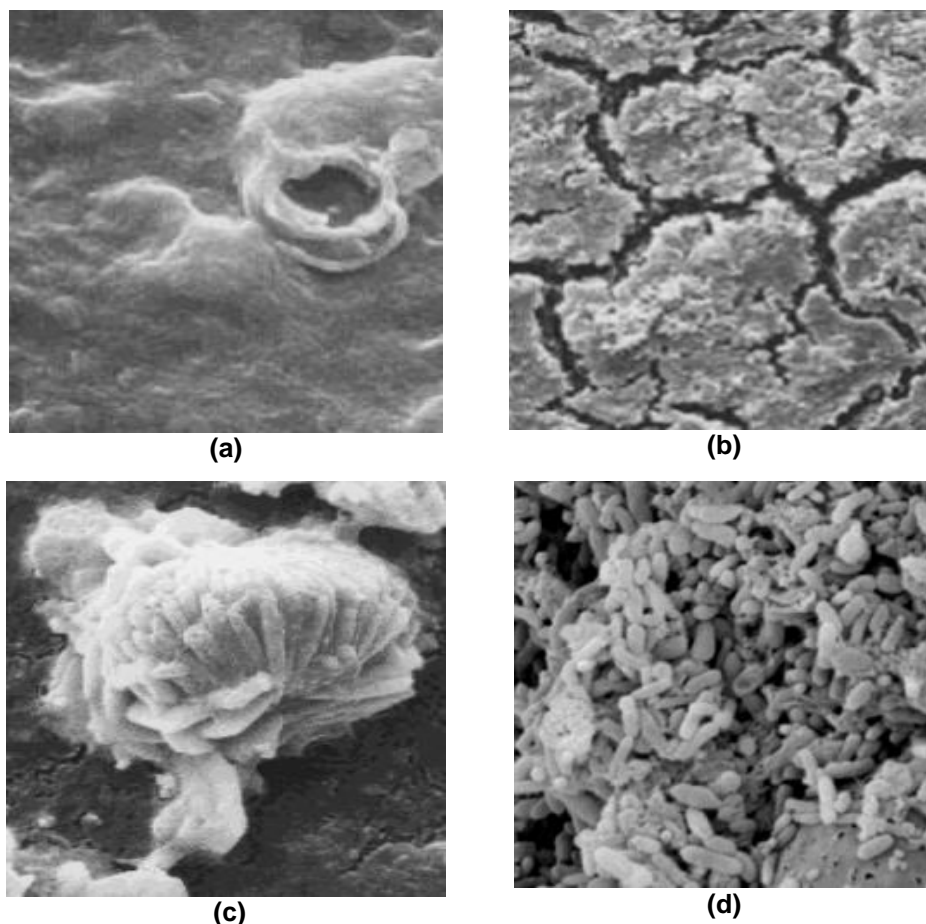


Figura 7 - Fotomicrografias de *fouling* na membrana: por adsorção de compostos orgânicos (a), por saturação de compostos inorgânicos (b), deposição de partículas (c) e biofouling (d)
Fonte: Ivnitsky *et al.* (2005); Sivieri ([200-]).

Apesar dos empecilhos ocasionados por incrustações e consequentes diminuições de fluxo, as membranas podem ser reutilizadas a partir de lavagens físicas ou químicas, que objetivam a retirada do material incrustado (*fouling*) (STREIT, 2011). A limpeza física consiste no processo de retrolavagem, inversão de fluxo ou enxagues da membrana com água; contudo, este tipo de limpeza nem sempre é eficiente, sendo necessária a utilização de limpeza química (STREIT, 2011).

Limpezas químicas com reagentes ácidos e alcalinos são as mais comuns para a remoção de incrustações de contaminantes inorgânicos e orgânicos. Solventes orgânicos como o etanol e metanol também são utilizados para a limpeza de membranas e para hidratação do material que a compõe (TIAN *et al.*, 2010).

Atividades de manutenção frequentes, como a limpeza química, são necessárias para manter o desempenho da membrana e aumentar a sua vida útil (LIIKANEN; YLI-KUIVILA; LAUKKANEN, 2002).

3.3 NANOFILTRAÇÃO

Membranas de NF são utilizadas para a remoção de compostos orgânicos de baixo peso molecular. Devido às suas propriedades únicas de separação, são amplamente utilizadas na indústria para abrandar águas duras, remover contaminantes orgânicos de águas, na indústria de alimentos para concentrar e desmineralizar soro de leite, para concentrar açúcar e suco; aplicado no tratamento de efluentes têxteis e lixiviado de aterro, e na indústria química e farmacêutica.

Há um senso comum de que as membranas de NF e OI não possuem poros distintos como na UF e MF. Entretanto, alguns estudos descrevem que em membranas de nanofiltração, os poros são definidos a partir da distância entre as cadeias poliméricas do material de construção das membranas (YACUBOWICZ; YACUBOWICZ, 2005). As membranas de nanofiltração são consideradas não totalmente densas nem inteiramente porosas, e devido a este aspecto, a separação está relacionada aos fenômenos de exclusão por tamanho, sorção, difusão e adsorção (BROECKMANN *et al.*, 2005).

Os materiais utilizados na fabricação de membranas de NF são inovadores e altamente resistentes, permitindo assim uma maior vida útil e boa estabilidade (VANKELECOM *et al.*, 2005). Os materiais que compõem a membrana podem ser: inorgânicos, orgânicos e materiais híbridos com a mistura de compostos orgânicos e inorgânicos. Materiais poliméricos como o acetato de celulose e a polisulfona são os mais comumente utilizados em membranas de NF assimétricas e homogêneas (YACUBOWICZ; YACUBOWICZ, 2005; SUTHERLAND, 2008).

Nos últimos anos, membranas de nanofiltração e osmose inversa têm sido sintetizadas por mais de um polímero, sendo denominadas compósitas. Estas membranas são formadas por uma camada superior ultrafina, normalmente de poliamida, sobre uma camada microporosa, usualmente composta por polisulfona, reforçada com uma camada de não tecido (ex. poliéster) (YACUBOWICZ; YACUBOWICZ, 2005; NUNES, PEINEMANN, 2006; BERGMAN, 2007) (Figura 8). Outros materiais que são utilizados na fina camada são: polisulfona (PS), polietersulfona (PES), fluoreto de polivinilideno (PVDF), poliácridonitrila (PAN), poliéter cetona (PEEK), entre outros (YACUBOWICZ; YACUBOWICZ, 2005).

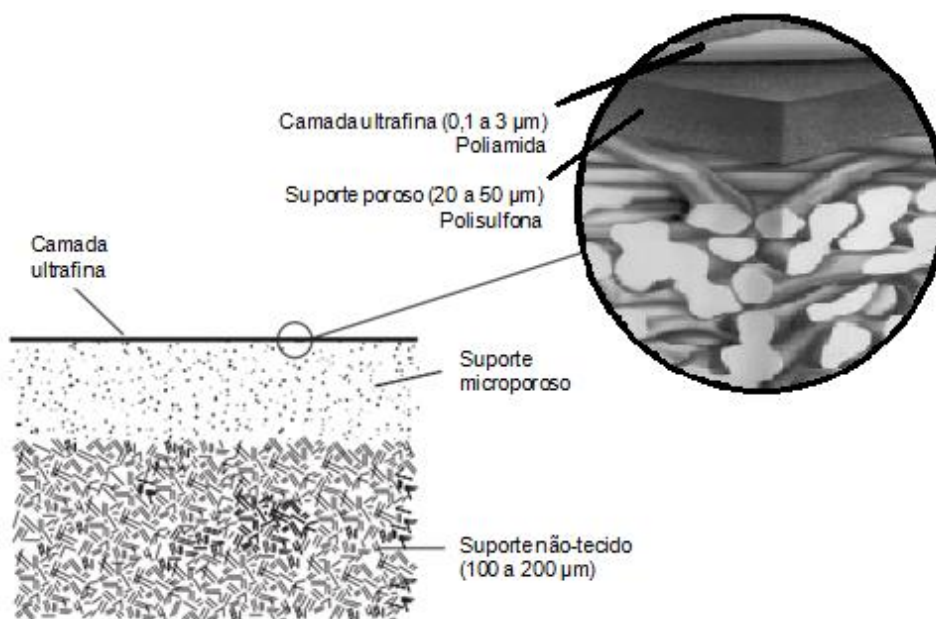


Figura 8 - Representação esquemática de uma membrana composta
 Fonte: Adaptado de Bergman (2007); Dalwani (2011); Plakas; Karabelas (2011).

Membranas de nanofiltração são fabricadas em formas planas ou cilíndricas. A partir destas configurações, se determina os tipos de módulos, podendo ser eles: placa, espiral, capilar e tubular, sendo este último o mais popular devido a menor ocorrência de *fouling* durante o fluxo (SUTHERLAND, 2008).

O fluxo permeado e a retenção obtida no sistema de nanofiltração são relativamente altos em relação à osmose inversa, fatores que tornam a tecnologia atrativa nos processos industriais (ALVES, 2006).

Brooms (2010) indica que a retenção de substâncias orgânicas por membranas de NF depende das propriedades do soluto, tais como tamanho, polaridade e carga, e da interação com as propriedades da membrana como tamanho de poro, carga e hidrofobicidade. A maioria das membranas de NF são negativamente carregadas a pH neutro. Esta carga de superfície desempenha um papel importante no transporte e separação (SUTHERLAND, 2008). Elevada retenção é relatada para solutos orgânicos de mesma carga da superfície da membrana (HUGO, 2006).

Na remoção de componentes não carregados, a exclusão se deve ao tamanho das substâncias. Solutos não carregados são excluídos a partir da diferença de tamanho molecular que devem ser de 200-2000 Da (HUGO, 2006). Frequentemente, a massa molecular de corte da membrana é um parâmetro

característico para determinar o tamanho molecular do componente que transpassa a membrana de NF (MULDER; VOORTHUIZEN; PEETERS, 2005).

Mulder, Voorthuizen e Peeters (2005) consideram que em caso de inchaço do material polimérico da membrana, a exclusão por tamanho não é válida, sendo o fator determinante de rejeição o efeito da solubilidade do soluto ou solvente a partir de sua hidrofiliabilidade ou hidrofobicidade.

O fluxo que passa pela membrana é proporcional à pressão, devendo-se manter constante com o tempo, o que indica boa estabilidade mecânica da membrana. Caso durante a passagem do solvente puro haja diminuição do fluxo permeado, considera-se a ocorrência de compactação da membrana, o que se deve a alterações ocasionadas por deformação mecânica ou inchaço do material da membrana devido a interações com o solvente. Este fenômeno deve ser conhecido para se evitar confundi-lo a interações ocorridas durante a passagem da amostra e a outros fenômenos irreversíveis como o *fouling* (HABERT, BORGES, NOBREGA, 2006; DIEEL, 2010).

A limpeza química é o método mais comum em membranas de nanofiltração, sendo eficaz para remoção de vários tipos de contaminantes, além de promover a recuperação e restauração das características da membrana (LIIKANEN; YLI-KUIVILA; LAUKKANEN, 2002).

Inúmeras pesquisas são realizadas para mitigar a incrustação e a limpeza das membranas. Simon *et al.* (2013) verificaram os efeitos da limpeza cáustica nas membranas NF90 e NF270 após o processo de retenção de um composto orgânico, e concluíram que a limpeza cáustica acarretou um pequeno aumento do tamanho dos poros na membrana NF270, resultando assim em uma maior permeabilidade e diminuição da retenção de sais. Este fato se deve a alterações na camada ativa da membrana. Já para a membrana NF90 não foi verificado um impacto significativo nos parâmetros avaliados durante a limpeza cáustica devido à sua camada ativa ser mais espessa.

Espinasse *et al.* (2012), em avaliação sobre a incrustação de membranas de nanofiltração e diferentes limpezas químicas (NaOCl, NaOH, HCl, e Ultrasil), relatam que o método para avaliar a eficiência de um determinado procedimento de limpeza deve considerar a perspectiva de alterações na aparência da superfície da membrana, a massa removida, e o impacto final no fluxo permeado. Dentre os agentes químicos utilizados, os autores verificaram que melhor limpeza foi obtida

com NaOCl, o qual remove contaminantes orgânicos e inorgânicos. Entretanto, os autores salientam que é necessário monitorar e controlar as condições de limpeza com este agente, visto que ele pode vir a acarretar a deterioração da membrana.

Schäfer *et al.* (2005) alegam que quando se deseja estudar as características inerentes a determinada separação, é preciso analisar os diversos parâmetros envolvidos durante a operação e caracterizar a membrana com base nesses parâmetros, conforme indicado no Quadro 3.

Parâmetro	Características
Propriedades de transporte	Carga superficial
	Tamanho de poros
	Resistência da membrana
Morfologia	Tamanho de poros
	Área superficial
	Rugosidade superficial
	Distribuição de poros
Carga	Composição química
	Hidrofobicidade
	Potencial Zeta
	Carga superficial
	Capacidade de troca iônica
	Carga total
	Condutividade iônica

Quadro 3 – Parâmetros analisados em membranas de nanofiltração
 Fonte: Adaptado Schäfer *et al.* (2005).

3.3.1 Tratamento com Solventes Orgânicos

O tratamento com solventes orgânicos da superfície das membranas de osmose inversa e nanofiltração é realizado para melhorar o desempenho do fluxo permeado e em longo prazo, aumentar sua estabilidade (VANKELECOM *et al.*, 2005).

Estudos realizados sobre o comportamento de membrana de nanofiltração após imersão em solventes orgânicos, como metanol, etanol, acetona, entre outros solventes, indicam um aumento expressivo no fluxo permeado e capacidade de retenção de compostos orgânicos na membrana (MACHADO, HASSON, SEMIAT, 2000; GEENS; VAN DER BRUGGEN; VANDECASTEELE, 2004; ZHAO; YUAN, 2006b). Membranas imersas em solvente orgânico sofrem uma expansão do material, o que acarreta em uma ampliação ou redução dos poros devido a seu

intumescimento. Em membranas porosas, a interação com o solvente orgânico pode acarretar a retração e em membranas densas o aumento dos poros (EBERT, 2002). Entretanto, Zhao e Yuan (2006a), em estudo com membranas de nanofiltração densas pré-tratadas em solução de etanol a 50% (v/v), observaram que a água presente na solução de etanol retarda o efeito do aumento da porosidade, deixando a superfície hidrofílica e mantendo seus poros fechados.

Outros autores testaram os efeitos dos solventes orgânicos: metanol, etanol, acetona e tolueno em membranas fabricadas com os polímeros poliamida, poliimida e polidimetilsiloxano (PDMS), obtendo assim elevados fluxos permeados quando tratadas com os solventes metanol e acetona, nas respectivas membranas: Desal-DK, STARMEM 228 e MPF-50 (ZHAO; YUAN, 2006b). Autores como Yang, Livingston e Santos (2001) e Zhao e Yuan (2006a), realizaram estudos para avaliar a retenção de diferentes solutos orgânicos diluídos em solventes orgânicos (metanol, etanol, acetato de etila e acetona), e obtiveram retenções mais baixas em comparação às membranas que não tiveram contato com o solvente orgânico, tendo-se obtido cerca de 80% de retenção do soluto, e diferentes valores de fluxo permeado.

3.4 APLICAÇÃO DE MEMBRANAS DE NANOFILTRAÇÃO PARA A REMOÇÃO DOS METABÓLITOS SECUNDÁRIOS 2-MIB E GEOSMINA.

Poucos são os estudos relacionados à retenção dos metabólitos 2-MIB e geosmina por membranas de nanofiltração. Em avaliação quanto à eficiência de retenção em sistema de filtração tangencial utilizando diversas membranas de nanofiltração, Mody *et al.* (2004) constataram que apenas duas das membranas de nanofiltração testadas (NF90 e LFC1), foram capazes de remover 2-MIB e geosmina em níveis inferiores ao limiar de sabor e odor, com valores de retenção maiores que 92%. Dixon *et al.* (2011) também testaram diferentes tipos de membranas de nanofiltração sendo elas: NF90, NF270, NTR7450 e DK 100 em fluxo tangencial. A partir do estudo, os autores indicaram que a maioria das membranas apresentou rejeição de 2-MIB e geosmina acima de 85%, tendo sido estabelecida a seguinte ordem de remoção: $NF90 \geq DK > NF270 > NTR7450$. Zat e Benetti (2011) utilizaram

membranas de poliamida em módulo espiral (modelo DK4040F) na remoção dos compostos 2-MIB e geosmina, e obtiveram como resultado da filtração remoções superiores a 95%.

Apesar de existirem poucas informações, os estudos indicam que membranas de nanofiltração são eficientes na remoção dos metabólitos 2-MIB e geosmina. Entretanto, durante a pesquisa não foram encontrados registros a respeito da avaliação do pré-tratamento de membranas de nanofiltração imersas em solução de etanol na remoção desses metabólitos. Os estudos encontrados que se refere à interação de etanol em membranas de nanofiltração fazem menção à remoção de outros compostos em meio a solventes orgânicos e não a membranas pré-tratadas em etanol, o que torna o estudo importante e atrativo para melhor compreensão do processo de separação desses compostos nas condições propostas.

4 MATERIAIS E MÉTODOS

4.1 MATERIAIS

4.1.1 Membrana de Nanofiltração

Foi utilizada neste estudo a membrana de nanofiltração NF90, cedida pela Empresa Dow Chemical Company®. A membrana é fabricada em poliamida e algumas de suas características são apresentadas na Tabela 1.

Tabela 1 – Características físicas e químicas da membrana NF90

Material	Poliamida ^a
Massa molar de corte (Da)	200 ^{b,c}
Estrutura	Composto de película fina ^a
Intervalo de pH	2 – 10 ^a
Porosidade (nm)	0.55 ± 0.13 ^c
Potencial Zeta (mV)	-24,9 ^{b,c}
Retenção (%) de NaCl	85 – 95 ^d
Retenção (%) de MgSO ₄	> 97 ^d
Fluxo específico (L m ⁻² h ⁻¹ bar)	5,8 ± 0,3 ^c
Tolerância em cloro	<0,1 ppm ^a
Hidrofobicidade	Hidrofóbica ^a

Fonte: Mody (2004)^a; Xu *et al.* (2006)^b; Plakas; Karabelas (2008)^c; Fabricante^d.

4.1.2 Soluções de 2-MIB e Geosmina

Para os ensaios de retenção de 2-MIB e geosmina, foram preparadas soluções de trabalho a partir de padrão comercial (SUPELCO Analytical) de concentração igual a 100 µg mL⁻¹ e pureza de 98,3% e 99,8% para 2-MIB e geosmina, respectivamente. A partir dessa solução foram preparadas as soluções de trabalho dos compostos nas concentrações de 100 ng L⁻¹ e 500 ng L⁻¹ em água ultrapura.

4.1.3 Sistema de Filtração

Os experimentos de filtração foram realizados em dispositivo de aço inoxidável AISI 316, com capacidade de 375 mL. Este sistema opera em fluxo perpendicular, sob pressão constante, controlada por um manômetro, a partir de um cilindro de nitrogênio líquido pressurizado vinculado ao equipamento (Figura 9).

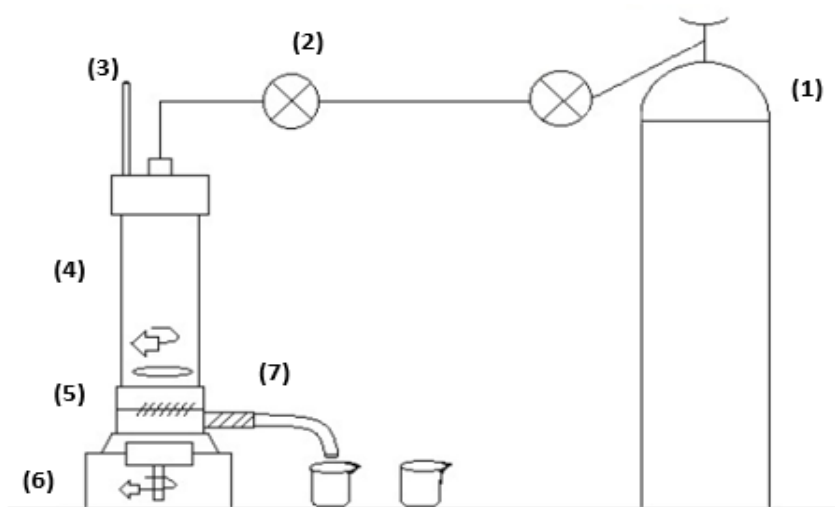


Figura 9 - Representação esquemática do sistema de filtração: (1) cilindro de nitrogênio líquido; (2) manômetro; (3) termômetro; (4) célula de filtração; (5) disposição da membrana filtrante sobre tela metálica no interior da célula; (6) agitador magnético e placa metálica de aquecimento; (7) saída de permeado
Fonte: Autoria própria.

4.2 DESENVOLVIMENTO EXPERIMENTAL

A sequência das atividades desenvolvidas é demonstrada na Figura 10. Todas as etapas de filtração foram realizadas considerando-se as pressões de trabalho de 4, 7 e 10 bar.

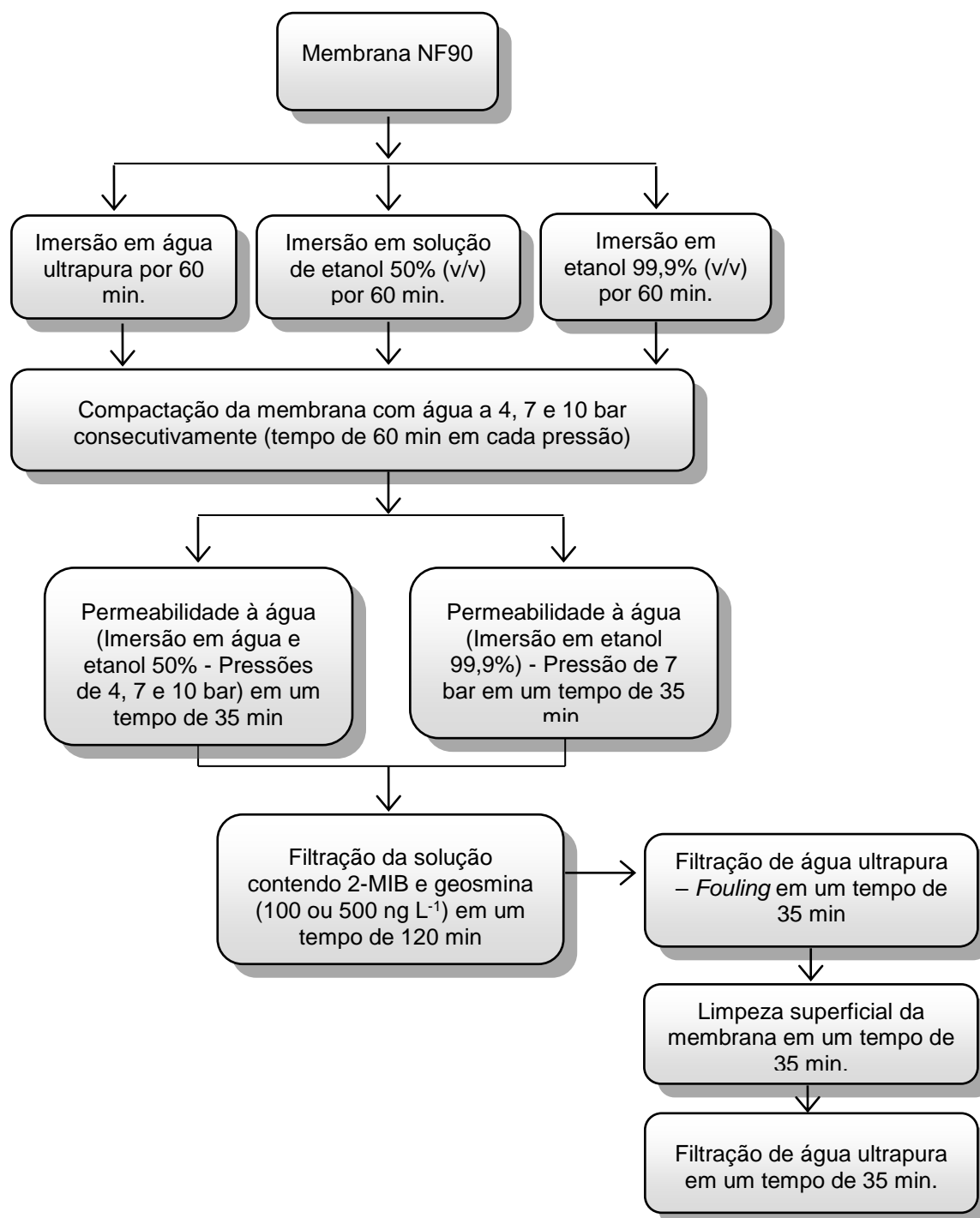


Figura 10 - Fluxograma da sequência de atividades desenvolvidas
Fonte: Autoria própria.

Três condições de pré-tratamento da membrana foram avaliadas: (1) imersão em água ultrapura, (2) imersão em solução de etanol 50% (v/v) P.A. e (3) imersão em etanol 99,9% (v/v) P.A., por 60 minutos. Este último teste foi realizado somente na pressão de 7 bar para os ensaios de fluxo permeado e filtração dos

compostos 2-MIB e geosmina, devido a esta pressão ter apresentado um melhor desempenho quanto ao fluxo e retenção durante o estudo.

Após imersão em água ou solução de etanol, a membrana foi submetida à compactação em água ultrapura por 240 min (3 horas), nas pressões de 4, 7 e 10 bar, consecutivamente. Depois de constatada a compactação (linearidade dos valores de massa obtidos em uma vazão de 3 horas), passou-se a realizar coletas de água a cada 5 minutos durante período de tempo de 35 minutos visando à avaliação do fluxo permeado da membrana. Os volumes coletados foram quantificados a partir de pesagem da massa de água, e apresentados como fluxo permeado ($L\ m^{-2}\ h^{-1}$).

Em termos de cálculo, o fluxo permeado foi representado em relação ao volume de líquido que passou pela membrana, considerando sua área útil ($5,8 \times 10^{-4}\ m^2$) por unidade de tempo, conforme Equação 1 (NUNES; PEINEMANN, 2006; DIEL, 2010).

$$J_o = \frac{V}{A.t} \quad (1)$$

em que: J_o é o fluxo permeado ($L\ m^{-2}\ h^{-1}$); V é o volume de amostra (L); A é a área superficial efetiva da membrana (m^2); e t é o tempo de coleta.

Após a avaliação da permeabilidade da membrana, iniciou-se a filtração da solução de trabalho contendo $100\ ng\ L^{-1}$ dos metabólitos 2-MIB e geosmina. A escolha da concentração foi considerada a partir de estudos já realizados por outros autores, os quais avaliaram concentrações entre 30 e $230\ ng\ L^{-1}$ destes dois compostos (MODY, 2004; DIXON *et al.*, 2011; ZAT; BENETTI, 2011). Uma nova concentração de $500\ ng\ L^{-1}$ também foi empregada para avaliar o comportamento dos metabólitos junto à membrana de nanofiltração e eficácia de remoção em membranas pré-tratadas em solução de etanol 50% e 99,9%. A filtração da solução com os metabólitos foi realizada por um período de 120 min (2 horas), com coletas periódicas de amostra a cada 10 minutos para a avaliação do fluxo permeado. A quantificação dos metabólitos no permeado foi realizada a partir de coletas de amostra nos tempos 0-10 min, 30-40 min, 60-70 min, 90-100 min e 110-120 min. As

amostras foram mantidas sob refrigeração até o momento da análise (cromatografia gasosa).

O fator de rejeição ou retenção foi igualmente avaliado neste estudo, com a finalidade de verificar a eficiência de retenção dos metabólitos em membranas pré-tratadas em água e etanol, o que foi determinado a partir da Equação 2.

$$R\% = 100 \cdot \left(1 - \frac{C_p}{C_i} \right) \quad (2)$$

em que $R\%$ é o coeficiente de retenção; C_p é a concentração do analito no permeado; e C_i é a concentração do analito na solução de trabalho.

As últimas etapas consistiram na determinação da ocorrência de depósito dos metabólitos na superfície ou poros (*fouling*) da membrana e a avaliação foi realizada a partir da passagem de água ultrapura pela membrana por 35 min. Em seguida, procedeu-se uma limpeza física superficial com o auxílio de uma esponja comum, e posterior passagem de água ultrapura pela membrana por período igual a 35 minutos.

Todos os experimentos de filtração com membranas foram realizados em triplicatas ou mais vezes quando necessário, tendo em vista a discrepância dos resultados.

4.3 CARACTERIZAÇÃO FÍSICA DAS MEMBRANAS

Nesta etapa, as análises foram realizadas em membranas pré-tratadas em água, solução de etanol 50% (v/v) e etanol 99,9% por 60 min, todas elas preparadas antes de cada ensaio. Uma amostra virgem de membrana sem pré-tratamento foi utilizada como comparativo para as amostras pré-tratadas.

4.3.1 Microscopia Eletrônica de Varredura - MEV

Membranas com (água ultrapura e solução de etanol 50% (v/v)) e sem pré-tratamento foram caracterizadas morfologicamente por meio de microscopia eletrônica de varredura (MEV) com energia dispersiva de Raios-X (EDS) e as imagens foram obtidas em resoluções de 35.000 e 70.000 vezes. As análises foram realizadas no Centro de Microscopia Eletrônica (CEM) da Universidade Federal do Paraná - UFPR, Câmpus Curitiba.

4.3.2 Microscopia de Força Atômica – AFM

A fim de verificar a influência dos tratamentos na característica superficial da membrana NF90, foram realizadas análises de microscopia de força atômica das membranas com (água ultrapura, solução de etanol 50% (v/v) e etanol 99,9%) e sem pré-tratamento. As imagens superficiais foram obtidas em resolução 512 pixels x 512 pixels (1,0 Hzm) e tratadas em programa WSxM 5.0, resultando imagens em três dimensões. As análises foram realizadas em equipamento Nanosurf modelo FlexAFM operado em modo de contato intermitente no Departamento de Física da Universidade Federal de Santa Catarina (UFSC).

4.3.3 Ângulo de Molhabilidade – Ângulo de Contato

Para a determinação do ângulo de molhabilidade, também descrito como ângulo de contato, foi utilizado o método de gota séssil, o qual consiste na medição do ângulo da gota de água que se deposita sobre a superfície da membrana seca. Este método foi realizado utilizando-se um goniômetro “*Kruss easy drop*” no Laboratório de Ensaio de Materiais (LaCEM) (Departamento de Engenharia Mecânica) da Pontifícia Universidade Católica do Paraná (PUCPR). Para verificação da molhabilidade, foram utilizadas três gotas de água ultrapura em locais distintos de

cada amostra de membrana, sendo uma gota no centro da amostra e as outras duas nas extremidades da mesma. Cada gota de água apresentou volume igual a 5 µL e o tempo de repouso utilizado foi de 30 segundos, conforme procedimento indicado por Tian *et al.* (2010).

4.4 PROCEDIMENTOS ANALÍTICOS

4.4.1 Quantificação de 2-MIB e Geosmina

A quantificação dos compostos 2-MIB e geosmina foi realizada a partir do procedimento de microextração em fase sólida (SPME) em cromatógrafo a gás Agilent 7890B, equipado com amostrador automático Agilent GC Sampler 120, configurado para operar no modo (SPME) com fibra mista de carboxen/divinilbenzeno/dimetilpolisiloxano (Car/DVB/PDMS) de 30 µm de espessura de filme e um cm de comprimento (Supelco). *Liner* ultra inerte de 900 µL, sem lã de vidro, para injeções sem divisão de fluxo (*splitless*) e selo Merlin foram utilizados no injetor *multimode*. Um espectrômetro de massas sequencial – triplo quadrupolo (GC-MS/MS) Agilent 7000C acoplado ao cromatógrafo a gás foi utilizado como detector. Para a determinação direta no equipamento, os compostos 2-MIB e geosmina foram separados em coluna cromatográfica capilar Agilent J&W HP-5MS Ultra Inerte, com fase estacionária fenil/metilpolisiloxano (5/95%) de dimensões 30 m x 0,25 mm x 0,25 µm (comprimento x diâmetro interno x espessura de filme). Estas análises foram realizadas no Laboratório de Agroquímica do Instituto de Tecnologia do Paraná (TECPAR).

4.5 ANÁLISE ESTATÍSTICA

Considerando que os dados obtidos seguiram uma tendência a normalidade, os mesmos foram analisados a partir dos testes estatísticos ANOVA, o qual permite

verificar diferença entre uma ou duas médias amostrais e variáveis, e o teste Tukey, utilizado para verificar diferenças significativas entre os tratamentos. Todas as amostras foram tratadas em programa *STATISCA10*.

No presente trabalho, o teste ANOVA foi utilizado para verificar se houve alguma diferença entre as médias amostrais e se houve uma influência dos tratamentos com água ou etanol no fluxo permeado, na pressão de 7 bar, e verificar as diferenças entre as retenções de 2-MIB e geosmina nas concentrações de 100 ng L⁻¹ e 500 ng L⁻¹ em membrana pré tratada em água e etanol.

O teste Tukey foi empregado para determinar a ocorrência de diferença significativa entre os tratamentos (água, solução de etanol 50% (v/v) e etanol 99,9%) em termos de retenção de metabólitos e fluxo permeado.

Os testes estatísticos seguiram por base o nível de significância (p) de 0,05 (5%), sendo que $p > 0,05$ determina igualdade dos tratamentos, e $p < 0,05$ significa diferença entre os tratamentos estudados.

5. RESULTADOS E DISCUSSÃO

5.1 CARACTERIZAÇÃO MORFOLÓGICA DA MEMBRANA

5.1.1 Caracterização por Microscopia Eletrônica de Varredura

O aspecto físico da superfície da membrana NF90, com e sem pré-tratamento em água ou solução de etanol 50% (v/v), pode ser observado nas fotomicrografias apresentadas na Figura 11.

A determinação do aspecto físico superficial da membrana é importante para verificar a presença ou não de poros, intumescimento no material e deformações que podem ocorrer após o contato com o solvente, fatores estes que podem afetar o fluxo permeado e a retenção dos compostos de interesse.

As análises de microscopia eletrônica de varredura não permitiram observar uma modificação visual na superfície das membranas tratadas em etanol. Contudo, em uma avaliação geral, pode-se constatar nas fotomicrografias que as superfícies das membranas não são uniformes, apresentando diversas irregularidades como grumos, poros, fissuras, pequenas partes com ausência de poros e rugosidade (Figura 11).

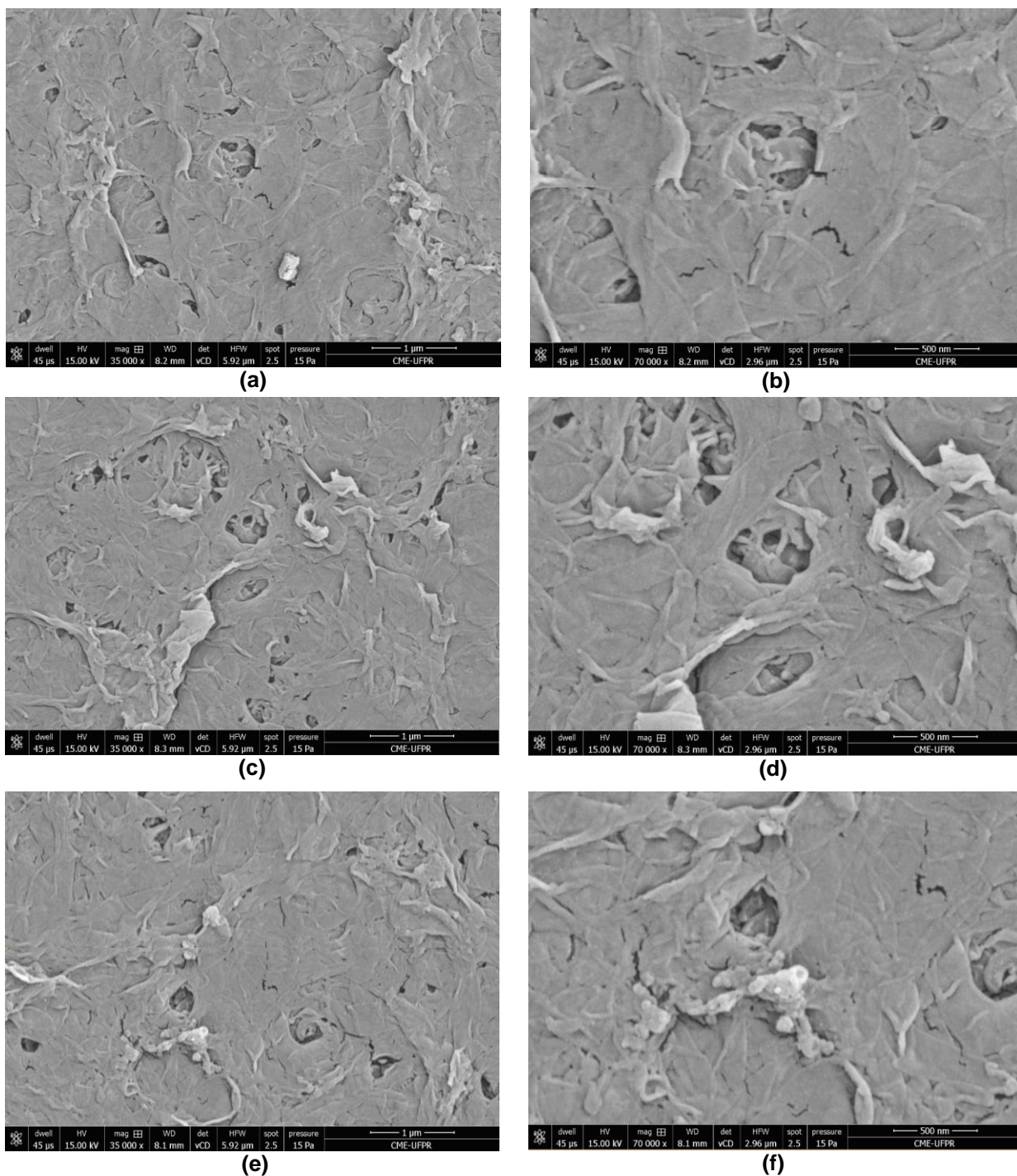


Figura 11 - Fotomicrografias da superfície da membrana NF90. (a, b) Membrana sem tratamento; (c, d) Membrana imersa em água; (e, f) Membrana imersa em solução de etanol 50% (v/v) (magnitude de 35.000x e 70.000x)

Fonte: Autoria própria.

5.2 CARACTERIZAÇÃO POR MICROSCOPIA DE FORÇA ATÔMICA

Em análise das imagens em 3D (Figura 12), confirmou-se a rugosidade irregular da membrana NF90, conforme relatado por Gryta, Bastrzyk e Lech (2012), além da presença de poros, como observado por Yacubowicz e Yacubowicz (2005).

Boussu *et al.* (2006) relatam que a rugosidade elevada interfere diretamente no fluxo permeado. Hirose (1996), em estudo sobre a rugosidade de membranas de osmose inversa indicou uma relação de linearidade entre a rugosidade da superfície da membrana e o fluxo permeado quando da filtração de soluções de NaCl, explicando que a desigualdade na superfície favorece o aumento da área efetiva da membrana. Segundo Agboola *et al.* (2014), na filtração de compostos coloidais, uma elevada rugosidade na membrana acarreta na diminuição do fluxo permeado, pois há acúmulo dos compostos nas depressões da membrana, resultando em seu entupimento e conseqüente diminuição do fluxo.

A partir da técnica de microscopia de força atômica foi possível verificar alterações na rugosidade da membrana quando esta foi submetida aos tratamentos por água, solução de etanol 50% (v/v) e etanol 99,9% (Figura 12). A membrana sem tratamento apresentou uma rugosidade média de 97,3 nm, próximo ao encontrado na literatura, como foi demonstrado pelos autores Artuğ *et al.* (2007) (109,6 nm) e por Boussu *et al.* (2006) (108,0 nm). Já para as membranas pré-tratadas em água ultrapura, verificou-se a redução da rugosidade em relação aos valores obtidos em membranas imersas em solução de etanol a 50% (v/v) e a 99,9%, tendo-se obtido valores iguais a 73,7 nm, 69,9 nm e 70,0 nm, respectivamente. Para os valores obtidos para as membranas imersas em solução de etanol 50% (v/v) e etanol 99,9% não foi possível realizar a comparação com a literatura, pois não foram encontrados valores de rugosidade média para membranas NF90 submetidas a este tipo de tratamento.

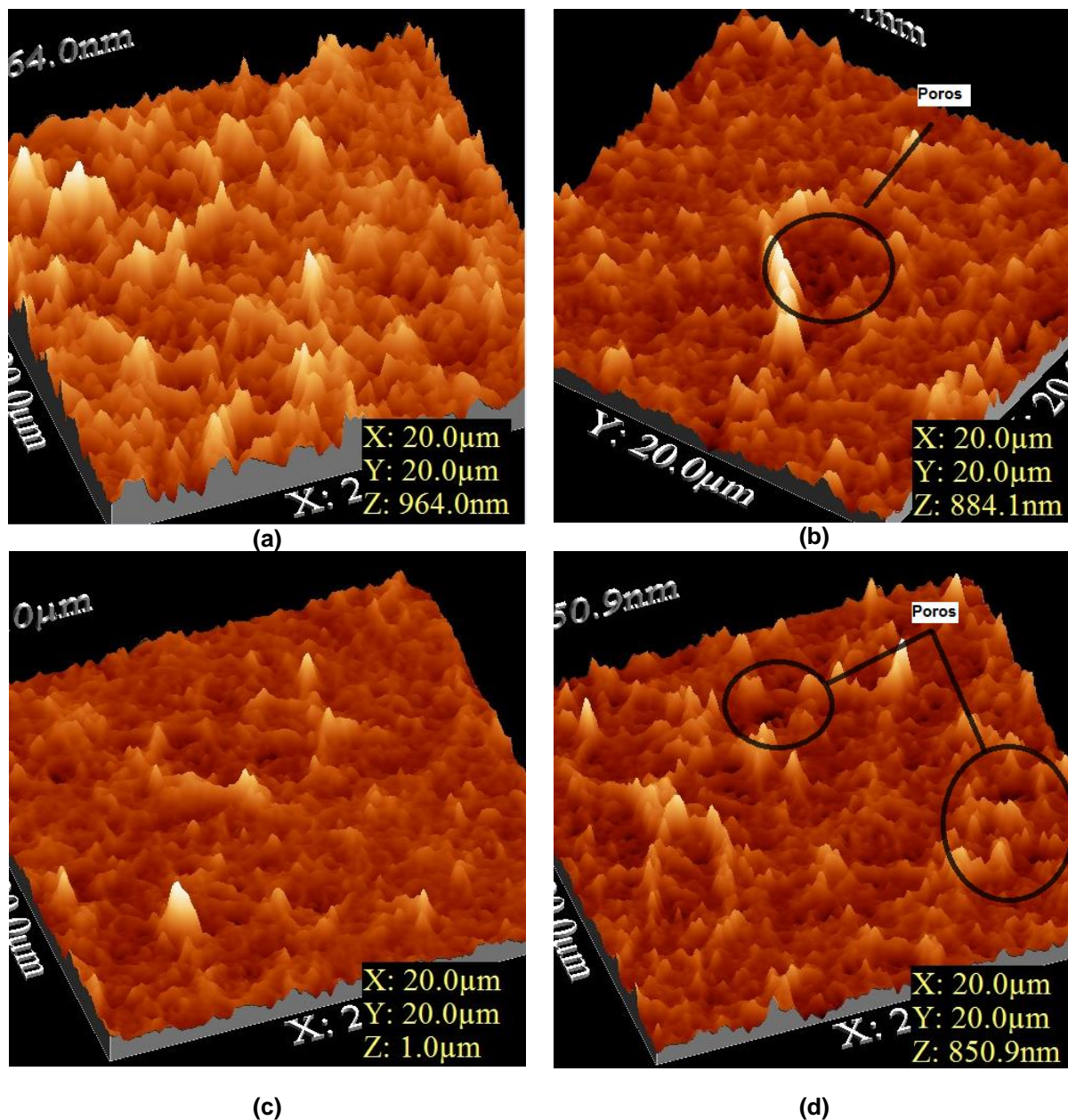


Figura 12 - Imagens de Microscopia de Força Atômica da superfície da membrana NF90: (a) Membrana nova; (b) Membrana imersa em água; (c) Membrana imersa em solução de etanol 50% (v/v); (d) Membrana imersa em etanol 99,9%.
Fonte: Autoria própria.

Através das imagens, pode-se observar que o pré-tratamento em água não teve função apenas de limpeza da membrana para a retirada de impurezas, como indicado em outros estudos envolvendo membranas de nanofiltração (ALVES, 2006; ESPINASSE *et al.*, 2012), Pois, o contato em água pode interferir na estrutura física da membrana NF90, acarretando assim na diminuição de sua rugosidade (Figura 12b).

5.3 AVALIAÇÃO DO DESEMPENHO DA MEMBRANA

5.3.1 Permeabilidade à Água

Foram realizados ensaios de permeabilidade à água, visando à caracterização do fluxo permeado da membrana NF90 após pré-tratamento com água ou solução de etanol 50% (v/v) nas pressões de 4, 7 e 10 bar, e em etanol 99,9% na pressão de 7 bar. Como pode ser observado na Figura 13, o pré-tratamento da membrana NF90 com a solução de etanol 50% (v/v) propiciou um aumento da permeabilidade à água, principalmente em relação à pressão de 7 bar, com um aumento de aproximadamente 5,2 vezes no fluxo permeado médio (Tabela 2).

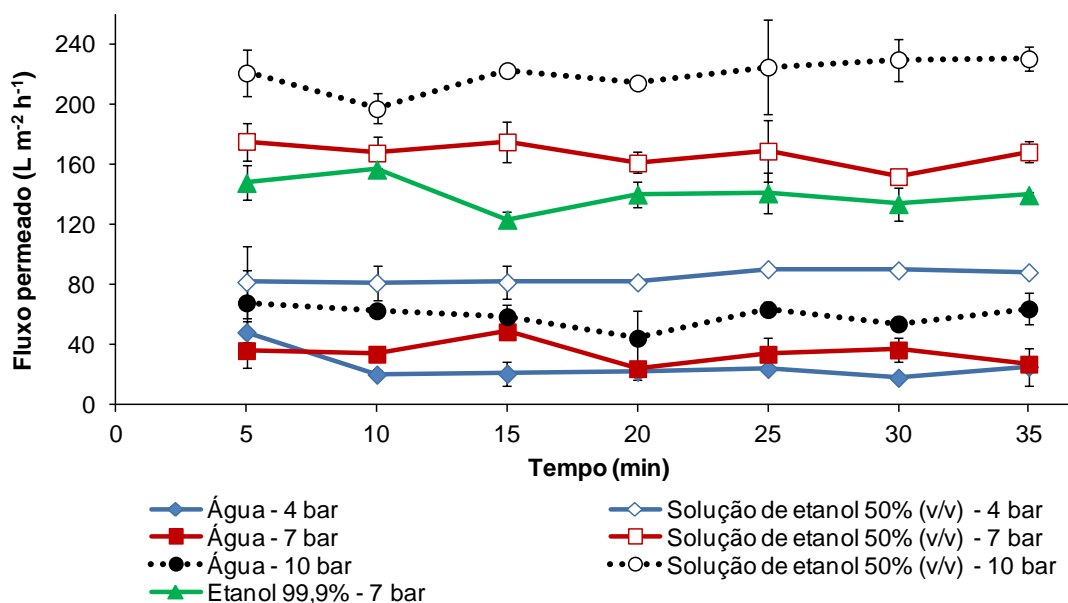


Figura 13 - Comportamento do fluxo permeado obtido para a membrana NF90 quando pré-tratada com água, solução de etanol 50% (v/v) ou etanol 99,9%
 Fonte: Autoria própria.

Tabela 2 - Valores de fluxo permeado obtidos para a membrana NF90 imersas em água, solução de etanol 50% (v/v) e etanol 99,9% para as pressões de 4, 7 e 10 bar

Pressão	Fluxo permeado (L m ⁻² h ⁻¹)			
	Membrana imersa em água		Membrana em sol. etanol 50%	Membrana em etanol 99,9%
	Ensaio	Literatura	Ensaio	Ensaio
4 bar	25,32 ± 5,42	23,20 ± 0,03 ^a	91,42 ± 7,19	---
7 bar	34,08 ± 5,34	40,60 ± 0,03 ^a	176,52 ± 10,57	140,38 ± 7,61
10 bar	59,14 ± 9,27	58,00 ± 0,03 ^a	225,39 ± 7,27	---

Fonte: Plakas; Karabelas (2008a).

A partir dos resultados apresentados na Tabela 2, pode-se observar um aumento do valor do fluxo permeado na membrana pré-tratada em solução de etanol 50% (v/v) e etanol 99,9%. O aumento do fluxo pode ser relacionado ao contato do etanol com a membrana, o que, segundo Ebert (2002), induz ao intumescimento da membrana. De acordo com o autor, quando imersa em solvente orgânico, a membrana apresenta um intumescimento que ocasiona a retração dos poros em membranas porosas, e a expansão dos poros em membranas densas.

Foi realizada a análise estatística ANOVA, em que foi observada diferença significativa entre os tratamentos com nível de significância de $p < 0,0001$. Em complemento ao teste ANOVA, foi apresentado o teste Tukey (Tabela 3), para determinar qual dos tratamentos foi mais efetivo em relação à retenção dos compostos e fluxo permeado da membrana. Conforme observado, os melhores resultados foram obtidos a partir do pré-tratamento da membrana em solução de etanol 50% (v/v), tendo-se obtido maior fluxo permeado em comparação aos pré-tratamentos em etanol 99,9% e água.

Tabela 3 - Resultados do teste Tukey, análise estatística realizada para as membranas pré-tratadas em água, solução de etanol 50% (v/v) e etanol 99,9% na pressão de 7 bar

Grupo Tukey (Diferenças significativas)	Tratamento	Média dos Fluxos (L m ⁻² h ⁻¹)
x	Sol. etanol 50% (v/v)	176,52
x	Etanol 99,9%	140,38
x	Água	25,32

Fonte: Autoria própria.

A membrana pré-tratada em etanol 99,9% apresentou valores de fluxo permeado inferiores àqueles obtidos quando do pré-tratamento em solução de etanol 50% (v/v). De acordo com Geens *et al.* (2005), uma proporção de etanol de até 50% (v/v), faz com que a membrana permaneça hidratada, evitando assim, possíveis alterações em sua estrutura. Uma proporção de etanol mais elevada, por sua vez, acarreta na perda da eficiência do tratamento o que faz com que a rejeição seja reduzida devido a um aumento significativo dos poros em membranas densas, conseqüente da diminuição do intumescimento.

Comparando-se o resultado obtido com a literatura (Tabela 2), foi constatado que os fluxos permeados em membranas imersas em água, obtidos durante os experimentos, foram próximos aos observados em estudos na literatura. Já para membranas imersas em etanol 50% (v/v) e 99,9% não foi possível realizar a comparação de fluxo permeado, devido a não disponibilidade de estudos que envolvem este tipo de tratamento e membrana.

Para membranas pré-tratadas em água e pré-tratadas em solução de etanol, foram obtidos ângulos de contato de 70,7° e 67,2°, respectivamente, sendo ambos levemente inferiores ao valor do ângulo de contato encontrado para a membrana sem tratamento de 75,0° (Tabela 4). Após os pré-tratamento verificou-se uma diminuição nos valores de ângulo de contato, o que está relacionado a um aumento da hidrofiliçidade da membrana. Para o tratamento com solução de etanol, uma maior hidrofiliçidade da membrana é esperada em virtude do menor valor de ângulo de contato obtido.

Tabela 4 – Valores de ângulo de contato e desvio padrão obtidos para a membrana NF90 com e sem pré-tratamento

Amostra	Ângulo de contato (°)	Desvio padrão (°)
Membrana sem tratamento	75,0	±6,75
Após pré-tratamento em água	70,7	±7,56
Após pré-tratamento em etanol 50% (v/v)	67,2	±9,48

Fonte: Autoria própria.

A variação do desvio padrão de ±6,75 a ±9,48 das amostras se deve a medições em diferentes áreas da membrana (Tabela 4). Considerando que a superfície da membrana não é homogênea, têm-se uma variabilidade de espessura,

porosidade e hidrofobicidade, o que aumenta o nível de desvio nas medições (MACHADO; HASSON; SEMIAT, 1999). Xu *et al.* (2006), Gryta, Bastrzyk e Lech, (2012) e Simon *et al.* (2013) obtiveram valores de ângulo de contato variando de 42,5° a 67,5° para a membrana NF90 imersa em água, indicando que a variação deve-se ao método de medição e tipo de goniômetro utilizado, além do grau de hidratação da membrana.

Pode-se confirmar que os valores de ângulo de contato obtidos durante o estudo em membranas tratadas em água e etanol estão em conformidade com Diaz (2008) que em análise da superfície de membranas NF90 no microscópio de força atômica, faz uma relação de rugosidade e ângulo de contato, constatando que membranas com superfícies mais ásperas e mais rugosas tendem a ser mais hidrofóbicas (maior ângulo de contato) (Figura 11a) em relação as membranas menos rugosas (menor ângulo de contato).

Van der Bruggen, Geens e Vandecasteele (2002) constataram que em solução de etanol, membranas hidrofóbicas tendem a se tornar hidrofílicas e membranas hidrofílicas tendem a se tornar hidrofóbicas. Os autores avaliaram a filtração dos solventes orgânicos etanol e n-hexano por membranas de nanofiltração, sendo três delas hidrofílicas (N30F, NF-PES-10 e MPF-44) e uma hidrofóbica (MFP-50), com e sem pré-tratamento das membranas com os mesmos solventes puros durante 24 horas. No estudo, apenas a membrana MPF-50 apresentou um aumento no fluxo permeado com o pré-tratamento com o solvente. O mesmo comportamento pode ser considerado para a membrana NF90 avaliada no presente estudo.

5.3.2 Comportamento do Fluxo Permeado Durante Filtração da Solução Contendo 2-MIB e Geosmina

Na Figura 14 pode-se observar o comportamento do fluxo permeado durante a filtração da amostra contendo os contaminantes 2-MIB e geosmina. Como esperado, os valores de fluxo permeado obtidos para a membrana imersa em água foram menores do que aqueles obtidos com a membrana pré-tratada com a solução de etanol 50% (v/v). Deve-se destacar, no entanto, que os valores de fluxo permeado durante o período de filtração com a solução contendo 2-MIB e geosmina,

foram muito similares àqueles obtidos na análise de permeabilidade à água (Tabela 5). Esse comportamento sugere que a retenção dos compostos de interesse na membrana não impactou na redução do fluxo permeado, o que se deve a baixa concentração dos compostos 2-MIB e geosmina e a sua estrutura química, pois, por serem alcoóis terciários, fazem com que o fluxo se mantenha constante, sem diminuição. O mesmo comportamento foi observado por Mody (2004), cujo estudo avaliou a remoção de 2-MIB e geosmina por diferentes membranas de nanofiltração. Assim como no presente estudo, o autor não observou incrustação da membrana durante a filtração.

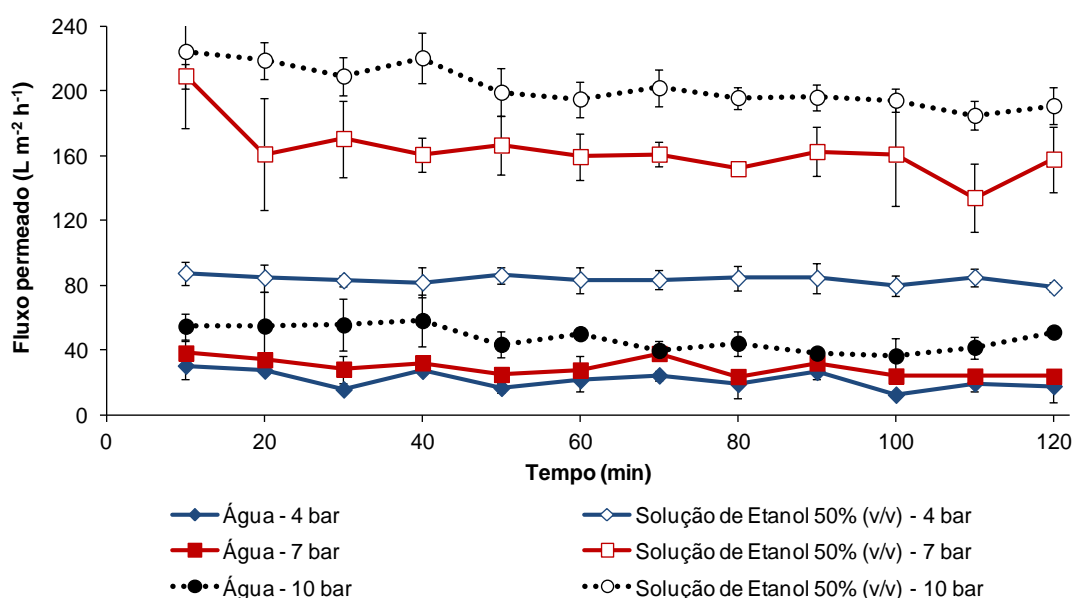


Figura 14 - Comportamento do fluxo permeado obtido para a membrana NF90, com pré-tratamento em água e em solução de etanol 50% (v/v) durante a filtração da amostra contendo 2-MIB e geosmina, nas pressões de 4, 7 e 10 bar
Fonte: Autoria própria.

Comparando os três tratamentos (água, solução de etanol 50% (v/v) e etanol 99,9%), na etapa de filtração da solução dos contaminantes, foi verificada uma diferença significativa entre os tratamentos ($p < 0,0001$). Conforme pode-se observar na Figura 15, os fluxos que passaram por membranas pré-tratadas em etanol permaneceram altos em relação aos fluxos da membrana imersa em água. Ainda, foi observado um fluxo permeado menor para a membrana pré-tratada com etanol 99,9% em relação à membrana pré-tratada com solução de etanol 50% (v/v).

Tabela 5 - Valores médios de permeabilidade e fluxo permeado da solução contendo 2-MIB e geosmina, obtidos para a membrana NF90 imersas em água, solução de etanol 50% (v/v) e etanol 99,9% para as pressões de 4, 7 e 10 bar

Fluxo permeado ($L m^{-2} h^{-1}$)						
Pressão	Membrana imersa em água		Membrana imersa em sol. de etanol 50%		Membrana imersa em etanol 99,9%	
	Perm. à água	Solução 2-MIB e geosmina	Perm. à água	Solução 2-MIB e geosmina	Perm. à água	Solução 2-MIB e geosmina
4 bar	25,32 ± 5,42	21,51 ± 4,40	91,42 ± 7,19	83,92 ± 6,63	----	----
7 bar	34,08 ± 5,34	29,17 ± 3,97	176,52 ± 10,57	163,13 ± 6,15	140,38 ± 7,61	139,99 ± 8,65
10 bar	59,14 ± 9,27	47,33 ± 9,11	225,39 ± 7,07	202,75 ± 9,71	----	----

Fonte: Autoria própria.

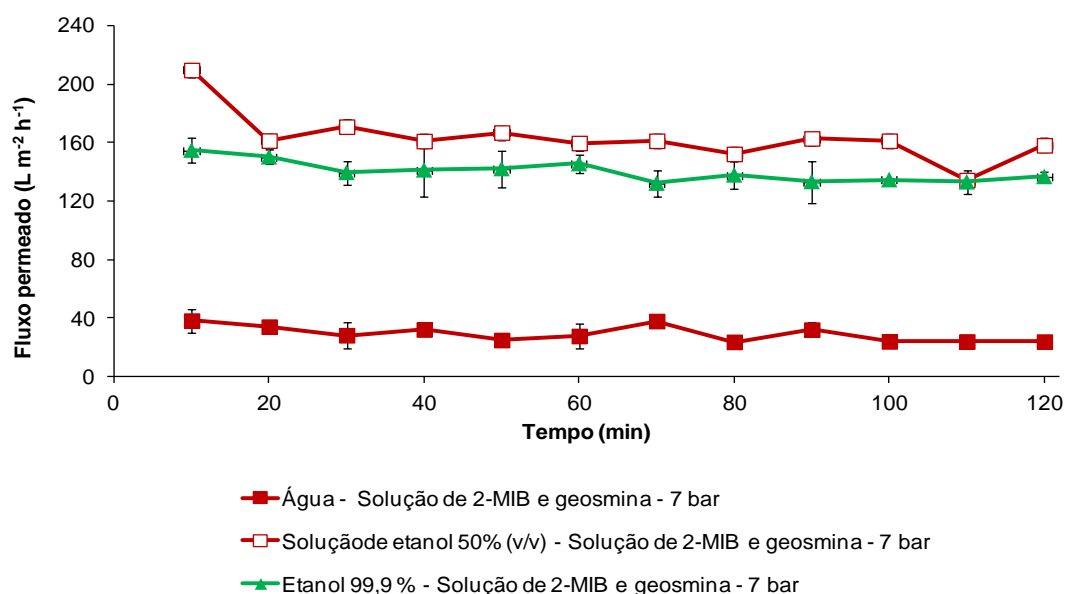


Figura 15 - Comportamento do fluxo permeado obtido para a membrana NF90, com pré-tratamento em água, solução de etanol 50% (v/v) e etanol 99,9%, durante a permeabilidade em água e filtração da amostra contendo 2-MIB e geosmina, na pressão de 7 bar

Fonte: Autoria própria.

Ao observar a Figura 16, pode-se verificar que os fluxos permeados em água (permeabilidade à água) e das soluções contendo 2-MIB e geosmina (concentrações de 100 ng L^{-1} e 500 ng L^{-1}) se mantiveram constantes, sem grandes variações, mesmo durante a filtração de altas concentrações de metabólitos.

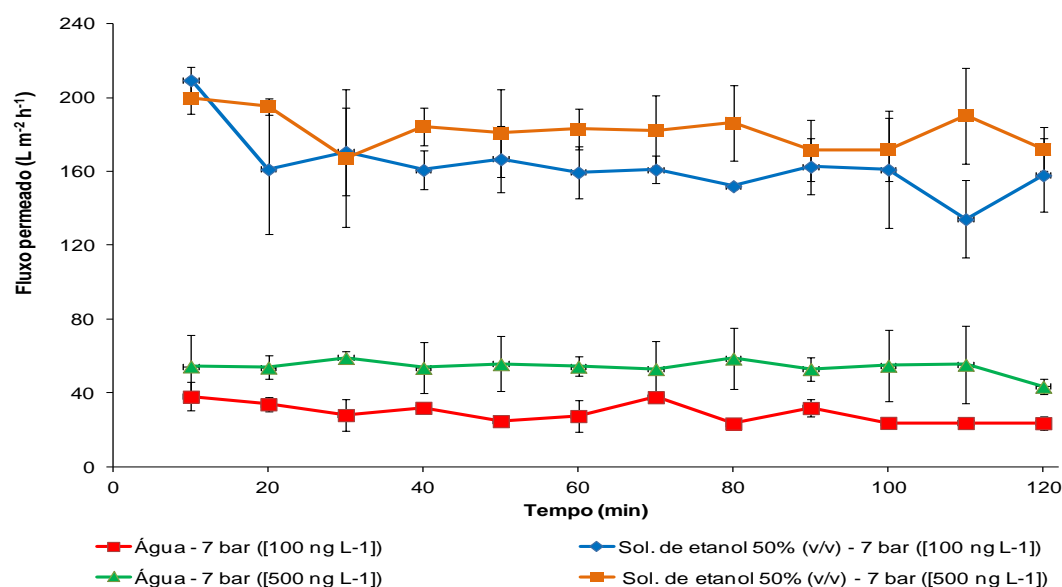


Figura 16 - Comportamento do fluxo permeado obtido para a membrana NF90, com pré-tratamento em água e com solução de etanol 50% (v/v) durante a permeabilidade em água e a filtração da amostra contendo 2-MIB e geosmina (concentração de 100 ng L⁻¹ e 500 ng L⁻¹), na pressão de 7 bar

Fonte: Autoria própria.

5.3.3 Avaliação da Formação de *Fouling*

O comportamento da membrana quanto à permeabilidade à água, após a passagem da amostra (visando à caracterização da ocorrência de *fouling* na membrana) e após a limpeza mecânica da membrana está apresentado nas Figuras 17 e 18. Novamente, pode-se observar que não houve influência da filtração da solução contendo 2-MIB e geosmina com concentração de 100 ng L⁻¹, sobre o fluxo permeado da membrana tratada com água ou com a solução de etanol. De acordo com os resultados obtidos, não foram observadas alterações nos fluxos permeados nas três etapas, sugerindo que a presença de *fouling* ou qualquer outro fenômeno, ocorreu em pequena proporção, não influenciando no desempenho da membrana, com ou sem o pré-tratamento com etanol. Na Tabela 6 são indicados os valores de fluxo permeado médio em água, nos três tratamentos realizados.

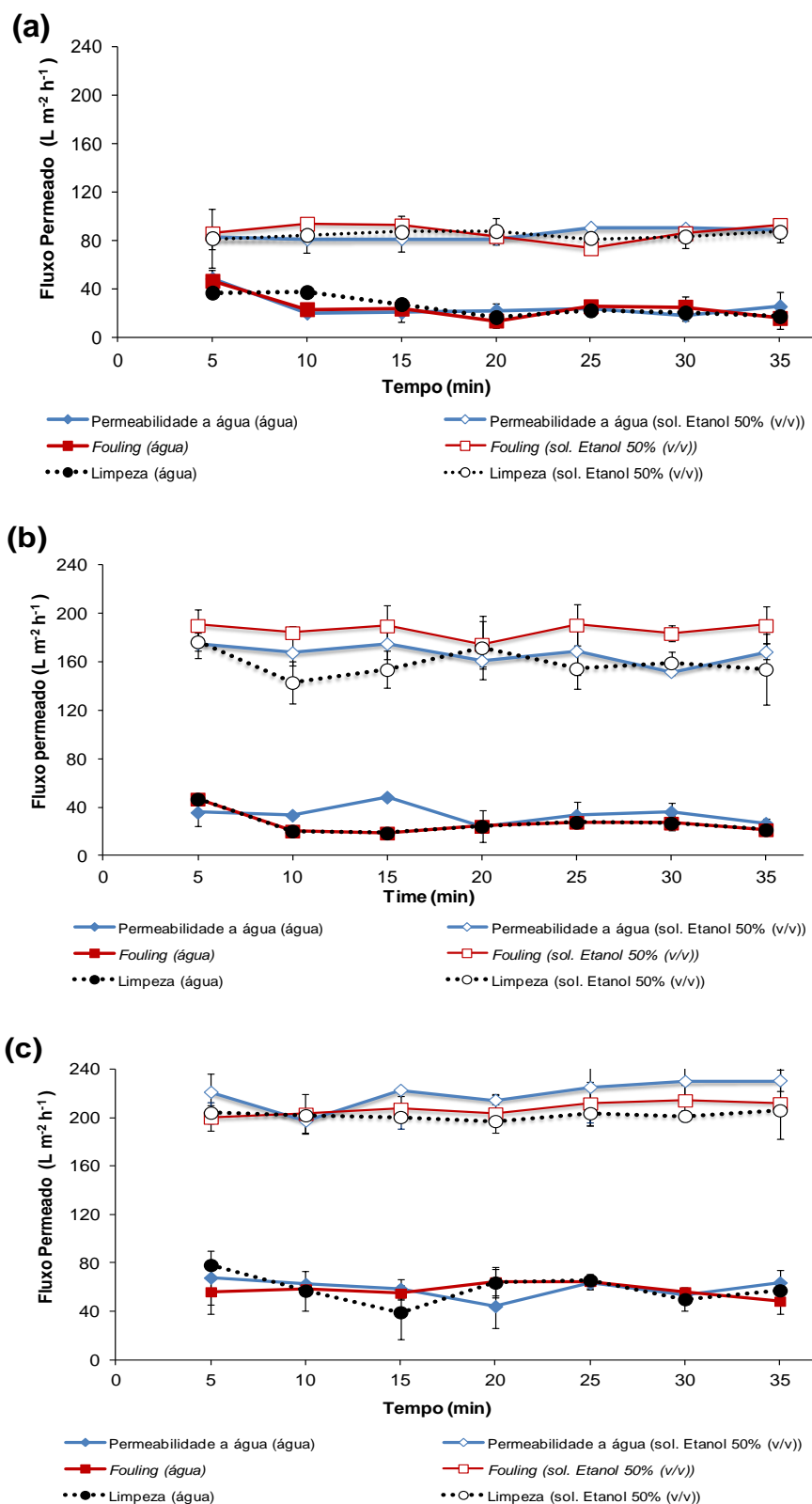


Figura 17 - Comportamento do fluxo permeado para a membrana NF90 nas etapas de permeabilidade a água, caracterização do *fouling* e após limpeza nas pressões de 4 bar (a), 7 bar (b) e 10 bar (c)

Fonte: Autoria própria.

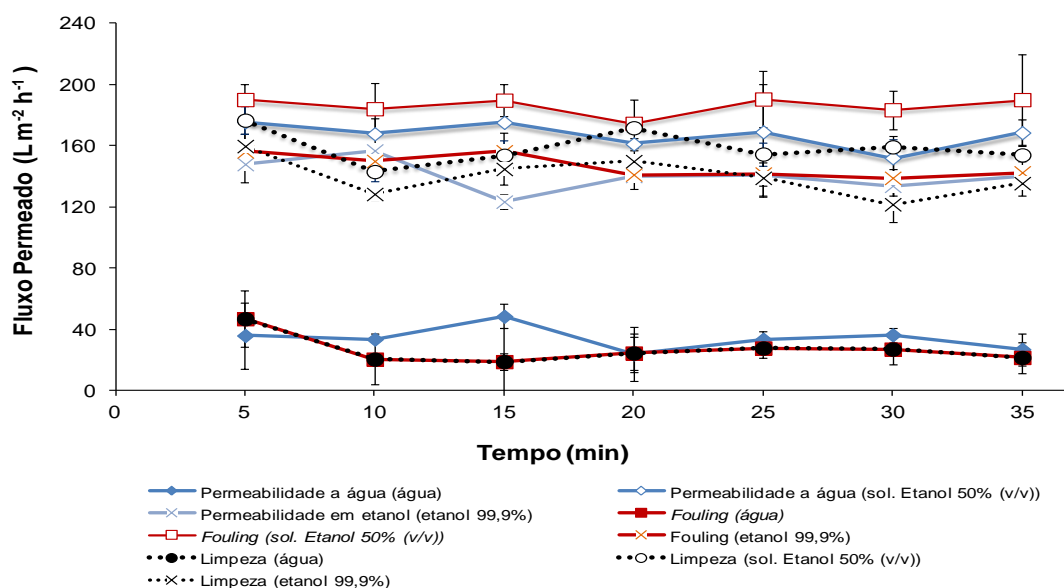


Figura 18 - Comportamento do fluxo permeado para a membrana NF90 nas etapas de permeabilidade a água, caracterização do *fouling* e após limpeza nas pressões de 7 bar
Fonte: Autoria própria.

Tabela 6 – Valores de fluxo permeado em água obtidos para a membrana NF90 imersa em água, solução de etanol 50% (v/v) e etanol 99,9%

Pressão	Fluxo Permeado ($L m^{-2} h^{-1}$)		
	Permeabilidade à água	Água após solução de 2-MIB e geosmina (<i>fouling</i>)	Água após a limpeza da membrana
4 bar		<u>Pré-tratada em água</u>	
	25,32 ± 5,42	24,45 ± 8,37	25,07 ± 8,74
		<u>Pré-tratada em sol. etanol 50% (v/v)</u>	
	91,42 ± 7,19	84,88 ± 3,92	84,45 ± 8,56
7 bar		<u>Pré-tratada em água</u>	
	34,08 ± 5,34	26,71 ± 3,59	34,38 ± 2,14
		<u>Pré-tratada em sol. etanol 50% (v/v)</u>	
	176,52 ± 10,57	179,46 ± 9,28	161,91 ± 8,70
	<u>Pré-tratada em etanol 99,9%</u>		
	140,38 ± 7,61	173,29 ± 7,27	167,48 ± 7,24
10 bar		<u>Pré-tratada em água</u>	
	59,14 ± 9,27	57,83 ± 7,48	58,72 ± 9,22
		<u>Pré-tratada em sol. etanol 50% (v/v)</u>	
	225,39 ± 7,07	217,37 ± 7,22	213,25 ± 5,94

Fonte: Autoria própria.

Testes com concentrações maiores de 2-MIB e geosmina foram realizados para confirmar a ausência de interferência ou formação de algum tipo de incrustação

ou *fouling* sobre a membrana, mesmo estas tendo sido tratadas em água ou etanol. Comparando-se o resultado das análises com solução de 500 ng L⁻¹ de 2-MIB e geosmina com as concentrações de 100 ng L⁻¹ se observou que não houve variação de permeabilidade à água após a filtração dos metabolitos, tanto para membranas tratadas em água quanto em solução de etanol 50% (v/v) (Figura 19 e Tabela 7).

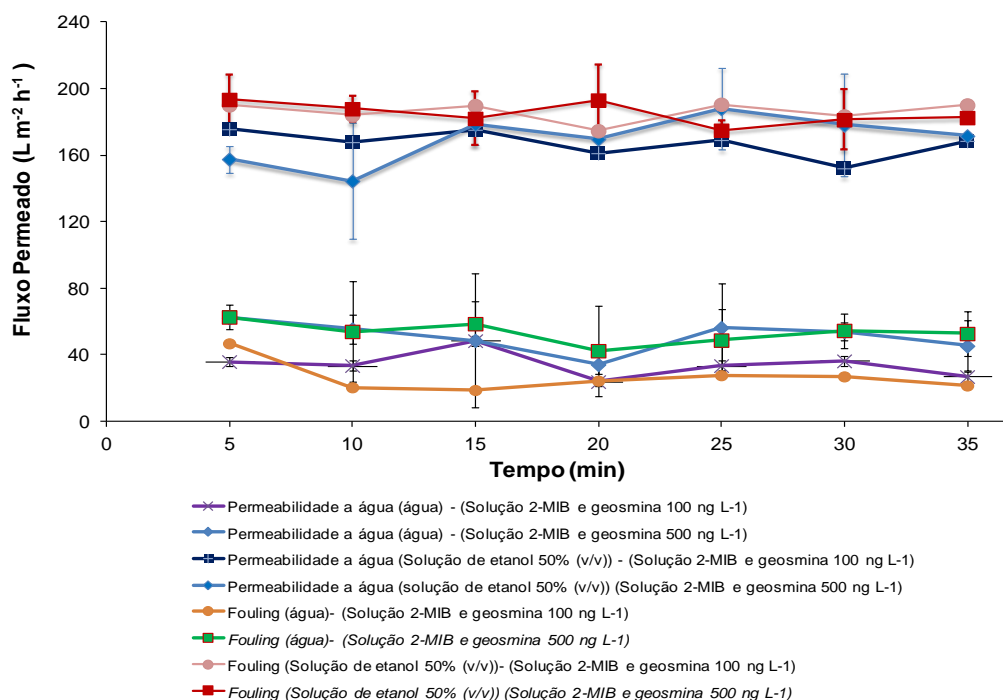


Figura 19 - Comportamento do fluxo permeado para a membrana NF90 nas etapas de permeabilidade à água, caracterização do *fouling* e após limpeza na pressão de 7 bar e concentração e solução de 2-MIB e geosmina com concentração de 100 ng L⁻¹ e 500 ng L⁻¹
Fonte: Autoria própria.

Tabela 7 – Valores de fluxo permeado em água obtidos para a membrana NF90 imersa em água e etanol 50% com solução contendo 2-MIB e geosmina em concentração de 100 ng L⁻¹ e 500 ng L⁻¹

Pressão	Fluxo Permeado (L m ⁻² h ⁻¹)	
	Permeabilidade à água	Água após filtração da amostra (<i>fouling</i>)
7 bar (Água)		
Sol. de 2-MIB e geosmina 100 ng L ⁻¹	25,32 ± 5,42	24,45 ± 8,37
7 (sol. etanol 50% (v/v))		
Sol. de 2-MIB e geosmina 100 ng L ⁻¹	91,42 ± 7,19	84,88 ± 3,92
7 bar (Água) Sol. de 2-MIB e geosmina 500 ng L⁻¹	50,88 ± 9,59	49,44 ± 10,24
7 (sol. etanol 50% (v/v))		
Sol. de 2-MIB e geosmina 500 ng L ⁻¹	169,62 ± 9,03	160,96 ± 10,09

Fonte: Autoria própria.

A formação de *fouling* em membranas NF90 após filtração dos compostos 2-MIB e geosmina foi estudada por Dixon *et al.* (2011), não tendo os autores observado incrustações após a filtração dos compostos. Mody (2010) também realizou estudos de retenção dos compostos 2-MIB e geosmina em membranas de nanofiltração NF90, e a partir dos ensaios, confirmaram a ausência de incrustações durante o período de filtração.

5.4 ANÁLISE DA RETENÇÃO DOS METABÓLITOS

O Coeficiente de Retenção (R%) mede a capacidade da membrana de separar o soluto da corrente da alimentação. Vale ressaltar que, normalmente, esse parâmetro tende a diminuir com o aumento da pressão transmembrana e com o decorrer do tempo de filtração, o que é considerado um comportamento típico de formação de filme polarizado por soluto (DIEL, 2010). Nos ensaios realizados foi constatado que a pressão não exerceu variação significativa sobre a retenção, a qual permaneceu em cerca de 96% (Figura 20).

Como pode ser observado na Figura 21, embora o pré-tratamento da membrana NF90 com solução de etanol 50% (v/v) tenha favorecido o aumento do fluxo permeado, a retenção dos metabólitos permaneceu similar à retenção ocorrida em membranas pré-tratadas em água, variando de 2 a 4%. Kulkarni, Mukherjee e Gill (1996) também observaram o aumento do fluxo permeado de membranas imersas em solventes orgânicos sem reduzir a capacidade de rejeição de diferentes ácidos. Contudo, quando se utilizou etanol 99,9%, foi verificada uma redução na retenção dos compostos (remoção média de 88%). Esse resultado está de acordo com o indicado por Geens *et al.* (2005), em que a retenção depende da quantidade de etanol a ser utilizado no tratamento da membrana.

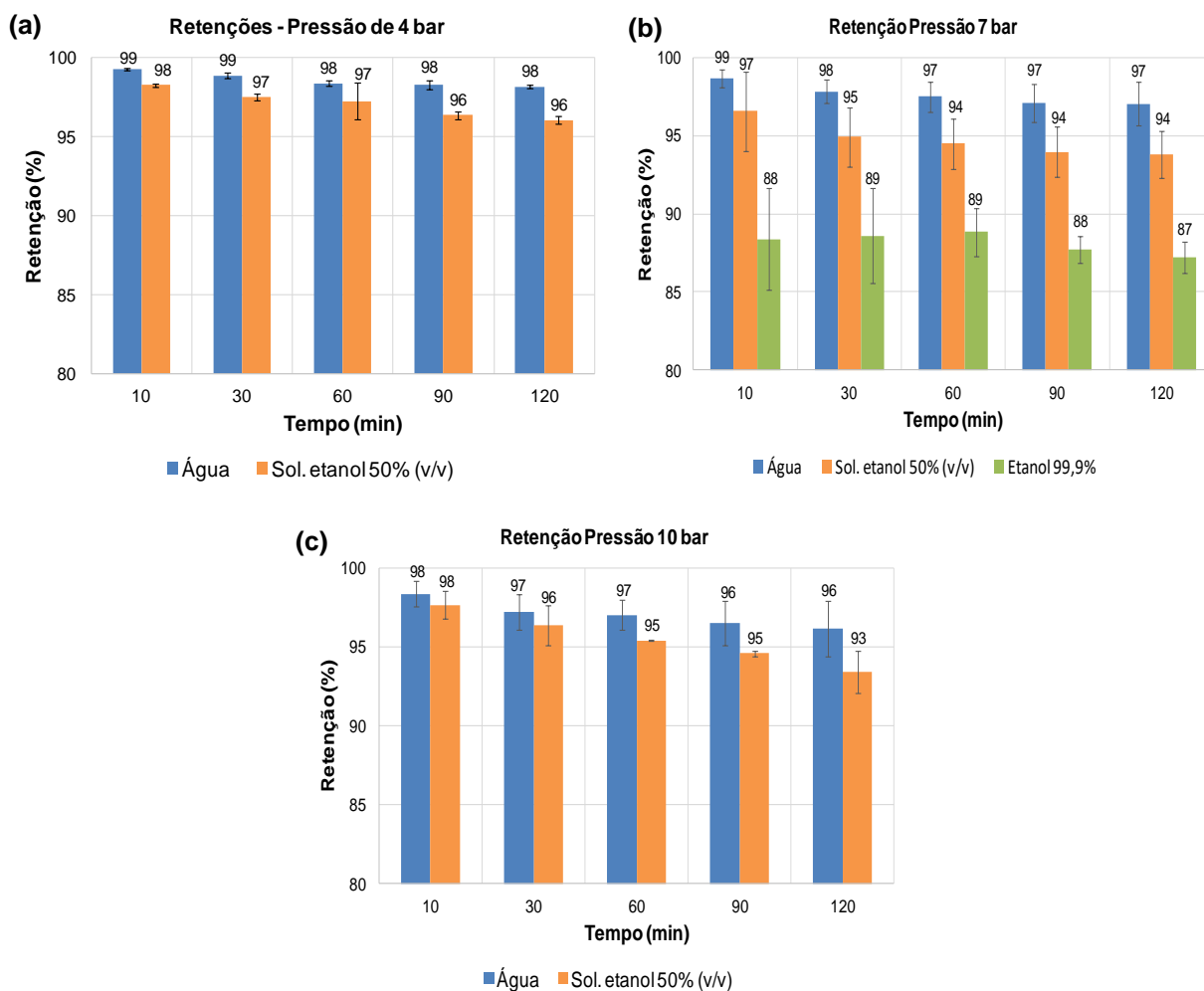


Figura 20 - Remoção de 2-MIB e geosmina nas pressões 4 (a), 7 (b) e 10 bar (c) das membranas com pré-tratamento em solução de etanol 50% (v/v)

Fonte: Autoria própria.

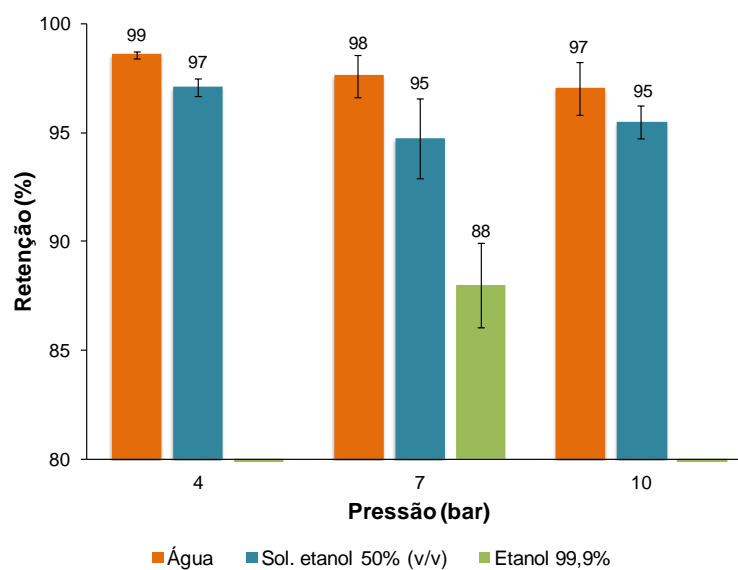


Figura 21 - Média das remoções de 2-MIB e geosmina nas pressões 4, 7 e 10 bar das membranas pré-tratadas em água, solução de etanol 50% (v/v) e etanol 99,9%

Fonte: Autoria própria.

Considerando a relação de intumescimento da membrana com a solução de etanol atribuído por Ebert (2002) e Geens *et al.* (2005), pode-se observar que, apesar de ter ocorrido um aumento no fluxo permeado da membrana após pré-tratamento com solução de etanol 50% (v/v), não se verificou redução na retenção dos compostos, como sugerido pelos autores. Dessa forma, pode-se sugerir que a retenção de 2-MIB e geosmina não é relacionada ao fenômeno de exclusão por tamanho, visto que a membrana NF90 apresenta massa molar de corte (200 Da) superior ao dos compostos 2-MIB (168 Da) e geosmina (182 Da), mas sim por uma possível interação eletrostática.

Para verificar a influência da concentração da solução contaminante na eficiência das membranas pré-tratadas com água e solução de etanol 50% (v/v), foi utilizada uma solução com concentração superior (500 ng L⁻¹) na pressão de 7 bar, visto ter sido esta pressão a que apresentou melhor condição de operação. Os resultados obtidos são apresentados na Figura 22.

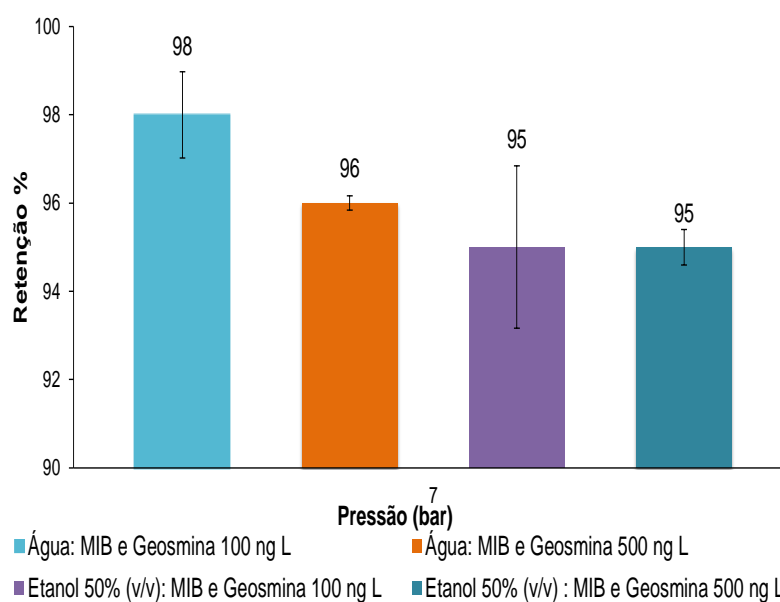


Figura 22 - Remoção média de 2-MIB e geosmina na pressão de 7 bar das membranas pré-tratadas em água e solução de etanol 50% (v/v)
 Fonte: Autoria própria.

Comparando-se os tratamentos realizados, foi observado que os valores de retenção dos metabólitos na concentração inicial de 100 ng L⁻¹ em membranas tratadas em água e solução de etanol 50% (v/v) na pressão de 7 bar, se mantiveram próximos, variando de 1 a 2% de um a outro (Figura 22).

A diferença entre os tratamentos foi confirmada a partir do teste Tukey (Tabela 8), em que se pode observar que mesmo a altas concentrações de metabólitos, a retenção se manteve na faixa de 95%. Esse comportamento confirma que mesmo após o tratamento em solvente orgânico, a eficiência de retenção se mantém.

Tabela 8 - Resultados do teste Tukey, análise estatística realizada para as membranas pré-tratadas em água, solução de etanol 50% (v/v) e etanol 99,9% na pressão de 7 bar

Grupo Tukey		Tratamentos	Retenção (%)
x		Água (100 ng L ⁻¹ MIB e geosmina)	97,60
x	x	Água (500 ng L ⁻¹ MIB e geosmina)	96,44
	x	Sol. etanol 50% (v/v) (500 ng L ⁻¹ MIB e geosmina)	95,38
	x	Sol. etanol 50% (v/v) (100 ng L ⁻¹ MIB e geosmina)	94,81

Fonte: Autoria própria.

6 CONCLUSÕES E RECOMENDAÇÕES

O pré-tratamento com solução de etanol a 50% (v/v) proporcionou um aumento na permeabilidade à água pela membrana NF90 em todas as pressões, tendo-se obtido uma maior proporção à pressão de 7 bar (5,2 vezes). O mesmo comportamento foi observado quando da passagem da solução contendo 2-MIB e geosmina pela membrana, com um aumento do fluxo permeado de 5,6 vezes também na pressão de 7 bar. Vale ressaltar que o aumento do fluxo permeado não interferiu na capacidade de retenção da membrana, que se manteve acima de 96%.

Embora a presença de etanol tenha propiciado melhorias quanto ao fluxo permeado da membrana, o uso de etanol 99,9% não resultou em um aumento ainda maior do fluxo permeado, conforme esperado, o que pode ser considerado um efeito do etanol sobre a hidrofobicidade da membrana. Ainda, devido a menor retenção observada, sugere-se uma ação do etanol sobre a estrutura polimérica da membrana, ocasionando um aumento do diâmetro médio dos poros.

De forma geral, o tratamento com solução de etanol a 50% (v/v) pode ser considerado uma alternativa para aumentar a eficiência da membrana NF90 em termos de fluxo permeado, mantendo-se a mesma eficiência em termos de retenção dos compostos estudados.

Para uma melhor compreensão da ação do etanol sobre o comportamento da membrana NF90, seriam necessárias outras análises, tais como potencial zeta, análise do diâmetro médio de poros, entre outros.

REFERÊNCIAS

AGBOOLA, O.; MAREE, J.; MBAYA, R.; ZVINOWANDA, C. M.; MOLELEKWA, G. F., N. JULLOK; VAN DER BRUGGEN, B.; VOLODINE; HAESSENDONCK, A. C. V. Deposition of toxic metal particles on rough nanofiltration membranes. **Korean Journal Chemical Engineering**, v. 31, n. 8, p. 1413-1424, 2014.

ÁGUA: um olhar integrado. 2011 (rev.). Aparecida de Goiânia, GO: Markos Comunicação Visual. Disponível em: <http://www.c2o.pro.br/vis_int_agua/index.html>. Acesso em: 02 set. 2015.

ALVES, T. L. **Estudo da formação de incrustações inorgânicas em membranas de nanofiltração utilizadas em processos de dessulfatação**. 2006. 210 f. Tese (Doutorado) – Programa de Pós-Graduação em Ciência dos Materiais e Metalurgia, Pontifícia Universidade Católica do Rio de Janeiro. Rio de Janeiro, 2006.

ANTONOPOULOU, M.; EVGENIDOU, E.; LAMBROPOULOU, D.; KONSTANTINOU, I. A review on advanced oxidation processes for the removal of taste and odor compounds from aqueous media. **Water Research**, v. 53, p. 215-234, 2014.

ARMOA, M. H.; JAFELICCI JUNIOR, M. Princípios e aplicações de processos de separação por membranas inorgânicas. **Ciência & Tecnologia: FATEC-JB, Jaboticabal**, v. 2, n. 1, p. 80-97, 2011.

ARTUĞ, G.; ROOSMASARI, I.; RICHAU, K.; HAPKE, J. A Comprehensive Characterization of Commercial Nanofiltration Membranes. **Separation Science and Technology**, v. 42, n. 13, p. 2947-2986, 2007.

BASSETTI, F. J. **Preparação, caracterização e aplicação de membranas poliméricas microporosas assimétricas**. 2002. 178 f. Tese (Doutorado em Engenharia Química) – Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química, Universidade Estadual de Campinas. Campinas, 2002.

BERGMAN, R. Reverse osmosis and nanofiltration. AWWA Manual M46. 2 ed. United States of America: American Water Works Association. 2007. 226 p.

BOUSSU, K.; ZHANG, Y.; COCQUYT, J.; VAN DER MEEREN, P.; VOLODIN, A; VAN HAESSENDONCK, C; MARTENS, J. A.; VAN DER BRUGGEN, B. Characterization of polymeric nanofiltration membranes for systematic analysis of membrane performance. **Journal of Membrane Science**, v. 278, p. 418-427, 2006.

BRAGA, G. S. **Sistema automatizado baseado em língua eletrônica para monitoração de água para abastecimento urbano**. 2012. 122 f. Tese (Doutorado em Engenharia Elétrica) – Departamento de Engenharia de Sistemas Eletrônicos, Escola Politécnica da Universidade de São Paulo. São Paulo, 2012.

BROECKMANN, A; WINTGENS, T; SCHÄFER, A. I. Removal and fouling mechanisms in nanofiltration of polysaccharide solutions. **Desalination**, v. 178, p. 149-159, 2005.

BROOMS, T. J. **Effects of oxidation states of Copper (Cu), Nickel (Ni), Palladium (Pd) and Silver (Ag) on rejection by nanofiltration membranes**. 2010. 156 f. Dissertação (Mestrado em Tecnologia Química) - Vaal University of Technology. Vanderbijlpark: Africa do Sul, 2010.

CALIJURI, M. C.; ALVES, M. S. A.; SANTOS, A. C. A. **Cianobactérias e cianotoxinas em águas continentais**. São Carlos: Rima, 2006. 118 p.

CORTADA, C.; VIDAL L.; CANALS, A. Determination of geosmin and 2-methylisoborneol in water and wine samples by ultrasound-assisted dispersive liquid-liquid microextraction coupled to gas chromatography-mass spectrometry. **Journal of Chromatography A**, v. 1218, n. 1, p. 17-22, 2011.

DALWANI, M. R. **Thin film composite nanofiltration membranes for extreme conditions**. 2011. 162 f. Doctoral thesis. University of Twente - Mumbai, India, 2011.

DIAZ, A. S. **Aplicación de la tecnología de membranas de nanofiltración y ósmosis inversa para el tratamiento de disoluciones acuosas de compuestos fenólicos y ácidos carboxílicos**. 2008. 258 f. Tese (Doutorado em Tecnologia Química e Ambiental) – Departamento De Tecnologia Química e Ambiental, Universidad Rey Juan Carlos. Madrid, 2008.

DIEL, J. L. **Caracterização Funcional de Membranas Cerâmicas de Micro e Ultrafiltração**. 2010. 131 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia) – Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química, Universidade Federal do Rio Grande do Sul. Porto Alegre, 2010.

DIXON, M. B; FALCONET, C; HO, L; CHOW, C. W. K; O'NEILL, B. K; NEWCOMBE, G. Removal of cyanobacterial metabolites by nanofiltration from two treated Waters. **Journal of Hazardous Materials**, v. 188, p. 288-295, 2011.

DOW Chemical Company. Disponível em: <http://dowac.custhelp.com/app/answers/detail/a_id/4925>. Acesso em 02 set. 2015.

EBERT, K. Nanofiltration for non-aqueous applications. **Presente no Simpósio NMG**, The Netherlands, 2002.

ESPINASSE, B. P.; CHAE, S. R.; MARCONNET, C.; COULOMBEL, C.; MIZUTANI, C.; DJAFER, M.; HEIM, V.; WIESNER, M. R. Comparison of chemical cleaning reagents and characterization of foulants of nanofiltration membranes used surface water treatment. **Desalination**, v. 296, p. 1-6, 2012.

GEENS, J.; VAN DER BRUGGEN, B.; VANDECASTEELE, C. Characterisation of the solvent stability of polymeric nanofiltration membranes by measurement of contact angles and swelling. **Chemical Engineering Science**, v. 59, n. 5, p. 1161-1164, 2004.

GEENS, J; PEETERS, K; VAN DER BRUGGEN, B; VANDECASTEELE, C. Polymeric nanofiltration of binary water–alcohol mixtures: Influence of feed composition and membrane properties on permeability and rejection. **Journal of Membrane Science**, v. 255, n. 1-2, p. 255-264, 2005.

GRAHAM, J.L., LOFTIN, K.A., ZIEGLER, A.C., MEYER, M.T., 2008, **Guidelines for design and sampling for cyanobacterial toxin and taste-and-odor studies in lakes and reservoirs**. U.S. Geological Survey Scientific Investigations Report 2008–5038, 39 p.

GRYTA, M.; BASTRZYK, J.; LECH, D. Evaluation of fouling potential of nanofiltration membranes based on the dynamic contact angle measurements. **Polish Journal of Chemical Technology**, v. 14, n. 3, p. 97-104, 2012.

HABERT, A. C.; BORGES, C. P.; NOBREGA, R. **Processos de separação por membranas**. Rio de Janeiro: E-papers, 2006. 108 p. (Série Escola piloto em engenharia química: 3).

HERRERO, A.; FLORES, E. **The cyanobacteria Molecular Biology, Genetics and Evolution**. Norfolk – UK, 2008.

HIROSE, M.; ITO, H.; KAMIYAMA, Y. Effect of skin layer surface structures on the flux behaviour of RO membranes. **Journal of Membrane Science**, v. 121, p. 209-215, 1996.

HOWGATE, P. Tainting of farmed fish by geosmin and 2-methyl-iso-borneol: a review of sensory aspects and of uptake/depuration. **Aquaculture**, v. 234, n. 1-4, p. 155-181, 2004.

HUGO, V. Introduction to membrane technology. In: SINGH, R. (ed.). **Hybrid membrane systems for water purification**. Colorado: ELSEVIER, 2006. p. 1.

IVNITSKY, H.; KATZ, I.; MINZ, D.; SHIMONI, E.; CHEN, Y.; TARCHITZKY, J.; SEMIAT, R.; DOSORETZ, C. G. Characterization of membrane biofouling in nanofiltration processes of wastewater treatment. **Desalination**, v. 185, p. 255-268, 2005.

KULKARNI, A.; MUKHERJEE, D.; GILL, W. N. Flux enhancement by hydrophilization of thin film composite reverse osmosis membranes. **Journal of Membrane Science**, v. 114, p. 39-50, 1996.

LIIKANEN, R.; YLI-KUIVILA, J.; LAUKKANEN, R. Efficiency of various chemical cleanings for nanofiltration membrane fouled by conventionally-treated surface water. **Journal of Membrane Science**, v. 195, p. 265-276, 2002.

MACHADO, D. R.; HASSON, D.; SEMIAT, R. Effect of solvent properties on permeate flow through nanofiltration membranes. Part I: investigation of parameters affecting solvent flux. **Journal of Membrane Science**, v. 163, p. 93-102, 1999.

MACHADO, D. R.; HASSON, D.; SEMIAT, R. Effect of solvent properties on permeate flow through nanofiltration membranes Part II. Transport model. **Journal of Membrane Science**, v. 166, p. 63-69, 2000.

MICROBAC, Laboratory Services. Geosmin and MIB and Resulting Taste and Odor Problems in Finished Drinking Water. Pittsburgh: EUA, p. 1-4, 2011.

MODY, A. J. **Feasibility of using nanofiltration as a polishing process for removal of cyanobacterial exudates from treated surface water**. 2004. 134 f. Tese (Doutor em Ciência em Engenharia do Ambiente) - College of Engineering, University of South Florida. Florida: EUA, 2004.

MOLICA, R.; AZEVEDO, S. Ecofisiologia de cianobactérias produtoras de cianotoxinas. **Revista Oecologia Brasiliensis**. Rio de Janeiro: UFRJ, v. 13, n. 2, p. 229-246, 2009.

MULDER, M. H. V.; VOORTHUIZEN, E. M. V.; PEETERS, J. M. M. Membrane Characterization. In: SCHÄFER, A. I.; FANE, A. G.; WAITE, T. D. (eds.). **Nanofiltration: Principles and Applications**. Oxford: ELSEVIER, 2005. p. 89.

MÜLLER, C. C.; RODRIGUEZ, M. T. R.; CYBIS, L. F. Adsorção em carvão ativado em pó remoção de microcistina de água de abastecimento público. **Revista Engenharia Sanitária e Ambiental**. Rio de Janeiro, v. 14, n. 1, p. 29-38, jan./mar. 2009.

NUNES, S. P.; PEINEMANN, K. V. **Membrane Technology in the Chemical Industry**. 2 ed., Editora: Handcover, 592 p., Weinheim: Germany, 2006.

OLIVEIRA, A. C. P. **Efeitos de fatores físicos, químicos e biológicos no processo de degradação e remoção de microcistinas**. 2003. 154 f. Tese (Doutorado em Ciências Biológicas) - Centro de Ciências da Saúde Programa de pós-graduação em biotecnologia vegetal - Universidade Federal do Rio de Janeiro. Rio de Janeiro, 2003.

OREN, A. Cyanobacteria: biology, ecology and evolution. In: SHARMA, N. K.; RAI, A. K.; STAL, L. (eds.). **Cyanobacteria: An economic perspective**. United Kingdom: John Wiley & Sons, Ltd., 2014. pp. 3-20.

PÁDUA, V. L. (coordenador). **Remoção de micro-organismos emergentes e micro-contaminantes orgânicos no tratamento de água para consumo humano**. Rio de Janeiro: ABES, 2009. 392 p. Projeto PROSAB.

PLAKAS, K. V.; KARABELAS, A. J. Membrane retention of herbicides from single and multi-solute media: The effect of ionic environment. **Journal of Membrane Science**, v. 320, n. 1-2, p. 325-334, 2008.

SCHÄFER, A. I.; ANDRITSOS, N.; KARABELAS, A. J.; HOEK, E. M. V.; SCHNEIDER, R.; NYSTRÖM, M. Fouling in Nanofiltration. In: SCHÄFER, A. I.; FANE, A. G.; WAITE, T. D. (eds.). **Nanofiltration: Principles and Applications**. Oxford: ELSEVIER, 2005. p. 169.

SCHNEIDER, R. P.; TSUTIYA, M. T. **Membranas filtrantes para o tratamento de água, esgoto e água de reuso**. São Paulo: Associação Brasileira de Engenharia Sanitária e Ambiental, 2001. 234 f.

SIMON, A.; MCDONALD, J. A.; KHAN, S. J.; PRICE, W. E.; NGHIEM, L. D. Effects of caustic cleaning on pore size of nanofiltration membranes and their rejection of trace organic chemicals. **Journal of Membrane Science**, v. 447, p. 153-162, 2013.

SIVIERI, K. **Filtração por membranas**. Araraquara, [200-]. Disponível em: <http://www.tiabrasil.com.br/includes/tng/pub/tNG_download4.php?KT_download2=1e291327a1c013e9331042901a9e7313>. Acesso em: 02 set. 2015.

SOUZA, S. M. G.; MATHIES, V. D.; FIORAVANZO, R. F. Off-flavor por geosmina e 2-Metilisoborneol na aquicultura. **Semina: Ciências Agrárias**, Londrina, v. 33, n. 2, p. 835-846, abr. 2012.

SRINIVASAN, R.; SORIAL, G. A. Treatment of taste and odor causing compounds 2-methyl isoborneol and geosmin in drinking water: A critical review. **Journal of Environmental Sciences**, v. 23, n. 1, p. 1-13, 2011.

STREIT, K. F. **Estudo da aplicação de processos de separação com membranas no tratamento de efluentes de curtume**: Nanofiltração e eletrodialise. 2011. 182 f. Tese (Doutorado em Engenharia) - Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Minas, metalúrgica e de Materiais – Universidade Federal do rio Grande do Sul. Porto Alegre, 2011.

SUTHERLAND, K. Developments in filtration: What is nanofiltration?. **Filtration & Separation**, v. 45, n. 8, p. 32-35, 2008.

TIAN, J.; CHEN, Z.; YANG, Y.; LIANG, H.; NAN, J.; LI, G. Consecutive chemical cleaning of fouled PVC membrane using NaOH and ethanol during ultrafiltration of river water. **Water Research**, v. 44, p. 59-68, 2010.

VAN DER BRUGGEN, B.; GEENS, J.; VANDECASTEELE, C. Fluxes and rejections for nanofiltration with solvent stable polymeric membranes in water, ethanol and n-hexane. **Chemical Engineering Science**, v. 57, p. 2511-2518, 2002.

VANKELECOM, I. F. J.; SMET, K. D.; GEVERS, L. E. M.; JACOBS, P. A. Nanofiltration membrane materials and preparation. In: SCHÄFER, A.I.; FANE, A. G.; WAITE, T. D. (eds.). **Nanofiltration: Principles and Applications**. Oxford: ELSEVIER, 2005. p. 33.

XU, P.; DREWES, J. E.; KIM, T.; BELLONA, C.; AMY, G. Effect of membrane fouling on transport of organic contaminants in NF/RO membrane applications. **Journal of Membrane Science**, v. 279, p. 165-175, 2006.

YACUBOWICZ, H.; YACUBOWICZ J. Nanofiltration: properties and uses. **Filtration & Separation**, v. 42, n. 7, p. 16-21, Setembro 2005.

YANG, X. J.; LIVINGSTON, A. G.; SANTOS, L. F. Experimental observations of nanofiltration with organic solvents. **Journal of Membrane Science**, v. 190, n. 1, p. 45-55, 2001.

YOU, Y.-W. **Sensitive Detection of 2-MIB and Geosmin in Drinking Water**. Califórnia: Agilent Technologies, 2012.

ZAT, M. **Remoção de compostos odoríferos de águas de abastecimento através de processos de aeração, dessorção gasosa e nanofiltração**. 2009. 91 f. Dissertação (Mestrado em Recursos Hídricos e Saneamento Ambiental) - Universidade Federal do Rio Grande do Sul. Porto Alegre, 2009.

ZAT, M.; BENETTI, A. D. Remoção dos compostos odoríferos geosmina e 2-metilisoborneol de águas de abastecimento através de processos de aeração em cascata, dessorção por ar e nanofiltração. *Revista Engenharia Sanitária e Ambiental*, v. 16, n. 4, p. 353-360, 2011.

ZHAO, Y.; YUAN Q. A comparison of nanofiltration with aqueous and organic solvents. **Journal of Membrane Science**, v. 279, p. 453-458, 2006a.

ZHAO, Y.; YUAN Q. Effect of membrane pretreatment on performance of solvent resistant nanofiltration membranes in methanol solutions. **Journal of Membrane Science**, v. 280, p. 195-201, 2006b.