



UNIVERSIDADE
ESTADUAL DE LONDRINA

RENAN BORELLI GALVÃO

**TRATAMENTO DE ÁGUAS PARA ABASTECIMENTO EM
INSTALAÇÃO PILOTO DE FILTRAÇÃO POR MEMBRANAS
VISANDO A SEPARAÇÃO DE ATRAZINA, SIMAZINA, 17B-
ESTRADIOL E MICROCISTINAS**

Londrina
2022

RENAN BORELLI GALVÃO

**TRATAMENTO DE ÁGUAS PARA ABASTECIMENTO EM
INSTALAÇÃO PILOTO DE FILTRAÇÃO POR MEMBRANAS
VISANDO A SEPARAÇÃO DE ATRAZINA, SIMAZINA, 17B-
ESTRADIOL E MICROCISTINAS**

Tese apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia Civil do Centro de Tecnologia e Urbanismo da Universidade Estadual de Londrina, como requisito para obtenção do título de Doutor em Engenharia Civil.

Orientadora: Profa. Dra. Emília Kiyomi Kuroda

Londrina
2022

Ficha de identificação da obra elaborada pelo autor, através do Programa de Geração Automática do Sistema de Bibliotecas da UEL

Galvão, Renan Borelli.

Tratamento de águas para abastecimento em instalação piloto de filtração por membranas visando a separação de atrazina, simazina, 17B-estradiol e microcistinas / Renan Borelli Galvão. - Londrina, 2022.
230 f.

Orientador: Emília Kiyomi Kuroda.

Tese (Doutorado em Engenharia Civil) - Universidade Estadual de Londrina, Centro de Tecnologia e Urbanismo, Programa de Pós-Graduação em Engenharia Civil, 2022.

Inclui bibliografia.

1. Engenharia Sanitária - Tese. 2. Tratamento de Águas para Abastecimento - Tese. 3. Filtração em Membranas - Tese. 4. Contaminantes Emergentes - Tese. I. Kuroda, Emília Kiyomi . II. Universidade Estadual de Londrina. Centro de Tecnologia e Urbanismo. Programa de Pós-Graduação em Engenharia Civil. III. Título.

CDU 62

RENAN BORELLI GALVÃO

**TRATAMENTO DE ÁGUAS PARA ABASTECIMENTO EM
INSTALAÇÃO PILOTO DE FILTRAÇÃO POR MEMBRANAS
VISANDO A SEPARAÇÃO DE ATRAZINA, SIMAZINA, 17B-
ESTRADIOL E MICROCISTINAS**

Tese apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia Civil do Centro de Tecnologia e Urbanismo da Universidade Estadual de Londrina, como requisito para obtenção do título de Doutor em Engenharia Civil.

BANCA EXAMINADORA

Orientadora: Profa. Dra. Emília Kiyomi Kuroda
Universidade Estadual de Londrina – UEL

Prof. Dr. Luiz Di Bernardo
Professor titular aposentado da EESC-USP

Prof. Dr. Ricardo Nagamine Costanzi
Universidade Tecnológica Federal do Paraná -
UTFPR, campus Londrina

Profa. Dra. Elisa Yoko Hirooka
Universidade Estadual de Londrina – UEL

Prof. Dr. Fernando Fernandes
Universidade Estadual de Londrina – UEL

Londrina, 14 de janeiro de 2022.

À Universidade Pública,
Que permanece e permanecerá de pé.

AGRADECIMENTOS

Em tempos de ataque frontal à ciência e ao pensamento crítico, a Universidade Pública se mantém um forte reduto de resistência ao obscurantismo. Agradeço, assim, à Universidade Estadual de Londrina - UEL e a todos os seus servidores pelo sólido apoio institucional durante todo o período de meu doutoramento.

À Profa. Dra. Emília Kiyomi Kuroda, minha orientadora, pela contínua supervisão de meu trabalho. Sorte a minha tê-la tido como maior referência e farol durante toda minha formação acadêmica.

Aos professores componentes da banca, Dra. Elisa Yoko Hirooka, Dr. Fernando Fernandes, Dr. Luiz Di Bernardo e Dr. Ricardo Nagamine Costanzi, pela cuidadosa leitura do trabalho e valorosas contribuições nas bancas de qualificação e defesa.

Aos professores do Programa de Pós-graduação em Engenharia Civil da UEL.

À Fundação Araucária e à Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior – CAPES, pela concessão da bolsa.

À Companhia de Saneamento do Paraná – SANEPAR, pelo pronto auxílio durante as coletas de água bruta, decantada e filtrada.

À Dupont Water Solutions, em nome de Fábio de Carvalho, pelo fornecimento de cotações de sistemas reais.

A minha companheira de pesquisa, Rafaela Kawata, pela gentileza, dedicação e trabalho duro durante toda nossa parceria. À Ana Carolina Akioma, pela colaboração durante seu TCC, e à Zaki Nader, aluno de iniciação científica.

Agradeço a todos os mestrandos e doutorandos do Laboratório de Tratamento de Águas e Resíduos - LABTAR da UEL: Adriana, Amanda, Betina, Emily, Fernanda, Jéssica, José Augusto, Josemarque, Isabela, Lucas, Mariane, Maurício, Priscila, Sara, Thainara e Vilson.

Aos alunos e professores dos Programas de Pós-Graduação em Química e em Ciência de Alimentos da UEL, em especial Tiago Madeira, Profa. Dra. Suzana Nixdorf e Dra. Cássia Yamashita, pelo apoio durante o desenvolvimento do método cromatográfico.

Por fim, agradeço à minha família, em especial meus pais Marilda e Claudeci e minha avó Ivone, pelo apoio e confiança incondicionais a mim depositados. Só foi possível, e só faz sentido, por vocês.

“... rico só é o homem que aprendeu, piedoso e humilde, a conviver com o tempo, aproximando-se dele com ternura, não contrariando suas disposições, não se rebelando contra o seu curso, não irritando sua corrente, estando aberto para o seu fluxo, brindando-o antes com sabedoria para receber dele os favores e não a sua ira; o equilíbrio da vida depende essencialmente deste bem supremo, e quem souber com acerto a quantidade de vagar, ou a de espera, que se deve pôr nas coisas, não corre nunca o risco, ao buscar por elas, de defrontar-se com o que não é.”

(Raduan Nassar, in: *Lavoura arcaica*, 1975)

GALVÃO, Renan B. **Tratamento de águas para abastecimento em instalação piloto de filtração por membranas visando a separação de atrazina, simazina, 17 β -estradiol e microcistinas**. 2022. 228 f. Tese (Doutorado em Engenharia Civil) – Universidade Estadual de Londrina, Londrina, 2022.

RESUMO

Ao longo do século XX e início do século XXI, o aumento acelerado das atividades antrópicas exerceu grande pressão sobre os recursos hídricos, promovendo a degradação da qualidade dos corpos d'água. Dentre os diversos tipos de poluentes, a classe dos contaminantes emergentes inclui agrotóxicos, fármacos, hormônios, toxinas de algas e cianobactérias, entre outros. A maior comercialização de produtos contendo esses compostos, em função do aumento da produtividade agrícola e da automedicação, pode causar a contaminação de mananciais de abastecimento. De difícil degradação química e biológica, são conhecidos por serem persistentes e bioacumuladores e o tratamento de água por técnicas convencionais, como o ciclo completo, não é capaz de efetivamente removê-los. Nesse contexto, a filtração por membranas, que consiste primariamente em um processo de retenção física de partículas, é uma técnica promissora na separação de contaminantes orgânicos presentes em águas. Assim, o objetivo deste estudo foi avaliar o desempenho da filtração por membranas para a separação dos contaminantes atrazina – ATZ, simazina – SMZ, 17 β -estradiol – E2 e microcistinas – MCs, aplicando-a em escala piloto como uma alternativa: (i) ao ciclo completo – Experimentos C2, a partir da filtração de água bruta de manancial em membranas de Microfiltração – MF, Nanofiltração – NF e Osmose Inversa – OI; (ii) à filtração em meio granular – Experimentos C3, a partir da filtração de água decantada de Estação de Tratamento de Água – ETA em membranas de MF, NF e OI; e (iii) como pós-tratamento – Experimentos C4, a partir da filtração em membranas de NF e OI de água filtrada de ETA. Foram adotadas pressões de alimentação de 0,3; 5,0 e 7,5 bar para MF, NF e OI, respectivamente, e duração de 5 ou 10 horas. As porcentagens de remoção obtidas pela técnica de ciclo completo foram de apenas 38,0; 5,0; 44,2 e 34,1% para ATZ, SMZ, E2 e MCs, respectivamente, o que comprova a limitada eficiência do tratamento convencional e a necessidade de tratamento complementar para a produção de água potável. A técnica de filtração em membrana de MF seguida por NF ou OI foi eficiente como alternativa tanto ao ciclo completo como para a filtração em meio granular, resultando em porcentagens de remoção médias para todos os contaminantes: (i) acima de 98,2% para o Experimento C2-NF; (ii) acima de 98,3% para o Experimento C3-NF; (iii) acima de 99,6% para o Experimento C2-OI; e (iv) acima de 99,5% para o Experimento C3-OI. A filtração em membrana de NF e OI como alternativa técnica de pós-tratamento também apresentou elevada eficiência de remoção dos contaminantes de estudo (>98,9% para o Experimento C4-NF e >99,6% para Experimento C4-OI), tendo o permeado do Experimento C4-OI apresentado a melhor qualidade dentre todas as condições analisadas, com concentrações residuais de 0,08 e 0,11 $\mu\text{g L}^{-1}$ para ATZ e SMZ e inferiores a 2,9 ng L⁻¹ para E2 e 3,6 ng L⁻¹ para MCs.

Palavras-chave: microfiltração; nanofiltração; osmose inversa; agrotóxicos; hormônios; cianotoxinas.

GALVÃO, Renan B. **Drinking water treatment in a pilot membrane filtration plant aiming at the separation of atrazine, simazine, 17 β -estradiol and microcystins.** 2022. 228 p. Thesis (Doctorate in Civil Engineering) - State University of Londrina, Londrina, 2022.

ABSTRACT

Throughout the 20th century and the beginning of the 21st century, the accelerated increase in human activities caused great pressure on water resources, promoting the degradation of the quality of water bodies. Among the various types of pollutants, the class of emerging contaminants includes pesticides, prescription drugs, hormones, algae and cyanobacteria toxins, among others. The greater commercialization of products containing these compounds, due to the increase in agricultural productivity and self-medication, can cause the contamination of water sources. Difficult to chemically and biologically degrade, they are known for being persistent and bioaccumulating, and water treatment by conventional techniques is not capable of effectively removing them. In this context, membrane filtration, which primarily consists of a physical particle retention process, is a promising technique for separating organic contaminants present in water. Thus, the aim of this study was to evaluate the performance of membrane filtration for the separation of contaminants atrazine – ATZ, simazine – SMZ, 17 β -estradiol – E2 and microcystins – MCs, applying it on a pilot scale as an alternative (i) to conventional processes – Experiment C2, through the filtration of raw water in Microfiltration – MF, Nanofiltration – NF and Reverse Osmosis – RO membranes, (ii) to filtration in a granular medium – Experiment C3, through the filtration of Water Treatment Plant – WTP decanted water in MF, NF and RO membranes and (iii) as post-treatment – Experiment C4, through the filtration of WTP filtrated water in NF and RO membranes. Pressures of 0.3; 5.0 and 7.5 bar for MF, NF and RO, respectively, and duration of 5 or 10 hours were adopted. The removal percentages obtained by the conventional processes were only 38.0; 5.0; 44.2 and 34.1% for ATZ, SMZ, E2 and MCs, respectively, which proves its limited efficiency and the need for complementary treatment for the production of drinking water. The MF membrane filtration technique followed by NF or RO was efficient as an alternative to both conventional processes and granular media filtration, resulting in average removal percentages for all contaminants: (i) above 98.2% for the C2-NF Experiment (alternative to the conventional processes); (ii) above 98.3% for Experiment C3-NF (alternative to filtration in a granular medium); (iii) above 99.6% for Experiment C2-RO (alternative to the conventional processes); and (iv) above 99.5% for Experiment C3-RO (alternative to filtration in a granular medium). Filtration in NF and RO membranes as an alternative for post-treatment also showed high removal efficiency of contaminants (>98.9% for Experiment C4-NF and >99.6% for Experiment C4-RO), the permeate from Experiment C4-OI had the best quality among all the conditions analyzed, with residual concentrations of 0.08 and 0.11 $\mu\text{g L}^{-1}$ for ATZ and SMZ and less than 2.9 ng L^{-1} for E2 and 3.6 ng L^{-1} for MCs.

Key words: microfiltration; nanofiltration; reverse osmosis; pesticides; hormones; cyanotoxins.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 – Fórmula estrutural da atrazina	34
Figura 2 – Fórmula estrutural da SMZ.....	36
Figura 3 – Fórmula estrutural do E2.....	39
Figura 4 – Estrutura química da microcistina-LR.....	42
Figura 5 – Configuração hidráulica da filtração por membrana: A – fluxo tangencial; B – Fluxo frontal.....	47
Figura 6 – Classificação de aplicabilidade das membranas de microfiltração, ultrafiltração, nanofiltração e osmose inversa	48
Figura 7 – Corte transversal dos módulos de membrana tubular (A) e de fibra oca (B).....	51
Figura 8 – Corte transversal de uma membrana enrolada em espiral para OI	52
Figura 9 – Classificação das membranas quanto a estrutura e morfologia: Membrana Isotrópica (a) porosa, (b) densa (B) e (c) eletricamente carregada.....	53
Figura 10 – Classificação das membranas quanto a estrutura e morfologia: Membranas anisotrópicas integrais (A) e compostas (B).....	54
Figura 11 – Representação das regiões de ocorrência em função do fluxo e da pressão aplicada no processo de filtração por membranas.	55
Figura 12 – Comportamento do fluxo de permeado devido a utilização de ciclos de retrolavagem para desobstrução das membranas	57
Figura 13 – Sistema com recirculação de concentrado.....	59
Figura 14 – Sistema de múltiplos estágios com recirculação	60
Figura 15 – Arranjo tipo árvore de natal	61
Figura 16 – Delineamento experimental do trabalho.....	69
Figura 17 – Esquema da Instalação Piloto de Filtração em Membranas - IPFM.....	82
Figura 18 – Foto da Unidade de filtração em membranas	84
Figura 19 – Fotomicrografias ilustrativas da morfologia das fibras ocas de MF	85
Figura 20 – Delineamento do ensaio de permeabilidade hidráulica para as membranas de MF, NF e OI.....	87

Figura 21 – Delineamento do ensaio de fluxo crítico para as membranas de MF e NF	89
Figura 22 – Esquema do Filtro de Laboratório de Areia – FLA.	94
Figura 23 – Delineamento dos experimentos de tratabilidade por Filtração em Membranas com AE-1 e AE-1*	96
Figura 24 – Delineamento dos experimentos de tratabilidade por Filtração em Membranas com AE-2.....	98
Figura 25 – Delineamento dos experimentos de tratabilidade por Filtração em Membranas com AE-3.....	99
Figura 26 – Recuperação dos analitos ATZ, SMZ e E2 a partir de diferentes métodos de secagem e proporções de solvente na ressuspensão.....	102
Figura 27 – Gráfico de Linearidade das curvas analíticas de ATZ e SMZ.	103
Figura 28 – Gráfico de Linearidade da curva analítica de E2.....	104
Figura 29 – Recuperação de ATZ, SMZ e E2 para três níveis de concentração com uso de PD e PC.	108
Figura 30 – Curvas analíticas de ATZ e SMZ em diferentes matrizes	110
Figura 31 – Curva analítica de E2 em diferentes matrizes.....	110
Figura 32 – Cromatograma típico de PD de ATZ e SMZ para amostra com concentração de 200 μ g L ⁻¹ em solvente puro (100% metanol) .	112
Figura 33 – Cromatograma típico de PD de ATZ e SMZ para amostra com concentração de 200 μ g L ⁻¹ em água bruta do Ribeirão Cafezal	112
Figura 34 – Cromatograma típico de PD de E2 para amostra com concentração de 200 μ g L ⁻¹ em solvente puro (100% metanol) e água bruta do Ribeirão Cafezal.....	113
Figura 35 – Permeabilidade hidráulica inicial das membranas de MF, NF e OI	115
Figura 36 – Fluxo de permeado e pressão aplicada para determinação de fluxo crítico no processo de MF	116
Figura 37 – Fluxo de permeado e pressão aplicada para determinação de fluxo crítico no processo de NF	117
Figura 38 – Turbidez residual do sobrenadante para $V_s = 2 \text{ cm min}^{-1}$	119
Figura 39 – Cor aparente residual do sobrenadante para $V_s = 2 \text{ cm min}^{-1}$	120

Figura 40	– Turbidez residual do sobrenadante para $V_s = 1 \text{ cm min}^{-1}$	121
Figura 41	– Cor aparente residual do sobrenadante para $V_s = 1 \text{ cm min}^{-1}$	121
Figura 42	– Valor e concentração residual de pH, turbidez, cor aparente e verdadeira, alcalinidade, dureza, condutividade elétrica, sólidos, ATZ, SMZ, E2 e MCs da água de estudo AE-1, AE-1 decantado e AE-1 filtrada do Experimento C1	124
Figura 43	– Valores de pressão transmembrana, dos fluxos de alimentação, concentrado e permeado ao longo do Experimento C2-MF	127
Figura 44	– Valores de turbidez, pH, cor aparente, ATZ, SMZ, E2 e MCs do permeado ao longo do Experimento C2-MF	129
Figura 45	– Valores de pressão transmembrana, dos fluxos de alimentação, concentrado e permeado ao longo do Experimento C2-NF	133
Figura 46	– Valores de turbidez, ATZ, SMZ e MCs do permeado ao longo do Experimento C2-NF.....	134
Figura 47	– Valores de pressão transmembrana, dos fluxos de alimentação, concentrado e permeado ao longo do Experimento C2-OI	139
Figura 48	– Valores de turbidez, ATZ, SMZ e MCs do permeado ao longo do Experimento C2-OI.....	141
Figura 49	– Valores de pressão transmembrana, dos fluxos de alimentação, concentrado e permeado ao longo do Experimento C2-MF-R1 ...	145
Figura 50	– Valores de turbidez, pH, cor aparente, ATZ, SMZ, E2 e MCs do permeado ao longo do Experimento C2-MF-R1.....	147
Figura 51	– Valores de pressão transmembrana, dos fluxos de alimentação, concentrado e permeado ao longo do Experimento C2-MF-R2 ...	151
Figura 52	– Valores de turbidez, pH, cor aparente, ATZ, SMZ, E2 e MCs do permeado ao longo do Experimento C2-MF-R2.....	153
Figura 53	– Valores de pressão transmembrana, dos fluxos de alimentação, concentrado e permeado ao longo do Experimento C3-MF	157
Figura 54	– Valores de turbidez, pH, cor aparente, ATZ, SMZ, E2 e MCs do permeado ao longo do Experimento C3-MF	159
Figura 55	– Valores de pressão transmembrana, dos fluxos de alimentação, concentrado e permeado ao longo do Experimento C3-NF	163
Figura 56	– Valores de turbidez, ATZ, SMZ e MCs do permeado ao longo do Experimento C3-NF.....	165

Figura 57 – Valores de pressão transmembrana, dos fluxos de alimentação, concentrado e permeado ao longo do Experimento C3-OI	169
Figura 58 – Valores de turbidez, ATZ, SMZ e MCs do permeado ao longo do Experimento C3-OI.....	170
Figura 59 – Valores de pressão transmembrana, dos fluxos de alimentação, concentrado e permeado ao longo do Experimento C4-NF	174
Figura 60 – Valores de turbidez, ATZ, SMZ e MCs do permeado ao longo do Experimento C4-NF.....	176
Figura 61 – Valores de pressão transmembrana, dos fluxos de alimentação, concentrado e permeado ao longo do Experimento C4-OI	179
Figura 62 – Valores de turbidez, ATZ, SMZ e MCs do permeado ao longo do Experimento C4-OI.....	181
Figura 63 – Caracterização físico-química da AE-1, AE-1 filtrada e Amostras compostas C2-MF, C2-NF e C2-OI	186
Figura 64 – Caracterização físico-química da AE-1 decantada, AE-2, AE-1 filtrada e Amostras compostas C3-MF, C3-NF e C3-OI	187
Figura 65 – Caracterização físico-química da AE-1 filtrada, AE-3 e Amostras compostas C4-NF e C4-OI.....	188
Figura 66 – Espectros das análises de FTIR-ATR para as amostras compostas AE1 (água bruta), C2-MF, C2-NF e C2-OI.....	192
Figura 67 – Espectros das análises de FTIR-ATR para as amostras compostas AE2 (água decantada), C3-MF, C3-NF e C3-OI	193
Figura 68 – Espectros das análises de FTIR-ATR para as amostras compostas AE3 (água filtrada), C4-NF e C4-OI	193
Figura 69 – Porcentagem dos custos individuais em relação ao CMO anual total	220

LISTA DE TABELAS

Tabela 1	– Classificação toxicológica dos agrotóxicos	31
Tabela 2	– Características físico-químicas da ATZ.....	34
Tabela 3	– Características físico-químicas da SMZ.....	35
Tabela 4	– Características físico-químicas do E2	38
Tabela 5	– Principais toxinas produzidas por gêneros de cianobactérias e o seu tipo de ação	41
Tabela 6	– Principais informações sobre os processos de separação por membranas	50
Tabela 7	– Resumo dos resultados obtidos por estudos de remoção de contaminantes emergentes por filtração em membranas.....	64
Tabela 8	– Valores máximos permitidos – VMP para os contaminantes de interesse em águas superficiais e tratadas	65
Tabela 9	– Gradiente da fase móvel do método de análise de ATZ e SMZ no UPLC-MS/MS.....	71
Tabela 10	– Gradiente da fase móvel do método de análise de E2 no UPLC-MS/MS	71
Tabela 11	– Parâmetros instrumentais para ATZ, SMZ e E2 no método MRM do UPLC-MS/MS.....	72
Tabela 12	– Condições de secagem e ressuspensão testadas	73
Tabela 13	– Parâmetros, métodos e equipamentos utilizados para caracterização físico-química das amostras e águas de estudo antes e após tratamento.....	91
Tabela 14	– Parâmetros operacionais utilizados nos ensaios de jarreste.....	92
Tabela 15	– Parâmetros e frequência de monitoramento	97
Tabela 16	– Limites de detecção – LD da curva analítica e do método de análise.....	105
Tabela 17	– Limites de quantificação – LQ da curva analítica e do método de análise.....	105
Tabela 18	– Valores de DPR das curvas analíticas de ATZ, SMZ e E2 e dos diferentes níveis de concentração após SPE (precisão intracorrida e intercorrida)	106
Tabela 19	– Efeito Matriz da água tratada e superficial para ATZ, SMZ e E2 ..	109

Tabela 20 – Valores mínimos, médios, máximos e desvio padrão dos parâmetros operacionais do Experimento C2-MF	128
Tabela 21 – Valores mínimos, médios e máximos, desvio padrão, coeficiente de variação e porcentagem de remoção dos parâmetros de qualidade do permeado do Experimento C2-MF	130
Tabela 22 – Valores de turbidez, pH e cor aparente do concentrado do Experimento C2-MF nos tempos de 15 min, 2h30min e 5h	131
Tabela 23 – Valores mínimos, médios, máximos e desvio padrão dos parâmetros operacionais do Experimento C2-NF	133
Tabela 24 – Valores mínimos, médios e máximos, desvio padrão, coeficiente de variação e porcentagem de remoção dos parâmetros de qualidade do permeado do Experimento C2-NF	135
Tabela 25 – Valores de turbidez, pH, cor aparente, ATZ, SMZ, E2 e MCs do concentrado nos tempos de 15 min, 2h30min e 5h do Experimento C2-NF.....	137
Tabela 26 – Valores mínimos, médios, máximos e desvio padrão dos parâmetros operacionais do Experimento C2-OI	139
Tabela 27 – Valores mínimos, médios e máximos, desvio padrão, coeficiente de variação e porcentagem de remoção dos parâmetros de qualidade do permeado do Experimento C2-OI	141
Tabela 28 – Valores de turbidez, pH, cor aparente, ATZ, SMZ, E2 e MCs do concentrado nos tempos de 15 min, 2h30min e 5h do Experimento C2-OI.....	143
Tabela 29 – Valores mínimos, médios, máximos e desvio padrão dos parâmetros operacionais do Experimento C2-MF-R1	145
Tabela 30 – Valores mínimos, médios e máximos, desvio padrão, coeficiente de variação e porcentagem de remoção dos parâmetros de qualidade do permeado do Experimento C2-MF-R1	147
Tabela 31 – Valores de turbidez, pH e cor aparente do concentrado do Experimento C2-MF-R1 nos tempos de 15 min, 2h30min e 5h....	149
Tabela 32 – Valores de turbidez, pH, cor aparente, ATZ, SMZ, E2 e MCs das amostras de retrolavagem do Experimento C2-MF-R1	150
Tabela 33 – Valores mínimos, médios, máximos e desvio padrão dos parâmetros operacionais do Experimento C2-MF-R2	152

Tabela 34 – Valores mínimos, médios e máximos, desvio padrão, coeficiente de variação e porcentagem de remoção dos parâmetros de qualidade do permeado do Experimento C2-MF-R2.....	154
Tabela 35 – Valores de turbidez, pH e cor aparente do concentrado do Experimento C2-MF-R2 nos tempos de 2h30min, 5h, 7h30min e 10h.....	155
Tabela 36 – Valores de turbidez, pH, cor aparente, ATZ, SMZ, E2 e MCs das amostras de retrolavagem do Experimento C2-MF-R2.....	156
Tabela 37 – Valores mínimos, médios, máximos e desvio padrão dos parâmetros operacionais do Experimento C3-MF.....	158
Tabela 38 – Valores mínimos, médios, máximos e desvio padrão dos parâmetros de qualidade do permeado referente ao Experimento C3-MF.....	160
Tabela 39 – Valores de turbidez, pH, cor aparente, ATZ, SMZ, E2 e MCs do concentrado nos tempos de 15 min, 2h30min e 5h do Experimento C3-MF.....	162
Tabela 40 – Valores mínimos, médios, máximos e desvio padrão dos parâmetros operacionais do Experimento C3-NF.....	164
Tabela 41 – Valores mínimos, médios, máximos e desvio padrão dos parâmetros de qualidade do permeado referente ao Experimento C3-NF.....	165
Tabela 42 – Valores de turbidez, pH, cor aparente, ATZ, SMZ, E2 e MCs do concentrado nos tempos de 15 min, 2h30min e 5h do Experimento C3-NF.....	167
Tabela 43 – Valores mínimos, médios, máximos e desvio padrão dos parâmetros operacionais do Experimento C3-OI.....	169
Tabela 44 – Valores mínimos, médios, máximos e desvio padrão dos parâmetros de qualidade do permeado referente ao Experimento C3-OI.....	171
Tabela 45 – Valores de turbidez, pH, cor aparente, ATZ, SMZ, E2 e MCs do concentrado nos tempos de 15 min, 2h30min e 5h do Experimento C3-OI.....	172
Tabela 46 – Valores mínimos, médios, máximos e desvio padrão dos parâmetros operacionais do Experimento C4-NF.....	175

Tabela 47 – Valores mínimos, médios, máximos e desvio padrão dos parâmetros de qualidade do permeado referente ao Experimento C4-NF.....	176
Tabela 48 – Valores de turbidez, pH, cor aparente, ATZ, SMZ, E2 e MCs do concentrado nos tempos de 15 min, 2h30min e 5h do Experimento C4-NF.....	178
Tabela 49 – Valores mínimos, médios, máximos e desvio padrão dos parâmetros operacionais do Experimento C4-OI	180
Tabela 50 – Valores mínimos, médios, máximos e desvio padrão dos parâmetros de qualidade do permeado referente ao Experimento C4-OI.....	181
Tabela 51 – Valores de turbidez, pH, cor aparente, ATZ, SMZ, E2 e MCs do concentrado nos tempos de 15 min, 2h30min e 5h do Experimento C4-OI.....	183
Tabela 52 – Resumo das concentrações residuais de ATZ, SMZ, E2 e MCs nas águas de estudo e amostras compostas dos permeados dos experimentos de tratabilidade por ciclo completo e por filtração em membranas e suas respectivas porcentagens de remoção ...	185
Tabela 53 – Grupos funcionais e classes de compostos das bandas identificadas nos espectros das análises de FTIR-ATR das amostras compostas.	194
Tabela 54 – Valores do levantamento do CMO anual.....	220
Tabela 55 – Valores do custo direto de tratamento ao longo dos anos	222
Tabela 56 – Valores de receita anual, despesa de manutenção e operação e investimento inicial	224
Tabela 57 – Fluxo de caixa para Payback Descontado referente ao cenário UF	226
Tabela 58 – Fluxo de caixa para Payback Descontado referente ao cenário UF + OI	227

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

a	inclinação da curva
AE-1	Água bruta fortificada
AE-1*	Água bruta fortificada sob as mesmas condições da AE-1
AE-2	Água decantada fortificada
AE-3	Água filtrada fortificada
ANVISA	Agência Nacional de Vigilância Sanitária
APHA AWWA	American Public Health Association – American Water Works Association
ATZ	Atrazina
b	valor da intersecção com o eixo y, quando x = 0
BEH	<i>Ethylene Bridged Hybrid</i>
$C_{\bar{x}}$	concentração média experimental
CA	Acetato de Celulose
Ca(ClO) ₂	Hipoclorito de cálcio
CaCO ₃	Carbonato de cálcio
CC	Ciclo Completo
CCL-3	Contaminant Candidate List-3
CE	Contaminante emergente
CFS	Coagulação, Floculação e Sedimentação
CI	Custo de Investimento Inicial
CMD	Concentração média determinada
CMO	Custo de Manutenção e Operação
CONAMA	Conselho Nacional do Meio Ambiente
CPVC	Cloreto de polivinilo clorado
C_t	concentração teórica
CTU	Centro de Tecnologia e Urbanismo
CV	Coeficiente de Variação
D ₁₀	Tamanho efetivo dos grãos
Da	Dalton
DCF	Diclofenaco
DEA	Desetilatrazina
D _{Fe}	Dose de Ferro

DIU	Diuron
DL50	Dose letal mediana
DP _a	desvio padrão
DPR	Desvio Padrão Relativo
E2	17β-estradiol
EM	Efeito Matriz
ESI	<i>Eletrospray</i>
ETA	Estação de Tratamento de Água
ETE	Estação de Tratamento de Esgoto
FC	Fator de Concentração
FLA	Filtro de Laboratório de Areia
Gf	Gradiente de velocidade médio de floculação
Gmr	Gradiente de velocidade médio de mistura rápida
HPLC	<i>High Performance Liquid Chromatography</i>
IARC	<i>International Agency of Cancer</i>
IC	Inclinação média das curvas
IC _{CM}	Inclinação média das curvas com matrizes diversas
IC _{CS}	Inclinação média da curva com solvente
INMETRO	Instituto Nacional de Metrologia, Qualidade e Tecnologia
IPFM	Instalação Piloto de Filtração em Membranas
J _{conc}	Fluxo do Concentrado
J _{perm} (20°C)	Fluxo de permeado normalizado a 20°C
J _{perm} (T)	Fluxo de permeado à temperatura de permeação
J _{perm}	Fluxo do Permeado
LABTAR	Laboratório de Tratamento de Águas e Resíduos
LC-MS	Cromatografia Líquida - Massa
LD	Limite de Detecção
LQ	Limite de Quantificação
MCs	Microcistinas
MF	Microfiltração
MRM	Monitoramento de Reações Múltiplas
MS-GM	Ministério da Saúde – Gabinete do Ministro
N ₂	Nitrogênio gasoso
NaOH	Hidróxido de Sódio

NF	Nanofiltração
NQ	Não quantificável
ODS	<i>Octadecyl-silica</i>
OI	Osmose Inversa
ONU	Organização as Nações Unidas
P_{alim}	Pressão de alimentação
PC	Produto comercial
P_{conc}	Pressão do concentrado (bar);
PD	Padrão
PP	polipropileno
P_{perm}	Pressão do permeado (bar).
PR	Paraná
PS	polisulfona
PTFE	Politetrafluoretileno
PTM	Pressão Transmembrana
PVC	Policloreto de vinila
PVDF	Polivinilideno
r	Coefficiente de Correlação
R^2	Coefficiente de Determinação
REC	porcentagem de recuperação
RV	Rotavapor
SANEPAR	Companhia de Saneamento do Paraná
SMZ	Simazina
SPE	<i>Solid Phase Extraction</i>
SQ_{res}	soma dos quadrados dos resíduos
SQ_{tot}	soma total dos quadrados
T_f	Tempo de floculação
TFC	Filme fino composto
T_{fil}	Tempo de filtração
TIR	Taxa Interna de Retorno
TMA	Taxa Mínima de Atratividade
T_{mr}	Tempo de mistura rápida
UA	Unidade de Absorbância
UEL	Universidade Estadual de Londrina

UF	Ultrafiltração
UPLC-MS/MS	<i>Ultra-Performance Liquid Chromatography-Mass/Mass</i>
USEPA	<i>United States Environmental Protection Agency</i>
VMP	Valor Máximo Permitido
VP	Valor Presente
VPL	Valor Presente Líquido
Vs	Velocidade de sedimentação
x	concentração do analito
WEF	Water Environment Federation
WHO	<i>World Health Organization</i>
μ (20°C)	Viscosidade da água a 20°C
μ (T)	Viscosidade da água à temperatura de permeação

SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO E JUSTIFICATIVA	24
2	OBJETIVO GERAL	27
2.1	OBJETIVOS ESPECÍFICOS	27
3	FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA	28
3.1	CONTAMINANTES EMERGENTES	28
3.1.1	Agrotóxicos	30
3.1.1.1	Atrazina – ATZ	33
3.1.1.2	Simazina – SMZ	34
3.1.2	Fármacos	36
3.1.2.1	Hormônios	37
3.1.2.1.1	<i>17β-estradiol – E2</i>	38
3.1.3	Cianobactérias	40
3.1.4	Microcistinas – MCs	41
3.2	TÉCNICAS DE TRATAMENTO DE ÁGUAS PARA ABASTECIMENTO VISANDO A REMOÇÃO DE CONTAMINANTES EMERGENTES	43
3.2.1	Filtração em Membranas	45
3.2.1.1	Principais tipos de membranas e mecanismos de rejeição	46
3.2.1.2	Configurações de membranas	51
3.2.1.3	Morfologia de membranas	53
3.2.1.4	Fluxo crítico, fluxo limite e pressão de operação	54
3.2.1.5	Obstrução de membranas e procedimentos de limpeza	55
3.2.1.6	Arranjos e modos de operação de sistemas de membranas	58
3.2.1.7	Estudos realizados com sistemas de filtração por membranas visando a remoção de contaminantes emergentes	61
3.3	ASPECTOS LEGAIS RELACIONADOS A CONTAMINANTES EMERGENTES	65
4	MATERIAL E MÉTODOS	67
4.1	DELINEAMENTO EXPERIMENTAL	67

4.2	FASE EXPERIMENTAL A – IMPLEMENTAÇÃO E VALIDAÇÃO DO MÉTODO CROMATOGRÁFICO DE ANÁLISE QUALI-QUANTITATIVA DE ATZ, SMZ E E2	70
4.2.1	Implementação do Método de Análise Quali-Quantitativa de ATZ, SMZ e E2	70
4.2.2	Preparo de Amostras.....	72
4.2.3	Validação do Método de Análise Quali-Quantitativa de ATZ, SMZ e E2	74
4.2.3.1	Linearidade.....	74
4.2.3.2	Limite de detecção – LD e quantificação – LQ	76
4.2.3.3	Precisão e exatidão	76
4.2.3.4	Efeito matriz – EM	78
4.2.3.5	Especificidade/seletividade	79
4.2.4	Cepa de Microrganismos, Preparo de Extrato e Método Cromatográfico de Análise para Microcistinas - MC.....	80
4.2.4.1	Método Cromatográfico Quali-Quantitativo de Análise de MC-LR.....	80
4.2.4.2	Cepas de Microrganismos e Preparo de Extrato de MCs.....	80
4.3	FASE EXPERIMENTAL B – PRÉ-OPERAÇÃO E DETERMINAÇÃO DAS CONDIÇÕES OPERACIONAIS DA IPMF	81
4.3.1	Instalação Piloto de Filtração em Membranas - IPFM.....	82
4.3.1.1	Unidade de alimentação de águas de estudo	83
4.3.1.2	Unidade de filtração em membranas.....	83
4.3.1.3	Características das membranas	85
4.3.2	Permeabilidade Hidráulica das Membranas	86
4.3.3	Procedimento de Limpeza das Membranas	88
4.3.4	Fluxo Crítico e Pressão de Operação.....	88
4.4	FASE EXPERIMENTAL C – EXPERIMENTOS DE TRATABILIDADE POR CICLO COMPLETO E POR FILTRAÇÃO EM MEMBRANAS.....	90
4.4.1	Caracterização Físico-Química das Amostras e Águas de Estudo Antes e Após Tratamento	90
4.4.2	Determinação das Condições de Coagulação Química	92
4.4.3	Experimento C1 - Tratabilidade por Ciclo Completo com AE-1	93
4.4.4	Experimentos de Tratabilidade por Filtração em Membranas	95
4.4.4.1	Experimentos C2	95

4.4.4.2	Experimentos C3-MF, C3-NF e C3-OI com AE-2.....	98
4.4.4.3	Experimentos C4-NF e C4-OI – pós-tratamento em IPFM com AE-3	99
4.4.5	Espectroscopia no Infravermelho por Transformada de Fourier com Reflectância Total Atenuada – FTIR-UATR.....	100
5	RESULTADOS E DISCUSSÃO	101
5.1	FASE EXPERIMENTAL A – IMPLEMENTAÇÃO E VALIDAÇÃO DO MÉTODO DE ANÁLISE QUALI-QUANTITATIVA DE ATZ, SMZ E E2	101
5.1.1	Preparo de Amostras.....	101
5.1.2	Validação do Método de Análise Quali-Quantitativa de AT, SMZ e E2	103
5.1.2.1	Linearidade.....	103
5.1.2.2	Limites de detecção - LD e de quantificação - LQ	105
5.1.2.3	Precisão e exatidão	106
5.1.2.4	Efeito matriz	109
5.1.2.5	Especificidade/seletividade	111
5.2	FASE EXPERIMENTAL B – PRÉ-OPERAÇÃO E DETERMINAÇÃO DAS CONDIÇÕES OPERACIONAIS DA IPFM.....	114
5.2.1	Permeabilidade Hidráulica das Membranas	114
5.2.2	Fluxo Crítico e Pressão de Operação.....	116
5.3	FASE EXPERIMENTAL C – EXPERIMENTOS DE TRATABILIDADE POR CICLO COMPLETO E POR FILTRAÇÃO EM MEMBRANAS.....	118
5.3.1	Determinação das Condições de Coagulação	118
5.3.2	Experimento C1 – Tratabilidade por Ciclo Completo com AE-1	122
5.3.3	Tratabilidade por Filtração em Membranas com AE-1	125
5.3.3.1	Experimento C2-MF – tratabilidade por microfiltração com AE-1	125
5.3.3.2	Experimento C2-NF – tratabilidade por nanofiltração com AE-1 microfiltrada.....	131
5.3.3.3	Experimento C2-OI – tratabilidade por osmose inversa com AE-1 microfiltrada.....	137
5.3.3.4	Experimento C2-MF-R1 – tratabilidade por microfiltração com AE-1*.....	143

5.3.3.5	Experimento C2-MF-R2 – tratabilidade por microfiltração com AE-1*	149
5.3.4	Tratabilidade por Filtração em Membranas com AE-2	155
5.3.4.1	Experimento C3-MF – tratabilidade por microfiltração com AE-2	155
5.3.4.2	Experimento C3-NF – tratabilidade por nanofiltração com AE-2 microfiltrada	162
5.3.4.3	Experimento C3-OI – tratabilidade por osmose inversa com AE-2 microfiltrada	167
5.3.5	Tratabilidade por Filtração em Membranas com AE-3	173
5.3.5.1	Experimento C4-NF – tratabilidade por nanofiltração com AE-3 (Pós-tratamento)	173
5.3.5.2	Experimento C4-OI – tratabilidade por osmose inversa com AE-3 (Pós-tratamento)	178
5.3.6	Considerações Finais e Avaliação Comparativa da Tratabilidade por Ciclo Completo e Filtração em Membranas de MF com e sem Associação de NF e OI	183
5.3.7	Espectroscopia no Infravermelho por Transformada de Fourier com Reflectância Total Atenuada – FTIR-UATR	191
6	CONCLUSÕES	195
	BIBLIOGRAFIA	197
	APENDICES	216
	APENDICE A – Considerações sobre a viabilidade financeira de sistemas de filtração por membranas	216
	ANEXOS	216
	ANEXO 1 - Cálculo do custo direto do tratamento de água	216
	Custos de Investimento Inicial - CI	216
	Custos anuais de Manutenção e Operação - CMO	217
	ANEXO 2 - Fluxo de caixa e payback descontado	222
	Fluxo de caixa para payback descontado	223
	ANEXO 3 - Taxa Interna de Retorno – TIR	227

1 INTRODUÇÃO E JUSTIFICATIVA

Ao longo do século XX e início do século XXI, com o aumento da população mundial e o crescimento industrial e agropecuário, a demanda por água potável cresceu consideravelmente. Além disso, o aumento das atividades antrópicas exerceu grande pressão sobre os recursos hídricos, promovendo a degradação da qualidade dos corpos d'água, muitos deles utilizados como mananciais de abastecimento.

Dentre as diversas classes de contaminantes da água, os chamados contaminantes emergentes ganharam notoriedade dentro da comunidade científica, devido a registros de contaminações ocorridas pela presença de certas substâncias químicas na água, bem como pelo reconhecimento de seus efeitos nocivos (toxicidade aquática, genotoxicidade, perturbação endócrina, etc.). Este grupo de contaminantes inclui, entre outros compostos, fármacos de diferentes classes, substâncias utilizadas em produtos de higiene pessoal e limpeza, hormônios naturais, agrotóxicos e toxinas de algas e cianobactérias.

De difícil degradação química e biológica, os contaminantes emergentes são conhecidos por serem persistentes e bioacumuladores. Usualmente, os processos tradicionais de tratamento de esgoto não são suficientes para remoção desses contaminantes, fazendo com que persistam no efluente final. Caso haja contaminação dos mananciais de abastecimento, o tratamento de água por técnicas convencionais, como o ciclo completo (coagulação química, floculação, sedimentação e filtração) ou a filtração direta, também não será capaz de efetivamente remover esses contaminantes.

Nesse contexto, o estudo de técnicas complementares de tratamento para remoção dessa classe de contaminantes se mostra essencial para assegurar a qualidade da água a ser distribuída à população e, conseqüentemente, o quadro de saúde pública. Estes estudos, além de avaliarem a eficiência das técnicas de tratamento, poderão servir como referência para órgãos governamentais na legislação de limites máximos permissíveis de tais compostos em normas que estabeleçam padrões de potabilidade. No Brasil, esses estudos se tornam ainda mais importantes e urgentes, uma vez que a Portaria nº 888 do MS-GM de 2021, que regulamenta o padrão de potabilidade no país, não estabelece limites para diversos contaminantes emergentes.

Com especial destaque, a intensa utilização de fármacos (como o hormônio natural e sintetizado como produto comercial 17 β -Estradiol – E2) pelo consumo indiscriminado da população e agrotóxicos (como a Atrazina – ATZ e a Simazina – SMZ) pelos processos produtivos agrícolas agrava a realidade nacional.

O Brasil está entre os maiores consumidores de medicamentos e é o sétimo maior mercado mundial (ABRAFARMA, 2017). Além disso, desde 2008, ocupa o primeiro lugar no ranking de consumo de agrotóxicos no mundo, sendo o estado do Paraná o terceiro maior consumidor do país (RIGOTTO et al., 2014 e SIAGRO, 2012).

No contexto dos contaminantes emergentes, tem-se ainda as microcistinas – MCs, toxinas produzidas por cianobactérias, de risco à saúde pública, potencialmente promotoras de tumores, capazes de destruir a estrutura e a função do fígado, causar hemorragia intra-hepática e morte por problemas respiratórios.

Dada a ineficiência do tratamento convencional por ciclo completo na remoção dos referidos contaminantes, dentre as demais tecnologias disponíveis, a filtração por membranas é uma técnica de remoção de contaminantes orgânicos presentes em água, que consiste primariamente em um processo de retenção física de partículas. Levando-se em consideração que a maioria dos agrotóxicos, fármacos e cianotoxinas possui massa molecular superior a 200 Da, a atenção dos pesquisadores volta-se para o uso de membranas densas de alta pressão, como a nanofiltração – NF e a osmose inversa – OI, associadas a membranas porosas, como as de microfiltração, ou mesmo ao tratamento convencional, aplicadas como pós-tratamento.

As principais vantagens do uso de sistemas de membranas são: a não obrigatoriedade da adição de reagentes químicos; a maior seletividade; o elevado nível de automação; a flexibilidade e a facilidade de escalonamento, devido a sua característica modular; e a melhora na qualidade da água tratada, considerando a elevada rejeição que a técnica apresenta para uma grande gama de compostos orgânicos dissolvidos. Sua aplicação em escala real ainda é restrita, principalmente no Brasil, devido aos custos elevados de instalação e operação. Porém, tais custos estão sendo reduzidos devido à otimização dos processos e à produção/aplicação em maior escala (MIERZWA, 2008).

Embora a tecnologia de filtração por membranas possua extensa pesquisa publicada, em especial no que se refere a experimentos em escala de bancada e a membranas de nanofiltração e osmose inversa, pode-se considerar escassa a produção científica focada na aplicação em escala piloto da associação de

membranas porosas e densas e no estudo do comportamento de variáveis operacionais. Dessa maneira, fica evidente a relevância da realização de estudos sobre as potencialidades e limitações da aplicação do tratamento de águas para abastecimento humano por filtração em membranas (MF, NF e OI), visando a separação dos contaminantes ATZ, SMZ, E2 e MCs, em instalação piloto.

2 OBJETIVO GERAL

Avaliar a aplicação do tratamento de águas para abastecimento em instalação piloto de filtração por membranas – IPFM visando a remoção dos contaminantes de estudo atrazina – ATZ, simazina – SMZ, 17 β -estradiol – E2 e microcistinas – MCs.

2.1 OBJETIVOS ESPECÍFICOS

- Implementar e validar o método de análise quali-quantitativa dos contaminantes de estudo;
- Obter parâmetros de eficiência em relação à remoção dos contaminantes de estudo após tratamento de água bruta fortificada por ciclo completo, em escala de bancada;
- Avaliar, utilizando água fortificada, a eficiência em relação à remoção dos contaminantes de estudo, em instalação piloto de filtração por membranas – IPFM:
 - (i) do tratamento de água bruta da Estação de Tratamento de Água – ETA por filtração em membranas de microfiltração - MF seguida de nanofiltração – NF ou de osmose inversa – OI, como alternativa ao tratamento por ciclo completo;
 - (ii) do tratamento de água decantada da ETA, por filtração em membranas de MF seguida de NF ou de OI, como alternativa à filtração em meio granular;
 - (iii) do tratamento de água filtrada da ETA, por filtração em membranas de NF ou de OI, como alternativa de pós-tratamento;
 - (iv) e a influência da aplicação de diferentes métodos de retrolavagem durante o tratamento de água bruta por filtração em membranas de MF.

3 FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA

3.1 Contaminantes emergentes

A água é um dos componentes fundamentais para qualquer ecossistema e, claro, essencial para a subsistência humana e suas atividades. Ao longo do século XX e início do século XXI, com o aumento da população mundial, a mudança dos hábitos de consumo e o crescimento industrial e agropecuário, a demanda por água potável cresceu consideravelmente. Além disso, o aumento das atividades antrópicas exerceu grande pressão sobre os recursos hídricos, a partir do lançamento de águas residuárias, em vazões cada vez maiores, contendo elevados níveis de compostos orgânicos e inorgânicos, que promovem a degradação da qualidade dos corpos d'água, muitos deles utilizados como mananciais de abastecimento (YU et al., 2006; JURADO et al., 2012).

Esse ciclo vicioso se tornou uma das principais pautas ambientais em discussão, uma vez que o abastecimento de água potável e a coleta e tratamento de esgoto é premente para a garantia da dignidade humana e questão primária no desenvolvimento de políticas públicas em diversos países, além de estar intrinsecamente ligado ao desenvolvimento sustentável e a preservação dos recursos naturais para as futuras gerações (YU et al., 2006; JURADO et al., 2012).

Nas primeiras seis décadas do século XX, as pesquisas em tratamento de água focaram no desenvolvimento e implementação do tratamento convencional (ciclo completo) e desinfecção por cloração, de forma a garantir o controle bacteriológico de águas de abastecimento (CRITTENDEN et al., 2012).

A partir da década de 1970, os chamados contaminantes emergentes – CEs ganharam importância dentro da comunidade científica, devido a registros de contaminações ocorridas pela presença de certas substâncias químicas de origem antropogênica na água. Representando riscos à saúde pública, esses compostos foram reconhecidos por seus efeitos nocivos, tais como, toxicidade aquática, genotoxicidade, perturbação endócrina em animais selvagens, seleção de bactérias patogênicas resistentes, etc (AQUINO, 2013).

Os contaminantes emergentes, também conhecidos como microcontaminantes, são um grupo de compostos químicos sintéticos e naturais, bem como seus produtos de degradação, de ocorrência em corpos hídricos, com elevado potencial de causar

danos ambientais e efeitos prejudiciais a ecossistemas e à saúde humana (GEISSEN et al., 2015). Fazem parte deste grupo de contaminantes: fármacos de diferentes classes (analgésicos, antibióticos, anti-inflamatórios, hormônios sintéticos), substâncias utilizadas em produtos de higiene pessoal e limpeza, hormônios naturais, novos agrotóxicos, entre outros (Quadro 1).

Quadro 1 - Principais classe de contaminantes emergentes

Contaminantes Emergentes Principais categorias/classes	<ul style="list-style-type: none"> • Toxinas de algas e cianobactérias.
	<ul style="list-style-type: none"> • Biocidas e seus produtos de degradação (agrotóxicos).
	<ul style="list-style-type: none"> • Agentes de bioterrorismo e sabotagem (inclui agentes de guerra química e biológica).
	<ul style="list-style-type: none"> • Subprodutos de desinfecção.
	<ul style="list-style-type: none"> • Produtos químicos industriais (inclui biocidas, retardadores de chama, lubrificantes, agentes antimicrobianos, gasolina, aditivos alimentares, plastificantes, etc.).
	<ul style="list-style-type: none"> • Produtos para cuidados pessoais (inclui biocidas domésticos, desinfetantes, cosméticos, aditivos alimentares, surfactantes, etc.).
	<ul style="list-style-type: none"> • Produtos farmacêuticos (inclui medicamentos prescritos e drogas de abuso).

Fonte: adaptado de Dey et al. (2019).

A lista de compostos deste grupo é significativamente grande e continua se expandindo com a introdução de novos produtos químicos comerciais e identificação adicional de novas moléculas que fazem parte dessa classificação (RODRIGUEZ-NARVAEZ et al., 2017).

De difícil degradação, tanto química quanto biológica, os CEs são conhecidos por serem persistentes e bioacumuladores. De acordo com Wang et al. (2005), os CEs têm se apresentado resistentes aos processos tradicionais de tratamento de esgoto, persistindo no efluente final de estações de tratamento de esgoto. Uma vez que o esgoto tratado, ou até mesmo bruto, suscetível de estar contaminado por CEs, é descartado em corpos hídricos, há risco de contaminação desses corpos por tais contaminantes, podendo atingir fontes de captação de água para abastecimento humano.

Diversos compostos deste grupo, como, por exemplo, agrotóxicos, subprodutos de desinfecção e toxinas de cianobactérias, são regulados pelas legislações vigentes, aqui no Brasil pela Portaria nº 888 do MS-GM de 2021 (BRASIL, 2021). No entanto, devido ao caráter de contínua expansão dessa classe de contaminantes, uma enorme quantidade de novos compostos surgiu nas últimas décadas e ainda não está incluída em nenhum programa de monitoramento internacional (GEISSEN et al., 2015). Além disso, não há conhecimento sólido a respeito de seus efeitos a longo prazo e suas interações com o meio, o que os torna uma classe extremamente importante para o cenário atual da engenharia sanitária, dado o potencial de impacto a saúde pública e ao meio ambiente.

3.1.1 Agrotóxicos

No Brasil, os agrotóxicos e produtos afins estão sujeitos às disposições da Lei Federal nº 7.802, de 11 de julho de 1989, regulamentada pelo Decreto Federal nº 4.074, de 4 de janeiro de 2002. Posteriormente, outros decretos complementaram e alteraram a referida lei, tais como, a PL-6299/2002, a PL-1687/2015 e PL-3200/2015. Na contramão do mundo, desde janeiro de 2019 mais de 1400 produtos agrotóxicos tiveram seu uso aprovado em território brasileiro a partir de decretos presidenciais (FREITAS E GRIGORI, 2021).

Os agrotóxicos podem ser definidos como produtos e agentes de processos físicos, químicos ou biológicos, utilizados na produção, armazenamento e beneficiamento de produtos agrícolas, em pastagens, na proteção de florestas nativas ou plantadas e de outros ecossistemas, cuja finalidade seja alterar a composição da flora ou da fauna, preservando-as da ação danosa de seres vivos considerados nocivos. São também parte dessa classe de produtos as substâncias e produtos empregados como desfolhantes, desseccantes, estimuladores e inibidores de crescimento (BRASIL, 2002).

Os agrotóxicos podem ser classificados conforme o organismo alvo e grupo químico em: (i) inseticidas, que apresentam ação de combate a insetos, larvas e formigas, podendo ser do tipo organoclorados, organofosforados, carbamatos, etc; (ii) herbicidas, que possuem ação sobre plantas invasoras, podendo ser orgânicos ou inorgânicos (triazinas, uréias substituídas e amidas substituídas); (iii) fungicidas, que agem no combate a fungos; (iv) rodenticidas ou raticidas, utilizados no combate de

roedores; (v) acaricidas, para o combate de ácaros; (vi) nematicidas, utilizados no controle de nematoides; (vii) fumigantes, que agem no controle de pragas e bactérias; e (viii) moluscicidas, para o combate de moluscos (BHANDARI et al., 2019).

Os agrotóxicos podem ainda ser classificados de acordo com sua toxicidade aguda oral (DL_{50}), cutânea (DL_{50}) e inalatória (CL_{50}), de acordo com a Agência Nacional de Vigilância Sanitária – ANVISA (Tabela 1). A toxicidade indicada é expressa em miligramas do ingrediente ativo do produto por quilograma de peso vivo, necessária para levar a óbito 50% da população de ratos ou outro animal exposto ao produto (BRASIL, 1992). É importante destacar que essa classificação indica apenas o risco de contaminação humana e animal e desconsidera a contaminação ambiental.

Tabela 1 - Classificação toxicológica dos agrotóxicos

Categoria	Toxicidade	Identificação por cor do rótulo	Via de exposição Cutânea – * DL_{50} ($mg\ kg^{-1}\ p.c$)	Via de exposição Oral – * DL_{50} ($mg\ kg^{-1}\ p.c$)
I	Extremamente tóxico	Faixa vermelha	≤ 50	≤ 5
II	Altamente tóxico	Faixa vermelha	$>50 - 200$	$>5 - 50$
III	Moderadamente tóxico	Faixa amarela	$>200 - 1000$	$>50 - 300$
IV	Pouco tóxico	Faixa azul	$>1000 - 2000$	$>300 - 2000$
V	Improvável de causar dano agudo	Faixa azul	$>2000 - 5000$	$>2000 - 5000$
VI	Não classificado	Faixa verde	>5000	>5000

* DL_{50} : dose letal, dada em miligrama de produto por quilograma de peso corporal.

Fonte: Adaptado de ANVISA (2016).

A ingestão de água contaminada por agrotóxicos pode causar efeitos diversos à saúde humana, variando de acordo com o princípio ativo do produto. Fernandes Neto e Sarcinelli (2009), elencam problemas no fígado e no sistema nervoso central, dores de cabeça, tonturas, irritabilidade, movimentos musculares involuntários, problemas nos sistemas cardiovascular e reprodutivo, com evidentes ocorrências de desregulação endócrina, além de problemas nos olhos, rins, baço, anemia e aumento do risco de desenvolvimento de câncer.

O mecanismo de toxicidade é variável e os efeitos desses compostos estão atrelados a problemas dermatológicos, neurológicos, carcinogênicos, genéticos e teratogênicos. Assim, para o ser humano, os agrotóxicos podem representar

diferentes graus de risco (CRUZ e OLIVEIRA, 2015). Segundo a Fiocruz (2017), ocorreram no Brasil, em 2017, 3.859 casos de intoxicação por agrotóxicos utilizados na agricultura. O maior número destas ocorrências foi verificado em 2013, com 4.916 casos, resultando em 110 que evoluíram para óbito.

A aplicação dos agrotóxicos nas áreas agrícolas pode provocar a disseminação de compostos tóxicos por diferentes vias. Segundo Mendes et al. (2014), as chuvas e os ventos são os principais fatores de dispersão dos agrotóxicos, podendo ocasionar, assim, a contaminação de solos e recursos hídricos.

O principal problema da utilização dos agrotóxicos está no período pós-aplicação, uma vez que processos físicos, químicos e biológicos podem resultar na degradação e/ou transporte pela atmosfera, solo, plantas e organismos, tendo como destino final os mananciais de recursos hídricos. Para mananciais superficiais, a contaminação ocorre principalmente por meio do carreamento de partículas do solo com agrotóxicos adsorvidos. Já para mananciais subterrâneos, os agrotóxicos são lixiviados por meio da infiltração de águas que alimentam os lençóis freáticos e aquíferos.

A intensa utilização dos agrotóxicos na agroindústria, visando o aumento de produtividade, agrava a realidade nacional. Desde 2008, o Brasil está entre os maiores consumidores de agrotóxicos no mundo. Segundo boletim do IBAMA, em 2019, 620 mil toneladas de agrotóxicos e afins foram comercializadas no Brasil, tendo como destaque as classes: herbicidas (59,56%), fungicidas (15,22%) e inseticidas (11,67%) (IBAMA, 2019).

Embora os agrotóxicos proporcionem benefícios econômicos para a agricultura, os mesmos podem causar intoxicações em seres humanos e desequilíbrios ao meio ambiente, através do rompimento da sinergia ambiental e deterioração dos ecossistemas (LOPES e ALBUQUERQUE, 2018). Montagner et al. (2017) avaliaram a presença de agrotóxicos em diferentes matrizes aquáticas, relatando a ocorrência de concentrações entre 0,5 e 23.000 ng L⁻¹ para águas superficiais; entre 10 e 68.790 ng L⁻¹ para águas subterrâneas; e entre 0,2 e 2.600 ng L⁻¹ para águas utilizadas no abastecimento público.

Desse modo, Fernandes Neto e Sarcinelli (2009) enfatizam que a contaminação de mananciais por agrotóxicos acarreta problemas quanto à potabilização da água para consumo humano, uma vez que estes microcontaminantes exigem técnicas

avançados e de nível tecnológico superior às normalmente utilizadas no tratamento convencional.

Representantes importantes da referida classe de contaminantes e amplamente aplicadas no Brasil, a atrazina e a simazina são dois dos contaminantes de estudo deste trabalho e suas principais características estão discutidas nas subseções a seguir.

3.1.1.1 Atrazina – ATZ

Proibida na União Europeia e em demais regiões do mundo, a Atrazina – ATZ tem utilização permitida no Brasil e é extensivamente utilizada, tendo sido o 5º agrotóxico mais comercializado no país em 2019, com mais de 23 mil toneladas de ingrediente ativo vendido (IBAMA, 2019).

A ATZ, cujo nome científico, segundo a Organização Internacional de Química Pura e Aplicada – IUPAC, é 6-cloro-N²-etil-N⁴-isopropil-1,3,5-triazina-2,4-diamina, trata-se de um herbicida pertencente ao grupo das triazinas, sintetizada no final da década de 1950 e extensivamente utilizada em lavouras do mundo inteiro desde então (BHANDARI, 2019). Trata-se de um herbicida seletivo, de ação sistêmica, empregado, nas modalidades pré e pós-emergência, no controle de plantas infestantes nas culturas de abacaxi, cana-de-açúcar, milho, milheto, pinus, seringueira, sisal e sorgo (ANVISA, 2019; PEREIRA, 2011).

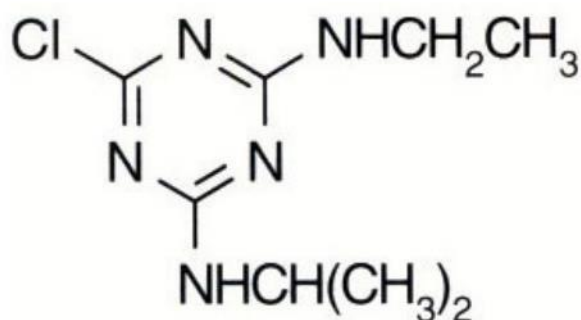
Com fórmula molecular C₈H₁₄ClN₅ e CAS 1912-24-9 (IUPAC, 2017), o referido composto é classificado como um derivado nitrogenado levemente polar, de caráter básico, que se apresenta na forma de cristais sólidos brancos (COELHO et al., 2012; CETESB, 2017; ANVISA, 2019). É classificado como moderadamente tóxico – Classe III para os seres humanos e altamente tóxico – Classe II para o meio ambiente. Segundo a International Agency of Cancer – IARC, a ATZ é classificada no grupo 2B (possivelmente carcinogênica para humanos). A Tabela 2 elenca as principais características físico-químicas da atrazina e a Figura 1 apresenta sua fórmula estrutural.

Tabela 2 – Características físico-químicas da ATZ

Propriedade físico-química	Valor
Fórmula molecular	C ₈ H ₁₄ ClN ₅
Solubilidade em água (mg L ⁻¹ , 20-25°C)	33 (moderadamente solúvel)
Solubilidade em metanol (g 100 mL ⁻¹)	1,4
Densidade (g cm ⁻³ , 20°C)	1,187
Massa molecular (g mol ⁻¹)	215,7
Ponto de fusão (°C)	175
Pressão de vapor (μPa, 20°C)	40
pKa (constante de dissociação)	1,70
Tamanho molecular (Å)	8,47

Fonte: USEPA (2006), Coelho et al. (2012), CETESB (2017).

Figura 1 – Fórmula estrutural da atrazina



Fonte: ANVISA (2019).

Além da classificação da ATZ como composto carcinogênico (ROMITA *et al.*, 2019), o herbicida é um composto artificial, inibidor fotossintético e potencial desregulador endócrino, capaz de converter testosterona em estrogênio. Assim, Sanderson *et al.* (2000) e Hayes *et al.* (2006), em testes *in vivo* com ATZ em anfíbios, identificaram um potencial de castração e feminilização de indivíduos machos. Foram ainda, verificados distúrbios neurotóxicos em codornas (Xia *et al.*, 2017) e imunotoxicidade em larvas de peixes-zebras (Liu *et al.*, 2017).

3.1.1.2 Simazina – SMZ

Com restrições de utilização no bloco de países europeus, a Simazina – SMZ é amplamente utilizada em território nacional. Dados do IBAMA (2019) indicam que

em 2019 foram comercializadas 394,25 toneladas do princípio ativo no país. O estado do Paraná é o 3º maior consumidor nacional, sendo vendidas 67,46 toneladas do princípio ativo no referido ano.

A SMZ (6-cloro-N²-N⁴-dietil-1,3,5-triazina-2,4-diamina) é um herbicida do grupo químico das triazinas (clorotriazinas), com classificação toxicológica idêntica à da ATZ: para os seres humanos é moderadamente tóxica – Classe III, enquanto para o meio ambiente é altamente tóxica – Classe II. Segundo a IARC, a SMZ é classificada no grupo 3 (não classificável quanto à sua carcinogenicidade para humanos). A SMZ tem capacidade inibitória de fotossíntese e tem sido amplamente utilizada no controle de gramíneas e ervas daninhas na agricultura, em especial na cultura de milho (LeBARON, 2011). Por atingir espécies vegetais de folhas largas, também é utilizada para controle não seletivo de ervas daninhas (USEPA, 2006).

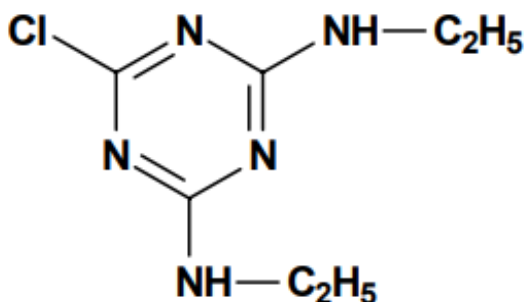
Com fórmula molecular C₇H₁₂ClN₅ e CAS 122-34-9 (IUPAC, 2017), a SMZ é um sólido cristalino de cor branca. Algumas propriedades físico-químicas da SMZ são sumarizadas na Tabela 3 e a sua fórmula estrutural está ilustrada na Figura 2.

Tabela 3 – Características físico-químicas da SMZ

Propriedade físico-química	Valor
Fórmula molecular	C ₇ H ₁₂ ClN ₅
Solubilidade em água (mg L ⁻¹ , 20°C)	5 (baixa solubilidade)
Solubilidade em metanol (g 100 mL ⁻¹)	0,04
Densidade (g cm ⁻³ , 20°C)	1,302
Massa molecular (g mol ⁻¹)	201,7
Ponto de fusão (°C)	226
Pressão de vapor (µPa, 20°C)	0,81
pKa (constante de dissociação)	1,62
Tamanho molecular (Å)	7,5

Fonte: IARC (1999); Sannino et al. (2015); IUPAC (2017).

Figura 2 – Fórmula estrutural da SMZ



Fonte: IARC (1999)

O grau de persistência da SMZ e seus metabólitos pode variar em função do tipo de solo, estação do ano e condições do meio. O tempo de meia vida da SMZ pode variar entre 46 e 174 dias, sendo superior à da ATZ, que é de 21 dias (MAUCK et al., 1976). Ainda segundo os autores, devido sua mobilidade facilitada, a SMZ pode ser identificada em ambientes urbanos e rurais, presentes no solo e nas águas, mesmo em concentrações traços, da ordem de $\mu\text{g L}^{-1}$ e ng L^{-1} .

Devido a persistência do composto, a SMZ pode permanecer em ecossistemas por um período longo, podendo ocasionar a perturbação de organismos, que até então não eram objeto da sua aplicação, devido a sua alta ecotoxicidade (WANG et al., 2021). Vários estudos apontam um elevado potencial de causar distúrbios em sistemas reprodutivos, imunológicos e neurológicos (KIM et al., 2002; LAWS et al., 2009; SAI et al., 2016; LI et al., 2018).

3.1.2 Fármacos

Os fármacos ou produtos farmacêuticos consistem em uma variedade de substâncias químicas com propriedades medicinais, utilizados para combater algum distúrbio do organismo animal. Tais produtos são divididos em cinco classes principais: antibióticos, analgésicos, ansiolíticos, anti-inflamatórios e anti-hipertensivos (PRAZERES, 2017), que englobam os grupos usuais de antipiréticos, analgésicos, reguladores lipídicos, antibióticos, antidepressivos, agentes quimioterápicos, drogas contraceptivas, dentre outros (GHISELLI, 2006; COSTA JUNIOR et al., 2014).

Derivados de compostos inorgânicos e orgânicos, a maioria dos fármacos é formado por compostos orgânicos de massa molecular abaixo de 500 Daltons (LIPINSKI et al., 1997). Devido ao uso terapêutico ao qual são destinados, parte das moléculas dos fármacos (até 75% das suas estruturas) pode ser excretada pelo corpo, principalmente pelas fezes e urina (IKEHATA et al., 2006; TAMBOSI, 2008; RADJENOVIC et al., 2009; KUMMERER, 2010).

Por apresentarem características de persistência no ambiente, lipofilicidade, baixa volatilidade e baixa biodegradabilidade, a utilização indiscriminada de grandes quantidades de fármacos pela população mundial tornou-se um dos problemas emergentes para a engenharia sanitária e passou a fomentar um número crescente de pesquisas sobre seus efeitos contaminantes em ambientes aquáticos (CHRISTENSEN, 1998; KASPRZYK-HORDERN et al., 2009).

Os princípios ativos dos fármacos e demais subprodutos que alcançam os mananciais de água, tendem a se tornar um problema para o tratamento de águas para abastecimento. Vários estudos indicam a ineficiência de ETAs convencionais na remoção de fármacos e demais compostos dissolvidos (LE-MINH *et al.*, 2010; ZIYLAN e INCE, 2011; RIGOBELLO, 2012).

3.1.2.1 Hormônios

Os hormônios são substâncias químicas concebidas e secretadas por glândulas endócrinas, sendo responsáveis pela comunicação entre as células (TONUCCI, 2014). Quando sintetizados, tais compostos estão inclusos no grupo dos fármacos.

A principal finalidade terapêutica dos hormônios é a reposição hormonal, sendo utilizados também em larga escala como produtos farmacêuticos contraceptivos. Os hormônios, especificamente os estrógenos, ou o hormônio feminino, são responsáveis por determinar as características dos indivíduos do sexo feminino, além de controlar os ciclos reprodutivos. Tais hormônios são lipossolúveis e produzidos principalmente nos ovários. Em maior concentração e potência, o hormônio 17β -estradiol – E2 é o estrogênio de maior notoriedade do sistema reprodutor feminino (TONUCCI, 2014).

Sintetizado, o E2 é disponibilizado comercialmente na forma de pílulas contraceptivas, sendo que a parcela não metabolizada ou absorvida pelo organismo é excretada através da urina, que compõe o esgoto doméstico e, eventualmente, pode atingir os corpos hídricos. A ingestão de estrógenos, incluindo o E2, pode levar a

uma menor contagem de espermatozoides em indivíduos do sexo masculino, enquanto em indivíduos do sexo feminino pode aumentar a probabilidade do desenvolvimento de câncer de mama (CASTRO, 2002). Outras comorbidades relacionadas a ingestão de hormônios sugere o aumento da possibilidade de desenvolvimento de câncer de próstata, alterações na tireoide, no metabolismo e efeitos relacionados a obesidade (LAGANA *et al.*, 2004). Estudos realizados indicam que certos tipos de hormônios têm potencial de causar anomalias e deterioração do sistema reprodutivo de certos organismos terrestres e aquáticos, com efeitos de desregulação endócrina (GULTEKIN e INCE, 2007; RICHTER *et al.*, 2007; VANDENBERG *et al.*, 2009).

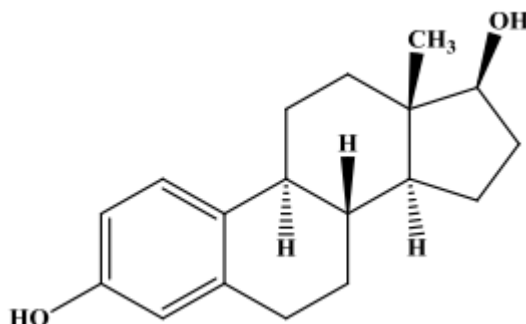
3.1.2.1.1 17 β -estradiol – E2

Com fórmula molecular C₁₈H₂₄O₂ (Figura 3) e CAS 50-28-2 (IUPAC, 2017), o hormônio 17 β -estradiol – E2 é um sólido cristalino de cor branca, cujas características físico-químicas estão apresentadas na Tabela 4 e fórmula estrutural na Figura 3.

Propriedade físico-química	Valor
Fórmula molecular	C ₁₈ H ₂₄ O ₂
Solubilidade em água (mg L ⁻¹ , 27°C)	3,90
Massa molecular (g mol ⁻¹)	272,4
Pressão de vapor (mm Hg, 20°C)	6,38 10 ⁻⁹
pKa (constante de dissociação)	10,4
Tamanho molecular (Å)	11,52

Fonte: PUBCHEM (2019)

Figura 3 – Fórmula estrutural do E2



Fonte: CAIS (2016)

Responsável por estimular o desenvolvimento dos órgãos reprodutores femininos, o 17 β -estradiol – E2 é um estrogênio natural que ativa o desenvolvimento do endométrio do útero, além de causar forte influência na libido (LINTELMANN et al. 2003). Este composto sofre rápida metabolização, resultando no composto estrona, que pode ser convertido em estriol, este último o principal produto da excreção (GUEDES-ALONSO et al., 2014; STUMPE e MARSCHNER, 2009; YING et al., 2002).

O 17 β -estradiol e o estriol são excretados através da urina, diariamente nas atividades fisiológicas naturais dos seres humanos, além de serem excretados também por animais fêmeas. Indivíduos de sexo masculino também podem excretar os compostos. As concentrações podem variar em função de diversos fatores (período menstrual, gestação ou menopausa), sendo que para as mulheres, as concentrações excretadas são da ordem de 3,5 $\mu\text{g dia}^{-1}$, 259 $\mu\text{g dia}^{-1}$ e 2,3 $\mu\text{g dia}^{-1}$, para períodos de menstruação, gravidez e menopausa, respectivamente. Para homens, as concentrações são da ordem de 1,6 $\mu\text{g dia}^{-1}$ (BILA e DEZOTTI, 2007; KUMAR *et al.*, 2009; ZENG *et al.*, 2009; CAIS, 2016).

Após serem liberados pelo organismo, tais substâncias podem atingir os mananciais de abastecimento, sendo que concentrações da ordem de 3,0 a 9,1 ng L^{-1} já foram detectadas em afluentes de ETA, assim como concentrações da ordem de 0,78 a 1,48 ng L^{-1} já foram verificadas em águas de abastecimento humano (PEREIRA, 2011; RODRIGUES, 2012). Ainda segundo os autores, por se tratar de um composto biologicamente ativo, o E2 pode influenciar o desenvolvimento de características secundárias sexuais femininas e, mesmo em concentrações de ng L^{-1} , podem impactar os sistemas endócrinos e reprodutivos de seres vivos.

3.1.3 Cianobactérias

Conhecidas como algas azuis-esverdeadas, as cianobactérias podem se desenvolver em diversos meios, em especial ambientes de água doce. A ocorrência destes organismos em grandes concentrações, as chamadas florações ou *blooms*, está sujeita a condições propícias, tais como, meios com temperatura entre 15 e 30°C, níveis adequados de nutrientes inorgânicos, como fósforo e nitrogênio, baixa turbulência e pH entre 6,0 e 9,0. No entanto, tais organismos podem ser tolerantes a condições adversas, e se desenvolver em ambientes com baixas concentrações de oxigênio e temperaturas extremas (PAERL e HUISMAN, 2009; WHO, 2011).

A elevação da concentração de nutrientes nos mananciais, condicionada às atividades antrópicas, fortalece o processo de eutrofização do corpo hídrico, promovendo o conseqüente aumento da proliferação de algas e outras comunidades aquáticas, como as cianobactérias. A ocorrência destes organismos em mananciais de abastecimento pode ocasionar problemas ao tratamento de água, visto que as cianobactérias podem produzir compostos de odor e sabor desagradáveis, com destaque ao 2-metilisoborneol e à geosmina, além de metabólitos prejudiciais, como as cianotoxinas, que podem causar intoxicação em humanos e animais (FALCONER, 1999; GRIFFITHS e SAKER, 2003; BRIAND *et al.*, 2008).

Os principais gêneros de cianobactérias produtoras de toxinas são: *Microcystis*, *Anabaena*, *Aphanizomenon*, *Planktothrix*, *Cylindrospermopsis* e *Nodularia* (MULLER *et al.*, 2009), podendo ser classificadas de acordo com efeitos tóxicos em: neurotoxinas, hepatotoxinas e dermatotoxinas (CHORUS e BARTRAM, 1999; REBOUÇAS *et al.*, 2006). As principais toxinas produzidas pelos diferentes gêneros de cianobactérias e seus respectivos tipos de ação são apresentadas na Tabela 5.

Tabela 5 - Principais toxinas produzidas por gêneros de cianobactérias e o seu tipo de ação

Toxina	Gênero da cianobactéria	Tipo de ação da toxina
Anatoxina-a	<i>Anabaena (Dolichospermum), Cylindrospermopsis, Microcystis, Planktothrix, Raphidiopsis</i>	Neurotoxina, dermatotoxina
Cilindrospermopsina	<i>Anabaena (Dolichospermum), Aphanizomenon, Cylindrospermopsis, Oscillatoria (Planktothrix), Raphidiopsis</i>	Hepatotoxina
Microcistina	<i>Anabaena (Dolichospermum), Aphanizomenon, Cylindrospermopsis, Microcystis, Nostoc, Oscillatoria (Planktothrix), Rivularia</i>	Hepatotoxina
Nodularina	<i>Nodularia</i>	Hepatotoxina
Saxitoxina	<i>Anabaena (Dolichospermum), Aphanizomenon, Cylindrospermopsis, Lyngbya, Planktothrix</i>	Neurotoxina, dermatotoxina

Fonte: Adaptado de RASTOGI et al. (2015)

A via oral é a principal via de contaminação por cianotoxinas, devido à ingestão de água ou de alimentos contaminados. A contaminação humana pode ainda ocorrer pela inalação de partículas contaminadas ou contato com a pele (MEREL *et al.*, 2013). Segundo Metcalf e Cood (2012), em caso de contaminação, os primeiros sintomas apresentados são distúrbios visuais, náuseas, vômito, irritação da pele, ressecamento da boca e vias nasais, gastroenterite, pneumonia atípica, entre outros.

3.1.4 Microcistinas – MCs

Dentre as cianobactérias, as pertencentes ao gênero *Microcystis* sp., características de reservatórios de água doce, produzem as hepatotoxinas denominadas microcistinas (DI BERNARDO et al., 2010). São as principais representantes das cianotoxinas, com ampla ocorrência nos continentes asiático, europeu, africano e norte-americano (FRISTACHI e SINCLAIR, 2008). Segundo a IARC, as MCs são classificadas no grupo 2B (possivelmente carcinogênica para humanos).

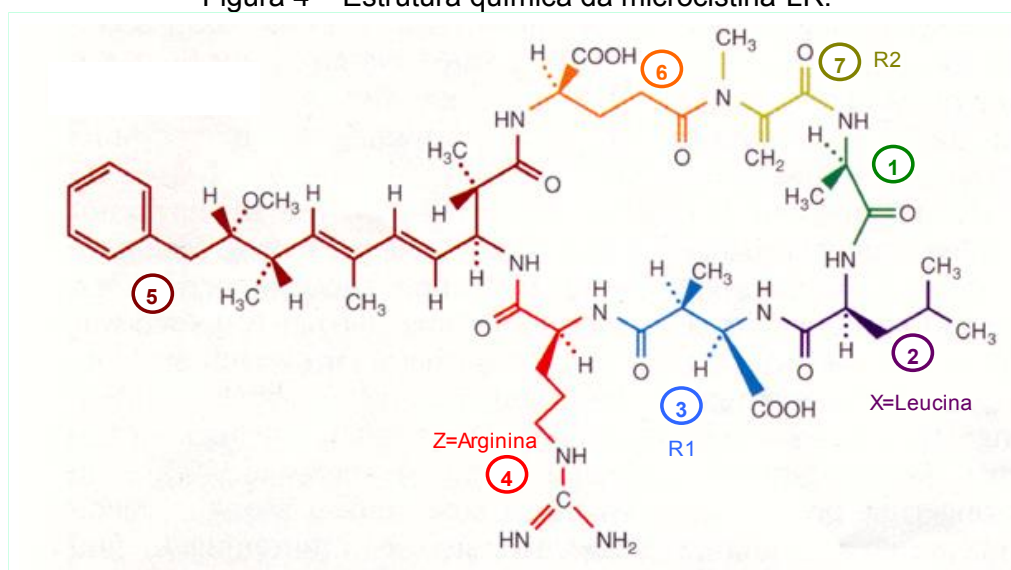
Os compostos tóxicos podem ser encontrados no interior ou exterior das células. Na forma intracelular, as microcistinas são produzidas durante a fase de crescimento

celular exponencial, com produção suplementar durante o período estacionário do desenvolvimento. Já a produção de microcistina extracelular ocorre simultaneamente ao decaimento da produção de toxina intracelular, causada pelo processo de lise celular (PIETSCH *et al.*, 2002).

As MCs apresentam elevada estabilidade em água e resistência à decomposição química, em função de sua estrutura cíclica. São tolerantes a variações de pH e temperatura do meio, solúveis em água e resistentes aos processos de hidrólise e oxidação (CHORUS e BARTRAM, 1999; SIVONEN e JONES, 1999; PAERL, 2009; RASTOGI *et al.*, 2014).

As MCs são heptapeptídeos monocíclicos, cuja estrutura geral, Ciclo(D-alanina¹-X²-D-MeAsp³-Z⁴-Adda⁵-D-glutamato⁶-Mdha⁷), é representada na Figura 4, onde X e Z representam os dois L aminoácidos variáveis, D-MeAsp é o D-eritro-β-metil ácido aspártico e Mdha é a N-metildeidroalanina.

Figura 4 – Estrutura química da microcistina-LR.



Ciclo (D-alanina¹ - X² - D-MeAsp³ - Z⁴ - Adda⁵ - D-glutamato⁶ - Mdha⁷)

Observação: Z e X representam os dois L-aminoácidos variáveis e R1 e R2 são os locais de possíveis metilações

Fonte: adaptado de CARMICHAEL (2006) apud FUKUMOTO (2020)

Quando presentes em águas de abastecimento, as MCs podem representar risco à saúde pública, uma vez que os tratamentos convencionais por ciclo completo não apresentam eficiência em sua remoção. Se presentes na água para consumo humano, os malefícios à saúde são variados, podendo provocar o desenvolvimento de tumores (elevado potencial carcinogênico), destruição da estrutura e função do

fígado, hemorragia intra-hepática e morte por problemas respiratórios (DZIGA *et al.*, 2013; SANCHES *et al.*, 2012).

3.2 Técnicas de tratamento de águas para abastecimento visando a remoção de contaminantes emergentes

As tecnologias aplicadas ao tratamento de águas para abastecimento humano baseiam-se em um conjunto de processos e operações físico-químicos, com o objetivo de remover partículas suspensas e coloidais, matéria orgânica, microrganismos e demais substâncias potencialmente deletérias à saúde humana (LIBÂNIO, 2010). Sens *et al.* (2004) relatam que as águas dos mananciais podem conter uma variedade de impurezas, a depender da fonte de captação, como partículas coloidais, substâncias químicas, substâncias húmicas, bactérias, algas e outros microrganismos.

Os processos de tratamento de água podem ser classificados em operações físicas, baseadas na retenção de contaminantes (sedimentação, filtração em meio granular e filtração em membranas), ou processos químicos, baseados na desestabilização de partículas, degradação ou oxidação química de contaminantes (coagulação, radiação ultravioleta, ozonização e cloração) (CARVALHO, 2016).

A escolha das tecnologias aplicadas aos sistemas de tratamento está diretamente atrelada às características da água bruta do manancial de captação. Di Bernardo *et al.* (2010) e Libânio (2010) enfatizam a necessidade em se conhecer as características físicas, químicas e microbiológicas da referida água, a disponibilidade de estudos sobre a tratabilidade da mesma, as condições socioeconômicas da região, os custos de implantação, manutenção e operação, a facilidade e a confiabilidade da operação, a flexibilidade operacional, a qualidade e disposição final do lodo, etc.

Conforme discorrido nas seções anteriores, os contaminantes emergentes não são removidos nas etapas de tratamento de ETAs convencionais. Assim, a remoção de agrotóxicos, fármacos, hormônios e toxinas naturais ocorrem somente quando os processos convencionais de tratamento, como, por exemplo, ciclo completo (coagulação-floculação-sedimentação-filtração), filtração direta, filtração em múltiplas etapas ou filtração lenta/biofiltração, são associados a etapas de pré ou pós-tratamento, como, por exemplo, adsorção em carvão ativado, processos oxidativos avançados – POAs, ozonização, filtração em membranas (microfiltração, ultrafiltração,

nanofiltração e osmose reversa), dentre outros (CHOI et al., 2006; CHORUS e BARTRAM, 1999; DRIKAS, et al, 2001; GUERRA et al., 2015; KURIAMA et al., 2012; LIMA et al., 2017; LIU, 2014; MELO, 2017; MOHAMED et al., 2015; NEWCOMBE e NICHOLSON, 2002; RIVERA-UTRILLA et al., 2013; TOLEDO-JALDIN et al., 2017; WESTERHOFF et al., 2005; WESTRICK et al., 2010).

Em linhas gerais, o tratamento convencional por ciclo completo é composto pelas etapas de coagulação, floculação, sedimentação e filtração. Inicialmente, a adição de um agente coagulante desestabiliza as partículas coloidais (coagulação), que são posteriormente agregadas em flocos de maior granulometria (floculação) e retidas no fundo de um decantador por influência da gravidade (sedimentação). O sobrenadante (água clarificada), então, é submetido à filtração em meio granular (geralmente areia de granulometria selecionada), com taxas variando de 120 a 600 m³ m⁻² d⁻¹ (filtração rápida) (DI BERNARDO et al., 2017). Assim, o mencionado processo consegue remover partículas suspensas e coloidais, além de microrganismos.

Em relação às técnicas avançadas de tratamento de águas para abastecimento visando a remoção de contaminantes emergentes, em especial aos microcontaminantes de estudo – ATZ, SMZ, E2 e MCs, pode-se destacar a adsorção em carvão ativado granular – CAG e pulverizado – CAP, a biofiltração e a filtração em membranas.

A utilização de CAG ou CAP associado ao tratamento por ciclo completo eleva a capacidade de remoção de contaminantes emergentes. Melo (2017) reportou baixas remoções de agrotóxicos no tratamento por ciclo completo, 14,4% para ATZ e 10,8% para SMZ, atingindo, a partir da associação com filtros de CAG, remoções superiores a 99%. Fukumoto (2020), por sua vez, ao associar a adsorção em CAP ao ciclo completo, atingiu porcentagens de remoção superiores a 91,6% e até 100% para ATZ, SMZ e MCs, e de 100% para E2. A autora, ao aplicar a filtração em CAG, alcançou remoções superiores a 98,4% para todos os referidos compostos.

Em relação à biofiltração, Assunção (2021) atingiu, em diferentes meios de filtração (areia de filtro rápido e lento e CAG), remoções variando de 28,6 a 96,9% para ATZ; 10,4 a 98,8% para SMZ; 84,3 a 95,9% para E2; e 91,0 a 99,7% para MCs. Falda (2020), sob as mesmas condições experimentais, reportou remoções de 36,7 a 99,8% para Diuron - DIU; 12,5 a 85,1% para diclofenaco – DCF e 85,4 a 99,6% para MCs.

A tecnologia de filtração em membranas, objeto de estudo desta tese, começou a ser inserida nos sistemas de tratamento de água como alternativa ao sistema de ciclo completo, uma vez que a aludida técnica é potencialmente mais eficiente na remoção de compostos orgânicos dissolvidos e de baixa massa molecular, como os da classe dos contaminantes emergentes (KISO et al., 2000; ORMAD et al., 2008).

Kiso et al. (2000) relatam que pesquisas desenvolvidas visando remoção de agrotóxicos e fármacos em geral em águas, indicaram rejeições satisfatórias com a utilização de membranas de nanofiltração – NF e osmose inversa – OI. Utilizando membranas de ultrafiltração – UF, Liao et al. (2020) reportaram remoção superior a 94% para o fármaco E2. Coral (2009), por sua vez, utilizando membranas de NF, atingiu remoção superior a 96% para cianotoxinas. Já Kawata (2019), em condições semelhantes as desta tese, alcançou remoções de 74,6 e 94,8% para DIU e DCF, respectivamente, em membranas de NF, e de 94,8 e 99,8% para os mesmos compostos em membranas de OI.

A seguir, são apresentados os principais fundamentos da técnica de tratamento de águas por filtração em membranas, assim como serão elencados outros estudos acerca de sua eficiência na remoção de contaminantes emergentes.

3.2.1 Filtração em membranas

A tecnologia de tratamento de águas por filtração em membranas começou a ser utilizada na década de 60 como alternativa para a dessalinização da água do mar, por meio de membranas de osmose inversa. Já na década de 90, surgiram as membranas de nanofiltração, utilizadas principalmente para a remoção da dureza de águas subterrâneas e de moléculas de substâncias húmicas (DI BERNARDO et al., 2017). As membranas porosas de microfiltração e ultrafiltração surgem posteriormente, visando a remoção de partículas suspensas. Com o passar das décadas, tais tecnologias foram aprimoradas e se tornaram alternativas aos sistemas convencionais de tratamento de água em grande escala.

Uma membrana é um filme fino sólido cujo objetivo é separar duas soluções, atuando como barreira seletiva para o transporte de componentes dessas soluções. Para tal, deve ser aplicada alguma força externa, como pressão, sucção ou potencial elétrico (SCHNEIDER e TSUTIYA, 2001).

O emprego da tecnologia de filtração em membranas apresenta uma série de vantagens em relação aos demais tipos de tratamento, a saber: a não obrigatoriedade da adição de reagentes químicos; a maior seletividade; o elevado nível de automação; a flexibilidade e a facilidade de escalonamento, devido a sua característica modular; e a melhora na qualidade da água tratada, considerando a elevada rejeição que a técnica apresenta para uma grande gama de compostos orgânicos dissolvidos (DI BERNARDO et al., 2017; LI et al. 2008; METCALF e EDDY, 2016).

Sua aplicação em escala real ainda é restrita para sistemas de saneamento, principalmente no Brasil, devido aos custos elevados de instalação e operação. Porém, tais custos estão sendo reduzidos devido à otimização dos processos e à produção/aplicação em maior escala.

3.2.1.1 Principais tipos de membranas e mecanismos de rejeição

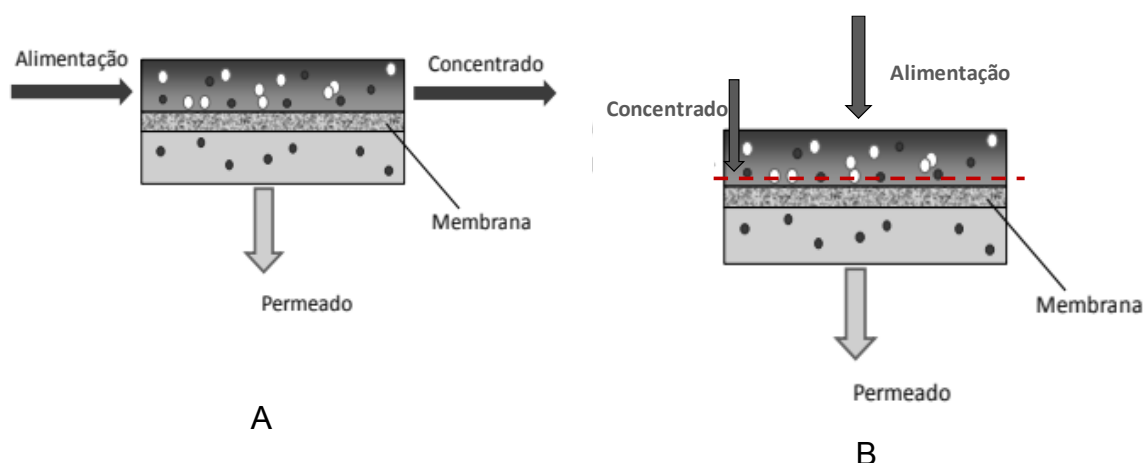
O mecanismo de rejeição de solutos na filtração por membranas consiste, predominantemente, na retenção física das moléculas de diâmetro maior que os poros da membrana. Trata-se, portanto, de uma operação física em sua essência. Uma parcela das moléculas retidas pode permanecer dissolvida no concentrado enquanto outra pode ficar aderida à membrana através do bloqueio físico do poro, quando há semelhança entre os diâmetros das moléculas e da membrana. Pode ocorrer, ainda, em menor proporção, a retenção de compostos por mecanismos de adsorção, difusão e repulsão eletrostática, em função das características das membranas e dos compostos dissolvidos (ARKHANGELSKY et al., 2008; METCALF e EDDY, 2016; SCHNEIDER e TSUTIYA, 2001).

A tecnologia de filtração por membranas inclui três correntes de fluxo: a alimentação, o permeado e o concentrado. A corrente afluenta ao sistema é conhecida como alimentação; a parcela da corrente de alimentação que atravessa a membrana é denominada permeado; e a fração da corrente de alimentação que não passa pela membrana é denominada concentrado (MULDER, 1991; SIMÕES, 2016).

As correntes de fluxo nos processos de separação por membranas podem apresentar duas configurações hidráulicas básicas – fluxo tangencial e fluxo frontal (Figura 5). Quando a alimentação do sistema é realizada de forma tangencial (*cross-flow*), os contaminantes retidos na membrana tendem a permanecer em suspensão,

minimizando o acúmulo de material na superfície da membrana e, conseqüentemente, reduzindo variações de vazão no permeado. Já no fluxo frontal (*dead-end*), a alimentação ocorre de forma perpendicular à superfície da membrana, promovendo maior acúmulo do material retido sobre a mesma e restringindo, assim, o fluxo de permeado (METCALF e EDDY, 2016).

Figura 5 – Configuração hidráulica da filtração por membrana: A – fluxo tangencial; B – Fluxo frontal



Fonte: adaptado de Simões (2016)

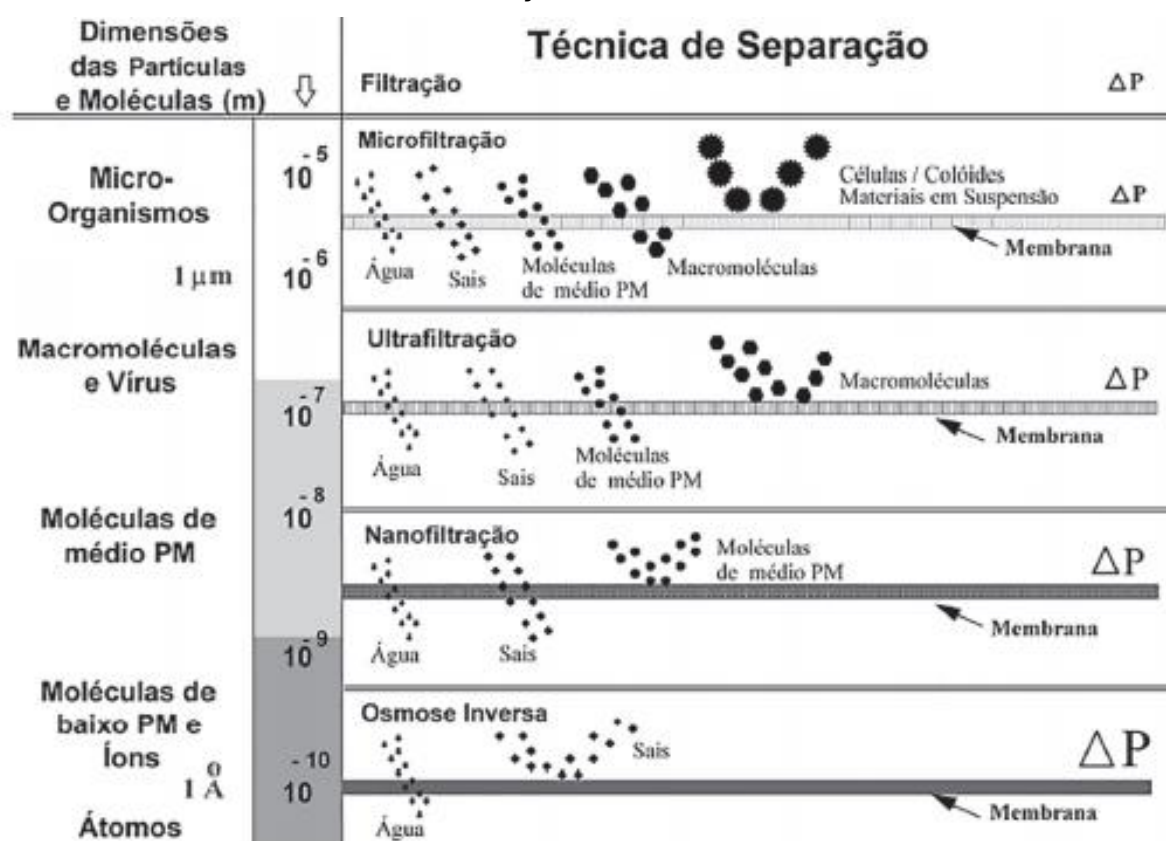
As membranas podem ser classificadas em: (i) porosas, como as membranas de Microfiltração – MF e Ultrafiltração – UF, nas quais é possível verificar a presença de poros [macroporos (> 50 nm), mesoporos (2 a 50 nm) e microporos (< 2 nm)]; e (ii) densas (ou não porosas), como as de Nanofiltração – NF e Osmose Inversa – OI, que são consideradas como um meio denso, onde a retenção das moléculas ocorre no espaço livre entre as cadeias poliméricas das membranas, necessitando, assim, de pressões de operação bem mais elevadas. As membranas porosas são recomendadas para a separação seletiva de partículas suspensas na água, enquanto as membranas densas são recomendadas para a separação de íons dissolvidos e compostos específicos de tamanhos moleculares pequenos (DI BERNARDO et al., 2017; METCALF e EDDY, 2016; MIERZWA, 2009).

Para as membranas de MF e UF, a abertura dos poros delimita o que é retido e o que é permeado. Já para as membranas de NF e OI o que delimita a passagem das moléculas é o diâmetro de corte, dado em D_c . Além disso, a mobilidade dos solutos e a taxa de transporte de água através da membrana são regidas pela pressão

transmembrana (gradiente de pressão que serve de força motriz ao sistema) e influenciadas por demais fatores, tais como, a hidrofobicidade/hidrofilicidade e a polaridade das membranas e dos solutos e o tamanho molecular e a estrutura física dos solutos (DROSTE, 1997; FARIA, 2011; PLAKAS e KARABELAS, 2011).

A capacidade de retenção de partículas seguirá a seguinte ordem crescente de membranas: MF → UF → NF → OI. Deste modo, os compostos que são retidos em cada tipo de membrana variam de acordo com a Figura 6.

Figura 6 – Classificação de aplicabilidade das membranas de microfiltração, ultrafiltração, nanofiltração e osmose inversa



Fonte: Habert et al. (2006)

A Tabela 6 sumariza as principais informações sobre os mecanismos de filtração, os materiais e configurações das membranas e as principais aplicações e materiais retidos para os processos de MF, UF, NF e OI.

Tabela 6 – Principais informações sobre os processos de separação por membranas

Processo	Mecanismo de Filtração típico / Pressão necessária	Materiais	Configuração / Tamanho do poro	Material retido	Material que permeia	Aplicações
Microfiltração (MF)	Retenção / <0,2 Mpa	Acrilonitrila, cerâmica, polipropileno (PP), polisulfona (PS), politetrafluoretileno (PTFE), fluoreto de polivinilideno (PVDF), náilon	Enrolada em espiral, fibra oca, placa plana / 0,04 a 0,10 µm	Protozoários, bactérias, vírus (parcial), partículas em suspensão - Macromolécula PM> 500.000	Água e sólidos dissolvidos	Esterilização bacteriana; Clarificação de vinhos e cervejas; Concentração de células.
Ultrafiltração (UF)	Retenção / 0,1 a 1 MPa	Poliamida, cerâmica, acetato de celulose (CA), polipropileno (PP), polisulfona (PS), fluoreto de polivinilideno (PVDF), teflon	Enrolada em espiral, fibra oca e placa plana / 0,01 a 0,02 µm	Material removido na MF, colóides, vírus (total). - Macromolécula PM> 500	Água e sais solúveis de baixo PM	Fracionamento e concentração de proteínas; Recuperação de pigmentos; Recuperação de óleos.
Nanofiltração (NF)	Retenção + solubilização/difusão + exclusão / 0,5 a 3,5 MPa	Celulose, poliamida, polissulfona (PS), fluoreto de polivinilideno (PVDF), filme fino composto (TFC)	Enrolada em espiral e fibra oca / < 0,001 µm	Íons divalentes e trivalentes, moléculas de substâncias orgânicas com tamanho menor que a porosidade da membrana - Moléculas de peso molecular médio 500<PM	Água, sais e moléculas de baixo PM	Purificação de enzimas; Bioreatores com membrana.
Osmose Inversa (OI)	Solubilização/difusão + exclusão / 1,5 a 15,0 MPa	Celulose, poliamida, filme fino composto (TFC)	Enrolada em espiral, placa plana / < 0,001 µm	Íons e todo material solúvel ou em suspensão	Água	Dessalinização de água; Concentração de sucos de fruta; Desmineralização de águas.

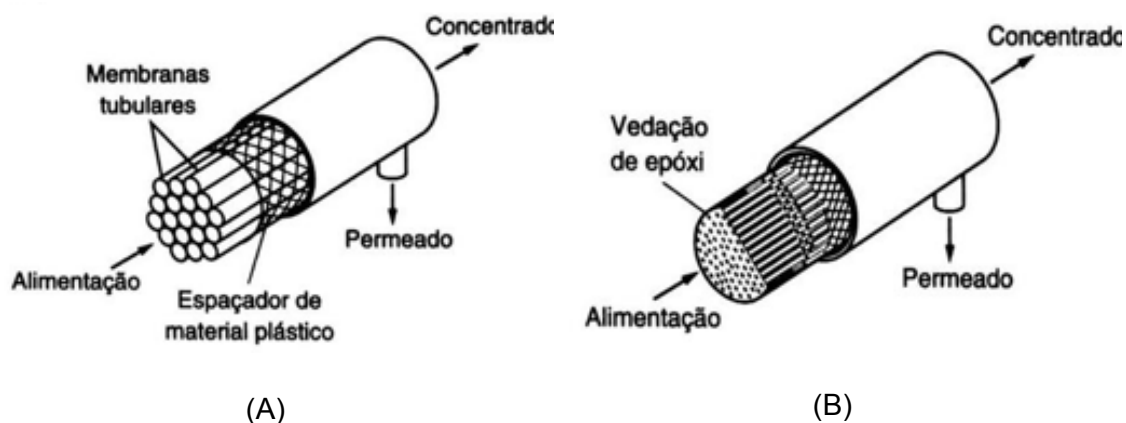
Fonte: Adaptado de Schneider e Tsutiya (2001); Metcalf e Eddy (2016); Di Bernardo et al. (2017).

3.2.1.2 Configurações de membranas

As membranas podem ser classificadas em função de sua configuração geométrica em membranas planas, utilizadas na NF e OI, ou membranas cilíndricas, utilizadas para MF e UF.

As membranas cilíndricas podem ser do tipo tubulares (diâmetro de poro maior que 3 nm) ou de fibra oca (diâmetro de poro menor que 3 nm) (Figura 7). Na configuração tubular, a membrana é moldada na parte interna de um tubo poroso, utilizado como suporte. Já nos módulos de fibra oca, um feixe de centenas a milhares de fibras ocas é inserido em um suporte para alimentação pressurizada, que delimita o sentido do escoamento, do exterior para o interior das fibras ou vice-versa (DI BERNARDO et al., 2017; METCALF e EDDY, 2016).

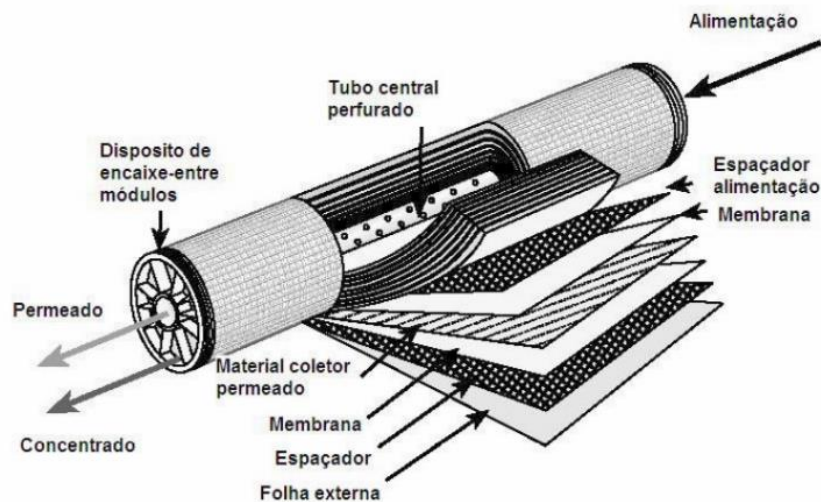
Figura 7 – Corte transversal dos módulos de membrana tubular (A) e de fibra oca (B)



(A) (B)
Fonte: Adaptado de Metcalf & Eddy (2016).

As membranas planas são usualmente comercializadas enroladas em espiral sobre um espaçador de material flexível. Neste tipo de módulo, o fluxo de permeado realiza um movimento em espiral acompanhando a superfície da membrana. O conjunto de membranas e espaçadores é enrolado ao redor de um tubo para coleta de permeado (Figura 8). Geralmente, utilizam-se membranas de filme fino (DE PAULA, 2017; DI BERNARDO et al., 2017).

Figura 8 – Corte transversal de uma membrana enrolada em espiral para OI



Fonte: Adaptado de Habert et al. (2006).

Após décadas do desenvolvimento da tecnologia de filtração em membranas, aprimoramentos continuam sendo realizados, buscando-se melhores desempenhos operacionais e de qualidade do permeado. Lee et al. (2011) relatam aperfeiçoamentos no dimensionamento dos espaçadores, nas tubulações de alimentação e nos vasos de pressão, além dos próprios materiais constituintes das membranas, o que conferiu aos sistemas melhor relação entre o projeto do módulo e as características de transporte de fluidos, reduzindo a incrustação das membranas (processo denominado *fouling*) e, conseqüentemente, a perda de pressão.

Tais melhorias são de extrema importância, visto que o processo de *fouling*, que consiste na colmatação dos poros/superfície das membranas e que pode ser irreversível, tende a reduzir a vida útil do sistema ou demandar maiores pressões de operação, podendo torná-lo inviável. Podem ser verificados quatro tipos principais de incrustação: inorgânicas (precipitações de sais, como os hidróxidos de metais e carbonatos), orgânicas (deposição de matérias orgânicas naturais, como ácido húmico e fúlvico, e outros compostos orgânicos), coloidais (deposição de partículas coloidais e em suspensão, como óxidos metálicos, proteínas, polissacarídeos, silicatos e argila) e microbiológicas (como bactérias e fungos) (DE PAULA, 2017).

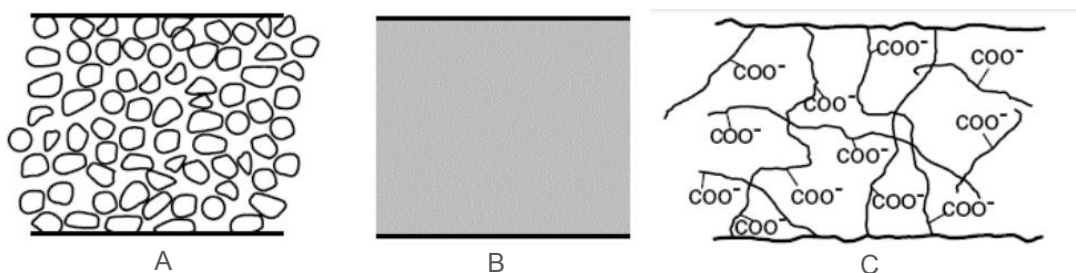
A ocorrência do fenômeno de *fouling*, ao longo do tempo de operação, pode acarretar, ainda, problemas ao sistema de membranas, tais como: (i) o

aumento da resistência hidráulica pela camada de torta formada na superfície da membrana; e (ii) a redução da força motriz do sistema, em função do aumento da pressão osmótica devido à formação de uma camada polarizada com o aumento das concentrações de solutos no concentrado (OLIVEIRA, 2007; TANG et al., 2011). Estudos sugerem correções aos sistemas de filtração que vão desde o ajuste do pH e adição de anti-incrustantes, para incrustação inorgânica, até o desenvolvimento de sistemas de pré-tratamento, para prevenção à incrustação orgânica e coloidal e à bioincrustação (GHAFOUR, 2002; PONTIÉ et al., 2005, ANG et al., 2011).

3.2.1.3 Morfologia de membranas

As membranas podem, ainda, ser classificadas de acordo com a sua estrutura e morfologia. As membranas isotrópicas (simétricas) são aquelas cuja estrutura interna é uniforme por toda a sua extensão, podendo ser porosas (Figura 9-a) ou não porosas (densas) (Figura 9-b), carregadas ou não eletricamente com íons positivos ou negativos (Figura 9-c) (BAKER, 2004).

Figura 9 - Classificação das membranas quanto a estrutura e morfologia: Membrana Isotrópica (a) porosa, (b) densa (B) e (c) eletricamente carregada

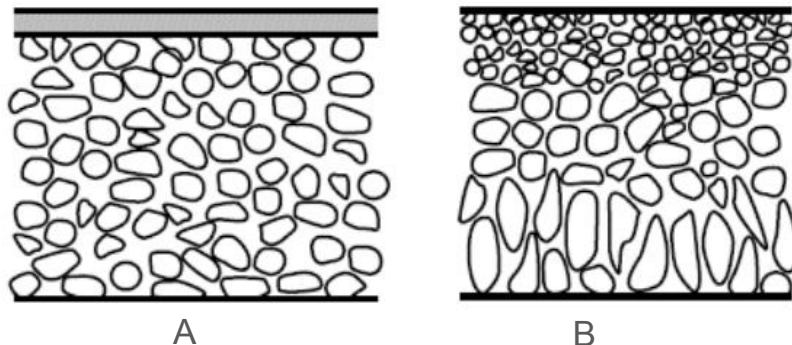


Fonte: Adaptado de Baker (2004).

As membranas anisotrópicas (assimétricas) são produzidas através do processo de inversão de fases e consistem na associação de uma camada superior muito fina ($< 1 \mu\text{m}$) e uma camada porosa de maior espessura (até $100 \mu\text{m}$). A camada superior, denominada pele, pode ou não ser porosa. Quando o material de constituição das duas regiões é o mesmo, as membranas são denominadas como integrais (Figura 10-a), já quando o material da matriz

difere da pele, são denominadas como compostas (Figura 10-b) (HABERT et al., 2006).

Figura 10 - Classificação das membranas quanto a estrutura e morfologia: Membranas anisotrópicas integrais (A) e compostas (B)



Fonte: Adaptado de Baker (2004).

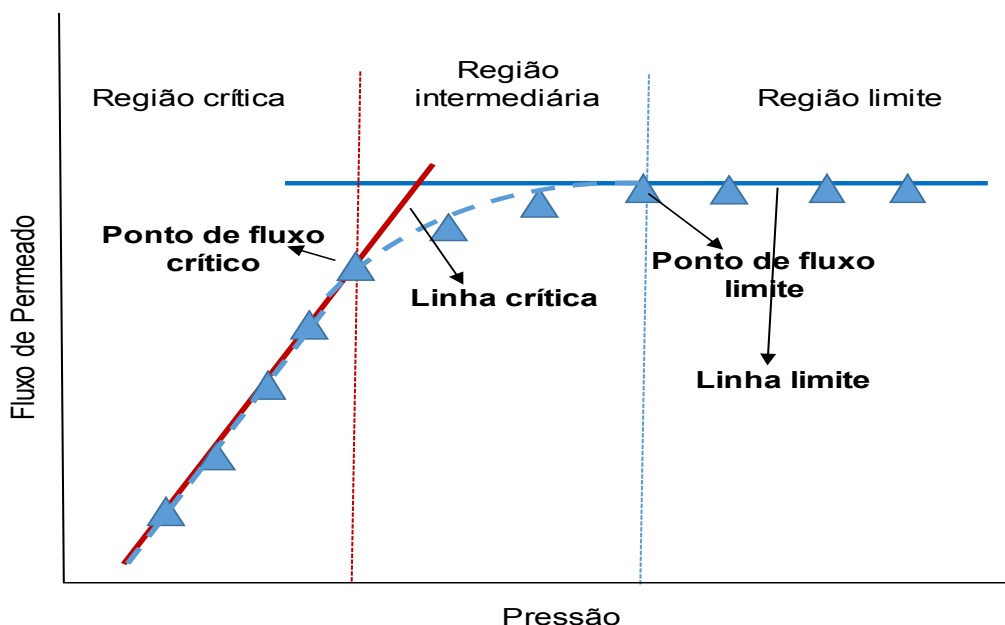
3.2.1.4 Fluxo Crítico, Fluxo Limite e Pressão de Operação

Diferenças interpretações para descrever o fluxo crítico são encontradas na literatura. Em linhas gerais, o fluxo crítico pode ser entendido como fluxo máximo a partir do qual se inicia o processo de colmatção da membrana (*fouling*). Dessa forma, o fluxo crítico é a zona delimitante entre uma região de polarização estável e não ocorrência de incrustação por partículas coloidais e outra de polarização instável e alta taxa de *fouling*. Até se atingir o fluxo crítico, a variação entre o fluxo de permeado e a pressão transmembrana é linear (HOWELL, 1995; PROVENZI, 2005; OLIVEIRA, 2016; ZHANG, et al., 2016).

Já o fluxo limite pode ser interpretado como o valor limite a partir do qual o aumento adicional de pressão transmembrana não provoca aumento do fluxo de permeado, que permanece constante (PROVENZI, 2005; OLIVEIRA, 2016; ZHANG, et al., 2016).

A partir desses conceitos, é possível verificar três regiões distintas em relação ao comportamento do fluxo de permeado: região crítica, região intermediária e região limite (Figura 11).

Figura 11 - Representação das regiões de ocorrência em função do fluxo e da pressão aplicada no processo de filtração por membranas.



Fonte: Adaptado de ZHANG et al. (2015).

Conforme descreve Metcalf e Eddy (2016), na seleção do processo de filtração em membranas deve-se considerar as condições as quais almeja-se operar o sistema, levando-se em conta a pressão de operação, o fluxo de permeado, a taxa de recuperação de água e a capacidade de rejeição de contaminantes, visto que a aplicação de condições de operação superiores às do regime crítico deve gerar uma demanda superior de energia, onerando o custo do sistema e até mesmo inviabilizando financeiramente sua utilização.

Em um cenário ideal, deseja-se operar o sistema sob pressões próximas à pressão crítica, maximizando o fluxo de permeado (produção de água tratada), mas sem que haja altas taxas de incrustação. Essa análise de fluxo crítico vale predominantemente para membranas porosas de MF e UF e eventualmente para membranas de NF.

3.2.1.5 Obstrução de membranas e Procedimentos de limpeza

A ocorrência do fenômeno de *fouling* ou colmatação da membrana, ou ainda, formação de torta (LAUTENSCHLAGER et al., 2009; HASAN, et al., 2013; GIACOBBO et al., 2010; SONG, 1998; VIDAL e CAMPOS; 2009) promove o declínio de fluxo de permeado, a partir do acúmulo de soluto na superfície da membrana (por entupimento dos poros ou adsorção/adesão), e conseqüentemente, a perda de eficiência operacional do sistema (HABERT et al., 2006). Tem como principais agentes contribuintes o diâmetro dos poros/porosidade da membrana, espessura da membrana, a camada de concentração e a polarização (SCHNEIDER e TSUTYIA, 2001).

Ainda, o aumento da concentração de solutos no concentrado promove a polarização do meio na superfície da membrana, elevando a densidade superficial de cargas nesta região e gerando aumento de pressão osmótica no sentido da alimentação do fluxo, o que pode causar redução da força motriz e do fluxo de permeado, bem como facilitar a passagem de material através da membrana, reduzindo sua seletividade. O fenômeno de polarização do concentrado é inerente ao processo de filtração por membranas, no entanto, é reversível e desaparece quando o processo é encerrado (OLIVEIRA, 2007; SIMÕES, 2016).

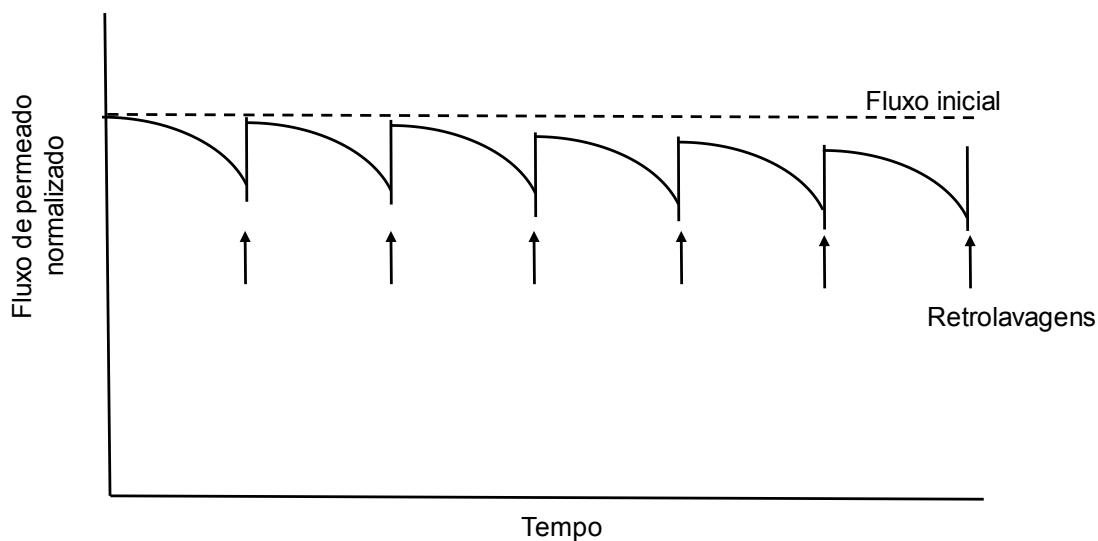
Para atenuar os problemas oriundos da colmatação da membrana e da formação de torta sobre sua superfície, assim como da polarização do concentrado, diversos procedimentos de retrolavagem e limpeza química podem ser aplicados ao longo da operação de filtração e após o seu encerramento.

Os procedimentos de limpeza das membranas devem seguir periodicidade adequada, caso contrário pode haver colmatação extrema e até mesmo irreversível. Assim, os sistemas precisam ter suas atividades paralisadas para realização da limpeza, principalmente, por meio de retrolavagens e/ou limpeza química, de forma a garantir o prolongamento do tempo de filtração, bem como maior estabilidade na operação. Os mecanismos de limpeza das membranas podem ser físicos (aplicação de forças mecânicas para deslocamento/remoção das partículas acumuladas – *flushing* e retrolavagem) ou químicos (reações químicas para quebra das forças de coesão entre as substâncias aderidas à superfície - hidrólise, digestão, saponificação, solubilização e dispersão) (LAUTENSCHLAGER et al., 2009).

A retrolavagem é aplicada em membranas porosas de MF e UF, sendo realizada sempre que a pressão transmembrana e o fluxo de permeado sinalizarem indícios de colmatção, baseados em valores operacionais pré-definidos. Cabe ao planejamento da operação do sistema, a definição dos critérios para a retrolavagem. Neste processo, aplica-se a água do permeado sob pressão no sentido inverso ao fluxo de alimentação, removendo a camada de soluto depositada sobre a membrana. Pode-se ainda, injetar ar pressurizado (i) pelo canal do permeado, no sentido inverso de seu fluxo, ou (ii) pela tubulação de alimentação, provocando agitação da membrana e desestruturação da torta de lodo pelos pulsos de ar comprimido.

A Figura 12 representa o comportamento típico do fluxo de permeado, ao longo do tempo, com a aplicação de ciclos de retrolavagem. Teoricamente, observa-se a cada retrolavagem a recuperação parcial de fluxo de permeado.

Figura 12 – Comportamento do fluxo de permeado devido a utilização de ciclos de retrolavagem para desobstrução das membranas



Fonte: Adaptado de Simões (2016).

Ainda de acordo com a Figura 12, é possível perceber que, mesmo com as retrolavagens, o fluxo de permeado vai se reduzindo no decorrer do tempo em comparação com as condições iniciais da membrana nova. Conforme já discutido, isso se dá em função do *fouling* (irreversível ou não) sofrido pela membrana. Neste caso, os procedimentos de limpeza química poderão ajudar a

recuperar a permeabilidade da membrana, seu fluxo de permeado e sua capacidade de produção (SCHNEIDER e TSUTIYA, 2001; SIMÕES, 2016).

A limpeza química pode ser aplicada em todos os tipos de membrana (MF, UF, NF e OI). Para membranas de NF e OI deve ser realizado um rígido controle sobre a solução de limpeza, de forma a evitar entrada de partículas suspensas. Para a restauração mais próxima possível das condições iniciais da membrana, aplica-se uma combinação de soluções ácidas e alcalinas, em pHs adequados, por um tempo pré-determinado suficiente para a quebra das forças de coesão entre as membranas e o material que se deseja remover. As soluções de limpeza deverão ser produzidas a partir de produtos químicos inertes ao material das membranas, como por exemplo, soluções de hipoclorito de cálcio para membranas de MF e UF e de hidróxido de sódio e ácido cítrico para membranas de NF e OI.

3.2.1.6 Arranjos e modos de operação de sistemas de membranas

Em um projeto, a escolha das membranas (MF, UF, NF e OI) e suas associações irá depender das características da água e da qualidade exigida do permeado, podendo a filtração estar voltada para a separação de sólidos suspensos, a separação de compostos orgânicos com elevado peso molecular ou ainda a separação de espécies dissolvidas (MIERZWA, 2019).

A operação dos sistemas de filtração por membranas pode ser realizada de modo contínuo ou intermitente/batelada. A operação contínua traz como vantagem uma maior produtividade e é ideal para instalações de grande capacidade, enquanto a operação em batelada restringe-se a situações em que pequenos volumes de água estão envolvidos (MIERZWA, 2019).

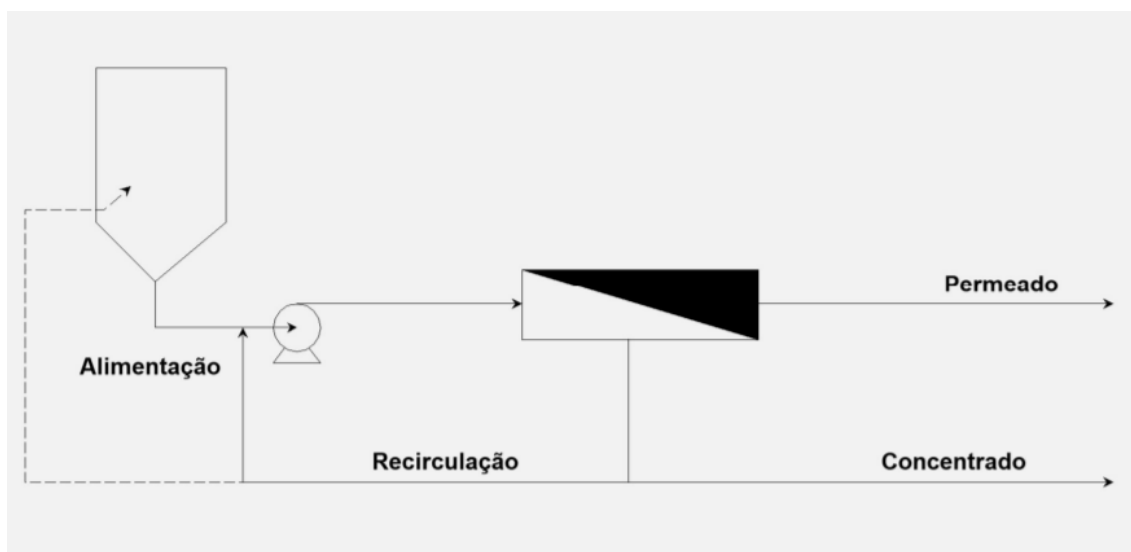
Segundo o supracitado autor, o arranjo do sistema dependerá da taxa de recuperação de água, das características da corrente de alimentação e do tipo de processo utilizado. Os principais arranjos para os módulos de membranas em operação contínua são os de passagem única, com recirculação de concentrado, de múltiplo estágio e tipo árvore de natal.

O arranjo de passagem única é pouco eficiente, em função da baixa recuperação de água por passagem (em torno de 10% para membranas

espirais). Assim, para sistemas que utilizam membranas enroladas em espiral, é comum a utilização de módulos em série dentro de um mesmo vaso de pressão. Recomenda-se associar em série até 2 módulos para a MF, 3 módulos para a UF e 6 módulos para NF e OI (MIERZWA, 2019).

É comum também, para uma maior recuperação de água, a utilização de sistemas com recirculação de concentrado, como é o caso do presente trabalho. Neste tipo de arranjo todo ou uma parcela do concentrado retorna para a alimentação do sistema. A produtividade aumenta (a recuperação se mantém acima de 85%), no entanto o consumo de energia é maior e a qualidade do permeado se deteriora com a contínua concentração dos contaminantes na água de alimentação (Figura 13) (MIERZWA, 2019).

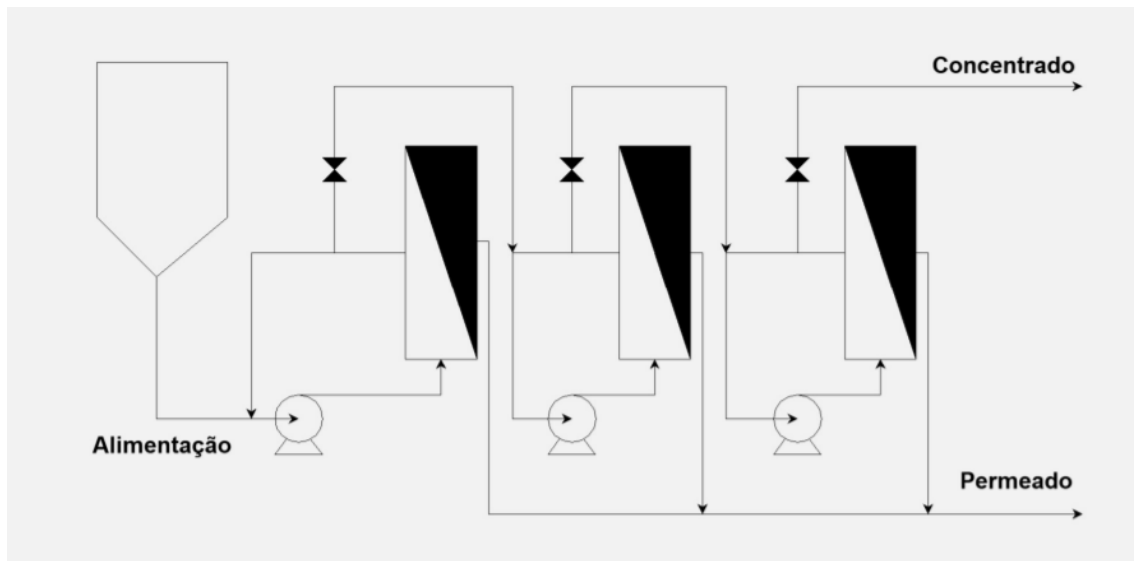
Figura 13 – Sistema com recirculação de concentrado



Fonte: Mierzwa (2019).

Ainda segundo Mierzwa (2019), uma variação do sistema com recirculação de concentrado é o sistema de múltiplos estágios, em que duas ou mais unidades operam em série. Estes sistemas são mais indicados para sistemas de MF e UF. Como apenas as membranas dos últimos estágios são submetidas a condições operacionais mais severas, os primeiros estágios são menos sacrificados e é possível trabalhar com fluxos mais elevados (Figura 14).

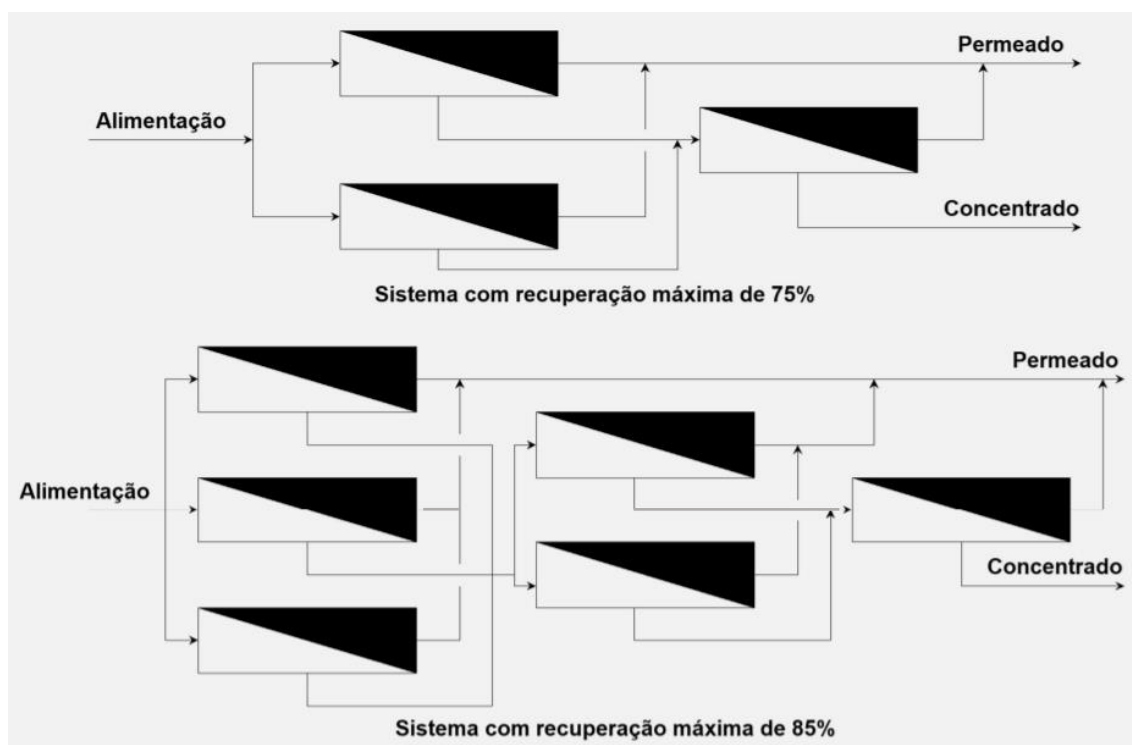
Figura 14 – Sistema de múltiplos estágios com recirculação



Fonte: Mierzwa (2019).

Por fim, a partir da colocação dos módulos de membrana em série o arranjo obtido é denominado de “árvore de natal”. Neste arranjo o número de vasos em cada estágio deve ser menor, geralmente a quantidade de módulos do estágio subsequente é igual à metade do estágio anterior. A quantidade máxima de estágios em série para sistemas de OI e NF é igual a 3, o que resulta em uma recuperação máxima de 85% por passagem no sistema. esta configuração não é indicada para sistemas de MF e UF, devido às variações nas taxas de fluxo de água através das membranas (Figura 15) (MIERZWA, 2019).

Figura 15 – Arranjo tipo árvore de natal



Fonte: Mierzwa (2019).

3.2.1.7 Estudos realizados com sistemas de filtração por membranas visando a remoção de contaminantes emergentes

Diversos autores estudaram a utilização de membranas no tratamento de águas para abastecimento visando a remoção de contaminantes emergentes, atingindo elevadas taxas de remoção para membranas densas de NF e OI, associadas ou não a membranas porosas de MF e UF. A seguir, são elencados alguns destes estudos, em especial aqueles envolvendo a remoção de ATZ, SMZ, E2 e MCs. No entanto, é importante destacar a escassez de trabalhos em escala piloto, envolvendo parâmetros operacionais fundamentais para a operação de sistemas em escala real. A maior parcela dos trabalhos publicados foi realizada em escala de bancada e, muitas vezes, com filtração frontal, configuração hidráulica diferente de sistemas pilotos e reais, que operam sob fluxo tangencial.

A viabilidade da aplicação da técnica de filtração em membranas para o tratamento de águas para abastecimento foi estudada por Mierzwa (2009), que operou por aproximadamente 1 ano um sistema piloto de ultrafiltração tratando água bruta da ETA Alto da Boa Vista (SABESP – SP), obtendo uma operação estável e eficiente para os parâmetros de qualidade do padrão de potabilidade. Já Liu et al. (2021) estudaram a associação da MF e da NF no tratamento de águas para abastecimento em escala piloto, visando aplicação em escala real em uma ETA convencional de vazão 220.000 m³/dia, onde, após a reforma, metade dessa vazão deixará de ser filtrada em meio granular e passará a ser microfiltrada e nanofiltrada. Os resultados obtidos pelos referidos autores indicaram remoções acima de 90% para substâncias orgânicas e substâncias húmicas, dentre outros parâmetros de qualidade.

Em relação aos agrotóxicos de estudo, Van der Bruggen et al. (2001) reportaram remoções entre 82 e 93% para ATZ e entre 64 e 90% para SMZ, a partir da nanofiltração em diferentes tipos de membrana de águas subterrâneas contendo concentrações de 1 µg L⁻¹. Ahmed et al. (2007) estudaram a filtração frontal em membranas planas de NF (Dow/Filmtech NF90, NF200 e NF270), em escala de bancada, de soluções aquosas contendo ATZ (2 a 20 mg L⁻¹) e obteve remoções superiores a 95%. Já a pesquisa em escala de bancada realizada por Tan et al. (2019) sobre o impacto da matriz de água na remoção de pesticidas por diferentes tipos de membranas de NF, indicou maiores remoções de ATZ (> 95%) em água potável da rede de distribuição, sugerindo potencial bom desempenho para a aplicação da técnica como etapa de pós-tratamento em ETAs.

Considerando a classe de contaminantes dos hormônios, Yoon et al. (2007) estudaram a remoção de desreguladores endócrinos através da filtração em membranas de UF e NF em águas brutas de diferentes mananciais com concentrações de 2 a 150 ng L⁻¹, e obtiveram remoções de até 30% para a UF e de 30 a 90% para a NF. Já Cheng et al. (2010) reportaram remoções de E2 acima de 95% para a filtração em membranas de NF (membrana composta de poliamida BDXN-90) de águas sintéticas com concentrações de 50 a 500 µg L⁻¹. Em seus estudos de ultrafiltração por membranas otimizadas com fibras de carvão ativado, Zhang et al. (2020) obtiveram, para águas com 100 ng L⁻¹ de E2, remoções em torno de 76%.

Em relação ao tratamento de águas para abastecimento contendo cianobactérias e cianotoxinas por filtração em membranas, Sorlini et al., 2013 relatam que a MF e a UF são adequadas para a remoção de células de cianobactérias, enquanto a NF e OR são eficazes na remoção de suas toxinas, como, por exemplo, a microcistina. Os referidos autores avaliaram a remoção de algas e cianobactérias por microfiltração em escala piloto com membranas de fibra oca, e alcançaram remoções superiores a 98% para cianobactérias e em torno de 98-99% para algas. Os autores reportaram a ausência de liberação de cianotoxinas durante o tratamento.

Campinas e Rosa (2010) em seus estudos com ultrafiltração em membrana de fibra oca de acetato de celulose obtiveram total remoção de células de cianobactéria, produzindo água com turbidez menor que 0,1 uT. No entanto, a técnica se mostrou ineficiente na remoção de microcistina. Já Chow et al. (1997), relataram remoções superiores a 98% de *Microcystis aeruginosa* por ultrafiltração com membranas planas e remoções da ordem de 96% de microcistina por osmose reversa. Lee e Walker (2008) estudaram a influência de membranas de ultrafiltração de diferentes materiais na remoção de microcistina e concluíram que membranas altamente hidrofóbicas (polisulfona) removem consideravelmente as toxinas, com remoções em torno de 91%, pois o mecanismo de adsorção prevalece sobre a separação física, enquanto membranas mais hidrofílicas (acetato de celulose) não são eficientes na remoção das mesmas. A nanofiltração, por sua vez, se mostrou eficiente na remoção de toxinas extracelulares (dissolvidas), apresentando remoções entre 96 e 99% de microcistina e anatoxina-a, segundo estudos de Gijbbersten-Abrahamse et al. (2006).

A Tabela 7 sumariza os resultados de mais alguns estudos encontrados na literatura científica, referentes ao tratamento de águas por filtração em membranas, relacionando a escala adotada, as membranas utilizadas, os contaminantes e o tipo de água de estudo, as características operacionais e a eficiência de remoção.

Tabela 7 – Resumo dos resultados obtidos por estudos de remoção de contaminantes emergentes por filtração em membranas

Referência	Membrana	Sistema	Contaminante	Água de estudo	Características operacionais	Eficiência
Boussahel et al. (2002)	NF: Desal DK e NF200	Piloto	Atrazina e seu metabólito (DEA), simazina, cianazina, isoproturon e diuron (1 µg L ⁻¹ cada)	Água destilada e água bruta (após tratamento com carvão ativado granular)	Fluxo tangencial (<i>cross-flow</i>)	Água destilada: Remoção de 70% de DIU com Desal DK e 45% com NF200
Zhang et al. (2004)	NF: Desal 51 HL, Desal, UTC-20 e UTC-60	Bancada	Atrazina e simazina (5 mg L ⁻¹ ou 100 µg L ⁻¹)	Água destilada, água de rede de distribuição e água superficial	Fluxo tangencial (<i>cross-flow</i>) Pressão: 8 bar.	Valores superiores a 40% e menores que 100%
Jin et al. (2010)	NF e OI: Sepa - OSMONICS	Bancada	Hormônios (100 ng L ⁻¹)	Água residuária com MF	Pressões máximas de 13,7 bar para NF e 27,6 para OI	Valores em 13 e 29,8% de remoção
Tateoka (2014)	NF: DOW NF90-4040 e OI: Pure Fill OI-3218	Piloto	Agrotóxicos (Carbamatos)	Água destilada e água de lagoa	Pressão de 3,5 e 5 bar para nanofiltração de 5,5 e 7,5 bar para osmose inversa	Valores entre 70 e 100% de remoção
Rodriguez-Mozaz et al. (2015)	MF: HF 66-43-PM500. OI: Koch TFC 4040ULP	Piloto	Fármacos (concentrações entre 102 ng L ⁻¹ e 792 ng L ⁻¹) e pesticidas	Águas residuárias	Pós-tratamento (terciário) - Fluxo tangencial (<i>cross-flow</i>)	Remoção no processo combinado: Fármacos de 30% a 100%; Pesticidas de 50 a 100%.
Şengül et al. (2018)	UF: PES hidrofílica UF + coagulação / floculação e adsorção	Bancada	Microcistina (entre 5 e 30,5 µg L ⁻¹)	Água bruta de lago	Pressão de 3,7 bar	Processo autônomo: remoções entre 69,4% e 74,8%. Processo combinado: remoção de 94%.
Zhang et al. (2020)	UF: Biomax100 – Merck Millipore	Bancada	Estradiol (10 µg L ⁻¹)	Água sintética	Pressões de 0,4 a 1,2 bar para UF	Valores entre 76% e 97% de remoção
Nguyen et al. (2021)	UF: Ultracel UF - Merck Millipore	Bancada	Hormônios - Desreguladores endócrinos (10 µg L ⁻¹); e matéria orgânica (10 mg L ⁻¹)	Água sintética	Pressões entre 1 e 4 bar para UF	Valores para E2 superiores a 80% e para matéria orgânica valores entre 95 e 99% de remoção

Fonte: Boussahel et al. (2002); Zhang et al. (2004); Jin et al. (2010); Tateoka (2014); Rodriguez-Mozaz et al. (2015); Şengül et al. (2018); Zhang et al. (2020); Nguyen et al. (2021)

3.3 Aspectos legais relacionados a contaminantes emergentes

Conforme Di Bernardo et al. (2017), quando destinada ao consumo humano, a água deve atender a padrões mínimos, que permitam seu consumo sem acarretar prejuízos a saúde da população. Com isso, o Ministério da Saúde, por meio Portaria nº 888 de 2021 (BRASIL, 2021), define os padrões de potabilidade para águas de abastecimento. A mencionada legislação enumera quais parâmetros devem ser monitorados, incluindo parâmetros microbiológicos, físicos, químicos (substâncias orgânicas, inorgânicas, agrotóxicos, desinfetantes, produtos secundários da desinfecção e cianotoxinas) e radioativos.

Dentre os agrotóxicos, o limite estabelecido pelo padrão de potabilidade é de 2,0 $\mu\text{g L}^{-1}$ para ATZ e SMZ, assim como a resolução CONAMA nº 357/2005 define os mesmos limites de VMP para a concentração de ATZ e SMZ em corpos de água Classe I, Classe II e Classe III. Para cianotoxinas, a Portaria nº 888 define o limite de 1,0 $\mu\text{g L}^{-1}$ para MCs, enquanto a Resolução CONAMA nº 357/2005 não estabelece padrões para o composto (BRASIL, 2005; 2021).

Internacionalmente, esses contaminantes também têm suas concentrações limitadas, de forma a assegurar a qualidade da água fornecida aos consumidores. A agência americana USEPA (2017) (*United States Environmental Protection Agency*) e a União Europeia (EC, 2015) definem valores máximos permitidos em seus territórios, assim como a Organização Mundial de Saúde (OMS) estabelece recomendações, conforme descrito na Tabela 8.

Tabela 8 - Valores máximos permitidos – VMP para os contaminantes de interesse em águas superficiais e tratadas

Composto	CONAMA 357/2005	Portaria nº 888 MS-GM de 2021	USEPA	União Europeia	OMS
ATZ ($\mu\text{g L}^{-1}$)	2,0	2,0	3,0	Proibido/0,1*	2,0
SMZ ($\mu\text{g L}^{-1}$)	2,0	2,0	4,0	Proibido/0,1*	2,0
E2 ($\mu\text{g L}^{-1}$)	-	-	-	-	-
MCs ($\mu\text{g L}^{-1}$)	-	1,0	1,0	1,0	1,0

*Concentração individual de pesticidas em geral = 0,1 $\mu\text{g L}^{-1}$; somatório máximo de concentrações de pesticidas = 0,5 $\mu\text{g L}^{-1}$.

Fonte: BRASIL (2005), WHO (2011), EC (2015), BRASIL (2017), USEPA (2017).

Vale ressaltar que o hormônio E2 estudado neste trabalho não está contemplado com valor máximo permitido - VMP em nenhuma das legislações supracitadas. Tal composto vigora na *Contaminant Candidate List-3* – CCL-3, que incorpora os contaminantes candidatos a futura regulação pela agência americana (USEPA, 2009).

Vale destacar que a Europa, por meio de sua *Water Framework Directive*, vem atualizando os contaminantes emergentes monitorados nas águas do continente. O E2 está incluído na *Surface Water Watch List* desde 2015 e diversos outros compostos foram sendo adicionados à lista nas atualizações de 2018 e 2020, tais como amoxicilina, diclofenaco, ciprofloxacino, etc.

Atualmente, o esforço de pesquisadores e agências reguladoras tem sido no sentido de determinar o potencial toxicológico desses contaminantes e estabelecer limites seguros para sua presença em águas de abastecimento. No entanto, a presença desses compostos em águas já é uma realidade, sendo urgente sua regulação a fim de garantir o fornecimento seguro de água potável às populações.

4 MATERIAL E MÉTODOS

4.1 DELINEAMENTO EXPERIMENTAL

O desempenho da aplicação da técnica de filtração em membranas na remoção dos contaminantes de estudo atrazina – ATZ, simazina – SMZ, 17 β -estradiol – E2 e microcistinas – MCs foi investigado em instalação piloto de filtração por membranas – IPFM e o seu delineamento experimental é apresentado na Figura 16 (fases experimentais A, B e C).

A fase experimental A refere-se à implementação e validação do método cromatográfico de análise quali-quantitativa dos contaminantes ATZ, SMZ e E2. Esta etapa foi realizada no Centro de Treinamento e Pesquisa em Segurança de Alimentos e Águas da Universidade Estadual de Londrina – UEL. As análises de detecção e quantificação de Microcistinas – MCs foram realizadas por método cromatográfico segundo Yamashita et al. (2017).

As fases experimentais B e C foram realizadas em Instalação Piloto de Filtração em Membranas – IPFM no Laboratório de Tratamento de Águas e Resíduos – LABTAR, pertencente ao Centro de Tecnologia e Urbanismo – CTU, da mesma universidade.

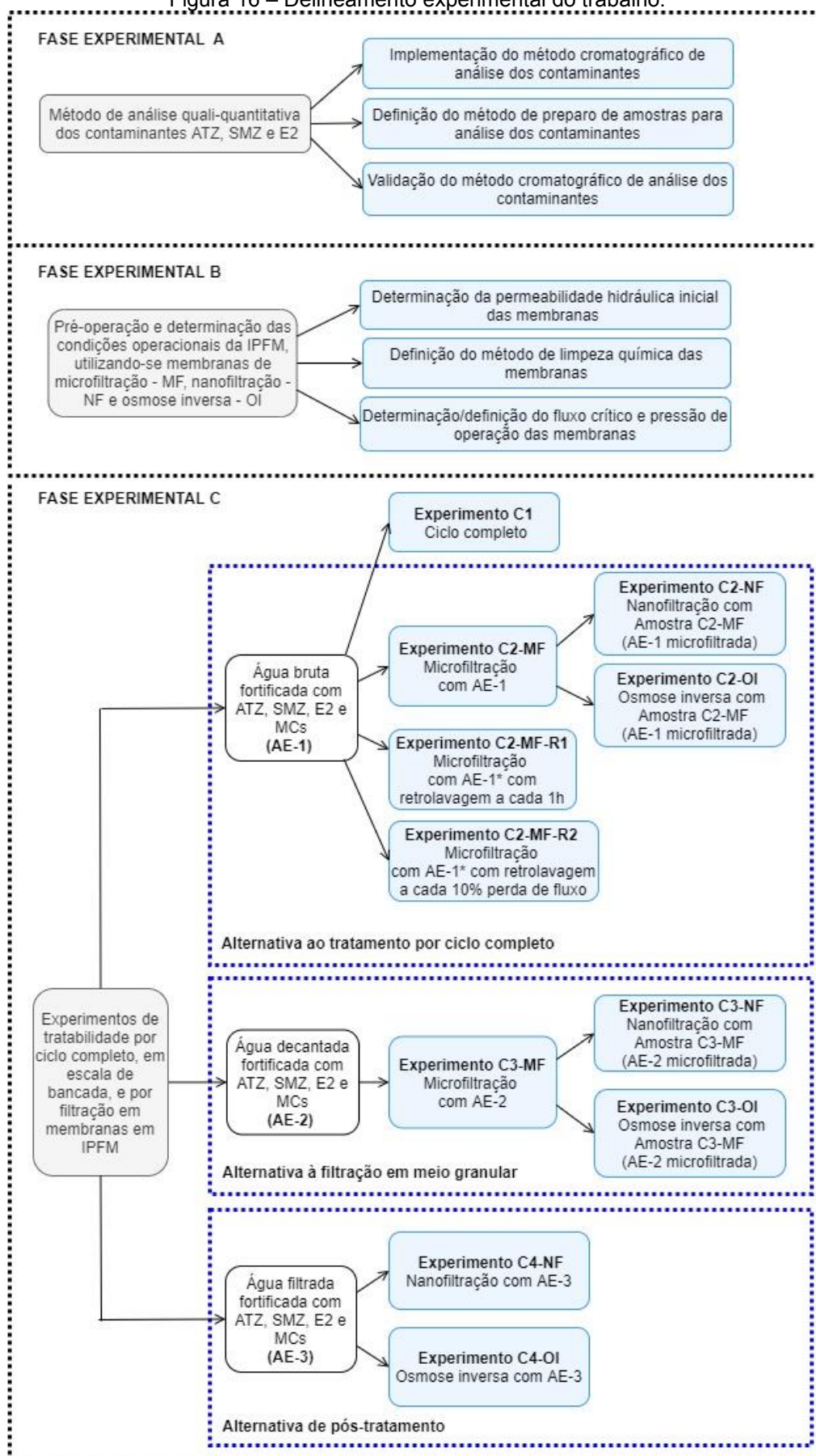
Na fase experimental B, foram realizadas adaptações na IPFM e pré-operação do sistema para determinação das condições operacionais da IPFM.

Por fim, na fase experimental C, foram desenvolvidos os experimentos de tratabilidade utilizando-se águas de estudo fortificadas com os contaminantes de estudo e preparadas com águas coletadas em pontos específicos do tratamento na ETA Cafezal de Londrina – PR, disponibilizadas gentilmente pela Companhia de Saneamento do estado do Paraná – SANEPAR. Assim, foram utilizadas:

- Água de estudo 1 – AE-1: preparada com água bruta fortificada com ATZ e SMZ para resultar em concentrações finais da ordem de 50 $\mu\text{g L}^{-1}$ e com E2 e MCs para concentrações finais da ordem de 20 $\mu\text{g L}^{-1}$, a fim de possibilitar a avaliação do desempenho do tratamento por ciclo completo (Experimento C1) e por filtração em membranas (Experimentos C2-MF; C2-NF e C2-OI) como alternativa ao ciclo completo.

- Água de estudo 1* – AE1*: preparada conforme AE1, mas em momento diferente, levando a uma caracterização ligeiramente distinta, e utilizada na avaliação das aplicações de retrolavagem na microfiltração (Experimentos C2-MF-R1 e C2-MF-R2).
- Água de estudo 2 – AE-2: preparada com água decantada fortificada com ATZ, SMZ, E2 e MCs (para resultar em concentrações finais similares às obtidas para AE-1 após decantação no Experimento C1), a fim de possibilitar a avaliação do desempenho da aplicação da filtração em membranas (Experimentos C3-MF; C3-NF e C3-OI) como alternativa à filtração em meio granular.
- Água de estudo 3 – AE-3: preparada com água filtrada fortificada com ATZ, SMZ, E2 e MCs (para resultar em concentrações finais similares às obtidas para AE-1 após filtração no Experimento C1), a fim de possibilitar a avaliação do desempenho da aplicação da filtração em membranas (Experimentos C4-NF e C4-OI) como alternativa de pós-tratamento.

Figura 16 – Delineamento experimental do trabalho.



Fonte: o autor (2021).

4.2 FASE EXPERIMENTAL A – IMPLEMENTAÇÃO E VALIDAÇÃO DO MÉTODO CROMATOGRÁFICO DE ANÁLISE QUALI-QUANTITATIVA DE ATZ, SMZ E E2

O objetivo da fase experimental A foi a implementação e validação do método de análise cromatográfica, a ser utilizado em todas as etapas da pesquisa, para detecção e quantificação dos contaminantes de estudo ATZ, SMZ e E2. A seguir, são apresentados os parâmetros do método, equipamentos utilizados, condições de preparo das amostras e critérios para validação do método de análise.

Esta fase experimental foi realizada em conjunto com outras pesquisas de mestrado e doutorado do Grupo de Pesquisa em Tratamento de Águas para Abastecimento (FUKUMOTO, 2020; KAWATA, 2019; PIMENTA, 2019; FALDA, 2020), vinculados ao Programa de Pós-graduação em Engenharia Civil da UEL, sob a mesma orientação. Por este motivo, as referidas pesquisas compartilham dos mesmos dados de implementação e validação do método cromatográfico.

4.2.1 Implementação do método de análise quali-quantitativa de ATZ, SMZ e E2

A detecção e quantificação de ATZ, SMZ e E2 foi realizada utilizando Cromatógrafo Líquido de Ultra Eficiência (Acquity UPLC, Waters, EUA) acoplado à Espectrometria de Massas (ACQUITY TQ Detector, Waters, EUA) – UPLC-MS/MS e padrões de atrazina (marca Pestanal, estado sólido, grau de pureza de 99,1%, Lote: SZBD158XV), simazina (marca Pestanal, estado sólido, grau de pureza de 99,9%, Lote: SZBG005XV) e 17 β -estradiol (marca Sigma Aldrich, estado sólido, grau de pureza de \geq 98%, Lote: SBLR6700V).

Para a análise cromatográfica dos compostos ATZ e SMZ, utilizou-se coluna C18 (Acquity UPLC BEH C18, Waters, USA – 2,1 mm x 50 mm, partículas de 1,7 μ m de $\Phi_{\text{MÉDIO}}$). A temperatura da coluna foi estabelecida em 40°C, a vazão da fase móvel em 0,45 mL min⁻¹, o tempo de corrida em 10 minutos e o volume de injeção em 10 μ L. Os compostos foram ionizados no detector de massas pela técnica de *electrospray* no modo positivo (ESI+), com emprego de fases móveis em modo gradiente (Tabela 9), compostas por: Fase A - água com 0,1% de ácido fórmico (grau HPLC, Fluka Analytical, Suíça); e Fase B - metanol (grau LC-MS, J.T. Baker, EUA) com 0,1% de ácido fórmico.

Tabela 9 - Gradiente da fase móvel do método de análise de ATZ e SMZ no UPLC-MS/MS

Tempo (min)	Vazão (mL min ⁻¹)	Fase A (%)	Fase B (%)
0,00	0,45	95,0	5,0
5,00	0,45	5,0	95,0
7,50	0,45	5,0	95,0
7,51	0,45	95,0	5,0
10,00	0,45	95,0	5,0

Fonte: o autor (2021)..

Para a análise cromatográfica do composto E2, a mesma coluna C18 (Acquity UPLC BEH C18) e as mesmas condições de temperatura, vazão da fase móvel e volume de injeção foram utilizadas. No entanto, o tempo de corrida foi estabelecido em 8 minutos e a ionização deste analito foi realizada por *electrospray* no modo negativo (ESI-), com emprego de fases móveis em modo gradiente (Tabela 10), compostas por: Fase A - água ultrapura; e Fase B - metanol (grau LC-MS, J.T. Baker ou Honeywell).

Tabela 10 - Gradiente da fase móvel do método de análise de E2 no UPLC-MS/MS

Tempo (min)	Vazão (mL min ⁻¹)	Fase A (%)	Fase B (%)
0,0	0,45	90,0	10,0
0,50	0,45	90,0	10,0
4,0	0,45	5,0	95,0
5,0	0,45	5,0	95,0
5,1	0,45	90,0	10,0
8,0	0,45	90,0	10,0

Fonte: o autor (2021).

O modo de varredura utilizado foi o Monitoramento de Reações Múltiplas – MRM, através da ferramenta *Targetlynx* do software *Masslynx*. As seguintes condições foram empregadas: argônio como gás de colisão; pressão na célula de colisão de 3,5. 10⁻³ mbar; voltagem do capilar de 3 kV; voltagem do cone extrator de 65 V; temperatura de fonte de 150°C; gás de dessolvatação (Nitrogênio) com temperatura de 350 °C e fluxo de 800 L h⁻¹. Essas condições foram estabelecidas a partir de estudos disponíveis na literatura, tais como. Chiaradia et al. (2008), Morphet e Hancock (2008), Wille et al., (2010), Anumol et al. (2013), Dara e Mehta (2014), Tavazzi, et al. (2014), Murphy e Doneanu (2015), Fu e Zhai (2016), Rodríguez-González et al. (2016), Pizzutti et al. (2016), Rodrigues et al. (2016), Jurkevicz (2017) e Melo (2017).

Para cada um dos analitos, a energia de colisão foi otimizada de acordo com a transição de quebra de massas que apresentasse a maior intensidade de sinal. Ainda, para cada analito foram estabelecidas duas transições de massas, uma para quantificação e outra para confirmação. na Tabela 11 apresenta os parâmetros instrumentais adotados para cada contaminante.

Tabela 11 – Parâmetros instrumentais para ATZ, SMZ e E2 no método MRM do UPLC-MS/MS

Composto	Massa Molecular (g mol ⁻¹)	Transição de quantificação (m z ⁻¹)	Transição de confirmação (m z ⁻¹)	Voltagem do cone (V)	Energia de colisão (eV)	Tempo de retenção (min)
ATZ	216,1	96,1	174,1	39	23	3,37
SMZ	202,0	96,0	124,0	40	40	2,81
E2	271,2	145,1	183,1	65	40	3,22

Fonte: o autor (2021).

Por fim, a quantificação dos compostos foi realizada através da integração automática dos picos dos cromatogramas, por meio da ferramenta *Quanlynx* do software *Masslynx*.

4.2.2 Preparo de amostras

O preparo de amostras para cromatografia foi realizado segundo metodologia adaptada de Sodr e et al. (2010), Mantagner et al. (2014), Melo (2017) e Jurkevicz (2017). Inicialmente, 500 mL da amostra foi filtrada em membranas com porosidade de 1,2 µm (fibra de vidro) e 0,45 µm ( ster de celulose). Em seguida, foram submetidas   Extra o em Fase Sólida – SPE (*Solid Phase Extraction*), em cartuchos compostos por seringas plásticas, de capacidade de 5 mL, preenchidas com 500 mg de sílica C18 ODS (marca Fuji Silysia Chemical LTD), dispondo-se quatro membranas de 1,2 µm na parte inferior e mais duas membranas de mesma porosidade na parte superior empacotando o volume de sílica.

Os cartuchos foram, então, acoplados a um sistema de vácuo para passagem da amostra pela sílica, sob pressão de 100 a 300 mm Hg em bomba (TE-058 da Tecnal), com vazão variando de 8 a 10 mL min⁻¹. Primeiramente, o cartucho de extra o foi ativado com 4 mL de metanol, 4 mL de acetonitrila (ambos graus HPLC, marca J.T. Baker) e 4 mL de água ultrapura. Após a passagem do volume de amostra,

os analitos retidos na sílica foram eluídos em 4 mL de metanol e 4 mL de acetonitrila para posterior secagem.

Na etapa de secagem e ressuspensão das amostras, realizou-se um teste para a definição das melhores condições, variando-se: o tipo de secagem – em rotavapor (modelo 801, Fisatom) ou fluxo de nitrogênio gasoso; a temperatura de banho maria – 25 ou 40 °C; e a concentração de metanol para ressuspensão dos analitos – solução com 10, 50 ou 100% (v/v) de metanol em água ultrapura. Esse teste teve como objetivo avaliar a possibilidade de degradação dos analitos em função da temperatura, assim como a influência da concentração de solvente orgânico na solução de ressuspensão dos analitos, de forma a aumentar a recuperação dos compostos de estudo. As condições de secagem e ressuspensão testadas foram sumarizadas na Tabela 12.

Tabela 12 – Condições de secagem e ressuspensão testadas

Concentração de ATZ, SMZ e E2 (ng L ⁻¹)	Forma de secagem	Temperatura (°C)	Porcentagem de metanol para ressuspensão (%)	Nomenclatura
500	Rotavapor (RV)	25	10	RV 25 °C 10%
			50	RV 25 °C 50%
			100	RV 25 °C 100%
		40	10	RV 40 °C 10%
			50	RV 40 °C 50%
			100	RV 40 °C 100%
	Nitrogênio gasoso (N ₂)	25	10	N ₂ 25 °C 10%
			50	N ₂ 25 °C 50%
			100	N ₂ 25 °C 100%
		40	10	N ₂ 40 °C 10%
			50	N ₂ 40 °C 50%
			100	N ₂ 40 °C 100%

Fonte: o autor (2021).

Dessa forma, doze amostras de 500 mL de água ultrapura foram fortificadas com 500 ng L⁻¹ dos padrões de ATZ, SMZ e E2 e, após extração em SPE, seis amostras foram secas em rotavapor (três com temperatura de banho maria a 25°C e outras três a 40°C) e seis amostras foram secas com fluxo de nitrogênio gasoso (sob as mesmas condições de temperatura de banho maria descritas anteriormente). Após a secagem, os analitos foram ressuspensos em 1 mL de soluções com 10, 50 e 100% de metanol em água ultrapura, resultando em uma concentração de amostra de 500 vezes.

As amostras, então, foram sonicadas em lavadora ultrassônica (Q21/40 da UNIQUE, capacidade de 21 litros) por 15 minutos, agitadas em agitador tipo vórtex

(modelo Orbital Shaker, IKA), filtradas em membranas de PVDF de 0,22 μm de porosidade e armazenadas em *vials* de capacidade volumétrica de 2 mL, mantidos em freezer a $-20\text{ }^{\circ}\text{C}$ até o momento da análise em UPLC-MS/MS.

4.2.3 Validação do método de análise quali-quantitativa de ATZ, SMZ e E2

A validação do método cromatográfico de análise quali-quantitativa dos contaminantes ATZ, SMZ e E2, etapa importante para a garantia da confiabilidade das análises, foi realizada segundo as prescrições estabelecidas por ANVISA (2017) e INMETRO (2016), considerando os seguintes parâmetros: linearidade; limite de detecção – LD; limite de quantificação – LQ; precisão; exatidão; efeito matriz – EM; especificidade; e seletividade.

4.2.3.1 Linearidade

A linearidade de um método é demonstrada por sua capacidade de obter resultados analíticos diretamente proporcionais à concentração do analito na amostra, dentro de um intervalo específico de concentrações (ANVISA, 2017). Dessa forma, para sua avaliação foram elaboradas duas curvas analíticas de calibração contendo ATZ, SMZ e E2 em concentrações teóricas variando de 0,16 $\mu\text{g L}^{-1}$ a 200 $\mu\text{g L}^{-1}$. Para isso, massas secas dos padrões foram mensuradas (MS204S/A04, marca Mettler Toledo) e dissolvidas em metanol (grau HPLC, da marca J.T. Baker), compondo uma solução estoque com concentração de 500 mg L^{-1} , que foi diluída em metanol, resultando em 11 níveis de concentração teórica para a construção das curvas: 0,16; 0,31; 0,63; 1,25; 2,50; 5,0; 10,0; 25,0; 50,0; 100,0; e 200,0 $\mu\text{g L}^{-1}$.

Foram construídas duas curvas, por dois analistas diferentes, cujas análises foram feitas em triplicata no UPLC-MS/MS para determinação da relação sinal medido (área dos picos) e concentração do ponto da curva. A cada 10 leituras, foi analisada em triplicata uma amostra considerada “branco”, que continha apenas metanol, com o objetivo de controlar e eliminar possíveis residuais de amostras retidos na coluna do UPLC-MS/MS ou nos solventes utilizados.

Segundo as diretrizes de INMETRO (2016), a equação da reta para o ajuste linear dos resultados analíticos foi obtida através da Equação 1:

$$y = ax + b$$

Equação 1

Em que:

y = resposta medida (área do pico);

x = concentração do analito ($\mu\text{g L}^{-1}$);

a = inclinação da curva;

b = valor da intersecção com o eixo y, quando x = 0.

A partir das curvas de resposta das áreas, foi determinado o coeficiente de determinação – R^2 , que expressa como as variabilidades das variáveis sinal medido e concentração do analito estão relacionadas, de acordo com a Equação 2.

$$R^2 = 1 - \frac{SQ_{res}}{SQ_{tot}}$$

Equação 2

Em que:

R^2 = coeficiente de determinação;

SQ_{res} = soma dos quadrados dos resíduos;

SQ_{tot} = soma total dos quadrados.

A partir do coeficiente de determinação, calculou-se o coeficiente de correlação linear – r (Equação 3), utilizado para indicar o quanto a reta está adequada ao modelo matemático gerado pela Equação 2. ANVISA (2017) considera a linearidade como satisfatória para valores de r superiores a 0,99.

$$r = \sqrt{R^2}$$

Equação 3

Em que:

r = coeficiente de correlação.

4.2.3.2 Limite de Detecção – LD e Quantificação – LQ

A determinação do Limite de Detecção – LD e Limite de Quantificação – LQ foi realizada a partir das mesmas curvas utilizadas no cálculo da linearidade. O LD corresponde à menor concentração dos analitos ATZ, SMZ e E2 que o método cromatográfico é capaz de detectar, sem necessariamente quantificar. Este parâmetro foi obtido a partir da Equação 4 (ANVISA, 2017).

$$LD = \frac{DP_a \cdot 3}{IC} \quad \text{Equação 4}$$

Em que:

LD = limite de detecção ($\mu\text{g L}^{-1}$);

DP_a = desvio padrão do intercepto com eixo y das curvas de calibração elaboradas;

IC = inclinação média das curvas.

O LQ, por sua vez, corresponde às menores concentrações de ATZ, SMZ e E2 que o método cromatográfico é capaz de quantificar. Seu cálculo foi realizado a partir da Equação 5 (ANVISA, 2017).

$$LQ = \frac{DP_a \cdot 10}{IC} \quad \text{Equação 5}$$

Em que:

LQ = limite de quantificação ($\mu\text{g L}^{-1}$);

DP_a = desvio padrão do intercepto com eixo y das curvas de calibração elaboradas;

IC = inclinação média das curvas.

4.2.3.3 Precisão e exatidão

Segundo ANVISA (2017), a precisão de um método avalia a proximidade dos resultados obtidos para uma série de medidas em uma amostragem múltipla de uma

mesma amostra e é expressa por meio de três níveis distintos: repetibilidade (precisão intracorrída); precisão intermediária (precisão intercorrída); e reprodutibilidade (precisão interlaboratorial). A exatidão, por sua vez, corresponde ao grau de concordância dos resultados obtidos pelo método em relação ao valor aceito como verdadeiro.

A exatidão e a precisão intracorrída (repetibilidade) do método foram avaliadas por meio de experimento de recuperação, que consistiu na análise de 9 determinações, sendo 3 concentrações em níveis diferentes, baixa, média e alta, em triplicata. Estas análises foram realizadas por um mesmo analista e uma mesma instrumentação em um curto período de tempo.

Para isso, amostras de 500 mL de água ultrapura foram fortificadas em triplicata com Padrão – PD (descritos no Item 4.2.1) e Produto Comercial – PC de ATZ e SMZ (produto Primatop SC, fornecido pela ADAMA BRASIL S/A, concentração de 250 g L⁻¹ de ATZ e de 250 g L⁻¹ SMZ) e E2 (Laboratório Libbs, comprimidos de 1 mg, lote 19C0107), a partir de solução estoque de 500 mg L⁻¹ em metanol, de modo a se obter amostras com 200, 500 e 1000 ng L⁻¹.

Dessa forma, uma amostra considerada branco (água ultrapura) e as demais 9 amostras fortificadas foram preparadas de acordo com a melhor condição selecionada do item 4.2.2 e, após análise em UPLC-MS/MS, verificou-se a repetibilidade por meio das curvas analíticas obtidas no item 4.2.3.1. A porcentagem de recuperação foi determinada a partir da Equação 6, conforme ANVISA (2017).

$$REC (\%) = \frac{C_{\bar{x}}}{C_t} \times 100 \quad \text{Equação 6}$$

Em que:

REC = porcentagem de recuperação (%);

$C_{\bar{x}}$ = concentração média experimental ($\mu\text{g L}^{-1}$);

C_t = concentração teórica ($\mu\text{g L}^{-1}$).

A precisão intercorrída (precisão intermediária) avalia o grau de concordância entre os resultados gerados pelo método em uma mesma instrumentação, no entanto, com operação de analistas diferentes em dias distintos (ANVISA, 2017). Nesse

trabalho, o efeito da operação de dois analistas diferentes foi avaliado através do preparo de curvas analíticas distintas pelos respectivos analistas, uma vez que o UPLC–MS/MS possui injetor automático e a variação de analista na operação do equipamento não acarretaria na variação dos dados.

As precisões intracorrída e intercorrída foram verificadas mediante o cálculo da média dos valores de desvio padrão relativo - DPR de cada ponto da curva, conforme Equação 7 (ANVISA, 2017).

$$DPR(\%) = \frac{DP_a}{CMD} \times 100 \quad \text{Equação 7}$$

Em que:

DPR = desvio padrão relativo (%);

DP_a = desvio padrão do intercepto com eixo y das curvas de calibração elaboradas;

CMD = concentração média determinada ($\mu\text{g L}^{-1}$).

O método cromatográfico foi considerado preciso se os valores de DPR resultassem inferiores a 20%, de acordo com recomendação de Montagner et al. (2014), e exato se os valores de porcentagem de recuperação se encontrassem na faixa de 70 a 130%, conforme prescrito por ANVISA (2017).

4.2.3.4 Efeito Matriz – EM

A análise de efeito matriz do método cromatográfico buscou a determinação dos efeitos dos componentes de diferentes matrizes na ionização promovida pelo UPLC-MS/MS, a partir da porcentagem de supressão (-) ou realce (+) do sinal/área do cromatograma (CALDAS et al., 2016).

Para isso, comparou-se a curva de calibração padrão (item 4.2.3.1) com curvas preparadas com amostras de matrizes de água tratada desclorada (solução de 0,022 N de tiosulfato de sódio) e água bruta do Ribeirão Cafezal, de modo a verificar a influência dos componentes dessas matrizes na detecção e quantificação dos analitos.

Volumes de 500 mL das duas matrizes foram fortificadas com padrões de ATZ, SMZ e E2 nas concentrações de 5,0; 10,0; 20,0; 50,0; 100,0 e 200,0 $\mu\text{g L}^{-1}$. Essas

amostras foram preparadas de acordo com a melhor condição de secagem e resuspensão selecionada em 4.2.2 e analisadas em UPLC-MS/MS em triplicata. As respostas médias dos picos foram dispostas em gráficos de dispersão.

O efeito matriz foi calculado a partir da comparação dos valores de coeficiente angular das curvas de cada matriz com o da curva de calibração elaborada no item 4.2.3.1, de forma a verificar o realce ou a supressão dos valores das áreas respostas (Equação 8).

$$EM (\%) = \left(\frac{IC_{CM} \times 100}{IC_{CS}} \right) - 100 \quad \text{Equação 8}$$

Em que:

EM = efeito matriz (%);

IC_{CM} = Inclinação média das curvas com matrizes diversas;

IC_{CS} = Inclinação média da curva com solvente.

4.2.3.5 Especificidade/Seletividade

A especificidade/seletividade de um método corresponde à capacidade do mesmo em identificar/quantificar o analito de interesse, inequivocamente, na presença de outros componentes da matriz que possam vir a interferir na eficiência da análise, como impurezas, diluentes, subprodutos de degradação, entre outros (ANVISA, 2017).

De acordo com ANVISA (2017), métodos cromatográficos associados à espectrometria de massas, onde são utilizadas transições/quebras de moléculas para confirmação e quantificação do analito, são capazes de atestar por si só sua seletividade. Assim, esse parâmetro foi avaliado a partir da análise dos cromatogramas das curvas de calibração elaboradas no teste de linearidade (item 4.2.3.1) e no estudo de efeito matriz (item 4.2.3.4). Essa avaliação foi realizada por meio da comparação entre os cromatogramas dos pontos fortificados com padrões de ATZ, SMZ e E2 e os cromatogramas dos “brancos” (somente metanol), visando verificar possíveis variações nos tempos de retenção dos analitos, assim como a presença de sinais de ruídos nas regiões desses mesmos tempos.

4.2.4 Cepa de microrganismos, preparo de extrato e método cromatográfico de análise para microcistinas - MC

4.2.4.1 Método cromatográfico quali-quantitativo de análise de MC-LR

A detecção e quantificação de microcistinas – MCs foi realizada por meio do método cromatográfico implementado e validado por Yamashita et al. (2017). Para tal, utilizou-se também um Cromatógrafo Líquido de Ultra Eficiência Acoplado a Espectrometria de Massas – UPLC-MS/MS (Waters), empregando-se o Monitoramento de Reações Múltiplas – MRM como modo de varredura. A ionização do composto ocorreu em modo *electrospray* positivo (ESI+), com íons monitorados de relação massa/carga (m/z) 995,39→135,13 para MC-LR. Utilizou-se coluna C18 (Acquity UPLC HSS C18 1,8 μm , 2,1x100 mm), com separação cromatográfica de modo gradiente e fases móveis constituídas de: Fase A – água ultrapura com 0,1% de ácido fórmico (grau HPLC, marca Fluka Analytical 50%); e Fase B – metanol (grau LC-MS, J.T. Baker ou Honeywell) com 0,1% de ácido fórmico; vazão de 0,3 mL min^{-1} e tempo de corrida de 5,14 min. O método apresentou valores de limite de detecção e quantificação – LD e LQ de 0,54 e 1,81 $\mu\text{g L}^{-1}$, respectivamente.

4.2.4.2 Cepas de microrganismos e preparo de extrato de MCs

A produção de extrato de microcistinas para a realização dos experimentos de filtração em membranas foi realizada a partir da cepa toxigênica de *Microcystis* sp. TAC95, caracteristicamente produtora de grandes quantidades de microcistinas-LR – MC-LR, cedida pelo Prof. Dr. Ken-ichi Harada do *Laboratory of Environmental Sciences, Faculty of Pharmacy, Meijo University Nagoya – Aichi – Japão*.

A cepa TAC95 foi mantida em laboratório, através de inoculações quinzenais, a 10% (v/v) em meio ASM-1 estéril (autoclavado a 121°C por 20 minutos), em triplicata em tubos de ensaio de 22 mL com 10 mL de meio e em duplicata em *erlenmeyers* de 125 mL com 20 mL de meio, em estufa incubadora BOD a 25°C, iluminação de 35 $\mu\text{E m}^{-2} \text{s}^{-2}$, fotoperíodo de 12 h d^{-1} e agitação diária.

Para os experimentos de filtração em membranas, a cepa TAC95 foi inoculada a 10% (v/v) em meio ASM-1, sob as mesmas condições de cultivo descritas acima e sob aeração contínua, de forma sucessiva e com volumes gradualmente crescentes, até a obtenção de volume final de 20 L (mesocosmos) com densidade aproximada de 10^7 cél mL⁻¹. Na sequência, a cultura foi centrifugada a 1521 G por 20 minutos para obtenção de biovolume concentrado. O biovolume foi, então, submetido a 3 séries de congelamento/descongelamento, liofilizado, macerado e ressuspenso em água ultrapura para a obtenção do extrato de TAC95 com MCs. Por fim, o extrato foi filtrado em membrana de fibra de vidro de porosidade 1,2 µm e em membrana de éster de celulose com porosidade 0,45 µm, e armazenada a -20°C até o momento do uso.

4.3 FASE EXPERIMENTAL B – PRÉ-OPERAÇÃO E DETERMINAÇÃO DAS CONDIÇÕES OPERACIONAIS DA IPMF

A fase experimental B consistiu na realização de adaptações e pré-operação da Instalação Piloto de Filtração em Membranas – IPMF, de forma a garantir o correto funcionamento e estanqueidade do sistema e possibilitar a determinação das condições operacionais da IPFM a serem aplicadas nos experimentos.

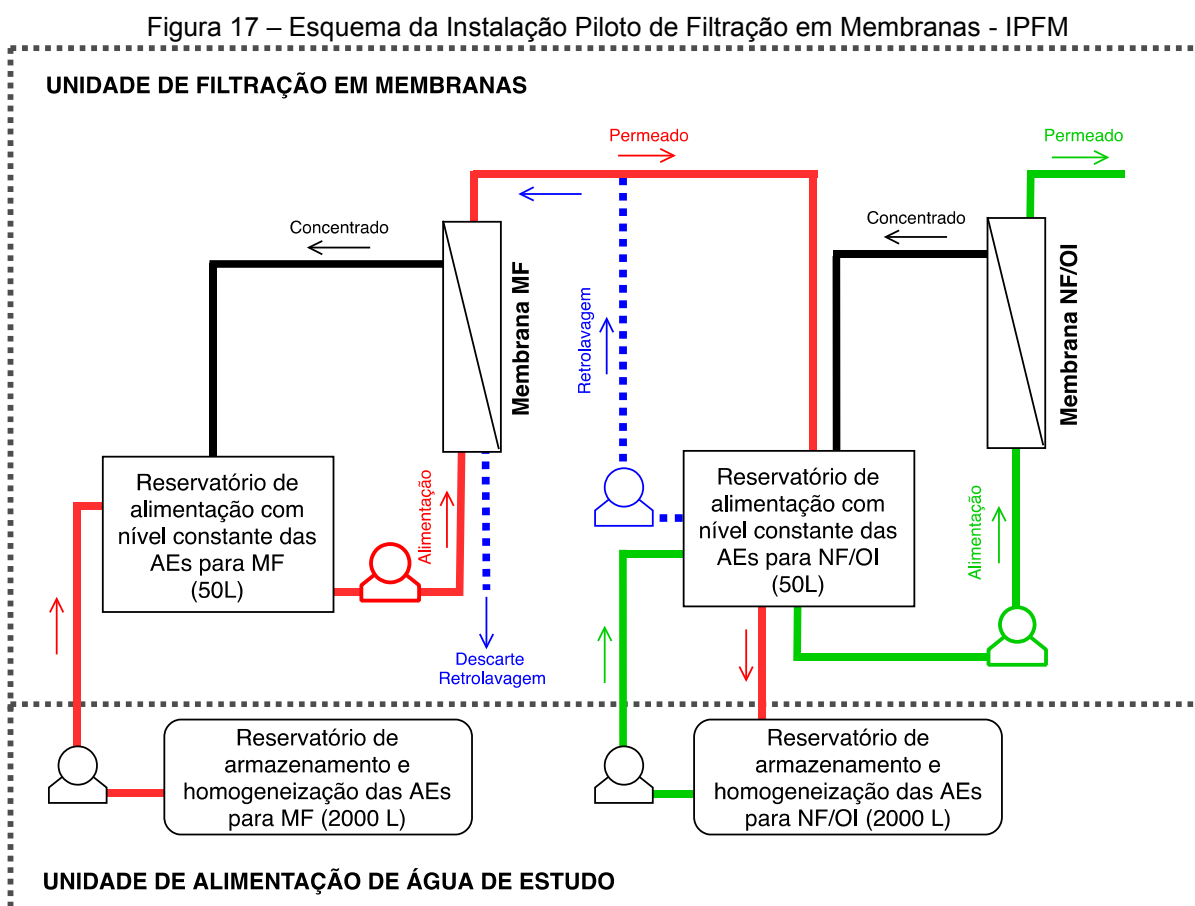
Nesta fase, as membranas de microfiltração – MF, nanofiltração – NF e osmose inversa – OI foram caracterizadas em relação a sua permeabilidade hidráulica inicial, situação em que as membranas ainda não haviam sido utilizadas. O valor desse parâmetro foi adotado como referência para as avaliações posteriores de perda da capacidade de filtração após cada experimento, associada ao processo de *fouling*, e de recuperação da permeabilidade promovida pelo processo de limpeza físico-química adotado.

Foram realizados também ensaios de fluxo crítico, com o objetivo de estabelecer as pressões de operação mais adequadas para aplicação durante os experimentos de tratabilidade, de forma a evitar a ocorrência de *fouling*, pelo maior período de tempo possível.

4.3.1 Instalação Piloto de Filtração em Membranas - IPFM

A avaliação da eficiência do tratamento de águas para abastecimento contendo os contaminantes de estudo pela técnica de filtração em membranas foi realizada utilizando uma IPFM constituída por uma unidade de alimentação de água de estudo e uma unidade de filtração em membranas da empresa Pam Membranas Seletivas. A IPFM possui configuração de operação que permite diferentes arranjos de filtração, podendo ser associadas membranas para remoção de sólidos suspensos e dissolvidos. Para a etapa de remoção de sólidos suspensos, o equipamento conta com um vaso de pressão para membranas de Microfiltração - MF, e para a remoção do material dissolvido, um segundo vaso de pressão para membranas de Nanofiltração - NF ou Osmose Inversa - OI.

O esquema da IPFM está apresentado na Figura 17. As linhas de cor vermelha representam o fluxo principal de água da unidade de microfiltração em operação, e as de cor verde, da unidade de nanofiltração/osmose inversa. As linhas de cor preta indicam o fluxo dos concentrados e as de cor azul, da água para retrolavagem.



Fonte: o autor (2021).

Embora a unidade de filtração possibilite a operação de forma contínua entre MF e NF/OI, optou-se pela operação intermitente de cada módulo de filtração, a fim de padronizar a qualidade da água afluyente utilizada nos experimentos de NF e de OI, de forma a possibilitar a avaliação comparativa do desempenho das membranas.

4.3.1.1 Unidade de Alimentação de Águas de Estudo

A unidade de alimentação das águas de estudo foi constituída por um reservatório (polietileno reforçado com fibra de vidro de capacidade volumétrica de 2000 L) para armazenamento da água de estudo e um dispositivo de recirculação para homogeneização, composto por uma bomba centrífuga (Eletroplas – ICS-50B, 0,5 HP), válvulas de manobra e mangueiras (trançadas de PVC). Por meio do dispositivo de recirculação, a água de estudo era encaminhada para o reservatório da unidade de filtração, em PVC, com capacidade volumétrica de 50 L, dotado de extravasor, que permitia a regularização de nível e alimentação do sistema.

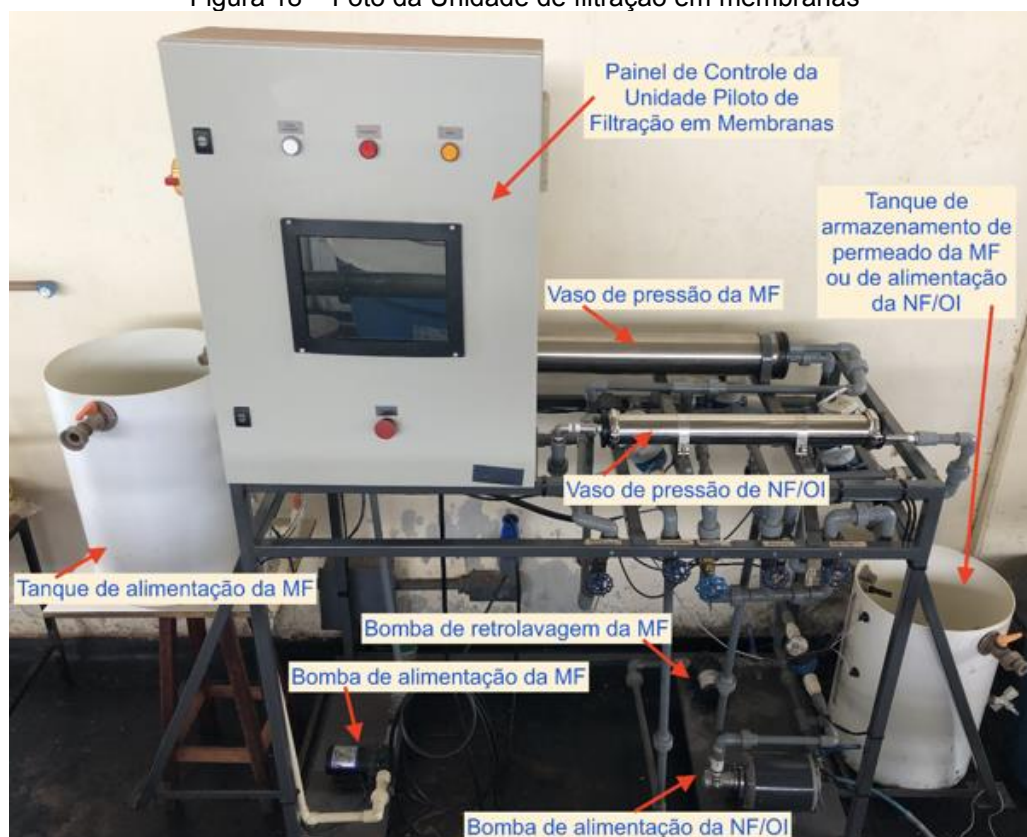
4.3.1.2 Unidade de Filtração em Membranas

A unidade de filtração em membranas foi fabricada pela PAM Membranas Seletivas (Figura 18). O equipamento possui um suporte de aço carbono e sistema hidráulico montado com tubulações CPVC Sh 80 (tubulação com elevada resistência química, mecânica e à corrosão), composto pelos seguintes elementos:

- 3 Bombas centrífugas para pressurização do equipamento (1 bomba SHURflo modelo 3901-0206 e 2 bombas PROCON Standex modelo 103B125F31BA), com velocidades de rotação controladas por meio de dispositivos eletrônicos, o que permite operação automática para pressões pré-estabelecidas;
- Manômetros para a verificação da pressão nas diferentes linhas de escoamento;
- Rotâmetro para medição da vazão nas diferentes linhas de escoamento;
- Válvulas de esfera para acionamento e isolamento das diferentes linhas de escoamento e drenagem dos tanques de alimentação e de permeado;

- Válvulas de agulha para ajuste de vazão e controle de pressão manual dos vasos do sistema;
- Tanque de alimentação e de permeado em polipropileno, com volume de 50 L;
- Dois vasos de pressão em aço inoxidável, sendo um para a membrana de MF e outro para as de NF/OI;
- Válvulas solenoides de três vias, com acionamento elétrico, que permitem alteração automática das operações de filtração e retrolavagem da MF;
- Válvulas solenoides de duas vias, com acionamento elétrico, que permitem o intertravamento para a realização de retrolavagem no vaso de pressão da MF, quando necessário;
- Quadro elétrico com relé lógico programável que permite os ajustes dos tempos de filtração e retrolavagem da MF e operação automática ou manual da NF/OI;
- Painel de comunicação de alarmes que intertravam o sistema.

Figura 18 – Foto da Unidade de filtração em membranas



Fonte: o autor (2021).

Os módulos de filtração operaram em regime de fluxo tangencial. Por meio de

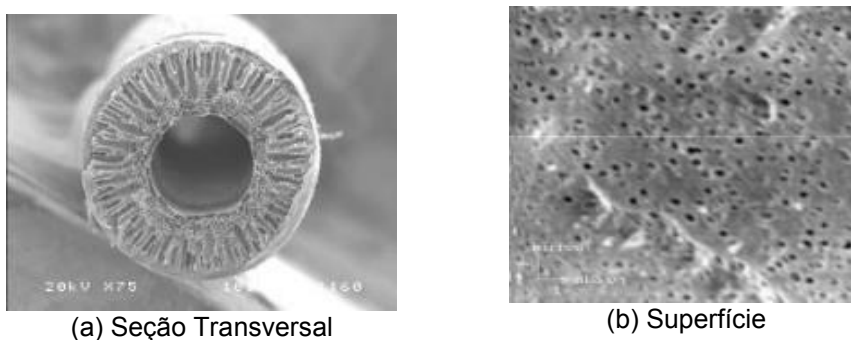
um display, contido no painel elétrico, dotado de uma tela *touchscreen*, realizava-se o ajuste dos parâmetros operacionais. A operação durante os experimentos de filtração ocorreu em modo automático, ou seja, a pressão de operação era previamente configurada no sistema e sua manutenção durante o tempo de operação se dava de forma automática, através de aumento ou redução da rotação das bombas.

4.3.1.3 Características das membranas

O módulo de membrana utilizado nos experimentos de microfiltração (modelo nº 1444 da PAM Membranas Seletivas) é constituído por membranas do tipo fibra oca de poliéterimida, de geometria cilíndrica com diâmetro externo das fibras entre 0,9 e 1,0 mm, tamanho médio dos poros na superfície externa das fibras de 0,4 μm e fibras com camada seletiva externa. O módulo possui área total de permeação de 4 m², 95 cm de comprimento e 6,5 cm de diâmetro.

De acordo com as especificações fornecidas pelo fabricante, a membrana de MF possui uma eficiência de retenção de 99,9% de microrganismos e sólidos suspensos e opera em condições de pH entre 2,0 e 13,0 e temperatura máxima de 55°C. Neste tipo de membrana, a filtração ocorre de fora para dentro das fibras e, conseqüentemente, a água microfiltrada escoo pelo interior das fibras. A morfologia das fibras ocas da membrana de MF utilizada pode ser visualizada na Figura 19.

Figura 19 – Fotomicrografias ilustrativas da morfologia das fibras ocas de MF



Fonte: Pam Membranas Seletivas (2018)

O módulo de membrana de nanofiltração (modelo M-N2521A9 da marca AMI Membranes) utilizado foi do tipo em espiral de poliamida. De acordo com o fabricante, possui uma média de rejeição de sais de 90%, opera em temperatura máxima de 45°C e intervalo de pH entre 3,0 e 10,0. O valor máximo de turbidez recomendado pelo

fabricante para a água de alimentação é de 1,0 uT. O módulo apresenta 1,2 m² de área de permeação, 53,3 cm de comprimento e 6,4 cm de diâmetro.

Por sua vez, a membrana de osmose inversa (modelo TW30-2521 FILMTEC™ da marca DOW) foi do tipo espiral composta por filme fino de poliamida. Conforme o fabricante, a operação pode ser feita a uma temperatura máxima de 45°C e faixa de pH entre 2,0 e 11,0, com rejeição média de sais de 99,5%. O módulo apresenta 1,2 m² de área de permeação, 53,3 cm de comprimento e 6,1 cm de diâmetro.

4.3.2 Permeabilidade hidráulica das membranas

A determinação da permeabilidade hidráulica das membranas foi realizada antes do uso (denominada permeabilidade original) e após a limpeza físico-química das membranas ao final de cada experimento.

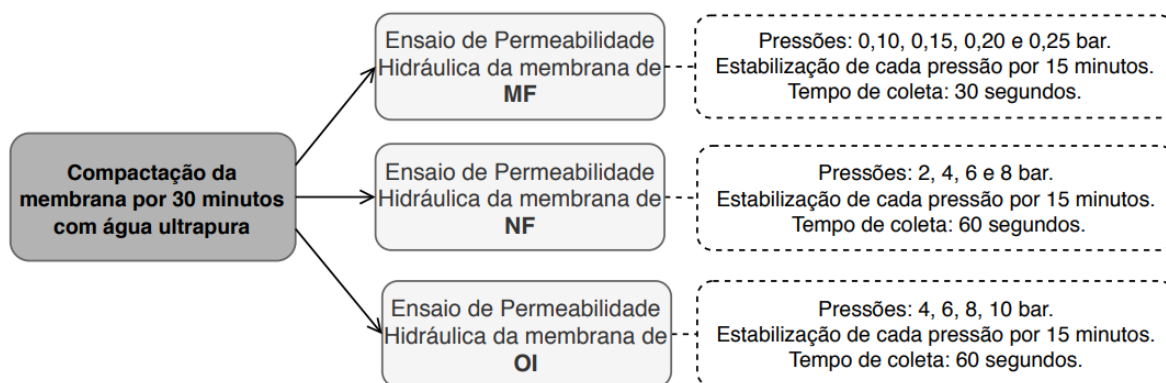
O procedimento de ensaio para avaliação da permeabilidade das membranas iniciava-se com a compactação das mesmas, através da passagem de água ultrapura durante 30 minutos sob pressão de 0,2; 8 e 10 bar (20; 800 e 1000 kPa) para MF, NF e OI, respectivamente, conforme recomendações da literatura (BAKER, 2004; STREIT, 2009; MORAVIA, 2010). A compactação é realizada com o objetivo de adensar a microestrutura da membrana, impedindo que esse fenômeno aconteça durante os ensaios e conduza a conclusões errôneas sobre sua permeabilidade (STREIT, 2009).

Em seguida, diferentes pressões foram aplicadas para cada ensaio de permeabilidade e seus respectivos fluxos monitorados. Para a MF, as pressões aplicadas foram de 0,05; 0,10; 0,15 e 0,20 bar (5; 10; 15 e 20 kPa). Para NF e OI, as pressões verificadas foram de 2; 4; 6 e 8 bar (200; 400; 600 e 800 kPa) e de 4; 6; 8 e 10 bar (400; 600; 800 e 1000 kPa), respectivamente. Cada patamar de pressão foi mantido por 15 minutos, de forma a garantir sua estabilização, e só então a vazão do permeado foi mensurada, através da coleta de água permeada por 30 segundos para MF e por 60 segundos para NF e OI. A etapa de compactação foi realizada para os valores de pressão máxima e a aplicação das diferentes pressões foi realizada de forma decrescente.

Os valores obtidos para vazão de permeado (L min⁻¹) foram convertidos para fluxo de permeado (L h⁻¹ m⁻²) e representados em função da pressão aplicada, em uma curva cujo coeficiente angular da reta ajustada aos pontos experimentais

corresponde à permeabilidade hidráulica da membrana ($L h^{-1} m^{-2} bar^{-1}$). O delineamento do ensaio de permeabilidade está sumarizado na Figura 20.

Figura 20 – Delineamento do ensaio de permeabilidade hidráulica para as membranas de MF, NF e OI



Fonte: o autor (2021).

Uma vez que as características de qualidade da água e sua temperatura interferem na permeabilidade hidráulica, esses ensaios foram realizados com água ultrapura e os fluxos foram calculados considerando as diferentes temperaturas dos permeados coletados, a fim de possibilitar o ajuste dos valores de viscosidade para a temperatura padrão de 20°C, conforme a Equação 9.

$$J_{perm}(20^{\circ}C) \times \mu(20^{\circ}C) = J_{perm}(T) \times \mu(T) \quad \text{Equação 9}$$

Em que:

$J_{perm}(20^{\circ}C)$ = Fluxo de permeado normalizado a 20°C ($L^3 L^{-2} T^{-1}$);

$\mu(20^{\circ}C)$ = Viscosidade da água a 20°C (cp);

$J_{perm}(T)$ = Fluxo de permeado à temperatura de permeação ($L^3 L^{-2} T^{-1}$);

$\mu(T)$ = Viscosidade da água à temperatura de permeação (cp).

A realização do ensaio de permeabilidade hidráulica antes e depois de cada experimento de filtração ou processo de limpeza das membranas permitiu avaliar a redução da capacidade de filtração após os experimentos e a recuperação da mesma com a aplicação da limpeza físico-química.

4.3.3 Procedimento de limpeza das membranas

De forma a recuperar a capacidade de filtração das membranas após sua utilização nos experimentos, e depois de mesurada sua permeabilidade, as mesmas foram submetidas a um processo de limpeza físico-química, cujas etapas variaram de acordo com as características das membranas

O procedimento de limpeza da membrana de MF consistiu nas seguintes etapas: (i) execução de duas retrolavagens de 5 minutos cada, intercalando-as com a passagem de 15 minutos de água potável, sob pressão de 0,10 bar (10 kPa); (ii) passagem de solução de hipoclorito de cálcio – $\text{Ca}(\text{ClO})_2$ a uma concentração de 1000 mg L^{-1} por uma hora; (iii) passagem de água potável por mais uma hora, também sob pressão de 0,10 bar.

Já a limpeza das membranas de NF e OI, por sua vez, foi realizada sob as respectivas pressões de operação de cada membrana e consistiu nas seguintes etapas: (i) passagem de água desclorada (recomendação técnica do fabricante) por 30 minutos; (ii) passagem de solução de hidróxido de sódio – NaOH a uma concentração de 900 mg L^{-1} , pH próximo a 12, por 30 minutos; (iii) passagem de água desclorada por 30 minutos; (iv) passagem de solução de ácido cítrico a uma concentração de 90 mg L^{-1} , pH próximo a 4, por 30 minutos; (v) passagem final de água desclorada por 30 minutos.

Os procedimentos de limpeza físico-química tiveram seus ciclos repetidos até a obtenção de uma recuperação mínima de permeabilidade em relação à permeabilidade original das membranas de 70% para MF e de 60% para NF e OI. Esse critério foi estabelecido com o objetivo de se obter uma recuperação parcial mínima de fluxo de permeado para que a eficiência do experimento subsequente e a avaliação comparativa não fossem prejudicadas.

4.3.4 Fluxo Crítico e Pressão de Operação

Fluxo crítico pode ser definido como o fluxo acima do qual ocorre uma taxa constante e reduzida de *fouling*, com o fluxo mantendo-se constante, mas abaixo do qual a taxa de *fouling* aumenta consideravelmente, com o fluxo decaindo de forma expressiva. Esse parâmetro pode ser interpretado como o valor de fluxo que faz a delimitação entre uma região de baixa e alta taxa de *fouling* (FIELD, 1995). Dessa

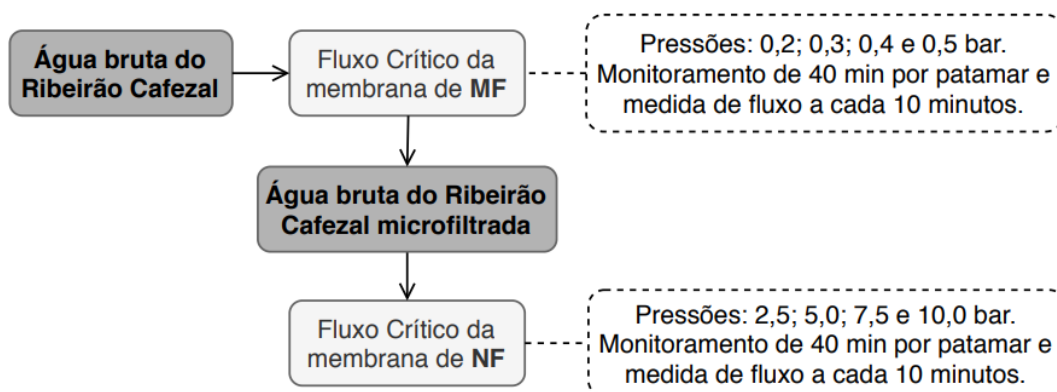
forma, para a avaliação do efeito da pressão no fluxo de permeado e, conseqüentemente, a determinação da pressão de operação mais adequada a ser aplicada em cada experimento, foram realizados ensaios de fluxo crítico.

O ensaio de fluxo crítico usualmente é aplicado às membranas porosas, como as de microfiltração, e eventualmente aplicado às membranas de nanofiltração, nos casos de comportamento mais próximo da ultrafiltração e diâmetros de corte mais elevados. As membranas de osmose inversa são densas e, dessa forma, o ensaio de fluxo crítico não é adequado para as mesmas. Assim, a pressão de operação dos experimentos de OI foi estabelecida a partir de informações fornecidas pelo fabricante (Pam Membranas Seletivas) e obtidas na literatura.

A água utilizada no ensaio de fluxo crítico deve corresponder à água de estudo a ser utilizada no experimento de filtração, pois o fluxo crítico pode mudar para diferentes tipos de água. Logo, para a MF foi utilizada a água bruta do Ribeirão Cafezal e para a NF a água permeada pela MF.

Os valores de pressão avaliados para a MF foram de 0,2; 0,3; 0,4 e 0,5 bar (20; 30; 40 e 50 kPa) e para a NF foram de 2,5; 5,0; 7,5 e 10,0 bar (250; 500; 750 e 1000 kPa). Para cada pressão avaliada, aguardou-se 30 min para adensamento da membrana e estabilização da pressão e, em seguida, monitorou-se o fluxo por 10 minutos. Os resultados foram plotados em gráficos que relacionam pressão e fluxo de permeado. A pressão de operação foi determinada como aquela anterior ao patamar de pressão aplicada em que foi observado o decaimento do fluxo de permeado. O delineamento do ensaio de fluxo crítico está apresentado na Figura 21.

Figura 21 – Delineamento do ensaio de fluxo crítico para as membranas de MF e NF



Fonte: o autor (2021).

4.4 FASE EXPERIMENTAL C – EXPERIMENTOS DE TRATABILIDADE POR CICLO COMPLETO E POR FILTRAÇÃO EM MEMBRANAS

4.4.1 Caracterização físico-química das amostras e águas de estudo antes e após tratamento

A coleta e preservação das amostras seguiram os requisitos descritos no método 1060 (APHA, 2017). Para a caracterização em relação à presença de ATZ, SMZ, E2 e MCs, o preparo de amostras seguiu a metodologia descrita no item 4.2.2 e a amostra final para análise em UPLC-MS/MS foi concentrada 500 vezes, quando necessário.

Para a realização dos experimentos de tratabilidade por ciclo completo e por filtração em membranas, foram coletados na ETA Cafezal de Londrina-PR da Companhia de Saneamento do Paraná – SANEPAR: 14 m³ de água bruta do Ribeirão Cafezal, 8 m³ de água decantada e 2 m³ de água filtrada, com o auxílio de um caminhão-tanque devidamente higienizado, de modo a minimizar a ocorrência de contaminação cruzada e alteração das características qualitativas das águas. As águas bruta, decantada e filtrada coletadas foram armazenadas em reservatórios de fibra de vidro com capacidades de 15; 10 e 2 m³, respectivamente, previamente higienizados, localizados no Laboratório de Tratamento de Águas e Resíduos – LABTAR da UEL.

Para a caracterização físico-química das águas de estudo antes e após tratamento, foram empregados os parâmetros, métodos e equipamentos apresentados na Tabela 13.

Tabela 13 – Parâmetros, métodos e equipamentos utilizados para caracterização físico-química das amostras e águas de estudo antes e após tratamento

Parâmetro	Unidade	APHA AWWA, WEF (2017)	Método	Equipamento (modelo/marca)
pH	-	4500-H ⁺ B	Potenciométrico	pHmetro Digimed DM-2P
Alcalinidade total	mg CaCO ₃ L ⁻¹	2320 B	Titulométrico	Dosimat plus 865 Methrom
Dureza total		2340 C		
Temperatura	°C	2550 B	Termômetro digital	pHmetro Digimed DM-2P
Turbidez	uT	2130 B	Nefelométrico	Turbidímetro HACH 2100Q
Condutividade elétrica	µS cm ⁻¹	2510 B	Eletrométrico	Condutivímetro Digimed DM - 3P
Cor aparente	uH	2120 C	Espectrofotométrico	Espectrofotômetro MN Nanocolor VIS
Cor verdadeira		2120 C		
Sólidos	mg L ⁻¹	2540 C	Gravimétrico	Mufla Marconi MA 385/3
Atrazina	µg L ⁻¹	-	Cromatográfico	Cromatógrafo ACQUITY UPLC-MS/MS, Waters
Simazina				
17β-estradiol				
Microcistinas				

Fonte: APHA AWWA, WEF (2017)

Complementarmente, foram constituídas, para cada experimento, amostras compostas representativas com alíquotas de volume proporcional ao tempo de operação de todas as amostras coletadas. Essas amostras compostas representativas foram posteriormente caracterizadas em relação aos contaminantes ATZ, SMZ, E2 e MCs e demais parâmetros de qualidade apresentados na Tabela 13, possibilitando, assim, a avaliação comparativa dos diferentes tratamentos em relação aos parâmetros de qualidade.

É importante ressaltar que todas as amostras coletadas (águas de estudo e amostras oriundas dos experimentos) permaneciam refrigeradas a 4°C até o momento da análise cromatográfica, que era realizada em até 48h após a coleta. Esse cuidado foi tomado em função da possível degradação do composto em subprodutos, sabendo que a meia vida da ATZ é >100 dias em água superficial, da SMZ é de 46 a 174 dias em solo, do E2 é de 3 a 27 dias em água superficial, e das MCs é de 4 a 14 dias em água superficial (BRETT, 2014; USEPA, 2015; WHO, 2011).

4.4.2 Determinação das condições de coagulação química

O estudo da eficiência do tratamento por ciclo completo na remoção dos contaminantes de interesse se iniciou com a determinação da condição mais adequada de coagulação química, a partir de ensaios em escala de bancada em equipamento Jarteste (marca Nova Ética, modelo 218-6LDBE), simulando as etapas de coagulação, floculação e sedimentação. Foram construídos diagramas de coagulação para a água bruta do Ribeirão Cafezal sem fortificação com os analitos de interesse.

O equipamento Jarteste é composto por 6 jarros de acrílico transparente, com capacidade volumétrica de 2 L cada, dispositivo para aplicação simultânea de produtos químicos, tacômetro digital para visualização da rotação, permitindo uma inserção de gradiente de velocidade de até 1200 s^{-1} , e dispositivo de coleta simultânea de água de todos os jarros. Os parâmetros operacionais adotados foram baseados nos estudos de Rosa (2018) e Francisco (2016) e estão apresentados na Tabela 14.

Tabela 14 – Parâmetros operacionais utilizados nos ensaios de jarteste

Parâmetro	Sigla	Valor adotado
Tempo de mistura rápida	T_{mr}	60 s
Gradiente de velocidade médio de mistura rápida	G_{mr}	1000 s^{-1} (500 rpm)
Tempo de floculação	T_f	20 min
Gradiente de velocidade médio de floculação	G_f	20 s^{-1} (32 rpm)
Velocidade de sedimentação 1	V_{s1}	$2,0 \text{ cm min}^{-1}$ (3,5 min)
Velocidade de sedimentação 2	V_{s2}	$1,0 \text{ cm min}^{-1}$ (7 min)

Fonte: o autor (2021).

Os produtos químicos utilizados foram:

- Hidróxido de sódio (massa específica de $1,03 \text{ Kg L}^{-1}$), como alcalinizante (solução com 5000 mg L^{-1});
- Ácido clorídrico (concentração de 36,5% e massa específica de $1,19 \text{ Kg L}^{-1}$), como acidificante (solução com 2000 mg L^{-1});
- Solução comercial de Cloreto de Ferro III (38,64% de FeCl_3 , massa específica de $1,414 \text{ kg L}^{-1}$, marca Vitta Química), fornecida pela SANEPAR, como coagulante.

Para a construção dos diagramas de coagulação, as seguintes dosagens de ferro – D_{Fe} foram testadas: 2,0; 4,0; 6,0; 8,0; 10,0 e $12,0 \text{ mg L}^{-1}$, para valores de pH

de: 6,0; 6,25; 6,50; 7,0; 7,5 e 8,0. A construção dos diagramas de coagulação e a seleção da condição de coagulação foi realizada em função dos valores residuais de turbidez e cor aparente das alíquotas dos sobrenadantes de cada condição testada, coletadas para as velocidades de sedimentação de 2,0 e 1,0 cm min⁻¹, correspondentes aos tempos de coleta de 3,5 e 7,0 minutos, respectivamente. Posteriormente, a melhor condição de coagulação foi reproduzida no experimento de tratabilidade pela técnica de ciclo completo (Experimento C1).

4.4.3 Experimento C1 - Tratabilidade por Ciclo Completo com AE-1

O Experimento C1 teve como objetivo a avaliação da eficiência do tratamento por ciclo completo em relação à remoção de ATZ, SMZ, E2 e MCs, em escala de bancada. Além disso, as concentrações residuais dos contaminantes de interesse após a sedimentação e a filtração em meio granular foram utilizadas como referência para a fortificação das águas de estudo utilizadas nos experimentos subsequentes de filtração em membranas C3-MF, C4-NF e C4-OI.

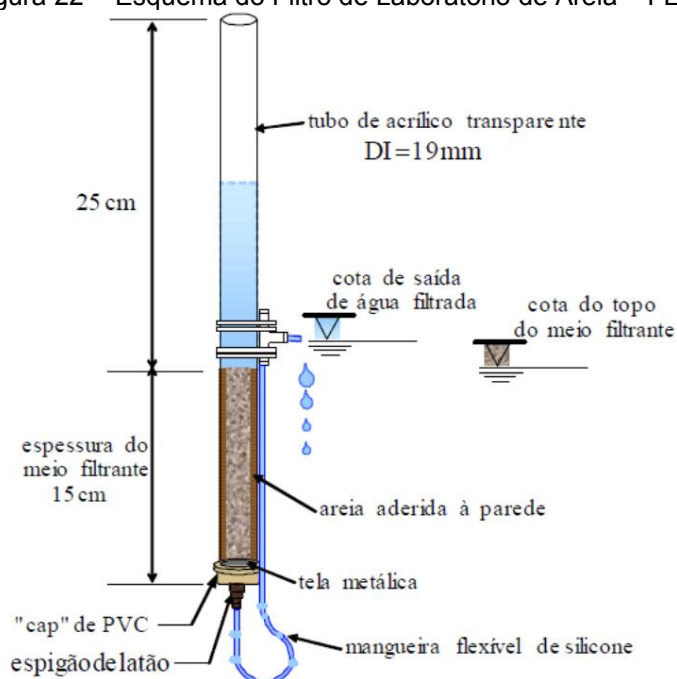
O Experimento C1 foi realizado com a água de estudo AE-1, preparada a partir da fortificação da água bruta do Ribeirão Cafezal com produtos comerciais de atrazina e simazina (produto Primatop SC, fornecido pela ADAMA BRASIL S/A, concentração de 250 g L⁻¹ de ATZ e de 250 g L⁻¹ SMZ), 17β-estradiol (Laboratório Libbs, comprimidos de 1 mg, lote 19C0107) e extrato de microcistinas preparado conforme item 4.2.4.2. As concentrações finais dos contaminantes na AE-1 foram da ordem de 50 µg L⁻¹ para ATZ e SMZ e 20 µg L⁻¹ para E2 e MCs. Essas concentrações foram adotadas de maneira a simular uma condição extrema de contaminação da água superficial, em uma escala aproximadamente 25 vezes maior que o valor máximo de ATZ e SMZ e 10 vezes maior que o valor máximo de MCs, estabelecido pela Portaria nº 888 do MS-GM de 2021 (BRASIL, 2021), que é de 2,0 e 1,0 µg L⁻¹, respectivamente.

A água bruta coletada teve suas características alteradas durante o período de armazenamento em temperatura ambiente. Com o intuito de realizar todos os experimentos de tratabilidade com águas de estudo com características semelhantes, foi necessário realizar a adição de uma suspensão de argila à água bruta, de forma a atingir os valores iniciais de turbidez e cor aparente da água bruta no dia da coleta, da ordem de 30 uT e 220 uH, respectivamente. Para isso, utilizou-se 432 mL de

suspensão de argila natural com 100000 uT para compor 2250 litros de AE-1, já fortificada com os contaminantes. Desse volume total, 250 L foram utilizados no Experimento C1 e 2000 L utilizados no Experimento C2-MF.

O experimento de tratabilidade por ciclo completo foi realizado simulando as etapas de coagulação, floculação, sedimentação e filtração em jarteste, empregando-se os mesmos parâmetros operacionais da Tabela 14 e a condição de coagulação química selecionada anteriormente, juntamente com a associação de filtros de laboratório de areia – FLAs. Foram utilizados 6 FLAs, com corpo em acrílico transparente, diâmetro interno de 19 mm, 40 cm de altura e areia aderida na parte interna, com o objetivo de evitar a formação de correntes preferenciais durante a filtração. A cota de saída da água filtrada foi posicionada 1 cm acima do topo da camada de areia (Figura 22).

Figura 22 - Esquema do Filtro de Laboratório de Areia – FLA.



Fonte: Kuroda (2006)

A areia utilizada nessa etapa foi a tipo 2, que apresenta faixa granulométrica entre 0,42 e 0,84 mm e tamanho efetivo dos grãos – D_{10} de 0,62 mm. A camada de areia no filtro foi devidamente compactada em 15 cm de espessura. A taxa de filtração em areia foi da ordem de $60 \text{ m}^3 \text{ m}^{-2} \text{ d}^{-1}$, controlada manualmente, e o tempo de filtração foi de 30 minutos.

A caracterização das amostras de águas AE-1, AE-1 decantada (sobrenadante) e AE-1 filtrada (filtrado) foi realizada em relação aos parâmetros listados na Tabela

13. Para a determinação das concentrações residuais dos contaminantes, as referidas amostras foram filtradas em membranas de PVDF de porosidade média de 0,22 μm e armazenadas em *vials* (capacidade volumétrica de 2 mL), com septo de camada dupla e tampa rosqueável, para posterior análise em UPLC-MS/MS.

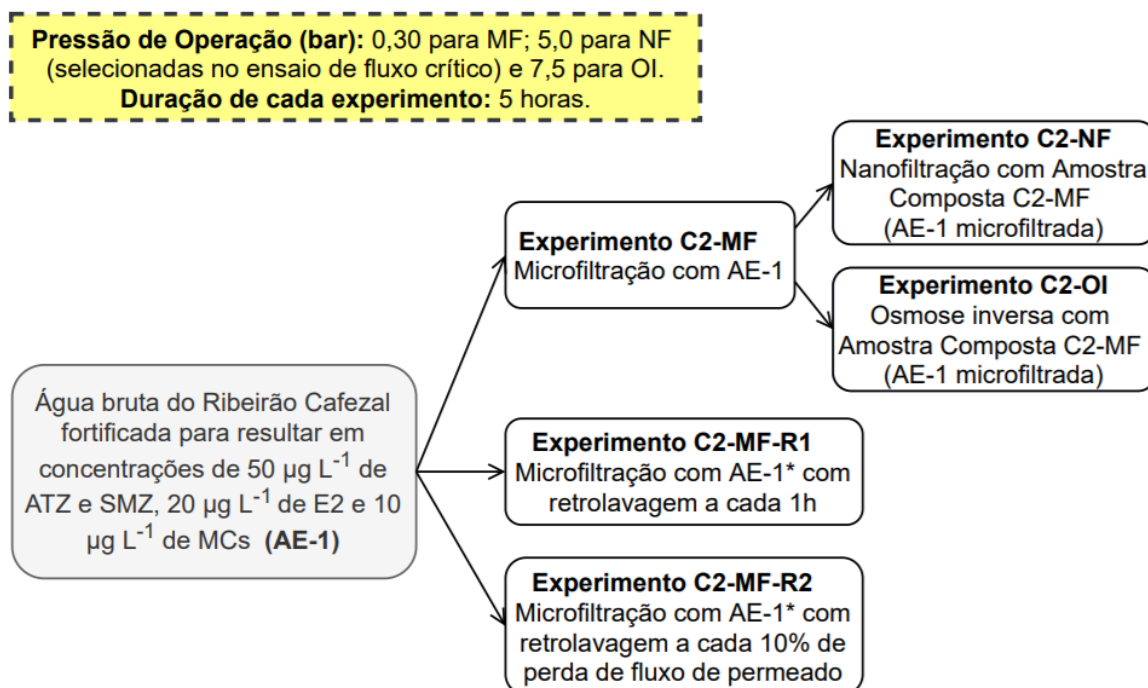
4.4.4 Experimentos de tratabilidade por Filtração em Membranas

Os experimentos de tratabilidade por filtração em membranas buscaram avaliar o desempenho da técnica em relação à remoção dos contaminantes ATZ, SMZ, E2 e MCs para diferentes cenários de aplicação: (i) como alternativa ao ciclo completo, a partir da filtração da água bruta de um manancial fortificada – AE-1 (Experimentos C2); (ii) como alternativa à filtração em meio granular, a partir da filtração da água decantada de uma ETA fortificada – AE-2 (Experimentos C3); e (iii) como alternativa de pós-tratamento, a partir da filtração da água filtrada de uma ETA fortificada – AE-3 (Experimentos C4).

4.4.4.1 Experimentos C2

Os experimentos C2-MF, C2-NF e C2-OI com AE-1 foram realizados com o objetivo de avaliar o desempenho da Microfiltração – MF, seguida de Nanofiltração – NF ou Osmose Inversa – OI no tratamento da AE-1 em relação à remoção dos contaminantes ATZ, SMZ, E2 e MCs, como alternativa ao tratamento por ciclo completo. Além disso, foram realizados, com AE-1*, os experimentos C2-MF-R1 e C2-MF-R2, considerando diferentes métodos de aplicação dos ciclos de retrolavagens, com o objetivo de investigar sua influência na capacidade de produção de permeado, bem como na remoção dos contaminantes de estudo da membrana de MF. O delineamento dos experimentos da série C2 está apresentado na Figura 23.

Figura 23 – Delineamento dos experimentos de tratabilidade por Filtração em Membranas com AE-1 e AE-1*



Fonte: o autor (2021).

A água utilizada no Experimento C2-MF foi a mesma AE-1 do Experimento C1, que consiste na água bruta do Ribeirão Cafezal fortificada com os contaminantes de interesse. Um volume total de 2000 L de AE-1 foi transferido para um reservatório da unidade de alimentação da Instalação Piloto de Filtração por Membranas – IPFM. O Experimento C2-MF consistiu na passagem da AE-1 através da membrana de MF, enquanto os Experimentos C2-NF e C2-OI consistiram na passagem da AE-1 microfiltrada nas membranas de NF e OI.

As pressões de operação dos Experimentos C2-MF e C2-NF foram estabelecidas a partir dos ensaios de fluxo crítico em 0,30 e 5,0 bar (30 e 500 kPa), enquanto a pressão de operação do Experimento C2-OI, foi adotada como 7,5 bar (750 kPa). As pressões de operação foram mantidas constantes ao longo dos experimentos. A avaliação de desempenho foi realizada pelo monitoramento das linhas de alimentação, permeado e concentrado em relação aos seguintes parâmetros (i) operacionais: pressão, fluxo e temperatura e (ii) de qualidade: turbidez, pH, cor aparente, ATZ, SMZ, E2 e MCs, conforme Tabela 15. A unidade de filtração da IPFM foi operada em modo automático por um tempo total de 5 horas em todos os experimentos.

Tabela 15 – Parâmetros e frequência de monitoramento

Parâmetros		Frequência de monitoramento
Operacional	Pressão (bar)	A cada 15 min na alimentação, permeado e concentrado
	Fluxo (L h ⁻¹ m ⁻²)	
	Temperatura (°C)	
Qualidade	Turbidez (uT)	Primeiros 15 min e posteriormente a cada 30 min no permeado; Nos tempos de 15 min, 2h30min e 5h na alimentação e concentrado
	pH	
	Cor Aparente (uH)	
	ATZ (µg L ⁻¹)	
	SMZ (µg L ⁻¹)	
	E2 (µg L ⁻¹)	
MCs (µg L ⁻¹)		

Fonte: o autor (2021).

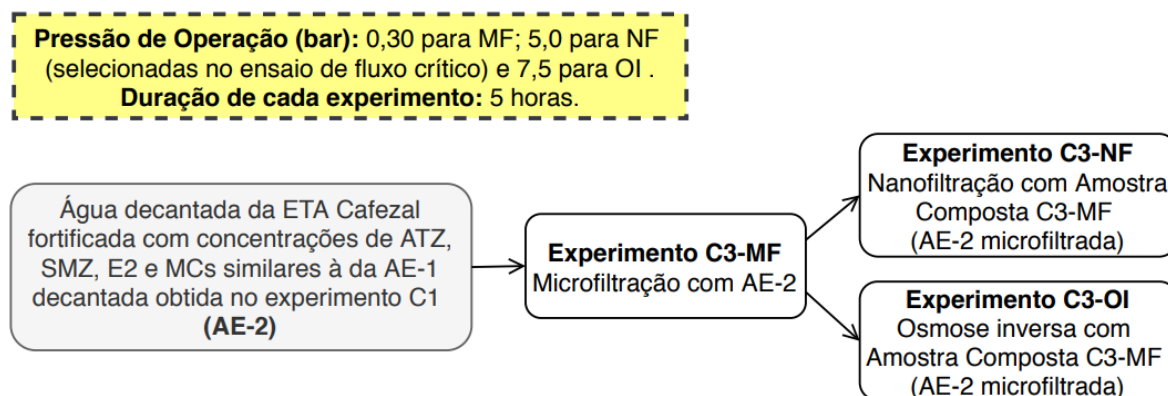
Os Experimentos C2-MF-R1 e C2-MF-R2 foram realizados com a água de estudo AE-1*, de mesma composição que a AE-1, mas preparada em momento distinto, e os mesmos parâmetros operacionais e frequência de monitoramento utilizados no Experimento C2-MF. Nestes experimentos foram aplicados ciclos de retrolavagens intermitentes segundo diferentes critérios. No Experimento C2-MF-R1 foi aplicado um ciclo de retrolavagem a cada 1h de operação, totalizando 5 retrolavagens (5h de operação), enquanto no Experimento C2-MF-R2 foi aplicado um ciclo de retrolavagem a cada 10% de perda de fluxo de permeado (total de 10h de operação). Os ciclos de retrolavagem tiveram duração de 30 segundos sob pressão máxima obtida com o fechamento total do registro de pressurização da linha de retrolavagem. Todos os volumes das retrolavagens foram coletados, mensurados e armazenados para posterior caracterização de acordo com a Tabela 13.

Também foram coletadas amostras do concentrado nos tempos de experimento de 15 min, 2h30m e 5,0 h, com o objetivo de avaliar quali-quantitativamente os resíduos gerados ao longo dos tratamentos propostos. Todas as amostras de concentrado foram caracterizadas em relação à turbidez, cor aparente, pH, ATZ, SMZ, E2 e MCs, enquanto somente as amostras representativas finais coletadas no tempo de 5 horas foram caracterizadas em relação aos demais parâmetros da Tabela 13.

4.4.4.2 Experimentos C3-MF, C3-NF e C3-OI com AE-2

Os Experimentos C3-MF, C3-NF e C3-OI com AE-2 foram realizados com o objetivo de avaliar o desempenho da Microfiltração – MF, seguida de Nanofiltração – NF ou Osmose Inversa – OI em relação à remoção dos contaminantes ATZ, SMZ, E2 e MCs, presentes em água decantada fortificada, como alternativa à filtração em meio granular no tratamento por ciclo completo. O delineamento destes experimentos está apresentado na Figura 24.

Figura 24 - Delineamento dos experimentos de tratabilidade por Filtração em Membranas com AE-2



Fonte: o autor (2021).

Assim como no ensaio C2-MF, foram transferidos 2000 L de água decantada para o reservatório de armazenamento da IPFM. Em seguida, a água foi fortificada com o intuito de obter as concentrações finais de ATZ, SMZ, E2 e MCs correspondentes às concentrações residuais obtidas na etapa de sedimentação do Experimento C1 (ciclo completo), compondo-se assim, a Água de Estudo 2 – AE-2.

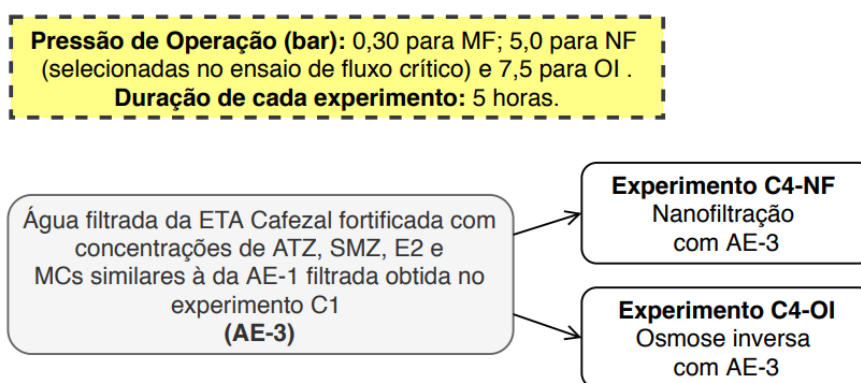
O Experimento C3-MF consistiu na passagem da AE-2 através da membrana de MF, enquanto os Experimentos C3-NF e C3-OI consistiram na passagem da AE-2 microfiltrada nas membranas de NF e OI.

Os procedimentos experimentais relacionados à definição das pressões de operação, frequência de coleta e parâmetros de caracterização dos afluentes, efluentes e resíduos dos tratamentos propostos foram os mesmos adotados nos Experimentos C2-MF, C2-NF e C2-OI com AE-1 (item 4.4.4.1).

4.4.4.3 Experimentos C4-NF e C4-OI – Pós-tratamento em IPFM com AE-3

Os Experimentos C4-NF e C4-OI com AE-3 foram realizados com o objetivo de avaliar o desempenho da Nanofiltração – NF e Osmose Inversa – OI em relação à remoção dos contaminantes ATZ, SMZ, E2 e MCs, presentes em água filtrada como alternativa de pós-tratamento. O delineamento destes experimentos está apresentado na Figura 25.

Figura 25 – Delineamento dos experimentos de tratabilidade por Filtração em Membranas com AE-3



Fonte: o autor (2021).

Para a realização dos Experimentos C4-NF e C4-OI, foram transferidos 2000 L de água filtrada para o reservatório de armazenamento da IPFM, que foi fortificada com os contaminantes de interesse, de forma a se atingir as concentrações finais de ATZ, SMZ, E2 e MCs correspondentes às concentrações residuais obtidas na etapa de filtração em meio granular (areia) do Experimento C1 (ciclo completo), compondo-se, assim, a Água de Estudo 3 – AE-3.

Os Experimentos C4-NF e C4-OI consistiram na passagem da AE-3 através das membranas de NF e OI, respectivamente. Os procedimentos experimentais relacionados à definição das pressões de operação, frequência de coleta e parâmetros de caracterização dos afluentes, efluentes e resíduos dos tratamentos propostos foram os mesmos dos adotados nos Experimentos C2-NF e C2-OI com AE-1 (item 4.4.4.1).

4.4.5 Espectroscopia no infravermelho por transformada de Fourier com reflectância total atenuada – FTIR-UATR

A análise da espectroscopia no infravermelho por transformada de Fourier foi realizada com um espectrômetro Frontier FT-IR (PerkinElmer, EUA) associado a um acessório de refletância total atenuada universal (UATR), que utiliza um cristal composto por um elemento focalizador de seleneto de zinco em contato com um diamante ATR. A técnica é baseada na reflexão interna total e tem a vantagem em relação às outras metodologias de infravermelho de não requerer o preparo de pastilhas. A etapa de preparação da amostra consistiu em uma pré-concentração de 10x das amostras. Uma alíquota de 200 μL de cada amostra foi depositada no cristal. O espectro foi adquirido com resolução de 4 cm^{-1} e 32 varreduras foram realizadas na faixa do espectro entre 650 cm^{-1} e 4000 cm^{-1} , com identificação de bandas entre 750 cm^{-1} e 2250 cm^{-1} .

5 RESULTADOS E DISCUSSÃO

5.1 FASE EXPERIMENTAL A – IMPLEMENTAÇÃO E VALIDAÇÃO DO MÉTODO DE ANÁLISE QUALI-QUANTITATIVA DE ATZ, SMZ e E2

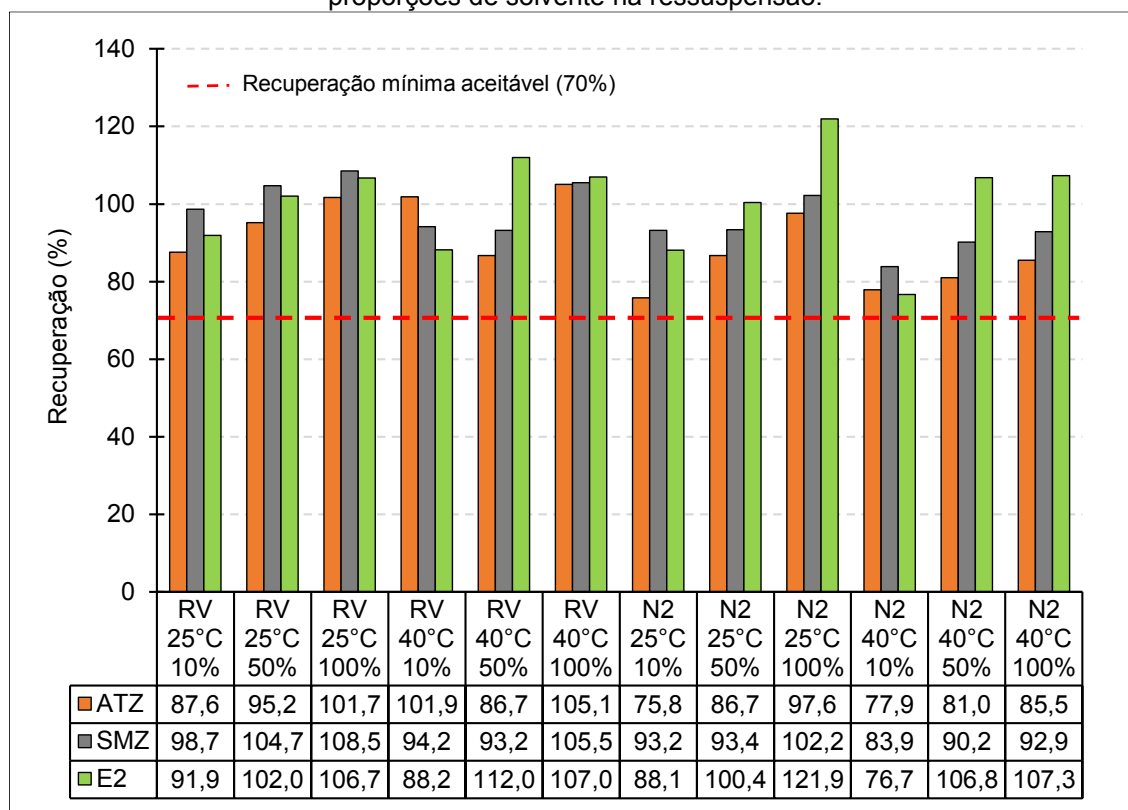
Esta etapa do trabalho consistiu em uma fase preliminar de implementação das condições operacionais que foram empregadas no Cromatógrafo Líquido de Ultra Eficiência Acoplado a Espectrometria de Massas UPLC-MS/MS para detecção e quantificação dos compostos ATZ, SMZ e E2.

A implementação e validação do método de análise quali-quantitativa foi desenvolvida em parceria com outros trabalhos de mestrado e doutorado do Grupo de Pesquisa, sob a mesma orientação, vinculados ao Programa de Pós-graduação em Engenharia Civil da UEL, e por este motivo compartilham dos mesmos dados.

5.1.1 Preparo de amostras

A determinação da melhor condição de preparo de amostra foi baseada em um teste com os dois métodos de secagem (Rotavapor – RV e Nitrogênio Gasoso – N₂) em duas temperaturas, 25 e 40°C, com três proporções de solvente, 10, 50 e 100 % (v/v) de metanol em água ultrapura na solução de ressuspensão. Os resultados obtidos estão apresentados na Figura 26.

Figura 26 – Recuperação dos analitos ATZ, SMZ e E2 a partir de diferentes métodos de secagem e proporções de solvente na ressuspensão.



Considerando todas as condições de secagem avaliadas, as porcentagens de recuperação dos contaminantes atenderam ao intervalo normatizado por ANVISA (2003), apresentando valores entre 70 e 130%. De maneira geral, para todos os compostos analisados, verificou-se que o aumento da proporção de metanol na solução de ressuspensão provoca maiores porcentagens de recuperação. O mesmo comportamento não foi observado em relação ao aumento de temperatura.

Observando a Figura 26, nota-se que os agrotóxicos apresentaram maiores recuperações para as condições de secagem em rotavapor, com porcentagens máximas para ATZ e SMZ obtidas a partir das condições RV 40°C 100% e RV 25°C 100%, respectivamente. Já o hormônio E2 mostrou-se mais sensível às alterações das condições testadas em comparação aos agrotóxicos, apresentando maior porcentagem de recuperação para a condição N2 25°C 100%.

Considerando os custos associados à aquisição de nitrogênio gasoso e seu maior tempo de secagem e, ainda, o adequado desempenho na recuperação de todos os compostos para a secagem em rotavapor, optou-se pela adoção do rotavapor como método de secagem das amostras. Além disso, considerando que o método qualitativo foi implementado e validado em parceria com os trabalhos de Pimenta

(2019), Kawata (2019) e Fukumoto (2020), cujos compostos de estudo Diuron e Diclofenaco se somavam aos analisados pelo presente trabalho, adotou-se como condição de preparo de amostras a secagem do eluato em rotavapor à 40°C e ressuspensão dos analitos em 100% metanol (RV 40°C 100%), uma vez que tal condição apresentou primeira ou segunda maior recuperação para todos os analitos do método.

5.1.2 Validação do método de análise quali-quantitativa de AT, SMZ e E2

5.1.2.1 Linearidade

Os picos dos cromatogramas referentes aos pontos das curvas analíticas elaboradas e analisadas em triplicata obtidos pelo UPLC-MS/MS foram integrados para a obtenção das áreas. Estas foram plotadas em relação as suas concentrações correspondentes para traçar as equações ajustadas e valores de coeficiente de determinação R^2 de ATZ, SMZ e E2 (Figura 27 e Figura 28).

Figura 27 – Gráfico de Linearidade das curvas analíticas de ATZ e SMZ.

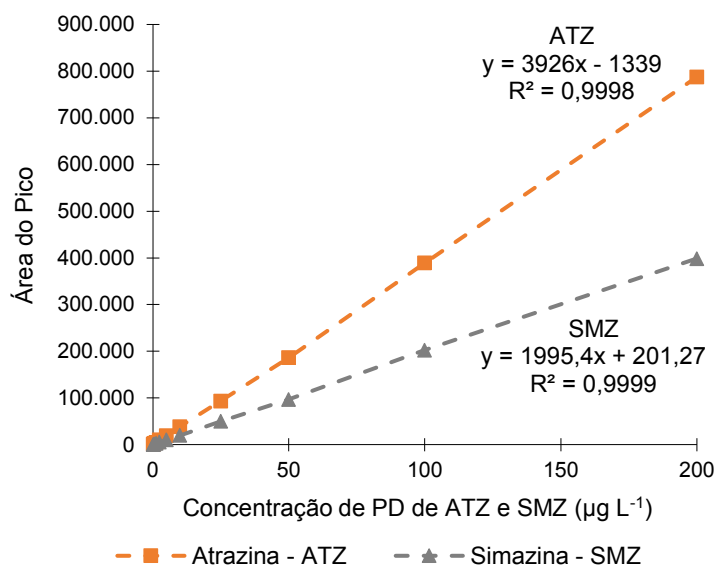
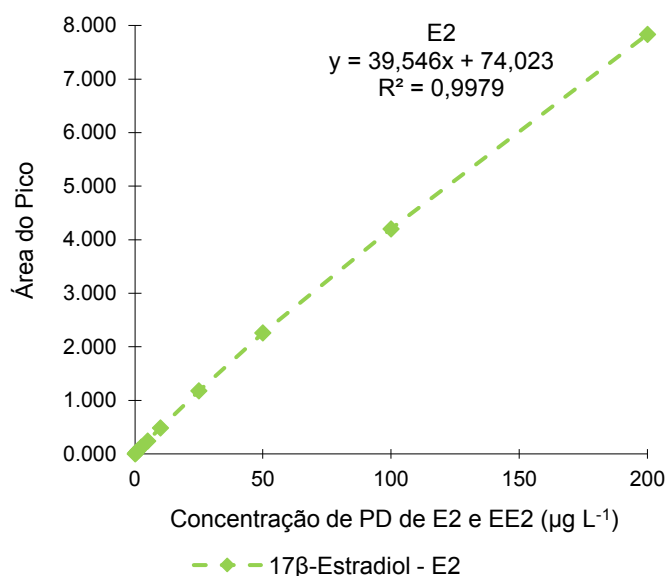


Figura 28 – Gráfico de Linearidade da curva analítica de E2.



A sensibilidade do método pode ser expressa indiretamente pelo coeficiente angular (a) da curva analítica ajustada ($y = ax + b$). Segundo o Inmetro (2016), quanto maior a inclinação da curva, indicada pelo valor de seu coeficiente angular, maior a sensibilidade do método. A partir das Figura 27 e Figura 28, verificou-se os seguintes valores de coeficiente angular, em ordem decrescente: ATZ - $a = 3926$; SMZ - $a = 1995,4$; E2 - $a = 39,546$; indicando que o método possui consideravelmente maior sensibilidade aos pesticidas ATZ e SMZ que ao hormônio E2.

A ANVISA (2003) determina, ainda, que o coeficiente de correlação (r) da curva ajustada possua valor mínimo de 0,99. Assim, a partir dos coeficientes de determinação (R^2) obtidos nas Figura 27 e Figura 28, pode-se calcular os valores de r de 0,9999; 0,9999 e 0,9989 para ATZ, SMZ e E2, respectivamente. Tais valores atendem a determinação da ANVISA (2003).

Assim, pode-se dizer que o método apresenta linearidade satisfatória para o intervalo variando de 0,156 a 200 µg L⁻¹, indicando que as áreas dos picos dos cromatogramas das amostras são diretamente proporcionais às respectivas concentrações dos analitos presentes nas curvas analíticas.

5.1.2.2 Limites de Detecção - LD e de Quantificação - LQ

Os valores de LD e LQ sofrem variação de acordo com o método de preparo da amostra. Quando não há extração de amostras por SPE, os valores de LD e LQ são obtidos com os dados da própria curva de calibração. Já quando há extração por SPE, concentração, secagem e ressuspensão de amostras, os valores de LD e LQ da curva de calibração devem ser divididos pelo Fator de Concentração – FC empregado (Tabela 16 e Tabela 17).

Tabela 16 – Limites de detecção – LD da curva analítica e do método de análise.

Composto	LD curva ($\mu\text{g L}^{-1}$)	LD método de análise (ng L^{-1})			
		FC* = 500x	FC* = 250x	FC* = 150x	FC* = 50x
ATZ	0,14	0,3	0,6	0,9	2,8
SMZ	0,18	0,4	0,7	1,2	3,6
E2	1,43	2,9	5,7	9,5	28,6

*FC – Fator de Concentração

De acordo com a Tabela 16, os valores de LD da curva analítica para ATZ ($0,14 \mu\text{g L}^{-1}$) e SMZ ($0,18 \mu\text{g L}^{-1}$) foram inferiores aos obtidos para o hormônio E2 ($1,43 \mu\text{g L}^{-1}$), indicando, assim, a maior sensibilidade do método para os pesticidas, conforme discutido no item 5.1.2.1. Os menores valores de LD do método foram obtidos para o FC máximo de 500 vezes empregado nas análises, correspondendo a $0,3$; $0,4$ e $2,9 \text{ ng L}^{-1}$, respectivamente, para ATZ, SMZ e E2.

Tabela 17 – Limites de quantificação – LQ da curva analítica e do método de análise

Composto	LQ curva ($\mu\text{g L}^{-1}$)	LQ método de análise (ng L^{-1})			
		FC* = 500x	FC* = 250x	FC* = 150x	FC* = 50x
ATZ	0,46	0,92	1,8	3,1	9,2
SMZ	0,61	1,2	2,4	4,1	12,2
E2	4,77	9,5	19,1	31,8	95,4

*FC – Fator de Concentração

De maneira análoga, os limites de quantificação de ATZ ($0,46 \mu\text{g L}^{-1}$) e SMZ ($0,61 \mu\text{g L}^{-1}$) foram menores que o de E2 ($4,77 \mu\text{g L}^{-1}$), demonstrando, novamente, maior sensibilidade do método aos pesticidas. Os menores LQs do método, obtidos

para o máximo FC de 500 vezes, foram de 0,92; 1,2 e 9,5 ng L⁻¹, para ATZ, SMZ e E2, respectivamente.

Tais limites de quantificação são inferiores ao valor máximo permitido estabelecido pelo padrão de potabilidade para ATZ e SMZ (2,0 µg L⁻¹) na Portaria nº 888 do MS-GM de 2021 (BRASIL, 2021), o que possibilita avaliar a qualidade da água em relação à regulamentação vigente e, portanto, foram considerados aceitáveis. Como não há legislação que estabeleça valor máximo permitido para o E2, o valor obtido de LQ foi considerado aceitável.

Valores de LDs e LQs da mesma ordem de grandeza são observados na literatura. Melo (2017) desenvolveu método para detecção e quantificação de ATZ e SMZ em águas, utilizando o mesmo equipamento e intervalo similar de concentrações, e obteve LD de 0,5 e 0,1 µg L⁻¹ e LQ de 1,5 e 0,3 µg L⁻¹, respectivamente. Em relação ao hormônio E2, os dados da literatura divergem em função do equipamento utilizado e do preparo de amostra. Kuster et al. (2009), em equipamento HPLC-MS/MS, obtiveram LD de 1,22 ng L⁻¹, após concentração de amostra em 500 vezes.

5.1.2.3 Precisão e Exatidão

A partir das curvas analíticas utilizadas na avaliação da linearidade (item 5.1.2.1) foram calculados os valores de Desvio Padrão Relativo – DPR intracorrída, para análises realizadas em um mesmo dia, e intercorrída, para análises realizadas em dias distintos. Foram verificadas também as precisões para três diferentes níveis de concentração (200, 500 e 1000 ng L⁻¹) de amostras preparadas com Padrão – PD e Produto Comercial – PC de ATZ, SMZ e E2 e extraídas em SPE, conforme Tabela 18.

Tabela 18 – Valores de DPR das curvas analíticas de ATZ, SMZ e E2 e dos diferentes níveis de concentração após SPE (precisão intracorrída e intercorrída)

	DPR (%) Curva		DPR (%) de recuperação com PD						DPR (%) de recuperação com PC					
			200 ng L ⁻¹		500 ng L ⁻¹		1000 ng L ⁻¹		200 ng L ⁻¹		500 ng L ⁻¹		1000 ng L ⁻¹	
	intra	inter	intra	inter	intra	inter	intra	inter	intra	inter	intra	inter	intra	inter
ATZ	5,8	7,1	6,6	6,2	3,9	12,2	2,1	11,9	2,0	10,3	9,0	10,1	3,8	4,0
SMZ	2,1	8,1	9,7	9,3	7,0	12,7	6,5	9,5	2,8	5,4	10,7	14,0	5,0	9,1
E2	10,6	18,3	15,1	15,9	17,3	17,8	6,5	15,7	3,7	3,8	6,4	8,3	2,5	3,6

Os valores médios de DPR para a curva analítica intracorrida e intercorrida foram, respectivamente, de 5,8 e 7,1% para ATZ, de 2,1 e 8,1% para SMZ e de 10,6 e 18,3% para E2. Tais valores são, em sua maioria, superiores ao valor máximo recomendado de 5% pela Anvisa (2003). No entanto, USEPA (2003) afirma que a precisão é influenciada pelo nível de concentração da amostra, de forma que maiores valores de DPR podem ser aceitos para concentrações reduzidas, como o caso deste estudo, que possui curva analítica com menor concentração de $0,156 \mu\text{g L}^{-1}$.

O máximo valor do DPR aceitável, considerando a concentração do analito, pode ser calculado a partir da equação adaptada de Horwitz (HSE, 2002; Montagner et al., 2014), segundo a Equação 10.

$$DPR < 2^{(1-0,5 \times \log C)} \times 0,67 \quad \text{Equação 10}$$

Em que:

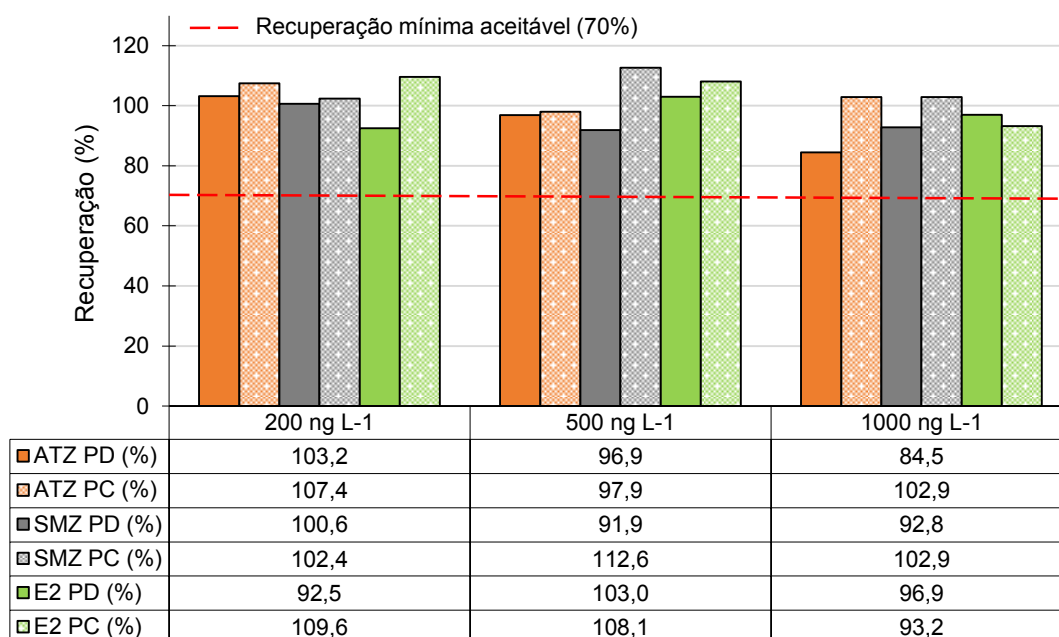
C = concentração do analito expressa em fração mássica ($156 \text{ ng L}^{-1} = 156 \times 10^{-12}$).

Aplicando a equação de Horwitz, os valores de DPR das curvas analíticas de ATZ, SMZ e E2 poderiam atingir até 40,1%. Assim, a partir dessa consideração, a precisão intracorrida e intercorrida para os contaminantes de estudo indicam que o método cromatográfico possui adequada precisão. Os resultados obtidos por Montagner et al. (2014) corroboram os apresentados acima. O referido autor realizou a validação de um método cromatográfico para contaminantes em águas e obteve valores de DPR intracorrida de até 23%.

Para as amostras extraídas em SPE, pode-se verificar valores de DPR superiores aos 5% recomendados por ANVISA (2003), com valores de DPR intra e intercorrida de 2,1 a 12,2% para ATZ, de 2,8 a 14,0% para SMZ e de 2,5 a 17,8% para E2. Entretanto, todos esses valores foram inferiores ao determinado pela equação de Horwitz (40,10%), indicando que o método pode ser considerado adequadamente preciso para amostras extraídas em SPE.

Anvisa (2003) indica que para a avaliação da exatidão do método cromatográfico, as amostras extraídas em SPE devem apresentar uma faixa de recuperação entre 70 e 130%. Desse modo, foram testadas amostras com padrão – PD e produto comercial – PC de ATZ, SMZ e E2 em três diferentes níveis de concentração (200, 500 e 1000 ng L^{-1}), conforme Figura 29.

Figura 29 – Recuperação de ATZ, SMZ e E2 para três níveis de concentração com uso de PD e PC.



As porcentagens de recuperação obtidas com uso de PD e PC para ambos os compostos estão dentro do intervalo estabelecido pela Anvisa (2003). Para a ATZ, os maiores valores de recuperação com o uso de PD e de PC foram obtidas para as amostras com concentração de 200 ng L⁻¹ (103,2 e 107,4% de recuperação, respectivamente). Para a SMZ, as maiores porcentagens de recuperação para PD e PC foram 100,6% para concentração de 200 ng L⁻¹ e 112,6% para a concentração de 500 ng L⁻¹. Por fim, para o E2 as maiores porcentagens de recuperação para PD e PC foram 103,0% para concentração de 500 ng L⁻¹ e 109,6% para a concentração de 200 ng L⁻¹.

Em linhas gerais, pode-se observar maiores porcentagens de recuperação para as menores concentrações testadas, possivelmente em função da dificuldade de homogeneização durante o preparo das soluções de elevadas concentrações, de possíveis interferentes do processo de extração e/ou dos níveis e volumes testados se aproximarem da capacidade de extração do cartucho.

Melo (2017) reporta valores de recuperação e DPR intracorrida de 103,2% (DPR = 9,1%); 98,1% (DPR = 4,1%) e 74% (DPR = 7,4%), para amostras fortificadas com SMZ nas concentrações de 48; 160 e 800 ng L⁻¹, respectivamente. Kuster et al. (2009),

por suas vezes, obtiveram valores de recuperação e DPR intracorrida de 82% (DPR = 5%) para amostras fortificadas com 100 ng L⁻¹ de E2.

Avaliando que os valores de DPR, tanto para as curvas analíticas quanto para as amostras do experimento de recuperação, foram inferiores ao determinado pela equação de Horwitz e que todas as porcentagens de recuperação obtidas estiveram dentro do intervalo de 70 a 130%, estabelecido pela ANVISA (2003), a precisão e a exatidão do método cromatográfico implementado foram consideradas satisfatórias.

5.1.2.4 Efeito Matriz

O efeito matriz - EM foi verificado para as matrizes de água tratada e água superficial e os resultados da análise estão apresentados na Tabela 19, Figura 30 e

Figura 31. Para ambas as matrizes e para todos os compostos, as áreas dos picos dos pontos das curvas analisadas foram reduzidas em comparação com a curva elaborada somente com solvente (metanol), ou seja, observou-se a ocorrência de supressão do sinal dos compostos. Os maiores efeitos de supressão foram observados para a água superficial, em função da maior variedade de compostos interferentes. Os valores de supressão para as águas tratada e superficial foram, respectivamente, de -41 e -77% para ATZ, de -62 e -77% para SMZ e de -89 e -97% para E2.

Tabela 19 – Efeito Matriz da água tratada e superficial para ATZ, SMZ e E2

Composto	Efeito Matriz (%)	
	Água tratada	Água superficial
ATZ	-41	-77
SMZ	-62	-77
E2	-89	-97

Figura 30 – Curvas analíticas de ATZ e SMZ em diferentes matrizes

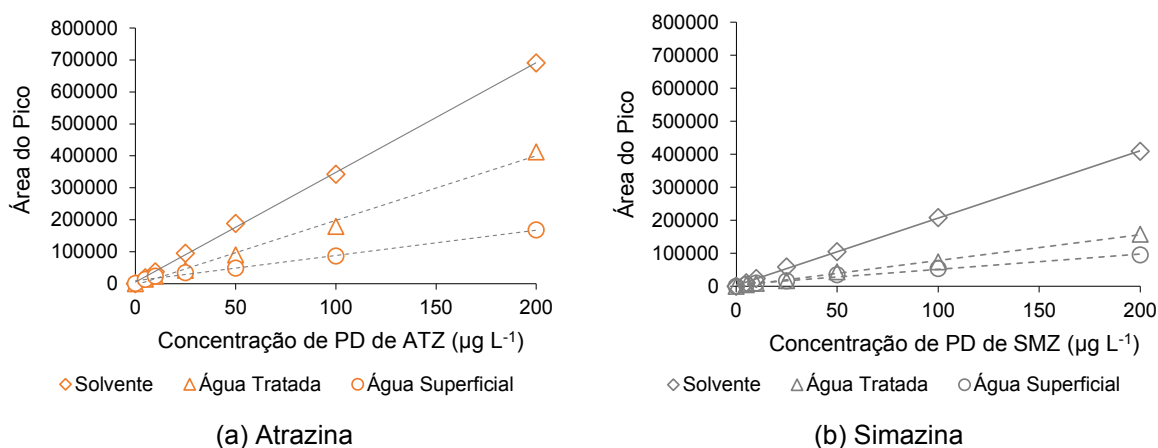
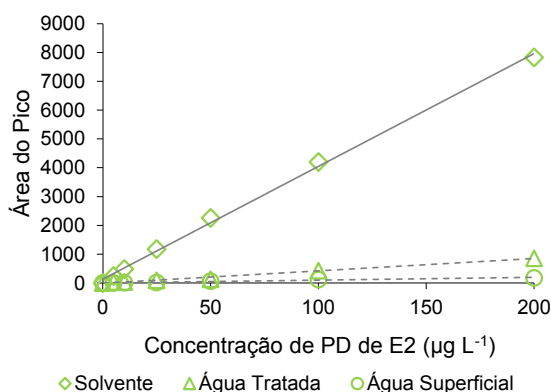


Figura 31 – Curva analítica de E2 em diferentes matrizes



Melo (2017) encontrou porcentagens de supressão menores para ATZ e SMZ utilizando as mesmas matrizes, porém com curva de solvente em água/metanol na proporção de 90:10. A autora obteve valores de EM para matrizes de água tratada e superficial de -13 e -33% para ATZ e -6 e -27% para SMZ, respectivamente. A supressão observada pela autora pode ter sido menor que a deste estudo em função da composição do solvente utilizado na curva de calibração. O emprego de metanol puro como solvente, conforme utilizado no presente estudo, pode acarretar aumento da intensidade dos picos, devido a maior solubilidade dos compostos nessa fase.

Alguns trabalhos da literatura também indicam efeito matriz de supressão para o hormônio E2. Wang et al (2007) implementaram método de detecção e quantificação de pesticidas em águas utilizando HPLC-MS/MS e obtiveram valores de EM de -59 e -75% em águas tratada e superficial, respectivamente. Wee et al. (2019), utilizando HPLC-MS/MS, observou valores de EM para E2 em água tratada de -86%.

Os resultados de EM foram um pouco mais elevados quando comparados com outros trabalhos. O efeito obtido poderia ter sido amenizado com a adoção de uma etapa para limpeza do cartucho SPE com água ultrapura, entre a passagem da amostra e a eluição dos analitos, conforme recomendam Montagner et al (2014). Esta etapa adicional poderia remover possíveis interferentes presentes no cartucho.

5.1.2.5 Especificidade/Seletividade

A Figura 32, Figura 33 e Figura 34 apresentam os cromatogramas típicos de PD de ATZ, SMZ e E2 para amostras com concentração de 200 $\mu\text{g L}^{-1}$ em solvente puro (100% metanol) e em água bruta do Ribeirão Cafezal.

Uma vez que o método possui detecção por espectrometria de massas e utiliza as transições/quebras das moléculas para quantificação e confirmação, apenas a comparação entre os picos dos compostos confirma a especificidade/seletividade do método, já que o detector não permite a detecção de picos coincidentes nas análises.

De modo geral, pode-se observar que para a água bruta, os picos são mais largos e a linha de base apresenta mais ruído, evidenciando a presença de outros compostos nesta matriz. No entanto, os brancos das amostras não indicaram a presença de picos cromatográficos expressivos nos tempos de ATZ (3,37 minutos), SMZ (2,81 minutos) e E2 (3,25 minutos). Ainda, as variações nos tempos de retenção dos compostos nas análises realizadas foram insignificantes. Tais fatos confirmaram a inexistência de componentes das matrizes (metanol e água superficial) que interferissem na especificidade/seletividade. Dessa forma, o método apresentou especificidade/seletividade satisfatória para os compostos ATZ, SMZ e E2.

Figura 32 – Cromatograma típico de PD de ATZ e SMZ para amostra com concentração de $200 \mu\text{g L}^{-1}$ em solvente puro (100% metanol)

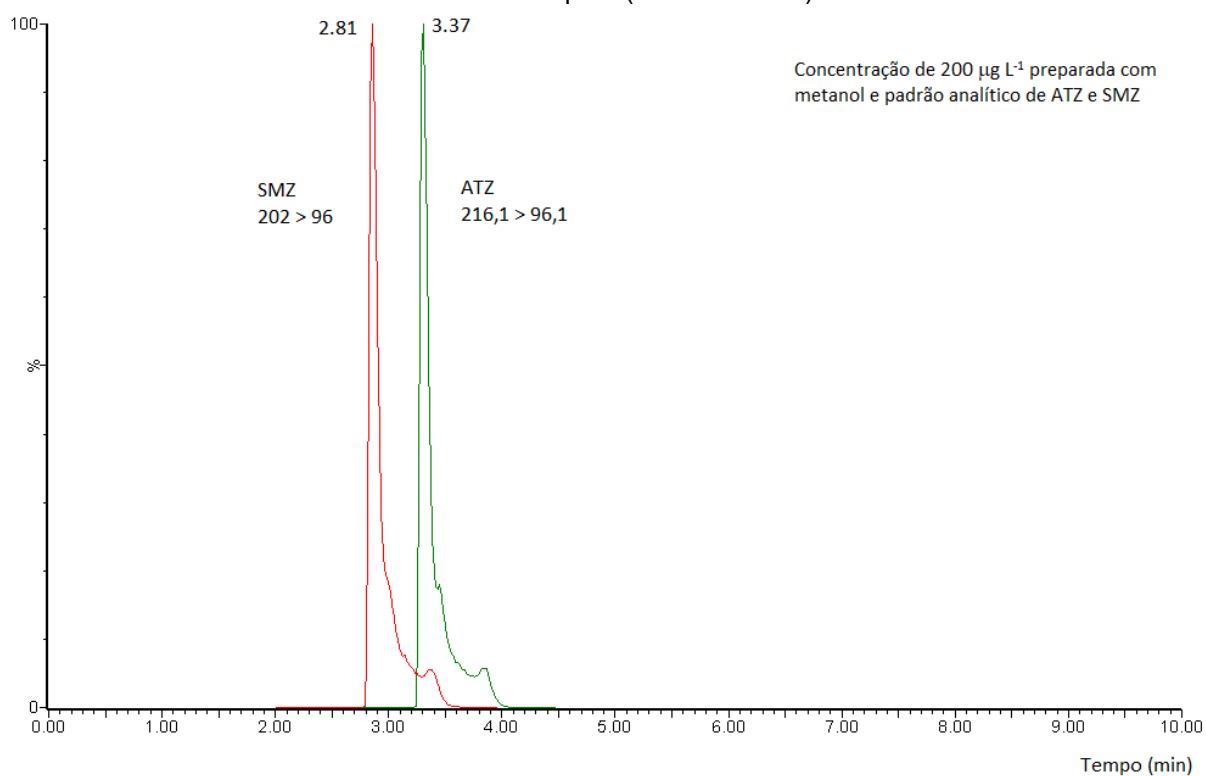


Figura 33 – Cromatograma típico de PD de ATZ e SMZ para amostra com concentração de $200 \mu\text{g L}^{-1}$ em água bruta do Ribeirão Cafezal

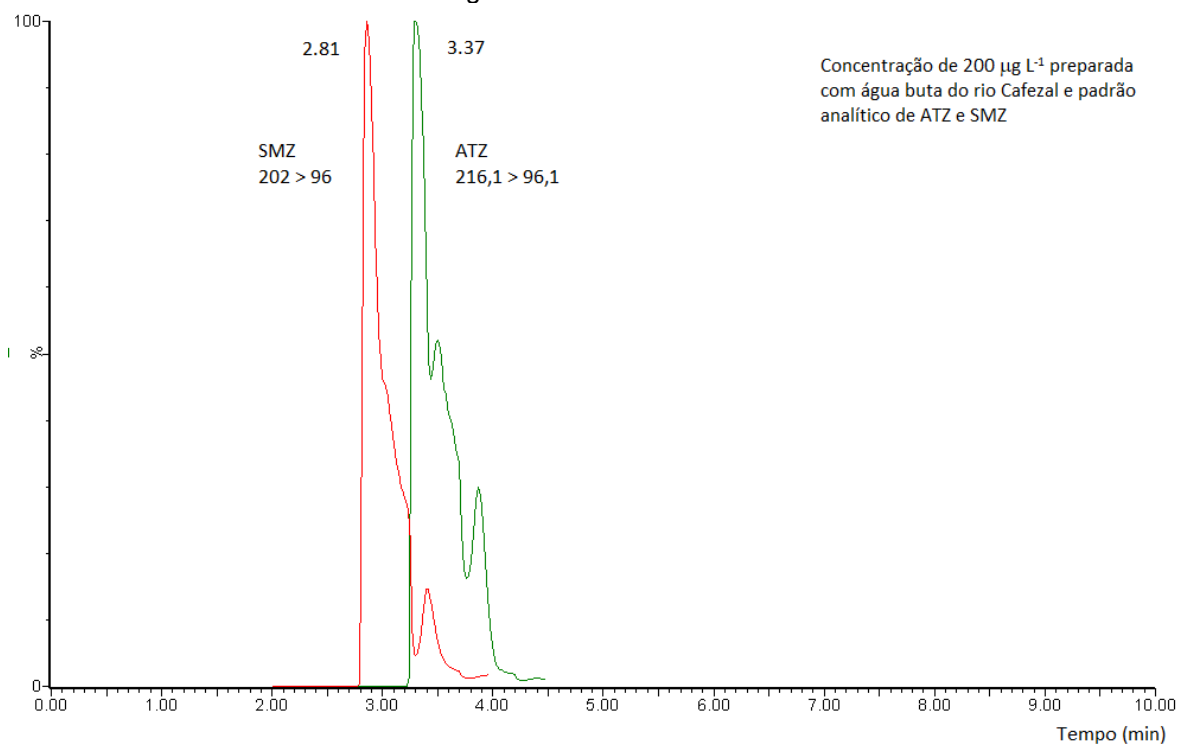
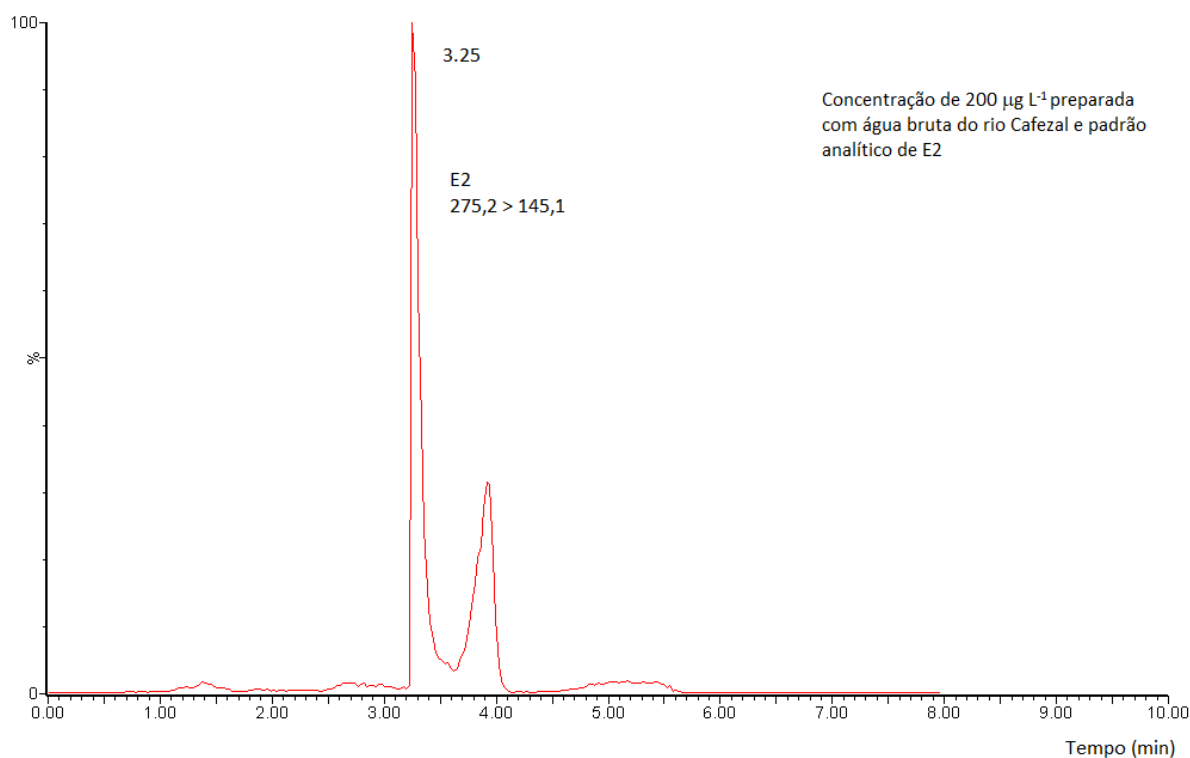
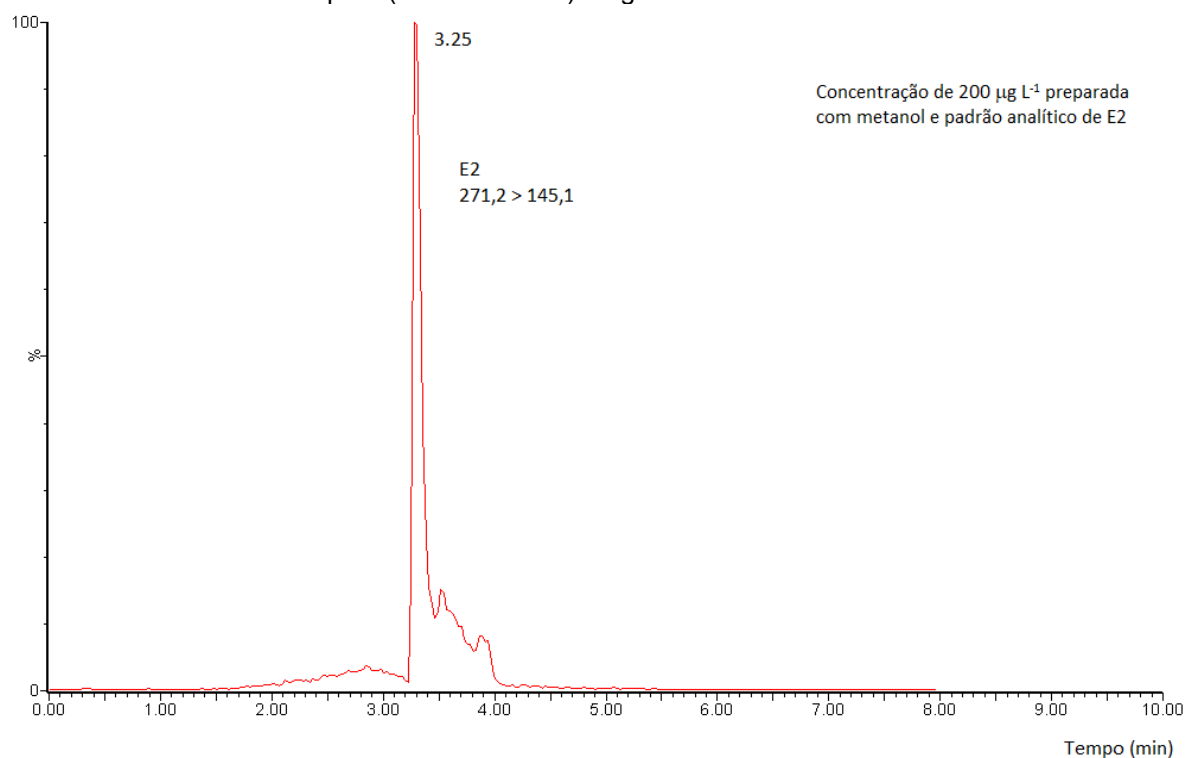


Figura 34 – Cromatograma típico de PD de E2 para amostra com concentração de $200 \mu\text{g L}^{-1}$ em solvente puro (100% metanol) e água bruta do Ribeirão Cafezal



A partir da análise dos resultados da Fase Experimental A apresentada, conclui-se pela validação do método implementado, que atende aos requisitos da Anvisa (2003) e Inmetro (2011) de modo satisfatório para aplicação neste trabalho. Além

disso, o método se mostrou aplicável para a análise dos contaminantes de estudo em relação ao padrão de potabilidade regulamentado pela Portaria nº 888 do MS-GM de 2021, pois apresentou LQs inferiores aos VMPs estabelecidos de $2,0 \mu\text{g L}^{-1}$ para ATZ e SMZ e de $1,0 \mu\text{g L}^{-1}$ para MCs, tornando, assim, possível a avaliação das técnicas de tratamento propostas em relação à referida legislação.

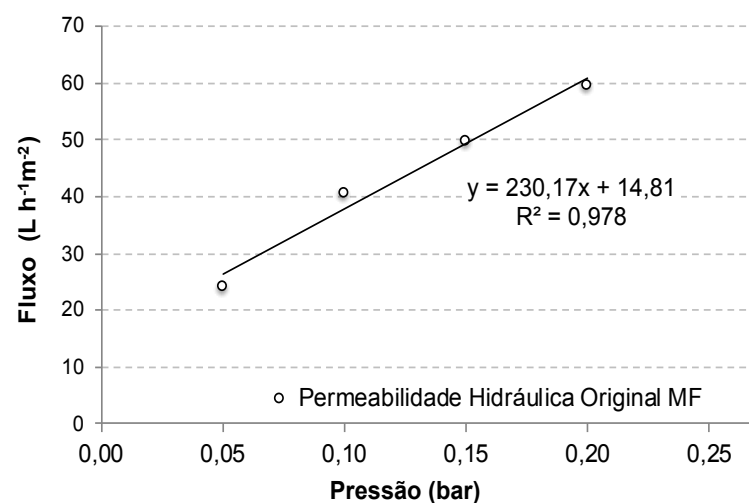
5.2 FASE EXPERIMENTAL B – PRÉ-OPERAÇÃO E DETERMINAÇÃO DAS CONDIÇÕES OPERACIONAIS DA IPFM

Os experimentos de tratabilidade das fases experimentais B e C foram realizados em parceria com os estudos apresentados por Kawata (2019), em seu trabalho de mestrado do mesmo Grupo de Pesquisa, sob a mesma orientação, vinculados ao Programa de Pós-graduação em Engenharia Civil da UEL, e por este motivo compartilham dos mesmos dados.

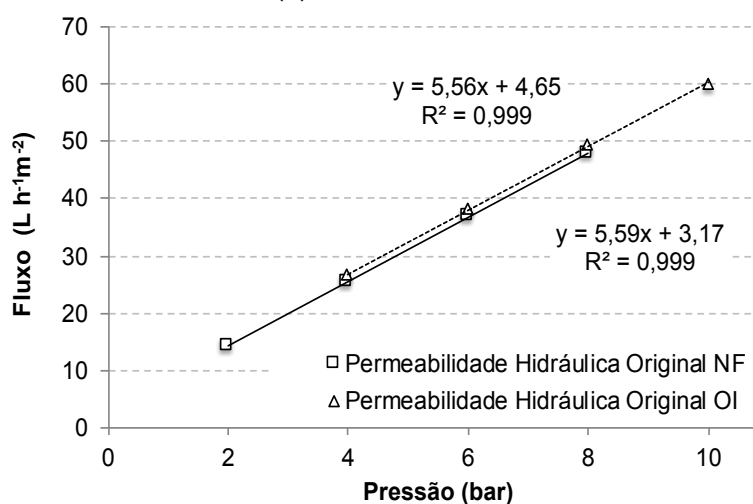
5.2.1 Permeabilidade hidráulica das membranas

A permeabilidade hidráulica avalia o fluxo de permeado pelas membranas em função da pressão exercida. Trata-se de um parâmetro importante de caracterização, pois está diretamente ligada à capacidade de operação (vazão permeada) e conseqüentemente, à produtividade dos sistemas de filtração em membranas. Desta forma, a permeabilidade hidráulica inicial das membranas de MF, NF e OI foi determinada antes da execução dos experimentos e adotadas como referência. As curvas dos ensaios podem ser visualizadas na Figura 35.

Figura 35 – Permeabilidade hidráulica inicial das membranas de MF, NF e OI



(a) Membrana de MF



(b) Membranas de NF e OI

Ao correlacionar a pressão aplicada e o fluxo de permeado produzido pela membrana por meio de uma regressão linear, o coeficiente angular da reta obtido corresponde justamente à permeabilidade hidráulica da mesma. De acordo com a Figura 35, a permeabilidade inicial obtida para a membrana de MF foi de 230,17 L h⁻¹ m⁻², e para as membranas de NF e OI foram de 5,59 e de 5,56 L h⁻¹ m⁻², respectivamente.

De maneira geral, as membranas deste estudo seguiram a seguinte ordem decrescente em relação à permeabilidade hidráulica média: MF, NF e OI. Tal resultado esperado, demonstra a influência da porosidade sobre a permeabilidade da MF e dos diâmetros de corte sobre a permeabilidade da NF e da OI, com a membrana densa de OI apresentando o menor valor. Os valores de diâmetro de corte não foram fornecidos pelos fabricantes das membranas de NF e OI e não foram encontrados na literatura.

Mulder (1991) afirma que os valores típicos de permeabilidade hidráulica para membranas de MF são superiores a $50 \text{ L h}^{-1} \text{ m}^{-2} \text{ bar}^{-1}$ e para membranas de NF se encontram dentro do intervalo de $1,4$ a $12,5 \text{ L h}^{-1} \text{ m}^{-2} \text{ bar}^{-1}$. As permeabilidades iniciais obtidas para MF e NF estão de acordo com a referida literatura.

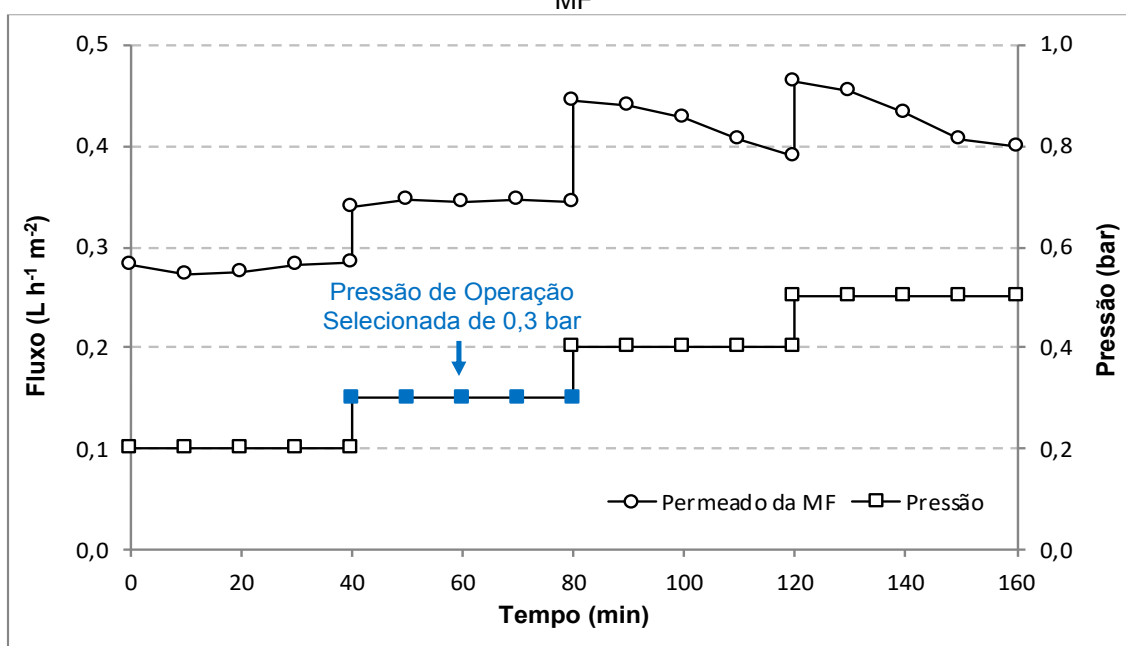
Segundo fabricante da membrana de OI (modelo TW30-2521, Dow Filmtec), a permeabilidade hidráulica da membrana em água pura é de $2,8 \text{ L h}^{-1} \text{ m}^{-2} \text{ bar}^{-1}$. O valor obtido no ensaio de $5,56 \text{ L h}^{-1} \text{ m}^{-2} \text{ bar}^{-1}$, no entanto, é quase duas vezes superior ao relatado pelo fabricante.

5.2.2 Fluxo Crítico e Pressão de Operação

Quando a relação entre a pressão de operação e o fluxo de permeado deixa de ser linear significa que o fenômeno de *fouling* passou a ocorrer sobre a membrana. Assim, o fluxo crítico e, por consequência, a pressão de operação ideal serão aqueles imediatamente anteriores à observação do decaimento de fluxo. Nos ensaios de fluxo crítico foram definidas as pressões de operação das membranas de MF, utilizando-se a água bruta do Ribeirão Cafezal, e de NF, utilizando-se seu permeado.

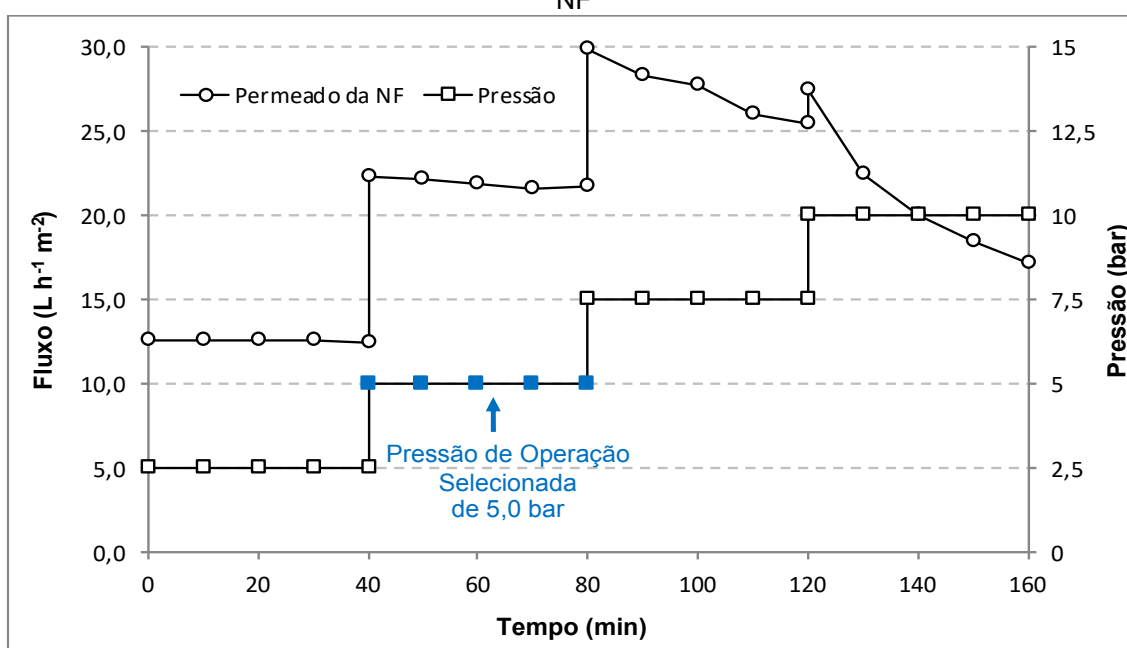
Na Figura 36 e na Figura 37 são apresentadas as relações entre fluxo de permeado e pressão aplicada durante os ensaios de fluxo crítico para a MF e a NF, respectivamente.

Figura 36 – Fluxo de permeado e pressão aplicada para determinação de fluxo crítico no processo de MF



Para a membrana de MF (Figura 36), pode-se constatar considerável decaimento do fluxo a partir do patamar de pressão de 0,4 bar, variando de 0,44 a 0,39 L h⁻¹ m⁻² (redução de 11,4%), indicando potencial de *fouling* na membrana. Assim, a pressão de operação adotada para a unidade de filtração em membrana de MF (Experimentos C2-MF e C3-MF) foi a de 0,3 bar (30 kPa), pressão correspondente ao patamar anterior àquele em que se observou notável decaimento do fluxo de permeado.

Figura 37 - Fluxo de permeado e pressão aplicada para determinação de fluxo crítico no processo de NF



Da maneira análoga para a NF (Figura 37), observou-se o decaimento do fluxo a partir do patamar de 7,5 bar, variando de 29,85 a 25,45 L h⁻¹ m⁻² (redução de 14,7%). Deste modo, a pressão de operação adotada para a unidade de filtração em membrana por NF nos Experimentos C2-NF, C3-NF e C4-NF, foi de 5,0 bar (500 kPa), correspondente ao patamar de pressão imediatamente anterior. Ressalta-se, ainda, que para a pressão de 10 bar o fluxo apresentou queda mais acentuada quando comparada com a pressão anterior de 7,5 bar, apresentando uma variação de 27,41 a 17,19 L h⁻¹ m⁻² (redução de 37,3%).

O ensaio de fluxo crítico não é usual para selecionar a pressão mais adequada para operação de unidades de OI. Dessa forma, a pressão de operação foi determinada a partir de informações do fabricante da membrana (TW30-2521 - DOW

Filmtec), da faixa de operação da unidade de filtração em membranas da IPFM (PAM Membranas Seletivas) e de dados da literatura.

A fabricante da membrana de osmose inversa DOW Filmtec recomenda uma operação sob pressão máxima de 15,5 bar. Em relação à faixa de pressões da unidade de filtração, a bomba do vaso de pressão de NF/OI opera em até 17 bar e seus sensores funcionam de 0 a 20 bar. Consultando a literatura para valores de referência, Tateoka (2014) utilizou em seu estudo de tratamento de águas para abastecimento por nanofiltração para remoção de pesticidas, em escala piloto, pressões de 5,5 e 7,5 bar, enquanto Simões (2016) operou seu sistema de membranas de OI a uma pressão de 8 bar, em escala piloto com a mesma membrana utilizada neste estudo, para a remoção de bisfenol-A.

Portanto, levando em consideração que a utilização de elevadas pressões requer um grande consumo de energia e pode diminuir a vida útil da membrana, resultando em altos custos de operação, foi adotado o valor de 7,5 bar (750 kPa) como pressão de operação para a membrana de OI nos Experimentos C2-OI, C3-OI e C4-OI.

5.3 FASE EXPERIMENTAL C – EXPERIMENTOS DE TRATABILIDADE POR CICLO COMPLETO E POR FILTRAÇÃO EM MEMBRANAS

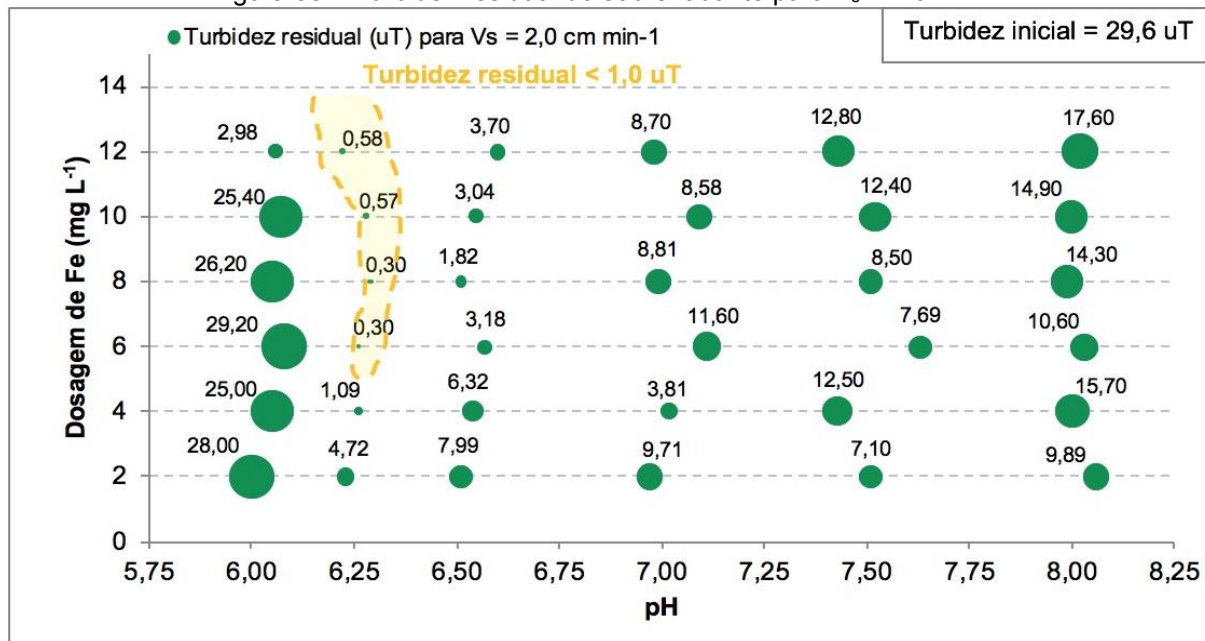
5.3.1 Determinação das condições de coagulação

Os diagramas de coagulação foram elaborados após a realização dos ensaios em equipamento Jarteste, com a água bruta do Ribeirão Cafezal, simulando as etapas de Coagulação, Floculação e Sedimentação – CFS, a partir da variação dos valores de pH e dosagem de ferro - D_{Fe} e da medida dos parâmetros turbidez e cor aparente residuais do sobrenadante, obtidas para as velocidades de sedimentação de 1,0 e 2,0 cm min^{-1} (tempos de sedimentação de 7 e 3,5 min, respectivamente).

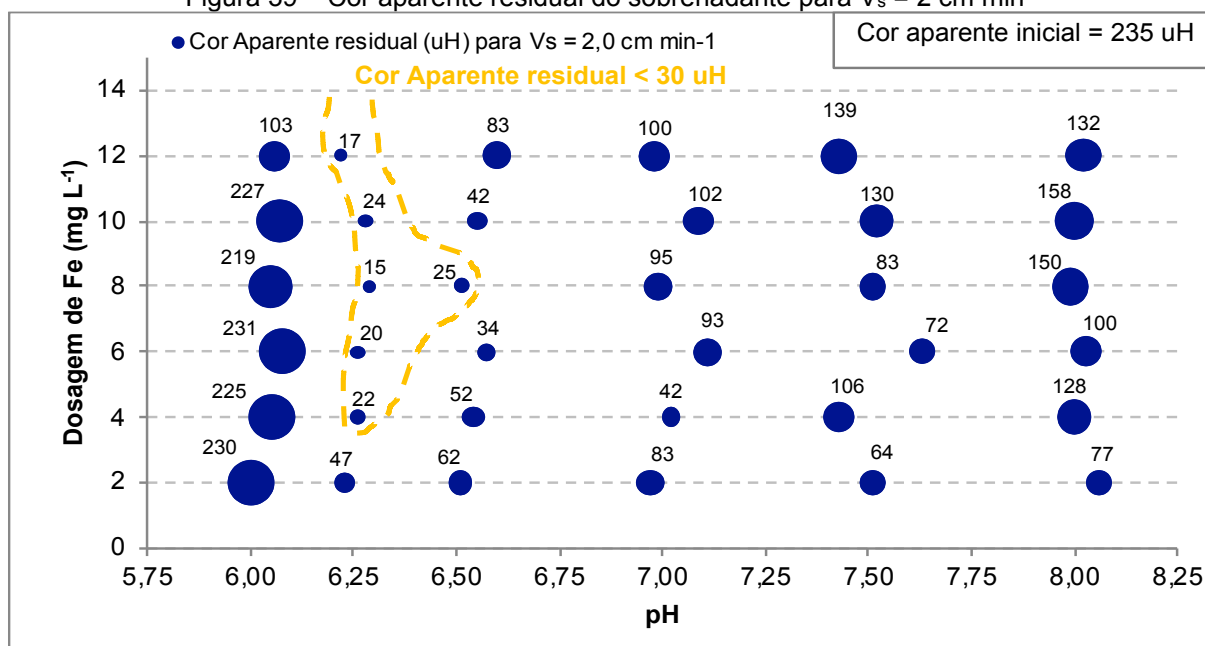
A Figura 38 e a Figura 39 apresentam os diagramas de coagulação para os parâmetros turbidez e cor aparente, respectivamente, do sobrenadante para a velocidade de sedimentação de 2 cm min^{-1} . A região de maior eficiência foi delimitada para valores de até 1 uT para turbidez e 30 uH para cor aparente, dobro dos valores máximos permitidos - VMP da Portaria nº 888 do MS-GM de 2021 (BRASIL, 2021),

considerando sobrenadante da etapa de sedimentação, restando ainda a etapa complementar de tratamento por filtração.

Figura 38 – Turbidez residual do sobrenadante para $V_s = 2 \text{ cm min}^{-1}$

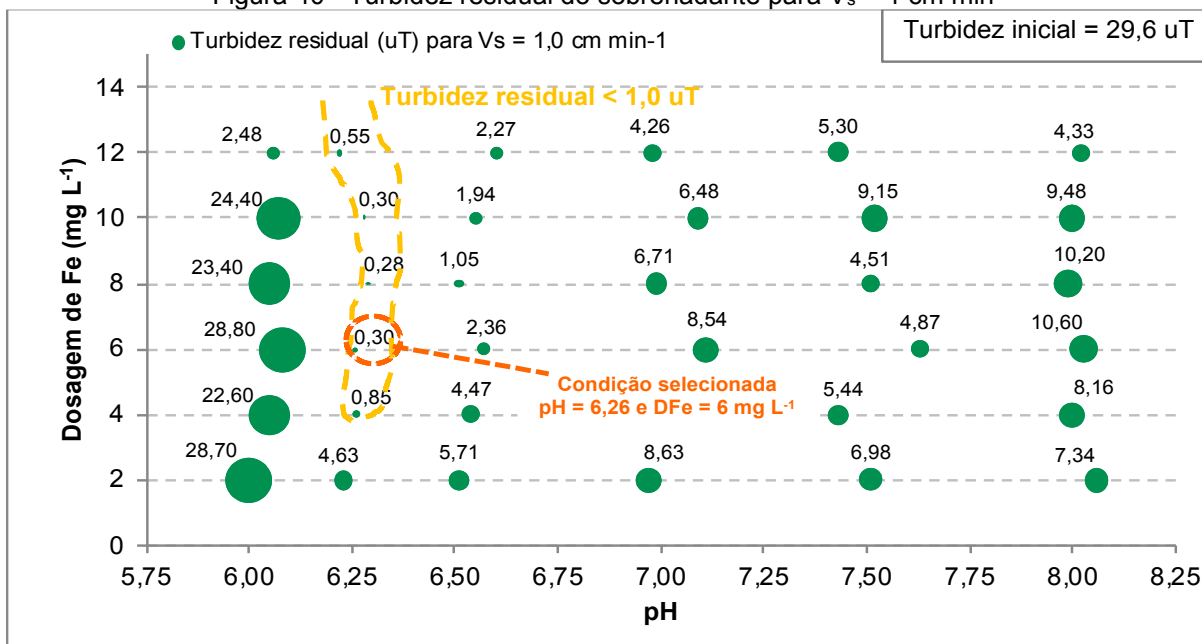


Analisando a Figura 38, pode-se verificar que, para a velocidade de sedimentação de 2 cm min^{-1} , os valores residuais de turbidez variaram entre 0,30 e 29,2 uT para as diferentes condições de coagulação testadas, com porcentagens de remoção entre 98,99 e 1,35%. A região delimitada corresponde às condições que resultaram em valores de turbidez menores que 1,0 uT (remoções superiores a 96,6%) corresponde às condições de dosagem D_{Fe} entre 6 e 12 mg L^{-1} em valores de pH próximos de 6,25.

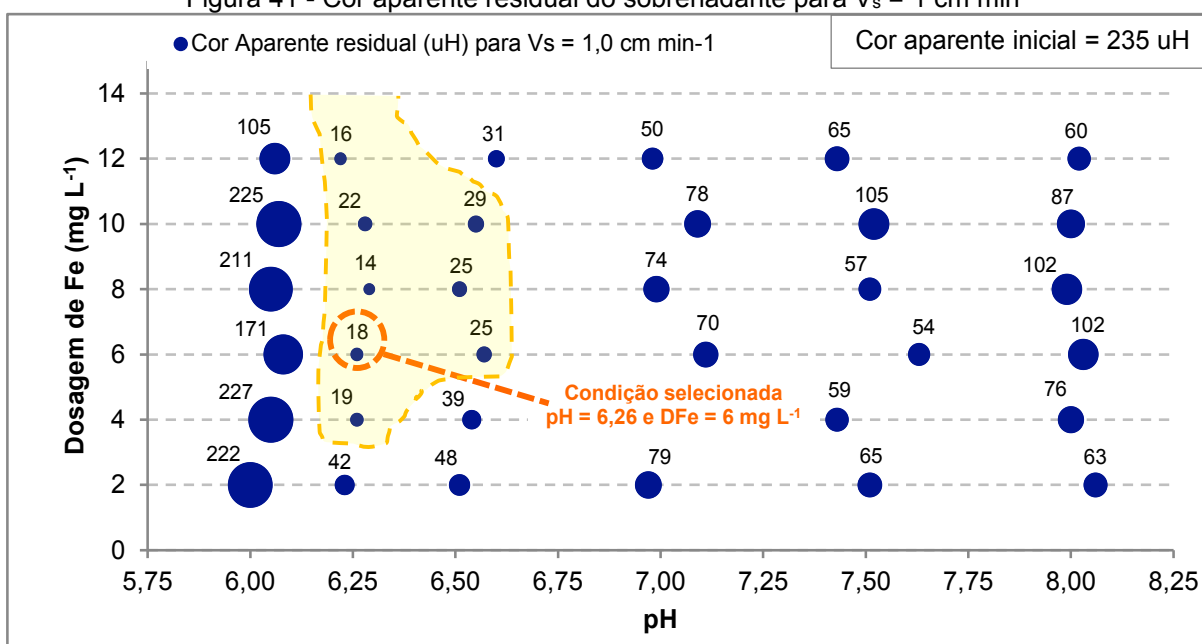
Figura 39 – Cor aparente residual do sobrenadante para $V_s = 2 \text{ cm min}^{-1}$ 

Em relação à cor aparente, conforme observa-se na Figura 39, os valores residuais variaram entre 15 e 231 uH, com porcentagens de remoção entre 93,62 e 1,70%. A região delimitada engloba as condições que apresentaram valores de cor aparente inferiores a 30 uH (remoções superiores a 87,2%), abrangendo as condições de D_{Fe} de 4 a 12 mg L^{-1} para o pH próximo de 6,25 e a D_{Fe} de 8 mg L^{-1} para o pH próximo de 6,5.

Na Figura 40 e Figura 41 são apresentados os diagramas de coagulação em relação aos valores residuais de turbidez e cor aparente, respectivamente, para velocidade de sedimentação de 1 cm min^{-1} .

Figura 40 - Turbidez residual do sobrenadante para $V_s = 1 \text{ cm min}^{-1}$ 

Através da Figura 40, nota-se que, para a velocidade de sedimentação de 1 cm min^{-1} , os valores residuais de turbidez variaram entre 0,28 e 28,8 uT para as diferentes condições de coagulação testadas, com porcentagens de remoção entre 99,05 e 2,70%. A região delimitada, correspondente aos valores de turbidez menores que 1,0 uT, passou a incluir para essa velocidade de sedimentação a condição de D_{Fe} de 4 mg L^{-1} em pH próximo de 6,25.

Figura 41 - Cor aparente residual do sobrenadante para $V_s = 1 \text{ cm min}^{-1}$ 

Quanto a cor aparente (Figura 41), os valores residuais variaram entre 14 e 227 uH, com porcentagens de remoção entre 94,04 e 3,40%. A região delimitada que corresponde aos valores de cor aparente menores que 30 uH, por sua vez, passou a incluir as condições com D_{Fe} de 6 e 10 mg L⁻¹ em pH próximo de 6,50.

Para as condições avaliadas, os efluentes coletados para a maior velocidade testada (2 cm min⁻¹) apresentaram valores similares aos obtidos para os sobrenadantes coletados para a velocidade de 1 cm min⁻¹.

De forma geral, foi possível observar que as condições mais desfavoráveis de coagulação ocorreram para os pHs 6,0 e 8,0, ambos com dosagens de coagulante de 2 a 10 mg L⁻¹. Ainda, a dosagem de Fe de 2 mg L⁻¹ foi insuficiente para todos os pHs testados, resultando em valores fora da área delimitada como de eficiência satisfatória. O pH de coagulação interfere diretamente na CFS, sendo observada considerável perda de eficiência para valores de pH acima da neutralidade (pH ≥ 7).

A condição de coagulação selecionada para aplicação no Experimento de Ciclo Completo foi a D_{Fe} de 6 mg L⁻¹ e pH 6,26, cuja porcentagem de remoção de turbidez foi de 98,99%, com valor residual de 0,30 uT. Embora a maior eficiência de remoção de turbidez tenha ocorrido para D_{Fe} de 8 mg L⁻¹ e pH 6,29 (99,05% de remoção, com residual de 0,28 uT), ao se considerar a relação custo x benefício, a pequena melhora na eficiência não justificaria o aumento de 2 mg L⁻¹ na dosagem de coagulante.

Além da questão financeira, evita-se também maiores dosagens de ferro no tratamento de água porque a presença de residuais elevados do metal pode resultar em implicações operacionais (depósitos, incrustações, aparecimento de bactérias ferruginosas nocivas nas redes de distribuição), estéticas (aparecimento de gosto, odor e coloração na água) e até danosas à saúde do homem a longo prazo (CHATURVEDI e DAVE, 2012).

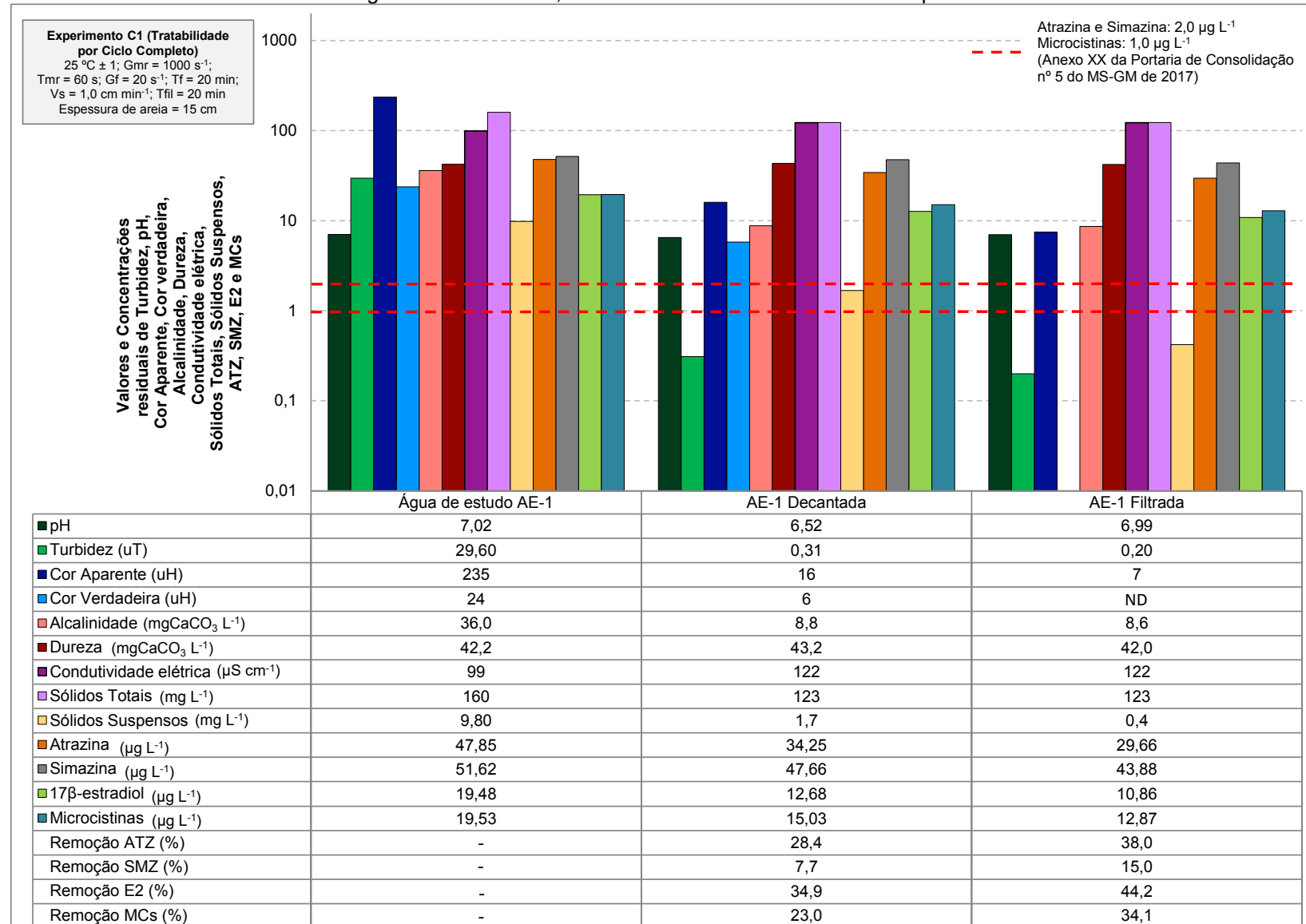
5.3.2 Experimento C1 – Tratabilidade por Ciclo Completo com AE-1

Para a simulação do tratamento por Ciclo Completo no Experimento C1 com a AE-1, a condição de coagulação selecionada (D_{Fe} de 6 mg L⁻¹ e pH de coagulação de 6,26) foi reproduzida. Nesse experimento, a AE-1 foi preparada pela fortificação da água bruta com ATZ, SMZ, E2 e MCs, de forma a obter concentrações finais da ordem

de 50 $\mu\text{g L}^{-1}$ para ATZ e SMZ e 20 $\mu\text{g L}^{-1}$ para E2 e Mcs, resultando em concentrações finais de 47,85; 51,62; 19,48 e 19,53 $\mu\text{g L}^{-1}$ de ATZ, SMZ, E2 e MCs, respectivamente.

Para avaliar a eficiência do tratamento por ciclo completo, foram caracterizadas as amostras de AE-1 decantada (após sedimentação) e AE-1 filtrada (após filtração). Além disso, as concentrações residuais dos contaminantes de interesse destas amostras foram utilizadas como referência na preparação das águas de estudo AE-2 (utilizada nos Experimentos C3-MF; C3-NF e C3-OI) e AE-3 (utilizada nos Experimentos C4-NF e C4-OI), respectivamente.

Figura 42 – Valor e concentração residual de pH, turbidez, cor aparente e verdadeira, alcalinidade, dureza, condutividade elétrica, sólidos, ATZ, SMZ, E2 e MCs da água de estudo AE-1, AE-1 decantado e AE-1 filtrada do Experimento C1



ND = Não Detectável

A partir da Figura 42, verificou-se elevada redução nos valores de turbidez, cor aparente, cor verdadeira e sólidos suspensos após a filtração, com porcentagens de remoção de 99,3; 96,8; 100,0 e 95,7%, e valores residuais de 0,20 uT, 7 uH, valor < LQ do método (3 uH) e 0,4 mg L⁻¹, respectivamente. Dessa maneira, o tratamento por ciclo completo foi eficiente na redução de sólidos suspensos e matéria orgânica natural representada por cor verdadeira na água de estudo.

A Portaria nº 888 do MS-GM de 2021 (BRASIL, 2021) estabelece que para os efluentes do tratamento por ciclo completo com filtração rápida: o Valor Máximo Permitido – VMP de turbidez é de 0,5 uT, em 95% das amostras analisadas; o VMP de cor aparente é de 15 uH; e a faixa considerada ideal de pH consiste entre 6,0 e 9,0. Deste modo, a água tratada, produzida pelo tratamento por ciclo completo, atendeu ao padrão de potabilidade para os parâmetros turbidez, pH e ao padrão organoléptico cor aparente.

As concentrações residuais de ATZ, SMZ, E2 e MCs para a AE-1 decantada foram de 34,25; 47,66; 12,68 e 15,03 µg L⁻¹, respectivamente, correspondendo a remoções de 28,4; 7,7; 34,9 e 23,0%. Para a AE-1 filtrada, as concentrações residuais foram de 29,66; 43,88; 10,86 e 12,87 µg L⁻¹, respectivamente, correspondendo a remoções de 38,0; 15,0; 44,2 e 34,1%. Assim, pode-se constatar que a etapa de filtração em areia contribuiu para o aumento na remoção dos contaminantes de estudo, no entanto ainda apresentou insuficientes porcentagens de remoção. Como esperado, o valor residual de ATZ e SMZ da água filtrada não atendeu ao VMP de 2,0 µg L⁻¹ estabelecido pela Portaria nº 888 do MS-GM de 2021 (BRASIL, 2021).

Estes resultados comprovaram a limitada eficiência do tratamento por ciclo completo para remoção dos analitos de interesse ATZ, SMZ, E2 e MCs e a necessidade de tratamento complementar para a produção de água potável e segura ao consumo humano.

5.3.3 Tratabilidade por Filtração em Membranas com AE-1

5.3.3.1 Experimento C2-MF – Tratabilidade por Microfiltração com AE-1

O Experimento C2-MF de microfiltração na IPFM foi realizado com a AE-1 (a mesma do Experimento C1), com pressão de alimentação/operação constante e fluxo

de permeado variável ao longo do tempo, de acordo com o nível de colmatação da membrana. Dessa forma, a IPMF foi operada com a pressão de alimentação selecionada no item 5.2.2 de 0,3 bar (30 kPa) e recirculação total do concentrado por um período de 5 horas. No decorrer do experimento, a pressão transmembrana manteve-se estável e a temperatura do permeado e do concentrado variou entre 28,5 e 29,5°C.

Em função do fluxo variável de concentrado, a qualidade da água de alimentação também variou, o que pode ter contribuído para a aceleração da formação de torta devido ao aumento da concentração de particulados na água de alimentação ao longo do tempo.

A Figura 43 apresenta os dados de monitoramento do Experimento C2-MF, indicando os valores pontuais dos fluxos de alimentação/operacão, de permeado e de recirculação do concentrado, além dos valores de pressão transmembrana resultante, e a Tabela 20 apresenta os valores mínimos, máximos e médios, o desvio padrão e o coeficiente de variação dos referidos parâmetros operacionais.

Figura 43 – Valores de pressão transmembrana, dos fluxos de alimentação, concentrado e permeado ao longo do Experimento C2-MF

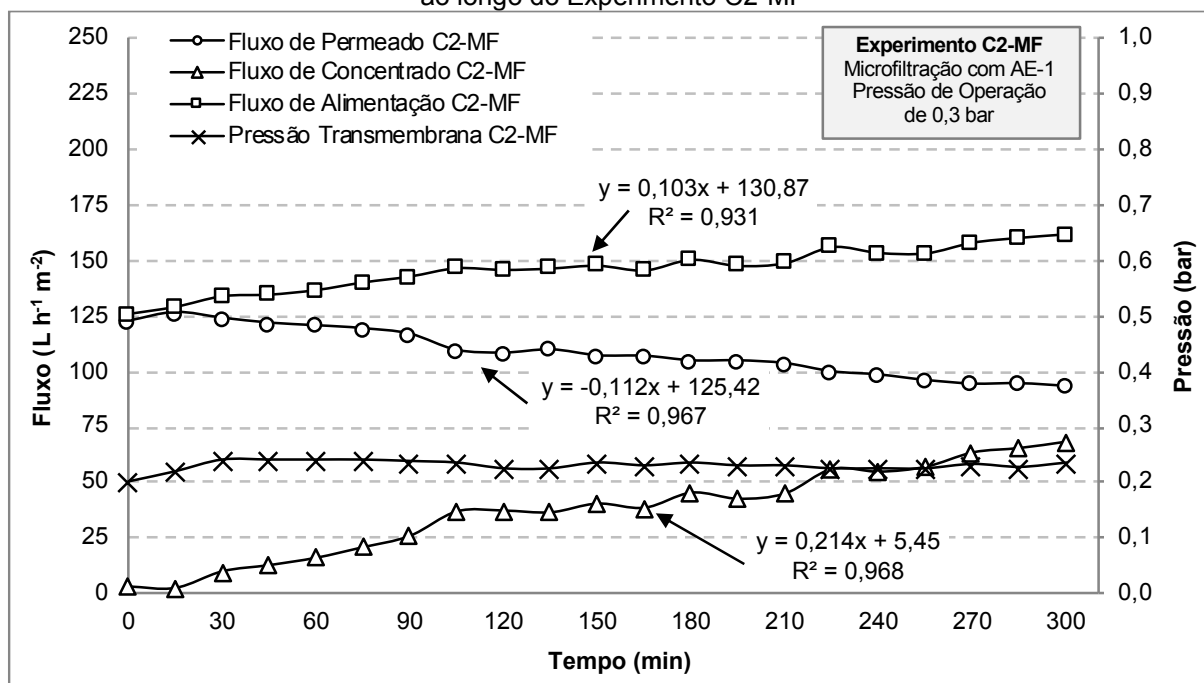


Tabela 20 – Valores mínimos, médios, máximos e desvio padrão dos parâmetros operacionais do Experimento C2-MF

Parâmetros Operacionais	Valor Mínimo	Valor Máximo	Valor Médio (n = 21)	Desvio Padrão	Coefficiente de Variação (%)
Pressão de Alimentação (bar)	0,26	0,30	0,29	0,01	3,4
Pressão de Concentrado (bar)	0,15	0,18	0,17	0,01	5,9
Pressão Transmembrana (bar)	0,20	0,24	0,23	0,01	4,3
Fluxo de Alimentação (L h ⁻¹ m ⁻²)	126,1	162,2	146,2	9,9	6,8
Fluxo de Permeado (L h ⁻¹ m ⁻²)	93,5	126,3	108,8	10,6	9,7
Fluxo de Concentrado (L h ⁻¹ m ⁻²)	3,0	68,8	37,6	20,3	54,0

n = número de amostras

A partir da Figura 43 e Tabela 20, confirma-se a manutenção das pressões de alimentação e transmembrana em valores aproximadamente constantes ao longo de todo o Experimento C2-MF, com valores médios de $0,29 \pm 0,01$ bar (coeficiente de variação - CV de 3,4%) e de $0,23 \pm 0,01$ bar (CV de 4,3%), respectivamente.

O fluxo de permeado, como esperado, foi sendo reduzido ao longo do experimento de seu valor máximo de $126,3 \text{ L h}^{-1} \text{ m}^{-2}$, obtido aos 15 min de operação, até seu valor mínimo de $93,5 \text{ L h}^{-1} \text{ m}^{-2}$, às 5 h de operação. Tal variação representa uma perda de 26,0% da capacidade de produção de água microfiltrada. Esta perda está associada à colmatação dos poros da membrana de MF e à formação de torta de lodo em sua superfície. Em resumo, o fluxo de permeado apresentou valor médio de $108,67 \pm 10,6 \text{ L h}^{-1} \text{ m}^{-2}$, com CV de 9,7%.

O fluxo da água recirculada, constituída pela vazão total de concentrado da unidade de filtração, por sua vez, aumentou gradativamente durante a microfiltração, variando de 3,0 (aos 15 min de operação) a $68,8 \text{ L h}^{-1} \text{ m}^{-2}$ (às 5h de operação). Elevada variabilidade foi observada para o parâmetro, cujo valor médio foi de $37,6 \pm 20,3 \text{ L h}^{-1} \text{ m}^{-2}$ e CV de 54,0%.

Ajustando os valores dos fluxos de permeado e de concentrado a um modelo de regressão linear, pode-se perceber que a taxa de variação (coeficiente angular da reta) dos mesmos difere significativamente. O fluxo de permeado decai a uma taxa de $0,112 \text{ L h}^{-1} \text{ m}^{-2}$ por minuto ($R^2 = 0,967$), enquanto o fluxo de concentrado se eleva a uma taxa de $0,214 \text{ L h}^{-1} \text{ m}^{-2}$ por minuto ($R^2 = 0,968$), valor 1,91 vezes maior que a taxa de decaimento do permeado. Como consequência, a variação do fluxo de alimentação foi crescente à taxa de $0,103 \text{ L h}^{-1} \text{ m}^{-2}$ por minuto.

Ressalta-se que no modo operacional adotado, ao final do experimento, o fluxo de concentrado correspondeu a 42,4% do fluxo de alimentação, o que implicaria em

considerável aumento do custo energético de produção, principal fator no custo global do tratamento, além da redução do índice de produtividade de água pelo sistema, podendo atingir uma condição insustentável para aplicação em escala real. Tal problema pode ser contornado com a aplicação de ciclos de retrolavagem, que elimina parcialmente a torta de lodo formada na superfície da membrana, recuperando a produção de permeado.

Em relação aos parâmetros de qualidade do permeado produzido, os valores pontuais dos parâmetros ao longo do tempo estão representados na Figura 44 e os valores mínimos, máximos e médios, os desvios padrão e a remoção média (em relação às características iniciais da AE-1) estão apresentados na Tabela 21.

Figura 44 – Valores de turbidez, pH, cor aparente, ATZ, SMZ, E2 e MCs do permeado ao longo do Experimento C2-MF

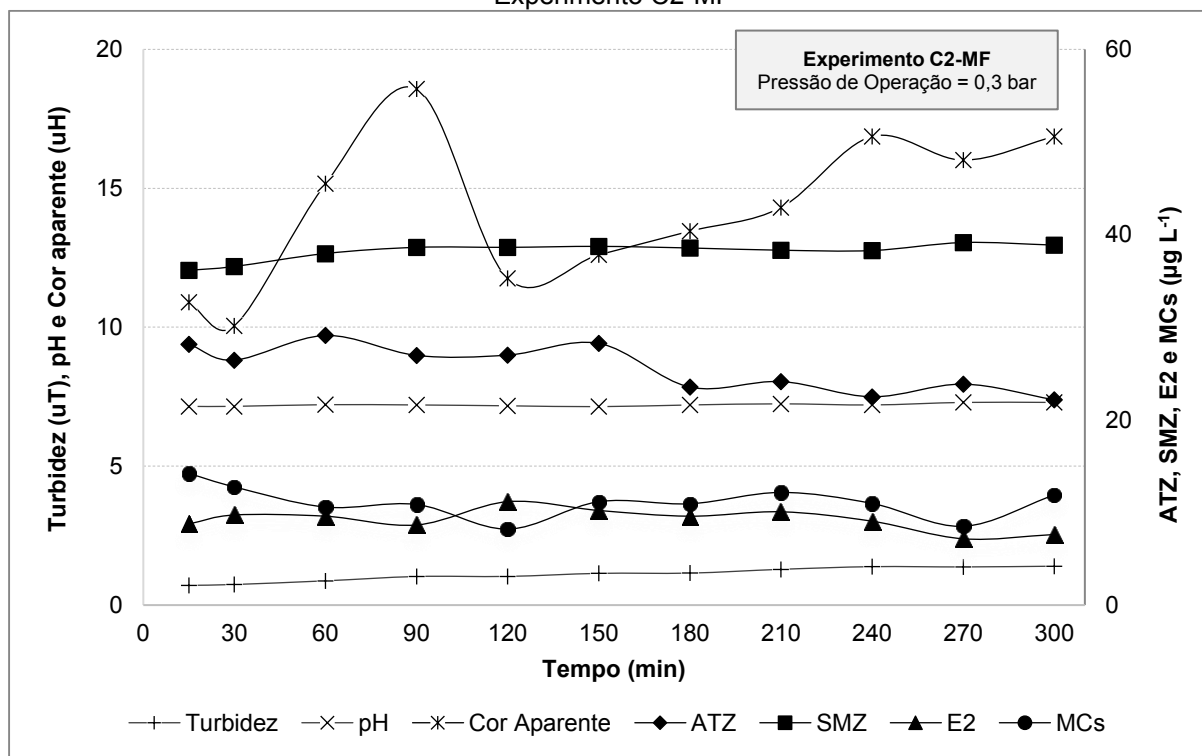


Tabela 21 - Valores mínimos, médios e máximos, desvio padrão, coeficiente de variação e porcentagem de remoção dos parâmetros de qualidade do permeado do Experimento C2-MF

Parâmetros	AE-1	Permeado C2-MF					
		Valor Mínimo	Valor Máximo	Valor Médio (n = 12)	Desvio Padrão	Coeficiente de Variação (%)	Remoção média (%)
Turbidez (uT)	29,6	0,71	1,40	1,10	0,25	22,9	96,3
pH	7,02	7,14	7,29	7,20	0,05	0,7	-
Cor Aparente (uH)	235	10	19	14	3	19,2	93,9
ATZ ($\mu\text{g L}^{-1}$)	47,85	22,15	29,11	25,64	2,48	9,7	46,4
SMZ ($\mu\text{g L}^{-1}$)	51,62	36,13	39,13	38,15	0,96	2,5	26,1
E2 ($\mu\text{g L}^{-1}$)	19,48	7,16	11,16	9,24	1,16	12,5	52,6
MCs ($\mu\text{g L}^{-1}$)	19,53	8,21	14,20	11,11	1,72	15,4	43,1

n = número de amostras

Analisando a Figura 44 e a Tabela 21, nota-se que o valor de pH do permeado apresentou-se aproximadamente constante ao longo do experimento, com valor médio de $7,20 \pm 0,05$ e CV de apenas 0,7%. A turbidez, por sua vez, apresentou maior variabilidade, com valores de 0,71 a 1,40 uT (porcentagens de remoção entre 97,6 e 95,3%), do início ao final do experimento, com valor médio de $1,08 \pm 0,25$ uT (CV de 23,1%) e porcentagem de remoção média de 96,4%. O mesmo pode ser notado para a cor aparente, cujos valores variaram entre 10 e 19 uH (porcentagens de remoção entre 95,7 e 91,9%), com valor médio de 14 ± 3 uH (CV de 21,4%) e porcentagem de remoção média de 94,0%.

Com relação ao contaminante ATZ, houve uma variação de 22,15 a 29,11 $\mu\text{g L}^{-1}$ (porcentagens de remoção entre 39,2 e 53,7%), do início ao final do experimento, com valor médio de $25,64 \pm 2,48$ $\mu\text{g L}^{-1}$ (CV de 9,7%) e porcentagem de remoção média de 46,4%. O contaminante SMZ, por sua vez, apresentou valores residuais no permeado variando de 36,13 a 39,13 $\mu\text{g L}^{-1}$ (porcentagens de remoção entre 24,2 e 30,0%), com valor médio de $38,15 \pm 0,96$ $\mu\text{g L}^{-1}$ (CV de 2,5%) e porcentagem de remoção média de 26,1%. Já para o contaminante E2, a variação foi de 7,16 a 11,16 $\mu\text{g L}^{-1}$ (porcentagens de remoção entre 44,7 e 63,2%) com valor médio de $9,24 \pm 1,16$ $\mu\text{g L}^{-1}$ (CV de 12,5%) e porcentagem de remoção média de 52,6%. Por fim, para MCs, os residuais variaram de 8,21 a 14,20 $\mu\text{g L}^{-1}$ (porcentagens de remoção entre 27,3 e 58,0%), com valor médio de $11,11 \pm 1,72$ $\mu\text{g L}^{-1}$ (CV de 15,4%) e porcentagem de remoção média de 43,1%.

A ineficiência do tratamento no Experimento C2-MF na remoção dos contaminantes ATZ, SMZ, E2 e MCs está relacionada principalmente com a porosidade da membrana, que possui poros na faixa entre 0,1 e 10 μm , removendo

apenas materiais em suspensão com massa molar maior que 500 kDa (HABERT et al., 2006; SCHNEIDER e TSUTIYA, 2001). Como os compostos possuem massa molar de 215,7 g mol⁻¹ para a ATZ, de 201,7 g mol⁻¹ para a SMZ, de 272,4 g mol⁻¹ para o E2 e entre 800 e 1100 Da para as MCs, já era esperado que a membrana de MF não fosse capaz de reter tais contaminantes.

De maneira geral, o permeado produzido pelo Experimento C2-MF não atendeu aos padrões de potabilidade estipulados pela Portaria nº 888 do MS-GM de 2021 (BRASIL, 2021), uma vez que a turbidez obtida foi maior que 0,1 uT, VMP estabelecido para efluentes de sistemas de filtração em membranas. Vale ressaltar que o referido VMP foi estabelecido somente nesta última atualização da Portaria e não há especificação qualquer sobre o tipo de membrana ou configuração de sistema para os quais deve ser atendido. Por outro lado, sabe-se que a técnica de microfiltração não apresenta capacidade para atingir tais níveis de eficiência em relação à turbidez, podendo-se considerar este VMP bastante restritivo para tal aplicação. Como esperado, as concentrações de ATZ e SMZ ultrapassaram o VMP de 2,0 µg L⁻¹ e a de MCs ultrapassou o VMP de 1,0 µg L⁻¹. Com relação ao padrão organoléptico, a cor aparente média se enquadrou ao VMP de 15 uH.

Para o Experimento C2-MF, o tanque de alimentação, que recebia a água de estudo e a totalidade do volume de concentrado, foi operado em nível constante. Ao final do experimento, o volume de concentrado gerado foi de 39,42 L. Considerando uma produção média a partir do valor médio de fluxo de permeado por 5h de experimento (108,8 L h⁻¹ m⁻² x 5 h x 4 m² = 2176 L), o volume de concentrado gerado correspondeu a apenas 1,8% do volume de água tratada produzida. Para a avaliação da qualidade do concentrado produzido no Experimento C2-MF, também foram monitorados os mesmos parâmetros do permeado para os tempos de 15 min, 2h30m e 5,0 h de operação, cujos valores estão apresentados na Tabela 22.

Tabela 22 – Valores de turbidez, pH e cor aparente do concentrado do Experimento C2-MF nos tempos de 15 min, 2h30min e 5h

Parâmetros	AE-1	Concentrado C2-MF					Desvio Padrão	Coeficiente de Variação (%)
		Valor coleta 15 min	Valor coleta 2h30min	Valor coleta 5h	Valor médio (n = 3)			
Turbidez (uT)	29,6	19,97	25,20	26,50	23,89	3,46	14,5	
pH	7,02	7,31	7,28	7,33	7,31	0,03	0,3	
Cor Aparente (uH)	235	204	227	233	221	16	7,1	

n = número de amostras

A partir da Tabela 22, nota-se que assim como para o permeado, o concentrado também não apresentou variabilidade de pH durante as 5 horas de monitoramento, com valor médio de $7,31 \pm 0,03$ e CV de apenas 0,4%. Para os parâmetros turbidez e cor aparente, pode-se observar que o comportamento foi de aumento no decorrer do tempo, fato esperado, visto que, o mesmo recircula a água concentrada de particulados no sistema. Como a MF remove em sua maioria sólidos suspensos, e o concentrado é totalmente recirculado, é natural que ocorra aumento de turbidez e cor aparente no concentrado ao longo do tempo. Assim, pode-se verificar que os valores médios de turbidez e cor aparente, foram de $23,90 \pm 3,46$ uT (CV de 14,0%) e 221 ± 16 uH (CV de 7,2%), respectivamente. Quando comparado os tempos de 15 minutos e 5 horas para tais parâmetros, observa-se que houve um acréscimo de 32,7% (Fator de Concentração – FC = 1,33 vezes) para a turbidez e 14,2% (FC = 1,14) para a cor aparente.

Em função de problemas operacionais no tanque de recirculação neste experimento, ocorreram descartes pontuais de concentrado ao longo do monitoramento, o que comprometeu a análise dos fatores de concentração dos contaminantes nesse rejeito. Dessa forma, não foi possível analisar as concentrações de ATZ, SMZ, E2 e MCs dos concentrados coletados.

Como esperado, a qualidade do permeado produzido pela MF de água bruta fortificada AE-1 (Experimento C2-MF) não atendeu aos padrões estabelecidos pela Portaria nº 888 do MS-GM de 2021 (BRASIL, 2021), em relação aos parâmetros avaliados e especialmente aos contaminantes de interesse, sendo necessário a associação de outro tipo de membrana, NF ou OI, como será apresentado nos itens 5.3.3.2 e 5.3.3.3, com os Experimentos C2-NF e C2-OI, respectivamente.

5.3.3.2 Experimento C2-NF – Tratabilidade por Nanofiltração com AE-1 microfiltrada

O Experimento C2-NF de nanofiltração foi realizado com a AE-1 microfiltrada (permeado da microfiltração do Experimento C2-MF) na IPFM, com pressão de alimentação/operação constante de 5 bar (50 kPa), selecionada no item 5.2.2, e recirculação total do concentrado por um período de 5 horas. No decorrer do experimento, a pressão transmembrana manteve-se estável e a temperatura do permeado e do concentrado variou de 29 a 31°C.

Na Figura 45 são apresentados os dados de monitoramento do Experimento C2-NF, com os valores pontuais dos fluxos de alimentação/operação, de permeado e de recirculação do concentrado, além dos valores de pressão transmembrana resultante e a Tabela 23 apresenta os valores mínimos, máximos, médios, o desvio padrão e o coeficiente de variação dos referidos parâmetros operacionais.

Figura 45 – Valores de pressão transmembrana, dos fluxos de alimentação, concentrado e permeado ao longo do Experimento C2-NF

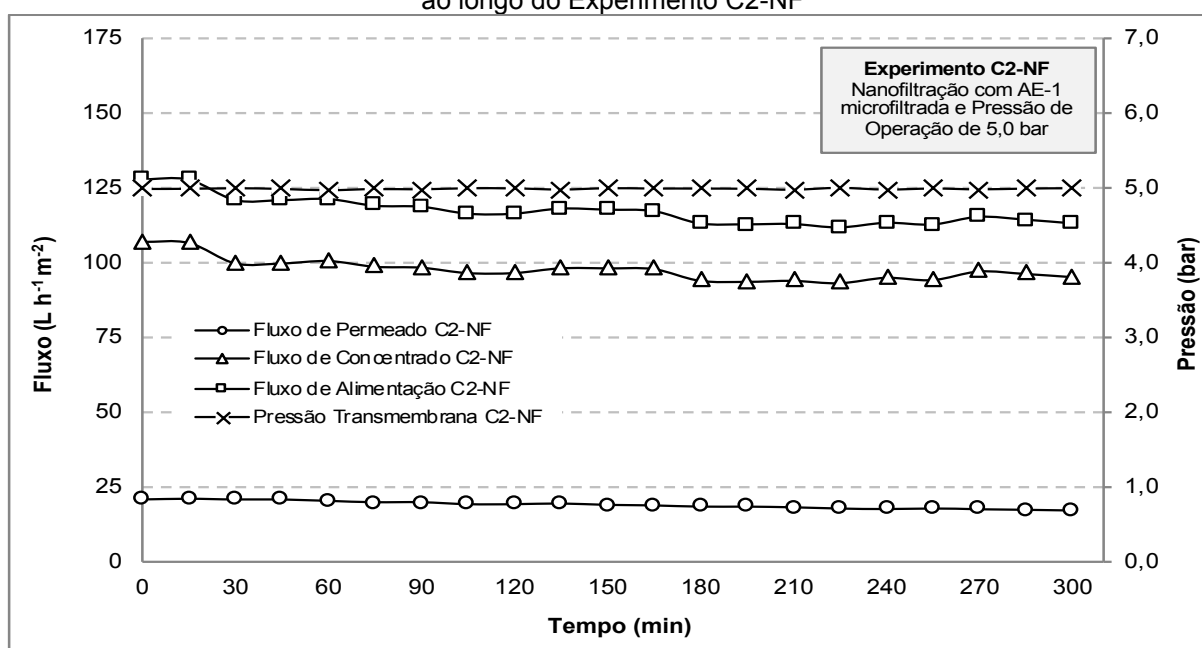


Tabela 23 - Valores mínimos, médios, máximos e desvio padrão dos parâmetros operacionais do Experimento C2-NF

Parâmetros Operacionais	Valor Mínimo	Valor Máximo	Valor Médio (n=21)	Desvio Padrão	Coeficiente de Variação (%)
Pressão de Alimentação (bar)	4,98	5,13	5,04	0,03	0,6
Pressão de Concentrado (bar)	4,87	5,01	4,97	0,03	0,6
Pressão Transmembrana (bar)	4,97	5,02	5,00	0,01	0,2
Fluxo de Alimentação (L h ⁻¹ m ⁻²)	112,1	128,4	117,6	4,7	4,0
Fluxo de Permeado (L h ⁻¹ m ⁻²)	17,7	21,3	19,5	1,2	6,1
Fluxo de Concentrado (L h ⁻¹ m ⁻²)	94,3	107,3	98,2	3,7	3,8

n = número de amostras

A partir da Figura 45, pode-se observar que a pressão transmembrana permaneceu praticamente constante ao longo de todo o Experimento C2-NF, com um valor médio de $5,00 \pm 0,01$ bar e CV de 0,2%. A duração de 5 horas de experimento não foi suficiente para perceber uma redução notável de fluxo de permeado, tendo este variado entre 17,7 e 21,3 L h⁻¹ m⁻², com valor médio de $19,5 \pm 1,2$ L h⁻¹ m⁻² (CV de 6,1%). Como consequência, os fluxos de alimentação e de concentrado também

apresentaram pequenas variações. O fluxo de alimentação variou entre 112,1 e 128,4 L h⁻¹ m⁻² e teve valor médio de 117,6 ± 4,7 L h⁻¹ m⁻² (CV de 4,0%). Já o fluxo de concentrado, variou entre 94,3 e 107,3 L h⁻¹ m⁻² e teve valor médio de 98,2 ± 3,7 L h⁻¹ m⁻² (CV de 3,8%).

Assim, percebe-se que a membrana de NF apresentou um desempenho operacional satisfatório, visto que os fluxos de alimentação, de permeado e de concentrado mantiveram-se estáveis em seus valores durante todo o experimento. Nota-se ainda, através dos coeficientes de variação inferiores dos parâmetros acima, que o Experimento C2-NF apresentou maior estabilidade operacional que o Experimento C2-MF, possivelmente em função das diferenças hidrodinâmicas de escoamento nas diferentes configurações de membranas (fibra oca para MF e espiral para NF).

Em relação aos parâmetros de qualidade do permeado produzido, a Figura 46 apresenta seus valores pontuais ao longo do tempo, enquanto a Tabela 24 apresenta os valores mínimo, máximo e médio, o desvio padrão e a porcentagem de remoção dos mesmos em relação às características iniciais da AE-1.

Figura 46 – Valores de turbidez, ATZ, SMZ e MCs do permeado ao longo do Experimento C2-NF

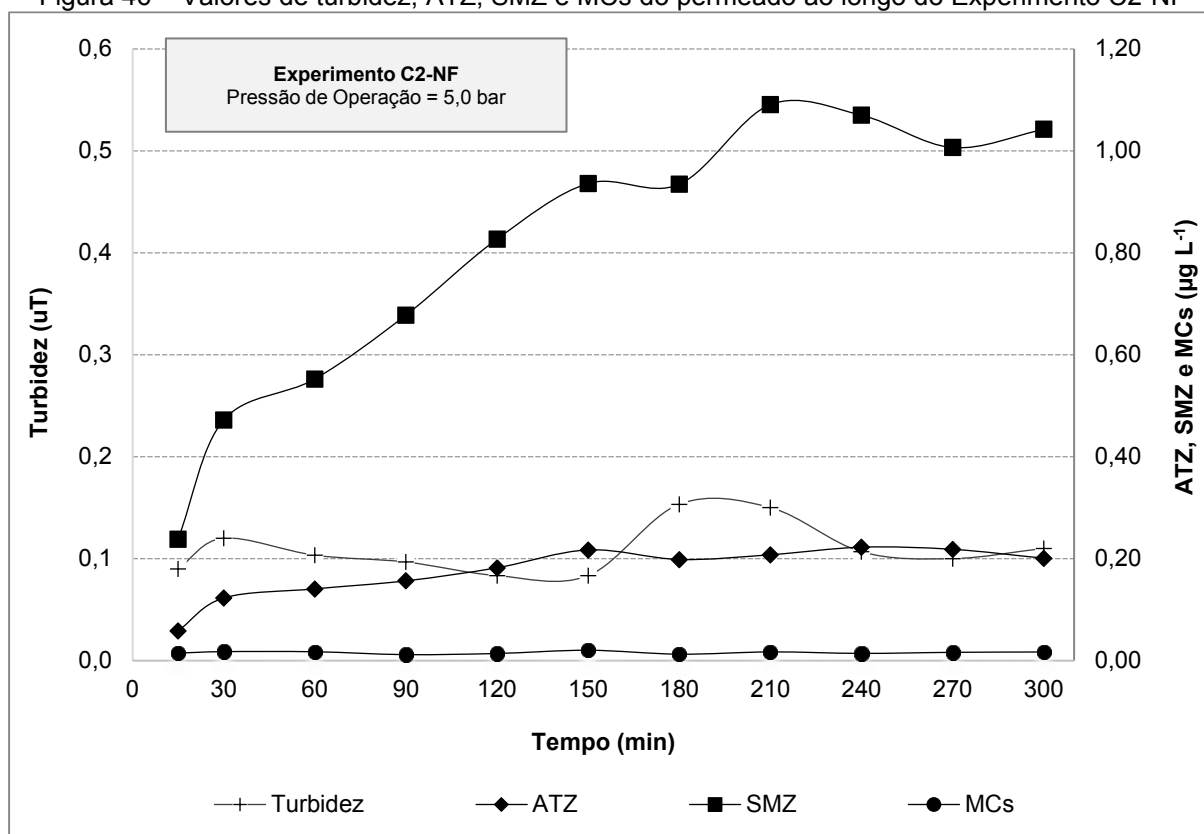


Tabela 24 - Valores mínimos, médios e máximos, desvio padrão, coeficiente de variação e percentagem de remoção dos parâmetros de qualidade do permeado do Experimento C2-NF

Parâmetros	AE-1	Permeado C2-NF					
		Valor Mínimo	Valor Máximo	Valor médio (n=11)	Desvio padrão	Coeficiente de Variação (%)	Remoção média (%)
Turbidez (uT)	29,6	0,08	0,15	0,11	0,02	22,0	99,6
pH	7,02	7,34	7,60	7,46	0,07	0,9	-
Cor Aparente (uH)	235	ND*	4	ND*	-	-	>98,3
ATZ ($\mu\text{g L}^{-1}$)	47,85	0,06	0,22	0,17	0,05	29,2	99,6
SMZ ($\mu\text{g L}^{-1}$)	51,62	0,24	1,09	0,80	0,28	35,1	98,4
E2 ($\mu\text{g L}^{-1}$)	19,48	ND*	ND*	ND*	-	-	>99,99
MCs ($\mu\text{g L}^{-1}$)	19,53	0,012	0,021	0,016	0,003	16,2	99,92

ND* = Não detectável; n = número de amostras

Considerando os dados da Figura 46 e da Tabela 24, não foram observadas notáveis variações nos valores de pH ao longo do tempo, tendo o parâmetro apresentado valor médio de $7,46 \pm 0,07$ e CV de apenas 0,9%. Para turbidez, os valores variaram de 0,08 a 0,15 uT, o valor médio foi de $0,11 \pm 0,02$ uT (CV de 22,0%) e a percentagem de remoção média foi de 99,6%. Já para cor aparente, o máximo valor observado foi de 4 uH, que corresponde justamente ao limite de detecção do método, apresentando assim uma remoção superior a 98,3%.

Com relação ao contaminante ATZ, houve uma variação de 0,06 a $0,22 \mu\text{g L}^{-1}$ (porcentagens de remoção entre 99,5 e 99,9%), do início ao final do experimento, com valor médio de $0,17 \pm 0,05 \mu\text{g L}^{-1}$ (CV de 29,2%) e percentagem de remoção média de 99,6%. O contaminante SMZ, por sua vez, apresentou valores residuais no permeado variando de 0,24 a $1,09 \mu\text{g L}^{-1}$ (porcentagens de remoção entre 97,9 e 99,5%), com valor médio de $0,80 \pm 0,28 \mu\text{g L}^{-1}$ (CV de 35,1%) e percentagem de remoção média de 98,4%. Já para o contaminante E2, os valores obtidos se encontraram todos abaixo do limite de detecção do método cromatográfico, o que indica remoções superiores a 99,99% ao longo de todo o Experimento C2-NF. Por fim, para MCs, os residuais variaram de 0,012 a $0,021 \mu\text{g L}^{-1}$ (porcentagens de remoção entre 99,89 e 99,94%), com valor médio de $0,016 \pm 0,003 \mu\text{g L}^{-1}$ (CV de 16,2%) e percentagem de remoção média de 99,92%.

A nanofiltração mostrou-se altamente eficiente na remoção dos contaminantes de estudo, seguindo a seguinte ordem decrescente de percentagem de remoção média: E2 (>99,99%); MCs (99,92%); ATZ (99,6%); e SMZ (98,4%). As menores percentagens de remoção para SMZ e ATZ estão associadas às menores massas molares que esses compostos possuem – 201,7 e 215,7 Da, respectivamente, o que

os tornam ligeiramente mais suscetíveis à passagem junto ao permeado pela membrana de NF. Na sequência, as maiores porcentagens de remoção para E2 e MCs também estão associadas aos maiores valores de massa molar – 272,4 e entre 800 e 1100 Da, respectivamente, o que os tornam menos suscetíveis à passagem pela membrana. A maior porcentagem de remoção de E2 no permeado, mesmo com o composto possuindo menor massa molar que as MCs, pode indicar uma maior tendência à adsorção do mesmo à membrana ou à matéria orgânica presente, posteriormente retida no concentrado.

A junção dos parâmetros operacionais e de qualidade do permeado, demonstrou um bom desempenho da nanofiltração, com a produção de permeado com qualidade compatível aos padrões de potabilidade conforme a Portaria nº 888 do MS-GM de 2021 (BRASIL, 2021), atendendo ao VMP de $2,0 \mu\text{g L}^{-1}$ para ATZ e SMZ e de $1,0 \mu\text{g L}^{-1}$ para MCs ao longo de todo o experimento. Para valores de turbidez entre a faixa de 0 e $1,0 \text{ uT}$, o Standard Methods (APHA, AWWA, WEF, 2017) recomenda reportar os resultados como múltiplos de $0,05 \text{ uT}$. Dessa forma, verifica-se que o valor médio de turbidez do permeado ($0,11 \text{ uT}$ no turbidímetro), reportado como $0,10 \text{ uT}$, atende ao VMP de $0,1 \text{ uT}$ para efluentes de filtração em membranas. Embora o referido VMP seja bastante restritivo, em operações práticas pode-se adotar o procedimento de descartes periódicos de concentrado ou, ainda, a associação em série de membranas, de forma a reduzir a concentração de sólidos que entra no sistema, garantindo assim um permeado compatível com a legislação.

A operação do Experimento C2-NF também foi realizada com tanque de alimentação em nível constante e, ao final do experimento, o volume de concentrado gerado foi de 38,70 L. Considerando uma produção média a partir do valor médio de fluxo de permeado por 5h de experimento ($19,5 \text{ L h}^{-1} \text{ m}^{-2} \times 5 \text{ h} \times 1,2 \text{ m}^2 = 117 \text{ L}$), o volume de concentrado gerado corresponde a 33,1% do volume de água tratada produzida. Para avaliação da qualidade do concentrado produzido no Experimento C2-NF, foram monitorados os mesmos parâmetros do permeado para os tempos de 15 min, 2h30min e 5,0 h de operação, cujos valores estão apresentados na Tabela 25.

Tabela 25 - Valores de turbidez, pH, cor aparente, ATZ, SMZ, E2 e MCs do concentrado nos tempos de 15 min, 2h30min e 5h do Experimento C2-NF

Parâmetros	AE-1 micro filtrada	Concentrado C2-NF					Desvio Padrão	Coeficiente de Variação (%)
		Valor coleta 15 min	Valor coleta 2h30min	Valor coleta 5h	Valor médio (n=3)			
Turbidez (uT)	1,39	1,85	1,71	2,06	1,87	0,18	9,4	
pH	7,15	7,12	7,16	7,00	7,09	0,08	1,2	
Cor Aparente (uH)	20	47	58	78	61	16	25,8	
ATZ ($\mu\text{g L}^{-1}$)	25,74	46,64	108,11	159,58	104,78	56,54	54,0	
SMZ ($\mu\text{g L}^{-1}$)	37,68	34,88	70,55	106,43	76,62	35,77	50,7	
E2 ($\mu\text{g L}^{-1}$)	9,15	56,64	207,72	303,63	189,33	124,52	65,8	
MCs ($\mu\text{g L}^{-1}$)	10,76	79,98	684,51	1150,13	638,21	536,58	84,1	

n = número de amostras

A partir da Tabela 25, nota-se que assim como o permeado, o concentrado também não apresentou grande variabilidade de pH durante as 5 h de monitoramento, com valor médio de $7,09 \pm 0,08$ e CV de 1,2%. O mesmo ocorreu para a turbidez com valores que variaram de 1,71 a 2,06 uT, tendo resultado em valor médio de $1,87 \pm 0,18$ uT (CV de 9,4%).

Para os demais parâmetros (cor aparente, ATZ, SMZ, E2 e MCs), nota-se a tendência de aumento de concentração com o decorrer do tempo, fato já esperado, visto que a membrana de NF deve ser capaz de remover material dissolvido e moléculas com pequena massa molecular, ocorrendo assim, retenção gradativa destes compostos no concentrado em consequência de sua remoção do permeado.

Nesse experimento, o valor médio de cor aparente no concentrado foi de 61 ± 16 uH (CV de 25,8%), com uma amplitude de 47 a 78 uH, resultando, ao final do experimento, em uma concentração de 290% (FC = 3,9 vezes) em relação ao valor obtido na caracterização da água de alimentação (AE-1 microfiltrada).

A concentração de ATZ no concentrado aumentou ao longo do tempo, passando de 46,64 a $159,58 \mu\text{g L}^{-1}$, resultando, com 5 horas de experimento, em uma concentração do contaminante em relação à água de alimentação de 520% (FC = 6,2 vezes). O mesmo ocorreu para a SMZ, com valores de 34,88 a $106,43 \mu\text{g L}^{-1}$, com aumento do contaminante no concentrado de até 182% (FC = 2,8 vezes). Para o E2, o fator de concentração final, em relação à água de alimentação, foi de 33,2 vezes (aumento de 3.218%), com residuais variando de 56,64 a $303,63 \mu\text{g L}^{-1}$. Por fim, o concentrado apresentou uma variação para MCs de 79,98 a $1150,13 \mu\text{g L}^{-1}$, com fator de concentração ao final do experimento de 106,9 vezes (aumento de 10.589%), o maior dentre todos os contaminantes, corroborando os resultados de maior eficiência

de remoção para o mesmo. Os menores fatores de concentração de contaminantes no concentrado para ATZ e SMZ podem indicar tendência de adsorção destes à membrana de nanofiltração.

Como resultado do Experimento C2-NF, pode-se constatar que para alimentação com AE-1 microfiltrada, o tratamento sequencial por filtração em membrana de NF produziu um permeado com qualidade compatível, para os parâmetros avaliados, aos padrões de potabilidade conforme a Portaria nº 888 do MS-GM de 2021 (BRASIL, 2021). No entanto, também resultou na obtenção de um concentrado com elevada carga de contaminantes que deve ser corretamente tratado e adequadamente disposto no meio ambiente.

5.3.3.3 Experimento C2-OI – Tratabilidade por Osmose Inversa com AE-1 microfiltrada

Assim como no Experimento C2-NF, o Experimento C2-OI de osmose inversa foi realizado com a AE-1 microfiltrada na IPFM, operada com pressão de alimentação/operação constante de 7,5 bar (750 kPa), selecionada no item 5.2.2, e recirculação total do concentrado por um período de 5 horas. No decorrer do experimento, a pressão transmembrana manteve-se estável e a temperatura do permeado e do concentrado variou de 27,5 a 32,5°C.

Na Figura 47 são apresentados os dados de monitoramento do Experimento C2-OI, com os valores pontuais dos fluxos de alimentação/operação, de permeado, de recirculação do concentrado e de pressão transmembrana resultante. A Tabela 26, por sua vez, apresenta os valores mínimos, máximos, médios, o desvio padrão e o coeficiente de variação dos referidos parâmetros operacionais.

Figura 47 – Valores de pressão transmembrana, dos fluxos de alimentação, concentrado e permeado ao longo do Experimento C2-OI

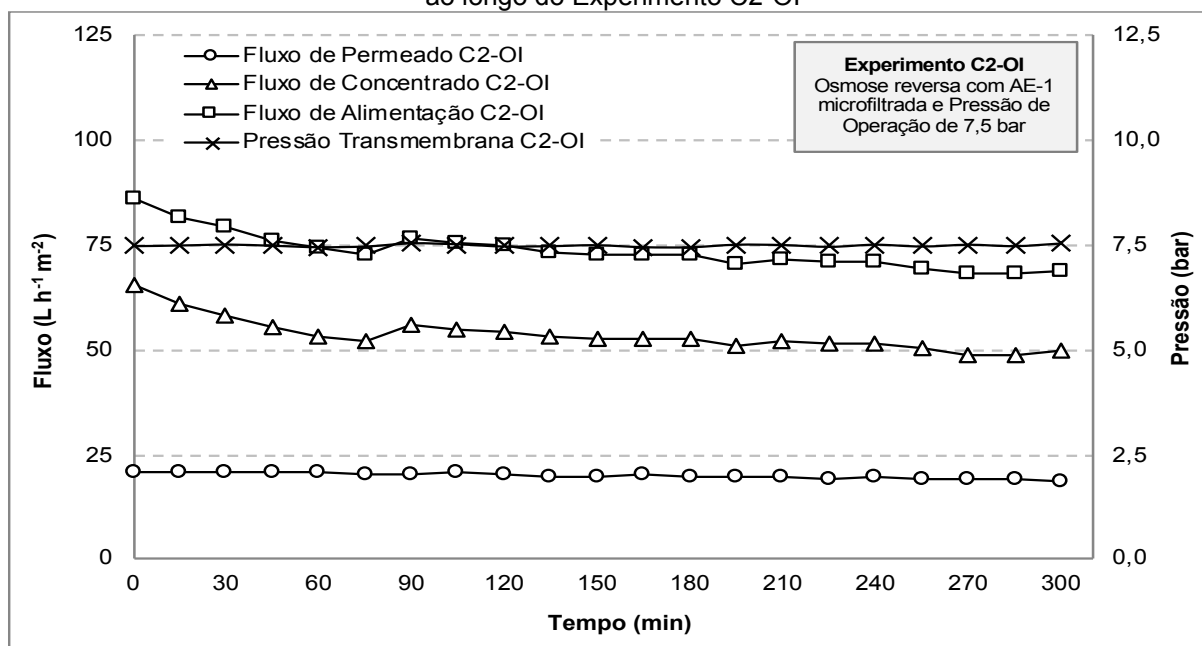


Tabela 26 - Valores mínimos, médios, máximos e desvio padrão dos parâmetros operacionais do Experimento C2-OI

Parâmetros Operacionais	Valor Mínimo	Valor Máximo	Valor médio (n=21)	Desvio padrão	Coefficiente de Variação (%)
Pressão de Alimentação (bar)	7,49	7,58	7,52	0,02	0,3
Pressão de Concentrado (bar)	7,44	7,53	7,48	0,03	0,4
Pressão Transmembrana (bar)	7,47	7,54	7,50	0,02	0,3
Fluxo de Alimentação (L h ⁻¹ m ⁻²)	68,1	86,3	73,7	4,5	6,1
Fluxo de Permeado (L h ⁻¹ m ⁻²)	18,9	20,9	20,1	0,6	3,0
Fluxo de Concentrado (L h ⁻¹ m ⁻²)	48,9	65,5	53,7	4,0	7,4

n = número de amostras

Observa-se que a pressão transmembrana permaneceu praticamente constante ao longo de todo o Experimento C2-OI, confirmando a condição operacional adotada, com valores que variaram de 7,47 a 7,54 bar, valor médio de $7,50 \pm 0,02$ bar e CV de 0,3%. Em relação ao fluxo de permeado, o tempo de 5 horas de operação e monitoramento não foi suficiente para se notar uma queda significativa do fluxo de permeado, cujos valores variaram de 18,9 a 20,9 L h⁻¹ m⁻², com valor médio de $20,1 \pm 0,6$ L h⁻¹ m⁻² e CV de 3,0%.

De acordo com o manual técnico e *datasheet* fornecido pelo fabricante da membrana de OI (TW30-2521, DOW), espera-se um fluxo de permeado de 42,7 L h⁻¹ m⁻² a uma pressão de 15,5 bar para filtração de água ultrapura. Visto que a pressão aplicada durante o experimento foi de 7,5 bar e a resposta obtida foi um fluxo médio

de permeado de $20,1 \pm 0,6 \text{ L h}^{-1} \text{ m}^{-2}$, pode-se considerar que a membrana de OI apresentou performance coerente com os dados técnicos do fabricante.

O fluxo de concentrado apresentou um pequeno decaimento, variando de 65,5 a $48,9 \text{ L h}^{-1} \text{ m}^{-2}$, com valor médio de $53,7 \pm 4,0 \text{ L h}^{-1} \text{ m}^{-2}$ e CV de 7,4%. O mesmo comportamento de decaimento foi observado para o fluxo de alimentação, que apresentou uma média de $73,7 \pm 4,5 \text{ L h}^{-1} \text{ m}^{-2}$ (CV de 6,1%), variando de 86,3 a $68,1 \text{ L h}^{-1} \text{ m}^{-2}$.

Vale destacar ainda, que no Experimento C2-OI percebeu-se uma pequena redução dos fluxos de concentrado e de alimentação durante a primeira hora de operação, provavelmente decorrente da finalização do processo de compactação da membrana e da estabilização do sistema. A partir desse tempo, estes fluxos permaneceram praticamente constantes. Assim, pode-se constatar que para água AE-1 microfiltrada, ao longo do experimento de 5 horas, a membrana de OI apresentou uma boa eficiência operacional, sem a ocorrência de colmatação da membrana a ponto de ocasionar alteração relevante dos fluxos.

Em relação aos parâmetros de qualidade do permeado produzido, a Figura 48 apresenta seus valores pontuais ao longo do tempo, enquanto na Tabela 27 apresenta os valores mínimos, máximos e médios, o desvio padrão e a porcentagens de remoção dos mesmos em relação às características iniciais da AE-1.

Figura 48 – Valores de turbidez, ATZ, SMZ e MCs do permeado ao longo do Experimento C2-OI

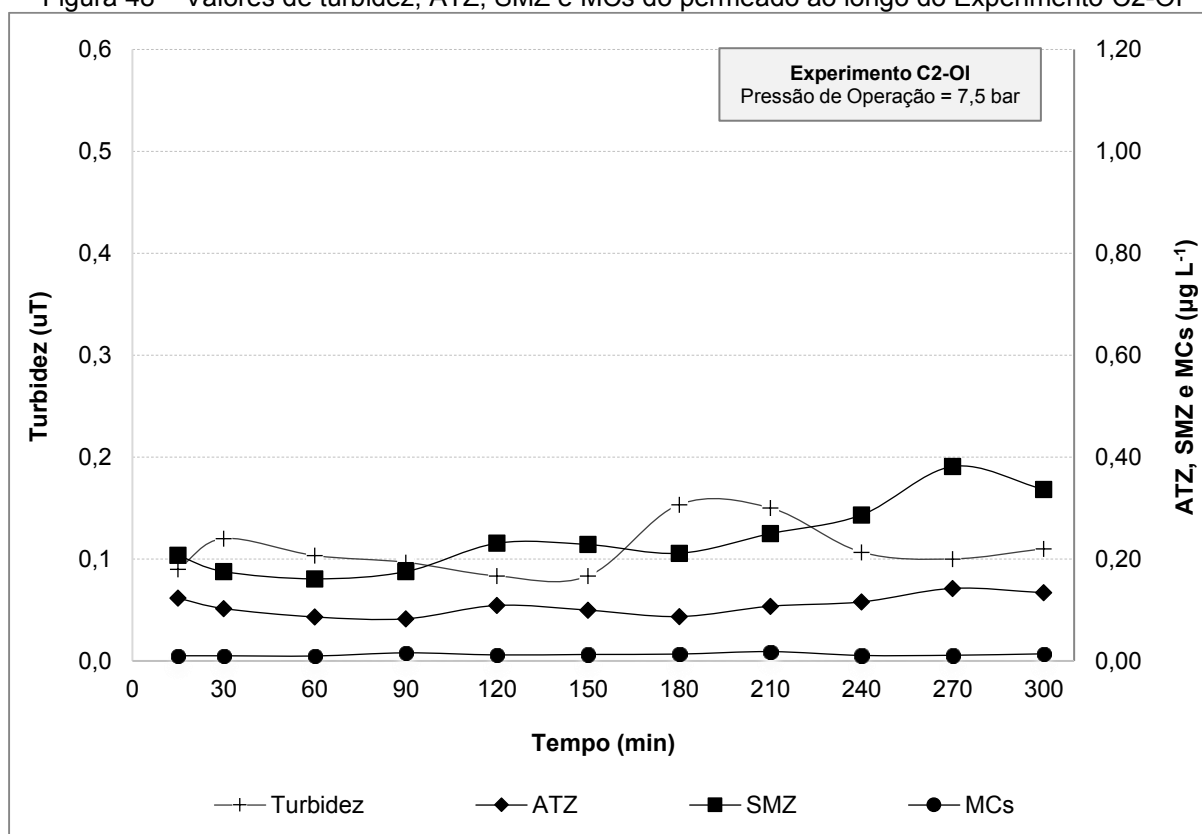


Tabela 27 - Valores mínimos, médios e máximos, desvio padrão, coeficiente de variação e porcentagem de remoção dos parâmetros de qualidade do permeado do Experimento C2-OI

Parâmetros	AE-1	Permeado C2-OI					Remoção média (%)
		Valor Mínimo	Valor Máximo	Valor médio (n=11)	Desvio padrão	Coeficiente de Variação (%)	
Turbidez (uT)	29,6	0,07	0,11	0,09	0,01	15,1	99,7
pH	7,02	7,36	7,59	7,48	0,08	1,0	-
Cor Aparente (uH)	235	ND*	ND*	-	-	-	>98,3
ATZ (µg L ⁻¹)	47,85	0,08	0,14	0,11	0,02	18,0	99,8
SMZ (µg L ⁻¹)	51,62	0,16	0,38	0,24	0,07	28,9	99,5
E2 (µg L ⁻¹)	19,48	ND*	ND*	ND*	-	-	>99,99
MCs (µg L ⁻¹)	19,53	0,009	0,018	0,012	0,003	21,9	99,94

ND* = Não detectável; n = número de amostras

Considerando os dados da Figura 48 e da Tabela 27, não foram observadas notáveis variações nos valores de pH do permeado ao longo do tempo, tendo este parâmetro apresentado valor médio de $7,48 \pm 0,08$ e CV de apenas 1,0%. Para turbidez, os valores variaram de 0,07 a 0,11 uT, com valor médio de $0,09 \pm 0,01$ uT (CV de 15,1%) e porcentagem de remoção média de 99,7%. A cor aparente do permeado, ao longo de todo o Experimento C2-OI, resultou em valores inferiores ao LD do método (4 uH), indicando remoções superiores à 98,3%.

Em relação aos valores residuais no permeado do contaminante ATZ, houve uma variação de 0,08 a 0,14 $\mu\text{g L}^{-1}$ (porcentagens de remoção entre 99,7 e 99,8%), do início ao final do experimento, com valor médio de $0,11 \pm 0,02 \mu\text{g L}^{-1}$ (CV de 18,0%) e porcentagem de remoção média de 99,8%. O contaminante SMZ, por sua vez, apresentou valores residuais no permeado variando de 0,16 a 0,38 $\mu\text{g L}^{-1}$ (porcentagens de remoção entre 99,3 e 99,7%), com valor médio de $0,24 \pm 0,07 \mu\text{g L}^{-1}$ (CV de 28,9%) e porcentagem de remoção média de 99,5%. As concentrações do contaminante E2 no permeado se encontraram todas abaixo do limite de detecção do método cromatográfico, o que indica remoções superiores a 99,99% ao longo de todo o Experimento C2-OI. Por fim, para MCs, os residuais variaram de 0,009 a 0,018 $\mu\text{g L}^{-1}$ (porcentagens de remoção entre 99,91 e 99,95%), com valor médio de $0,012 \pm 0,003 \mu\text{g L}^{-1}$ (CV de 21,9%) e porcentagem de remoção média de 99,94%.

De maneira geral, a osmose inversa mostrou-se altamente eficiente na remoção dos contaminantes de estudo, seguindo a mesma ordem decrescente de porcentagem de remoção média observada no Experimento C2-NF: E2 (>99,99%); MCs (99,94%); ATZ (99,8%); e SMZ (99,5%). As mesmas justificativas apontadas na discussão do Experimento C2-NF podem ser aplicadas aqui. As menores porcentagens de remoção para SMZ e ATZ estão associadas às menores massas molares que esses compostos possuem, enquanto as maiores porcentagens de remoção para E2 e MCs estão associadas aos maiores valores de massa molar. E ainda, que a maior porcentagem de remoção de E2 no permeado, mesmo com o composto possuindo menor massa molar que as MCs, pode indicar uma maior tendência à adsorção do mesmo à membrana ou à matéria orgânica retida.

Embora tente-se elucidar os motivos das diferenças nos valores residuais dos contaminantes, é importante destacar que essa variação é muito pequena, em especial para a osmose inversa, cujas porcentagens médias de remoção dos contaminantes estiveram entre 99,5 e 99,99%.

Observa-se, de maneira geral, que a osmose inversa foi ligeiramente mais eficiente que a nanofiltração na remoção de todos os contaminantes de estudo. No entanto, dada a pequena proporção do aumento de eficiência, a escolha do método filtração em membrana densa (NF ou OI) a ser adotado não deverá ser feita baseada nesse parâmetro.

O permeado da osmose inversa se enquadrado ao padrão de potabilidade da água, com a produção de permeado com qualidade compatível com a Portaria nº 888 do MS-GM de 2021 (BRASIL, 2021), atendendo ao VMP de 0,1 uT para efluentes de filtração em membranas, de 2,0 $\mu\text{g L}^{-1}$ para ATZ e SMZ e de 1,0 $\mu\text{g L}^{-1}$ para MCs ao longo de todo o experimento.

A operação do Experimento C2-OI também foi realizada com tanque de alimentação em nível constante e, ao final do experimento, o volume de concentrado gerado foi de 39,15 L. Considerando uma produção média a partir do valor médio de fluxo de permeado por 5h de experimento ($20,1 \text{ L h}^{-1} \text{ m}^{-2} \times 5 \text{ h} \times 1,2 \text{ m}^2 = 120,6 \text{ L}$), o volume de concentrado gerado corresponde a 32,5% do volume de água tratada produzida. Para avaliação da qualidade do concentrado produzido no Experimento C2-OI, foram monitorados os mesmos parâmetros do permeado para os tempos de 15 min, 2h30min e 5h de operação, cujos valores estão apresentados na Tabela 28.

Tabela 28 - Valores de turbidez, pH, cor aparente, ATZ, SMZ, E2 e MCs do concentrado nos tempos de 15 min, 2h30min e 5h do Experimento C2-OI

Parâmetros	AE-1 micro filtrada	Concentrado C2-OI					Desvio Padrão	Coeficiente de Variação (%)
		Valor coleta 15 min	Valor coleta 2h30min	Valor coleta 5h	Valor médio (n=3)			
Turbidez (uT)	1,39	2,60	3,17	3,37	3,05	0,40	13,1	
pH	7,15	6,84	6,87	7,41	7,04	0,32	4,6	
Cor Aparente (uH)	20	70	100	116	95	23	24,5	
ATZ ($\mu\text{g L}^{-1}$)	25,74	54,42	139,05	231,04	141,50	88,33	62,4	
SMZ ($\mu\text{g L}^{-1}$)	37,68	35,05	76,15	138,86	83,35	52,28	62,7	
E2 ($\mu\text{g L}^{-1}$)	9,15	94,62	298,30	449,60	280,84	178,13	63,4	
MCs ($\mu\text{g L}^{-1}$)	10,76	95,10	938,75	1949,22	994,36	928,31	93,4	

n = número de amostras

A partir da Tabela 28, nota-se que assim como para o permeado, o concentrado também não apresentou grande variabilidade de pH durante o experimento, com valor médio de $7,04 \pm 0,32$ e CV de 4,6%. Para os demais parâmetros (turbidez, cor aparente, ATZ, SMZ, E2 e MCs), comportamento similar ao observado no Experimento C2-NF foi obtido, ou seja, a tendência de aumento de concentração com o passar do tempo devido à capacidade da membrana de OI de reter materiais dissolvidos e moléculas de pequena massa molecular.

O valor da turbidez do concentrado da OI variou entre 2,60 e 3,37 uT e o de cor aparente entre 70 e 116 uH, ou seja, o aumento da concentração em relação à água de alimentação (AE-1 microfiltrada) foi de 142% (FC = 2,4 vezes) para a turbidez e 480% (FC = 5,8 vezes) para cor aparente.

Para os contaminantes ATZ, SMZ, E2 e MCs, percebe-se uma grande variabilidade nos valores do concentrado ao longo das 5 horas de experimento. A concentração de ATZ no concentrado aumentou ao longo do tempo, passando de 54,42 a 231,04 $\mu\text{g L}^{-1}$, resultando, com 5 horas de experimento, em uma concentração do contaminante em relação à água de alimentação de 798% (FC = 9,0 vezes). O mesmo ocorreu para a SMZ, com valores de 35,05 a 138,86 $\mu\text{g L}^{-1}$, com aumento do contaminante no concentrado de até 269% (FC = 3,7 vezes). Para o E2, o fator de concentração final, em relação à água de alimentação, foi de 49,1 vezes (aumento de 4.814%), com residuais variando de 94,62 a 449,60 $\mu\text{g L}^{-1}$. Por fim, o concentrado apresentou uma variação para MCs de 95,10 a 1949,22 $\mu\text{g L}^{-1}$, com fator de concentração ao final do experimento de 181,2 vezes (aumento de 18.015%), o maior dentre todos os contaminantes. Embora os fatores de concentração observados para o concentrado de OI diverjam dos obtidos no Experimento C2-NF, ambos os experimentos apresentaram a mesma ordem decrescente de concentração de contaminantes no concentrado: MCs \rightarrow E2 \rightarrow ATZ \rightarrow SMZ, corroborando os resultados de eficiência de remoção discutidos acima.

Como resultado do Experimento C2-OI, pode-se constatar que, para alimentação com água AE-1 microfiltrada, o tratamento sequencial por filtração em membrana de OI produziu um permeado com qualidade compatível aos padrões de potabilidade conforme a Portaria nº 888 do MS-GM de 2021 (BRASIL, 2021) para todos os parâmetros avaliados. No entanto, também resultou na obtenção de um concentrado com elevada carga de contaminantes que deve ser corretamente tratado e adequadamente disposto no meio ambiente.

5.3.3.4 Experimento C2-MF-R1 – Tratabilidade por Microfiltração com AE-1*

O Experimento C2-MF-R1 de microfiltração na IPFM foi realizado com a AE-1*, composta a partir da água bruta de ETA com fortificação nas mesmas concentrações do Experimento C1 e C2-MF, no entanto, com execução e preparação em momento diferente, o que levou a resultados de caracterização ligeiramente distintos. A IPMF foi operada com a pressão de alimentação constante selecionada no item 5.2.2 de 0,3 bar (30 kPa), fluxo de permeado variável e recirculação total do concentrado por um

período de 5 horas. Neste experimento foram aplicadas retrolavagens a cada 1 hora de operação, com duração de 30 segundos, pressão máxima (válvula de controle de pressão da linha de retrolavagem totalmente fechada) e vazão média de $5,25 \text{ L min}^{-1}$. No decorrer do experimento, a pressão transmembrana manteve-se estável e a temperatura do permeado e do concentrado variou entre $25,8$ e $28,6^\circ\text{C}$.

A Figura 49 apresenta os dados de monitoramento do Experimento C2-MF-R1, indicando os valores pontuais dos fluxos de alimentação/operação, de permeado e de recirculação do concentrado, e de pressão transmembrana resultante, com setas cinzas indicando os momentos de aplicação de retrolavagem. A Tabela 29 apresenta os valores mínimos, máximos e médios, o desvio padrão e o coeficiente de variação dos referidos parâmetros operacionais.

Figura 49 – Valores de pressão transmembrana, dos fluxos de alimentação, concentrado e permeado ao longo do Experimento C2-MF-R1

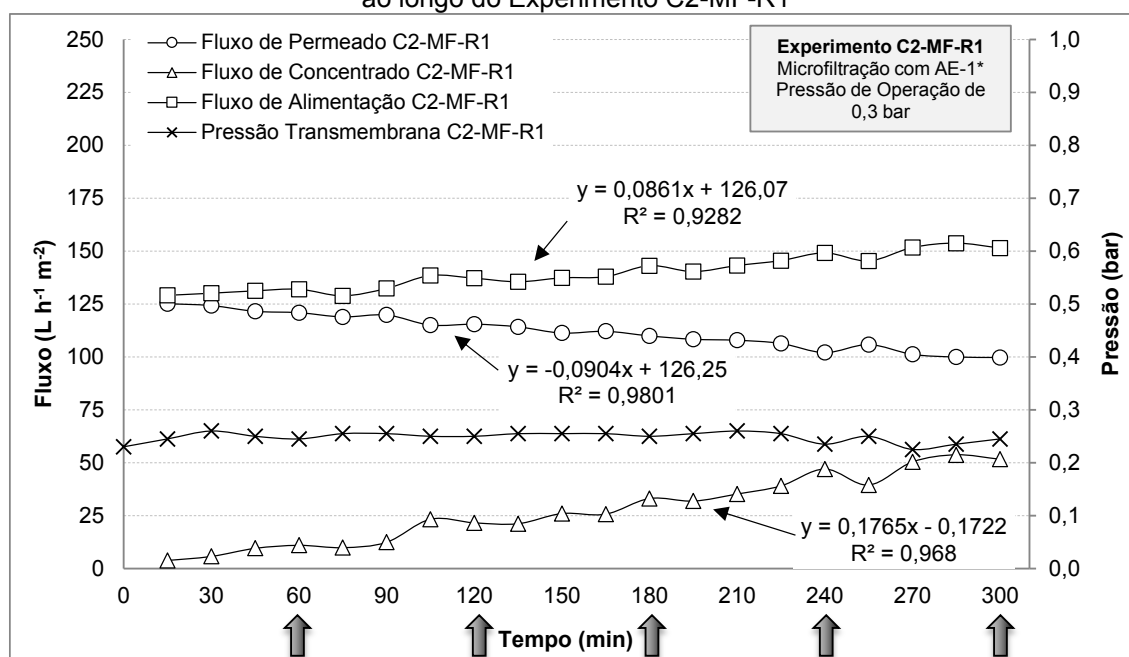


Tabela 29 – Valores mínimos, médios, máximos e desvio padrão dos parâmetros operacionais do Experimento C2-MF-R1

Parâmetros Operacionais	Valor Mínimo	Valor Máximo	Valor Médio (n = 20)	Desvio Padrão	Coefficiente de Variação (%)
Pressão de Alimentação (bar)	0,29	0,33	0,31	0,01	2,9
Pressão de Concentrado (bar)	0,16	0,20	0,19	0,01	6,9
Pressão Transmembrana (bar)	0,23	0,26	0,25	0,01	3,6
Fluxo de Alimentação ($\text{L h}^{-1} \text{ m}^{-2}$)	128,9	153,7	139,6	7,9	5,7
Fluxo de Permeado ($\text{L h}^{-1} \text{ m}^{-2}$)	99,7	125,2	112,0	8,1	7,2
Fluxo de Concentrado ($\text{L h}^{-1} \text{ m}^{-2}$)	3,9	53,8	27,6	15,9	57,6

n = número de amostras

A partir da Figura 49 e Tabela 29, confirma-se a manutenção das pressões de alimentação e transmembrana em valores aproximadamente constantes ao longo de todo o Experimento C2-MF-R1, com valores médios de $0,31 \pm 0,01$ bar (coeficiente de variação - CV de 2,9%) e de $0,25 \pm 0,01$ bar (CV de 3,6%), respectivamente.

O fluxo de permeado, como esperado, foi sendo reduzido ao longo do experimento de seu valor máximo de $125,2 \text{ L h}^{-1} \text{ m}^{-2}$, obtido aos 15 min de operação, até seu valor mínimo de $99,7 \text{ L h}^{-1} \text{ m}^{-2}$, às 5 h de operação. Tal variação representa uma perda de 20,4% da capacidade de produção de água microfiltrada. Este valor é inferior à perda de produção observada para o Experimento C2-MF (26,0%), indicando um aumento de desempenho possivelmente pela aplicação das retrolavagens. Em resumo, o fluxo de permeado apresentou valor médio de $112,0 \pm 8,1 \text{ L h}^{-1} \text{ m}^{-2}$, com CV de 7,2%.

O fluxo da água recirculada, constituída pela vazão total de concentrado da unidade de filtração, por sua vez, aumentou gradativamente durante a microfiltração, variando entre $3,9$ e $53,8 \text{ L h}^{-1} \text{ m}^{-2}$. Elevada variabilidade foi notada para este parâmetro, cujo valor médio foi de $27,6 \pm 15,9 \text{ L h}^{-1} \text{ m}^{-2}$ e CV de 57,6%.

Para este modo operacional adotado, com aplicação de retrolavagem a cada 1 hora, o fluxo de concentrado ao final do experimento correspondeu a 34,1% do fluxo de alimentação, valor inferior ao observado para o Experimento C2-MF de 42,4%, o que implica em economia de custo energético na operação do sistema, uma vez que o mesmo trabalha sob vazões de concentrado reduzidas sem prejudicar a produção de permeado.

Ajustando os valores dos fluxos de permeado e de concentrado a um modelo de regressão linear, pode-se perceber que a taxa de variação (coeficiente angular da reta) dos mesmos difere significativamente. O fluxo de permeado decai a uma taxa de $0,090 \text{ L h}^{-1} \text{ m}^{-2}$ por minuto ($R^2 = 0,980$), enquanto o fluxo de concentrado se eleva a uma taxa de $0,176 \text{ L h}^{-1} \text{ m}^{-2}$ por minuto ($R^2 = 0,968$). Como consequência, a variação do fluxo de alimentação foi crescente à taxa de $0,086 \text{ L h}^{-1} \text{ m}^{-2}$ por minuto. Em comparação com as taxas obtidas no Experimento C2-MF ($-0,112 \text{ L h}^{-1} \text{ m}^{-2}$ por minuto para permeado e $0,214 \text{ L h}^{-1} \text{ m}^{-2}$ por minuto para o concentrado), é possível perceber a considerável influência positiva da aplicação das retrolavagens, que fizeram com que o fluxo de permeado se reduzisse a uma taxa 19,6% menor, aumentando a produtividade do sistema.

Em relação aos parâmetros de qualidade do permeado produzido, os valores pontuais dos parâmetros ao longo do tempo estão representados na Figura 50 e os valores mínimos, máximos e médios, os desvios padrão e a remoção média (em relação às características iniciais da AE-1) estão apresentados na Tabela 30.

Figura 50 – Valores de turbidez, pH, cor aparente, ATZ, SMZ, E2 e MCs do permeado ao longo do Experimento C2-MF-R1

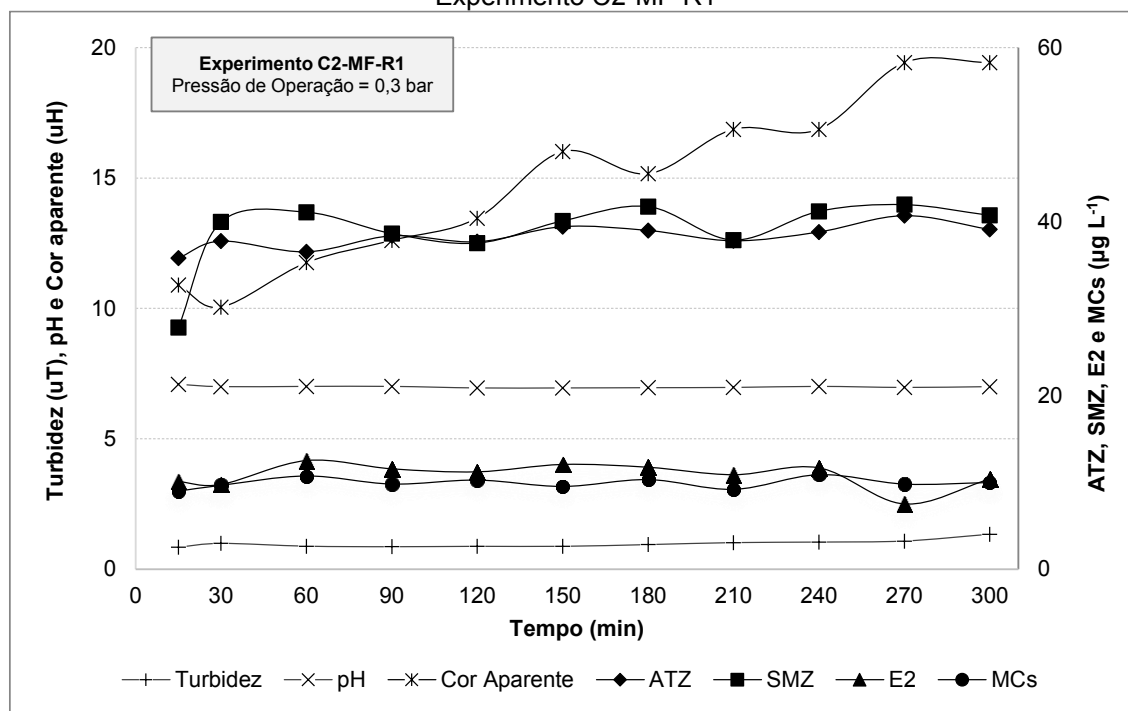


Tabela 30 - Valores mínimos, médios e máximos, desvio padrão, coeficiente de variação e porcentagem de remoção dos parâmetros de qualidade do permeado do Experimento C2-MF-R1

Parâmetros	AE-1*	Permeado C2-MF-R1					
		Valor Mínimo	Valor Máximo	Valor Médio (n = 11)	Desvio Padrão	Coeficiente de Variação (%)	Remoção média (%)
Turbidez (uT)	30,8	0,85	1,34	0,98	0,14	14,5	96,8
pH	7,12	6,95	7,09	6,99	0,04	0,6	-
Cor Aparente (uH)	200	10	19	15	3	22,1	92,6
ATZ (µg L ⁻¹)	54,41	35,80	40,68	38,26	1,37	3,6	29,7
SMZ (µg L ⁻¹)	52,56	27,79	41,94	38,95	3,99	10,2	25,9
E2 (µg L ⁻¹)	17,38	7,51	12,48	10,83	1,39	12,8	37,7
MCs (µg L ⁻¹)	18,69	8,99	10,86	9,91	0,58	5,9	47,0

n = número de amostras

Analisando a Figura 50 e a Tabela 30, nota-se que o valor de pH do permeado apresentou-se aproximadamente constante ao longo do experimento, com valor médio de $6,99 \pm 0,04$ e CV de apenas 0,6%. A turbidez, por sua vez, apresentou maior variabilidade, com valores de 0,85 a 1,34 uT (porcentagens de remoção entre 95,6 e

97,2%), do início ao final do experimento, com valor médio de $0,98 \pm 0,14$ uT (CV de 14,5%) e porcentagem de remoção média de 96,8%. O mesmo pode ser notado para a cor aparente, cujos valores variaram entre 10 e 19 uH (porcentagens de remoção entre 90,5 e 95,0%), com valor médio de 15 ± 3 uH (CV de 22,1%) e porcentagem de remoção média de 92,6%.

Os valores residuais de ATZ no permeado variaram de 35,80 a 40,68 $\mu\text{g L}^{-1}$ (porcentagens de remoção entre 25,4 e 34,2%), do início ao final do experimento, com valor médio de $38,26 \pm 1,37$ $\mu\text{g L}^{-1}$ (CV de 3,6%) e porcentagem de remoção média de 29,7%. O contaminante SMZ, por sua vez, apresentou valores residuais no permeado variando de 27,79 a 41,94 $\mu\text{g L}^{-1}$ (porcentagens de remoção entre 20,2 e 47,1%), com valor médio de $38,95 \pm 3,99$ $\mu\text{g L}^{-1}$ (CV de 10,2%) e porcentagem de remoção média de 25,9%. Para o contaminante E2, a variação foi de 7,51 a 12,48 $\mu\text{g L}^{-1}$ (porcentagens de remoção entre 28,2 e 56,8%) com valor médio de $10,83 \pm 1,39$ $\mu\text{g L}^{-1}$ (CV de 12,8%) e porcentagem de remoção média de 37,7%. Por fim, para MCs, os residuais variaram de 8,99 a 10,86 $\mu\text{g L}^{-1}$ (porcentagens de remoção entre 41,9 e 51,9%), com valor médio de $9,91 \pm 0,58$ $\mu\text{g L}^{-1}$ (CV de 5,9%) e porcentagem de remoção média de 47,0%.

Os resultados acima reforçam a ineficiência da microfiltração na remoção dos contaminantes de estudo, assim como observado no Experimento C2-MF, com porcentagens de remoção da mesma ordem de grandeza para SMZ e MCs. Os compostos ATZ e SMZ tiveram suas porcentagens de remoção médias reduzidas.

De maneira geral, o permeado produzido pelo Experimento C2-MF-R1 não atendeu aos padrões de potabilidade estipulados pela Portaria nº 888 do MS-GM de 2021 (BRASIL, 2021), uma vez que a turbidez obtida foi maior que 0,1 uT, VMP estabelecido para efluentes de sistemas de filtração em membranas, e as concentrações de ATZ e SMZ ultrapassaram o VMP de 2,0 $\mu\text{g L}^{-1}$ e a de MCs ultrapassou o VMP de 1,0 $\mu\text{g L}^{-1}$. Com relação ao padrão organoléptico, a cor aparente média se enquadrou ao VMP de 15 uH.

Para a avaliação da qualidade do concentrado produzido no Experimento C2-MF-R1, também foram monitorados os mesmos parâmetros do permeado para os tempos de 15 min, 2h30m e 5,0 h de operação, cujos valores estão apresentados na Tabela 31.

Tabela 31 – Valores de turbidez, pH e cor aparente do concentrado do Experimento C2-MF-R1 nos tempos de 15 min, 2h30min e 5h

Parâmetros	AE-1*	Concentrado C2-MF-R1					Desvio Padrão	Coeficiente de Variação (%)
		Valor coleta 15 min	Valor coleta 2h30min	Valor coleta 5h	Valor médio (n=3)			
Turbidez (uT)	30,8	32,7	33,5	35,5	33,9	1,4	4,3	
pH	7,12	7,12	7,11	7,11	7,11	0,01	0,1	
Cor Aparente (uH)	200	204	216	232	218	14	6,3	
ATZ ($\mu\text{g L}^{-1}$)	54,41	57,10	61,00	63,66	60,58	3,30	5,4	
SMZ ($\mu\text{g L}^{-1}$)	52,56	55,84	60,82	64,30	60,32	4,25	7,0	
E2 ($\mu\text{g L}^{-1}$)	17,38	17,39	18,94	20,16	18,83	1,39	7,4	
MCs ($\mu\text{g L}^{-1}$)	18,69	19,41	20,10	20,45	19,99	0,53	2,7	

n = número de amostras

A partir da Tabela 22, nota-se que assim como para o permeado, o concentrado também não apresentou variabilidade de pH durante as 5 horas de monitoramento, com valor médio de $7,11 \pm 0,01$ e CV de apenas 0,1%. Para os parâmetros turbidez e cor aparente, pode-se observar que o comportamento foi de aumento no decorrer do tempo, com valores médios de turbidez e cor aparente de $33,9 \pm 1,4$ uT (CV de 4,3%) e 218 ± 14 uH (CV de 6,3%), respectivamente. Em relação à AE1*, observa-se um fator de concentração ao final do experimento de 1,15 vezes para a turbidez e 1,16 vezes para a cor aparente.

O aumento da concentração de ATZ, SMZ, E2 e MCs no concentrado, ao longo das 5 horas de experimento, se mostrou reduzida em função da ineficiência do tratamento, com fatores de concentração em relação à AE-1* de 1,17; 1,22; 1,16 e 1,09 vezes, respectivamente, ao final do experimento. Tais observações também indicam que os contaminantes retidos pela microfiltração tendem a se aderir à superfície da membrana, não retornando ao tanque de alimentação como concentrado.

A Tabela 32 apresenta os valores dos parâmetros de qualidade dos efluentes gerados durante as retrolavagens.

Tabela 32 - Valores de turbidez, pH, cor aparente, ATZ, SMZ, E2 e MCs das amostras de retrolavagem do Experimento C2-MF-R1

Parâmetros	Efluente das Retrolavagens C2-MF-R1							DP	CV (%)
	AE-1*	Retro 01	Retro 02	Retro 03	Retro 04	Retro 05	Valor médio (n=5)		
Turbidez (uT)	30,8	31,0	30,8	30,3	32,9	36,1	32,2	2,4	7,5
pH	7,12	7,06	7,13	7,11	7,11	7,14	7,11	0,03	0,4
Cor Aparente (uH)	200	216	219	229	252	277	239	26	10,9
ATZ ($\mu\text{g L}^{-1}$)	54,41	59,69	63,01	63,44	64,37	60,42	62,19	2,02	3,3
SMZ ($\mu\text{g L}^{-1}$)	52,56	54,28	58,18	57,26	58,69	62,18	58,12	2,84	4,9
E2 ($\mu\text{g L}^{-1}$)	17,38	16,81	19,32	19,30	19,68	20,66	19,15	1,42	10,4
MCs ($\mu\text{g L}^{-1}$)	18,69	20,55	20,10	20,61	21,06	20,84	20,63	0,36	1,7

n = número de amostras; Retro = retrolavagem; DP = desvio padrão; CV = coeficiente de variação.

De modo geral, pode-se observar por meio da Tabela 32 que os efluentes das retrolavagens apresentaram aumentos graduais dos valores dos parâmetros de qualidade conforme a execução de cada ciclo. Observa-se valores próximos aos dos concentrados do Experimento MF-R1, uma vez que a retrolavagem permitia o esvaziamento do vaso de pressão inicialmente preenchido com a água de alimentação (tanque do concentrado). Além disso, durante esse procedimento pode ocorrer o desprendimento da torta de lodo formada sobre a superfície da membrana que, por sua vez, promove o aumento dos particulados no efluente.

O volume total de rejeitos gerado ao final do experimento foi de 52,68 L (39,54 L de concentrado e 13,14 L de retrolavagens). Considerando uma produção média a partir da multiplicação do valor médio de fluxo de permeado pelo tempo de duração do experimento de 5h descontados os tempos de retrolavagem (5 retros de 30s cada), tem-se $112,0 \text{ L h}^{-1} \text{ m}^{-2} \times 4,958 \text{ h} \times 4 \text{ m}^2 = 2221 \text{ L}$, corresponde a apenas 2,4% do volume de água tratada produzida.

5.3.3.5 Experimento C2-MF-R2 – Tratabilidade por Microfiltração com AE-1*

O Experimento C2-MF-R2 de microfiltração na IPFM também foi realizado com a AE-1*, composta a partir da água bruta de ETA com fortificação nas mesmas concentrações do Experimento C1 e C2-MF, no entanto, com execução e preparação em momento diferente. A IPMF foi operada com a pressão de alimentação constante de 0,3 bar (30 kPa), fluxo de permeado variável e recirculação total do concentrado.

Neste experimento foram aplicadas retrolavagens a cada 10% de perda do fluxo operacional, o que resultou ao longo de 10 h de monitoramento em 3 retrolavagens com duração de 30 segundos, pressão máxima (válvula de controle de pressão da linha de retrolavagem totalmente fechada) e vazão média de 4,63 L min⁻¹. No decorrer do experimento, a pressão transmembrana manteve-se estável e a temperatura do permeado e do concentrado variou entre 23,1 e 24,9°C.

A Figura 51 apresenta os dados de monitoramento do Experimento C2-MF-R2, indicando os valores pontuais dos fluxos de alimentação/operação, de permeado e de recirculação do concentrado, e de pressão transmembrana resultante, com setas cinzas indicando os momentos de aplicação de retrolavagem. A Tabela 33 apresenta os valores mínimos, máximos e médios, o desvio padrão e o coeficiente de variação dos referidos parâmetros operacionais.

Figura 51 – Valores de pressão transmembrana, dos fluxos de alimentação, concentrado e permeado ao longo do Experimento C2-MF-R2

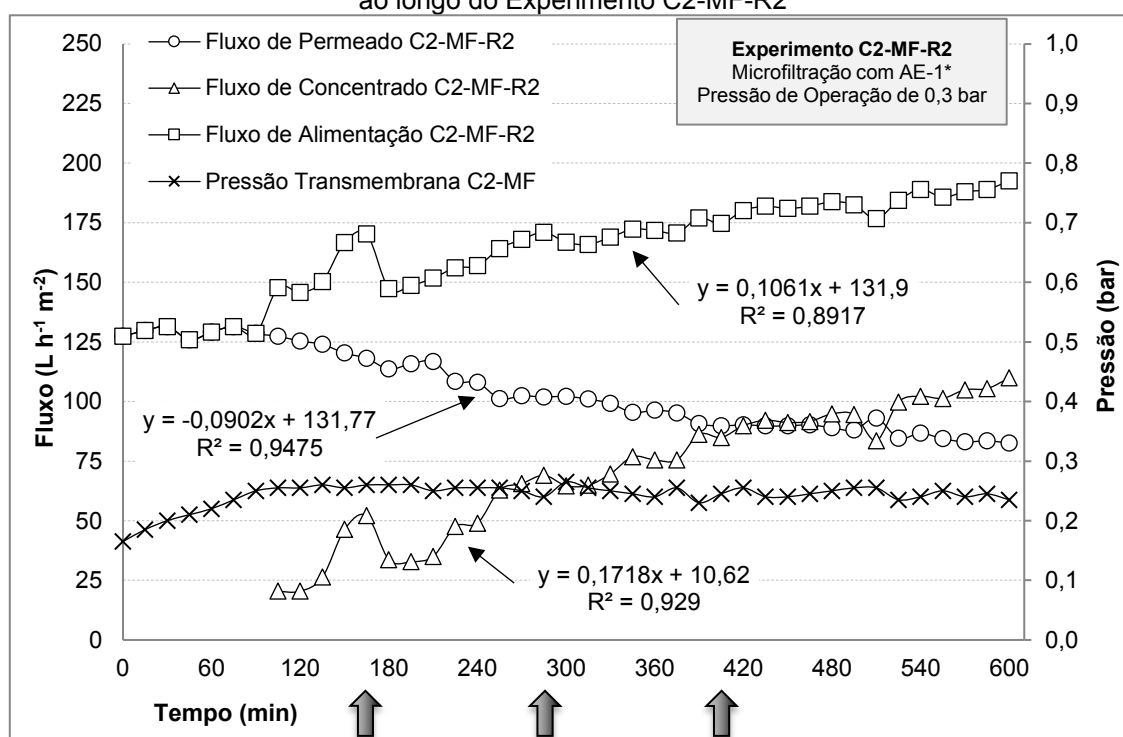


Tabela 33 – Valores mínimos, médios, máximos e desvio padrão dos parâmetros operacionais do Experimento C2-MF-R2

Parâmetros Operacionais	Valor Mínimo	Valor Máximo	Valor Médio (n = 40)	Desvio Padrão	Coefficiente de Variação (%)
Pressão de Alimentação (bar)	0,23	0,32	0,30	0,02	6,1
Pressão de Concentrado (bar)	0,14	0,21	0,19	0,02	8,7
Pressão Transmembrana (bar)	0,19	0,27	0,24	0,02	6,8
Fluxo de Alimentação (L h ⁻¹ m ⁻²)	125,9	192,5	164,6	19,6	11,9
Fluxo de Permeado (L h ⁻¹ m ⁻²)	82,7	131,4	104,1	16,5	15,8
Fluxo de Concentrado (L h ⁻¹ m ⁻²)	20,4	109,9	71,2	26,6	37,4

n = número de amostras

A partir da Figura 51 e Tabela 33, confirma-se a manutenção das pressões de alimentação e transmembrana em valores aproximadamente constantes ao longo de todo o Experimento C2-MF-R2, com valores médios de $0,30 \pm 0,02$ bar (coeficiente de variação - CV de 6,1%) e de $0,24 \pm 0,02$ bar (CV de 6,8%), respectivamente.

O fluxo de permeado foi sendo reduzido ao longo do experimento de seu valor máximo de $131,45 \text{ L h}^{-1} \text{ m}^{-2}$ até seu valor mínimo de $82,65 \text{ L h}^{-1} \text{ m}^{-2}$, às 10 h de operação. Tal variação representa uma perda de 37,1% da capacidade de produção de água microfiltrada. Este valor é superior às perdas de produção observadas para os Experimentos C2-MF (26,0%) e C2-MF-R1 (20,4%), fato explicado pelo dobro de duração que o Experimento C2-MF-R2 foi monitorado (10h). Em resumo, o fluxo de permeado apresentou valor médio de $104,1 \pm 16,5 \text{ L h}^{-1} \text{ m}^{-2}$, com CV de 15,8%. Foram aplicadas retrolavagens em 3 momentos diferentes em que se atingiram perdas de 10% do fluxo de permeado: aos 165 min (2h45m), 285 min (4h45m) e 405 min (6h45m), imediatamente após a coleta de amostras.

O fluxo de concentrado, por sua vez, teve início apenas após 90 minutos (1h30m) de monitoramento e aumentou gradativamente durante a microfiltração, variando entre $20,4$ e $109,9 \text{ L h}^{-1} \text{ m}^{-2}$, com valor médio de $71,2 \pm 26,6 \text{ L h}^{-1} \text{ m}^{-2}$ e CV de 37,4%.

Ajustando os valores dos fluxos de permeado e de concentrado a um modelo de regressão linear, pode-se perceber grandes diferenças nas taxas de variação. O fluxo de permeado decai a uma taxa de $0,090 \text{ L h}^{-1} \text{ m}^{-2}$ por minuto ($R^2 = 0,948$), enquanto o fluxo de concentrado se eleva a uma taxa de $0,172 \text{ L h}^{-1} \text{ m}^{-2}$ por minuto ($R^2 = 0,929$). Como consequência, a variação do fluxo de alimentação foi crescente à taxa de $0,106 \text{ L h}^{-1} \text{ m}^{-2}$ por minuto. Quando comparados ao Experimento C2-MF-R1, observa-se uma mesma taxa de redução de permeado ($0,090 \text{ L h}^{-1} \text{ m}^{-2}$ por minuto) e uma taxa de aumento de concentrado muito próxima ($0,176 \text{ L h}^{-1} \text{ m}^{-2}$ por minuto).

Assim, ambos os métodos de operação com aplicação de retrolavagem se mostraram de equivalente eficiência no aumento do desempenho do sistema, com maior produção de permeado. No entanto, em função da maior variabilidade e maior fluxo de alimentação observados no Experimento C2-MF-R2, pode-se recomendar a adoção do protocolo de retrolavagens do Experimento C2-MF-R1 (retrolavagem a cada uma hora de operação) a fim de garantir uma operação mais estável do sistema. O aumento da frequência de retrolavagens não irá aumentar significativamente a produção de rejeitos, pois são executadas com baixa vazão e curta duração.

Em relação aos parâmetros de qualidade do permeado produzido, os valores pontuais dos parâmetros ao longo do tempo estão representados na Figura 52 e os valores mínimos, máximos e médios, os desvios padrão e a remoção média (em relação às características iniciais da AE-1) estão apresentados na Tabela 34. Tabela 30

Figura 52 – Valores de turbidez, pH, cor aparente, ATZ, SMZ, E2 e MCs do permeado ao longo do Experimento C2-MF-R2

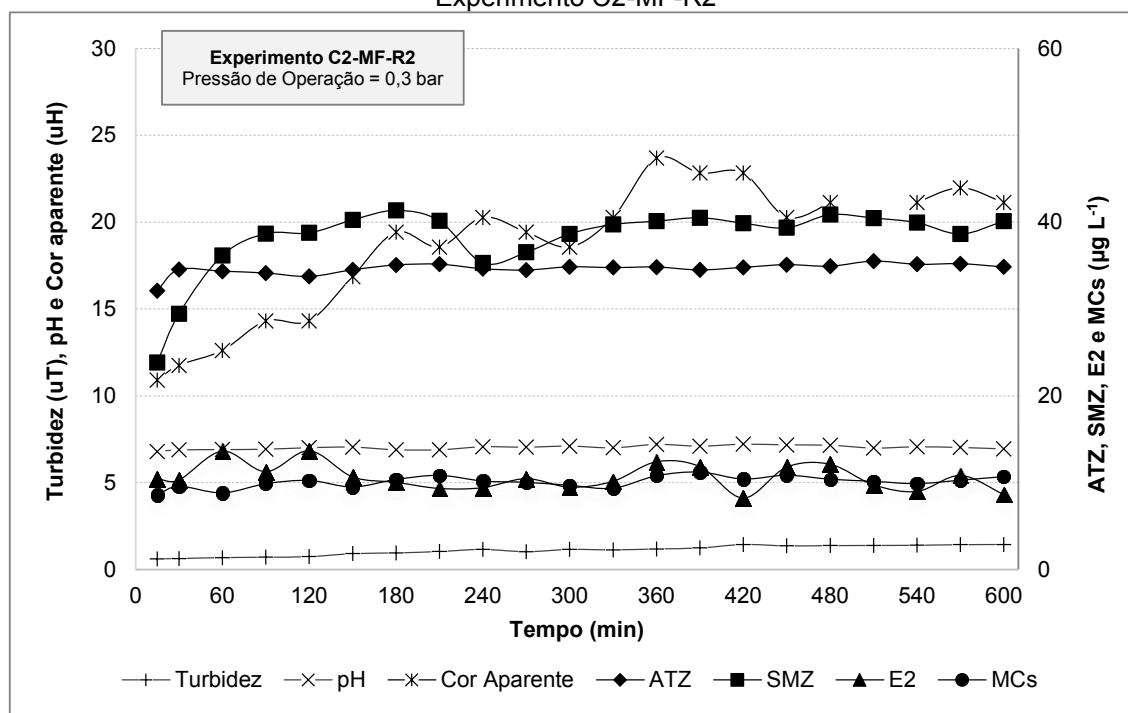


Tabela 34 - Valores mínimos, médios e máximos, desvio padrão, coeficiente de variação e porcentagem de remoção dos parâmetros de qualidade do permeado do Experimento C2-MF-R2

Parâmetros	AE-1*	Permeado C2-MF-R2					
		Valor Mínimo	Valor Máximo	Valor Médio (n = 21)	Desvio Padrão	Coeficiente de Variação (%)	Remoção média (%)
Turbidez (uT)	30,8	0,62	1,45	1,10	0,29	26,2	96,4
pH	7,12	6,80	7,22	7,03	0,11	1,6	-
Cor Aparente (uH)	200	11	24	19	4	20,8	90,7
ATZ ($\mu\text{g L}^{-1}$)	54,41	32,11	35,53	34,64	0,71	2,0	36,3
SMZ ($\mu\text{g L}^{-1}$)	52,56	23,86	41,37	38,05	4,19	11,0	27,6
E2 ($\mu\text{g L}^{-1}$)	17,38	8,22	13,67	10,63	1,51	14,2	38,8
MCs ($\mu\text{g L}^{-1}$)	18,69	8,58	11,22	10,08	0,67	6,6	46,1

n = número de amostras

Analisando a Figura 52 e a Tabela 34, nota-se que o valor de pH do permeado apresentou-se aproximadamente constante ao longo do experimento, com valor médio de $7,03 \pm 0,11$ e CV de apenas 1,6%. A turbidez, por sua vez, apresentou maior variabilidade, com valores de 0,62 a 1,45 uT, com valor médio de $1,10 \pm 0,29$ uT e porcentagem de remoção média de 96,4%. O mesmo foi notado para a cor aparente, cuja variação foi de 11 e 24 uH, com valor médio de 19 ± 4 uH e porcentagem de remoção média de 90,7%.

Os valores residuais de ATZ no permeado variaram de 32,11 a 35,53 $\mu\text{g L}^{-1}$ (porcentagens de remoção entre 34,7 e 41,0%), do início ao final do experimento, com valor médio de $34,64 \pm 0,71$ $\mu\text{g L}^{-1}$ (CV de 2,0%) e porcentagem de remoção média de 36,3%. O contaminante SMZ, por sua vez, apresentou valores residuais no permeado variando de 23,86 a 41,37 $\mu\text{g L}^{-1}$ (porcentagens de remoção entre 21,3 e 54,6%), com valor médio de $38,05 \pm 4,19$ $\mu\text{g L}^{-1}$ (CV de 11,0%) e porcentagem de remoção média de 27,6%. Para o contaminante E2, a variação foi de 8,22 a 13,67 $\mu\text{g L}^{-1}$ (porcentagens de remoção entre 21,3 e 52,7%) com valor médio de $10,63 \pm 1,51$ $\mu\text{g L}^{-1}$ (CV de 14,2%) e porcentagem de remoção média de 38,8%. Por fim, para MCs, os residuais variaram de 8,58 a 11,22 $\mu\text{g L}^{-1}$ (porcentagens de remoção entre 40,0 e 54,1%), com valor médio de $10,08 \pm 0,67$ $\mu\text{g L}^{-1}$ (CV de 6,6%) e porcentagem de remoção média de 46,1%.

Os resultados acima reforçam a ineficiência da microfiltração na remoção dos contaminantes de estudo, apresentando porcentagens de remoção da mesma ordem de grandeza para todos os contaminantes àquelas observadas no Experimento C2-MF-R1. Assim, para as condições ensaiadas, o procedimento adotado para aplicação de retrolavagem não influenciou na rejeição dos contaminantes durante o tratamento.

Assim como nos experimentos de microfiltração anteriores (C2-MF e C2-MF-R1), o permeado produzido pelo Experimento C2-MF-R2 não atendeu aos padrões de potabilidade estipulados pela Portaria nº 888 do MS-GM de 2021 (BRASIL, 2021).

Para a avaliação da qualidade do concentrado produzido no Experimento C2-MF-R2, também foram monitorados os mesmos parâmetros do permeado para os tempos de 2h30min, 5h, 7h30min e 10h de operação, cujos valores estão apresentados na Tabela 31.

Tabela 35 – Valores de turbidez, pH e cor aparente do concentrado do Experimento C2-MF-R2 nos tempos de 2h30min, 5h, 7h30min e 10h

Parâmetros	AE-1*	Concentrado C2-MF-R2					DP	CV (%)
		Valor coleta 2h30min	Valor coleta 5h	Valor coleta 7h30min	Valor coleta 10h	Valor médio (n=4)		
Turbidez (uT)	30,8	31,3	34,1	35,5	35,3	34,1	1,9	5,7
pH	7,12	6,98	7,12	7,25	7,08	7,11	0,11	1,6
Cor Aparente (uH)	200	204	219	233	243	224	17	7,6
ATZ ($\mu\text{g L}^{-1}$)	54,41	56,88	58,21	63,17	66,41	61,17	4,42	7,2
SMZ ($\mu\text{g L}^{-1}$)	52,56	53,99	54,16	53,41	54,31	53,97	0,40	0,7
E2 ($\mu\text{g L}^{-1}$)	17,38	17,87	18,90	20,08	25,51	20,59	3,40	16,5
MCs ($\mu\text{g L}^{-1}$)	18,69	19,75	20,87	21,47	23,02	21,28	1,36	6,4

n = número de amostras; DP = desvio padrão; CV = coeficiente de variação.

A partir da Tabela 22, nota-se que os parâmetros pH, turbidez e cor aparente aumentaram com o passar do tempo, com valores médios de $7,11 \pm 0,11$ uT (CV de 1,6%), $34,1 \pm 1,9$ uT (CV de 5,7%) e 224 ± 17 uH (CV de 7,6%), respectivamente. Em relação à AE1*, observa-se um fator de concentração ao final do experimento de 1,15 vezes para a turbidez e 1,22 vezes para a cor aparente.

O aumento da concentração de ATZ, SMZ, E2 e MCs no concentrado, ao longo das 10 horas de experimento, se mostrou reduzida em função da ineficiência do tratamento, com fatores de concentração em relação à AE-1* de 1,22; 1,03; 1,47 e 1,23 vezes, respectivamente, ao final do experimento. Tais observações também indicam que os contaminantes retidos pela microfiltração tendem a se aderir à superfície da membrana, não retornando ao tanque de alimentação como concentrado.

A Tabela 32 apresenta os valores dos parâmetros de qualidade dos efluentes gerados durante as retrolavagens.

Tabela 36 - Valores de turbidez, pH, cor aparente, ATZ, SMZ, E2 e MCs das amostras de retrolavagem do Experimento C2-MF-R2

Parâmetros	AE-1*	Efluente das Retrolavagens C2-MF-R2			Valor médio (n=3)	DP	CV (%)
		Retro 01	Retro 02	Retro 03			
Turbidez (uT)	30,8	31,9	34,7	34,3	33,6	1,5	4,5
pH	7,12	7,18	7,23	7,28	7,23	0,05	0,7
Cor Aparente (uH)	200	216	224	235	225	9	4,2
ATZ ($\mu\text{g L}^{-1}$)	54,41	59,41	58,15	61,61	59,72	1,75	2,9
SMZ ($\mu\text{g L}^{-1}$)	52,56	51,71	52,53	53,55	52,60	0,93	1,8
E2 ($\mu\text{g L}^{-1}$)	17,38	18,67	19,15	22,06	19,96	1,84	9,2
MCs ($\mu\text{g L}^{-1}$)	18,69	21,11	21,58	22,61	21,77	0,77	3,5

n = número de amostras; Retro = retrolavagem; DP = desvio padrão; CV = coeficiente de variação.

De modo geral, pode-se observar por meio da Tabela 32 que os efluentes das retrolavagens apresentaram aumentos graduais dos valores dos parâmetros de qualidade conforme a execução de cada ciclo, assim como no Experimento C2-MF-R1. Observa-se valores próximos aos dos concentrados, uma vez que a retrolavagem permitia o esvaziamento do vaso de pressão inicialmente preenchido com a água de alimentação (tanque do concentrado). Além disso, durante esse procedimento pode ocorrer o desprendimento da torta de lodo formada sobre a superfície da membrana que, por sua vez, promove o aumento dos particulados no efluente.

O volume total de rejeitos gerado ao final do experimento foi de 46,17 L (39,22 L de concentrado e 6,95 L de retrolavagens). Considerando uma produção média a partir da multiplicação do valor médio de fluxo de permeado pelo tempo de duração do experimento de 10h descontados os tempos de retrolavagem (3 retos de 30s cada), tem-se $104,1 \text{ L h}^{-1} \text{ m}^{-2} \times 9,975 \text{ h} \times 4 \text{ m}^2 = 4154 \text{ L}$, corresponde a apenas 1,1% do volume de água tratada produzida.

5.3.4 Tratabilidade por Filtração em Membranas com AE-2

5.3.4.1 Experimento C3-MF – Tratabilidade por Microfiltração com AE-2

Para este experimento, a AE-2 foi preparada por meio da fortificação de água decantada de ETA com ATZ, SMZ, E2 e MCs (visando obter concentrações finais similares às obtidas para AE-1 decantada no Experimento C1 de 34,25; 47,66; 12,68

e $15,03 \mu\text{g L}^{-1}$, respectivamente) e resultou em concentrações finais de 30,59; 42,87; 14,12 e $16,67 \mu\text{g L}^{-1}$, respectivamente.

Assim como no Experimento C2-MF, o Experimento C3-MF de microfiltração na IPFM foi realizado com pressão de alimentação/operação constante e fluxo de permeado variável ao longo do tempo, de acordo com o nível de colmatação da membrana. Assim, a IPFM foi operada com pressão programada de alimentação de AE-2 de 0,3 bar (30 kPa – selecionada no item 5.2.2) e recirculação total do concentrado por um período de 5 horas. A pressão transmembrana manteve-se estável no decorrer de todo o experimento e a temperatura do permeado e do concentrado variou entre 25,5 e 26°C.

A Figura 53 apresenta os dados de monitoramento do Experimento C3-MF, indicando os valores pontuais dos fluxos de alimentação/operação, de permeado e de recirculação do concentrado, além dos valores de pressão transmembrana resultante, e a Tabela 37 apresenta os valores mínimos, máximos e médios, o desvio padrão e o coeficiente de variação dos referidos parâmetros operacionais.

Figura 53 – Valores de pressão transmembrana, dos fluxos de alimentação, concentrado e permeado ao longo do Experimento C3-MF

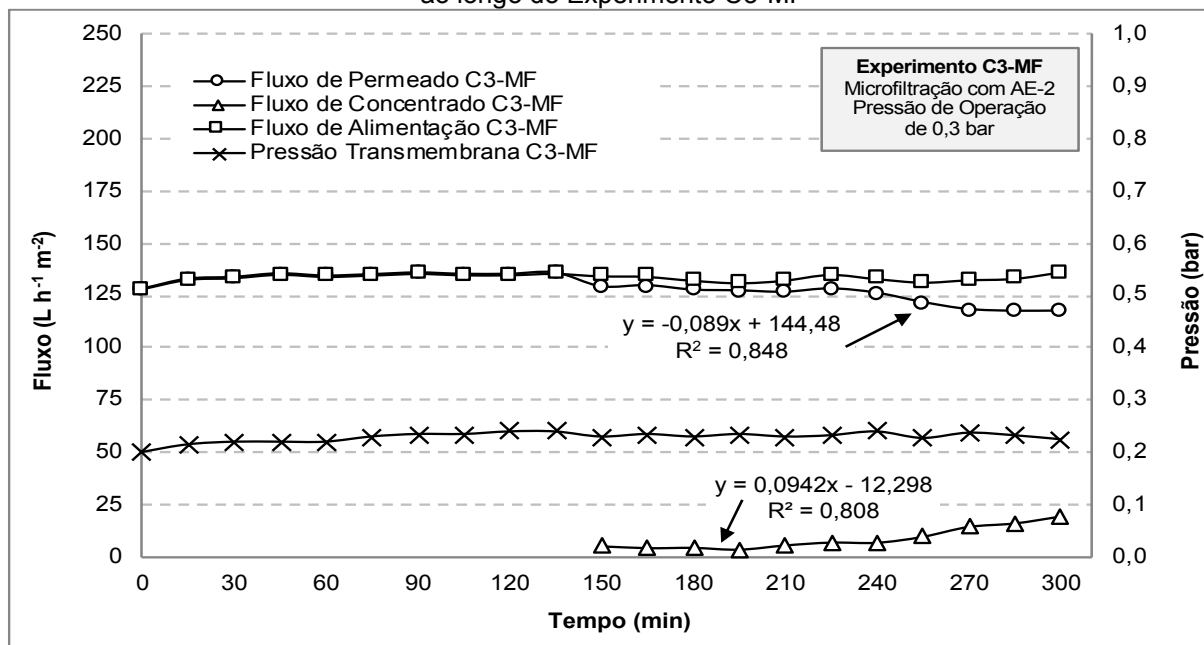


Tabela 37 - Valores mínimos, médios, máximos e desvio padrão dos parâmetros operacionais do Experimento C3-MF

Parâmetros Operacionais	Valor Mínimo	Valor Máximo	Valor Médio (n=21)	Desvio Padrão	Coefficiente de Variação (%)
Pressão de Alimentação (bar)	0,26	0,31	0,29	0,01	3,4
Pressão de Concentrado (bar)	0,14	0,18	0,16	0,01	6,3
Pressão Transmembrana (bar)	0,20	0,24	0,23	0,01	4,3
Fluxo de Alimentação (L h ⁻¹ m ⁻²)	127,8	136,3	133,6	2,0	1,5
Fluxo de Permeado (L h ⁻¹ m ⁻²)	117,2	135,7	128,9	6,2	4,8
Fluxo de Concentrado (L h ⁻¹ m ⁻²)	3,9	19,1	8,9	5,2	58,4

n = número de amostras

A partir da Figura 53 e Tabela 37, confirma-se a manutenção das pressões de alimentação e transmembrana em valores aproximadamente constantes ao longo de todo o Experimento C3-MF, com valores médios de $0,29 \pm 0,01$ bar (coeficiente de variação - CV de 3,4%) e de $0,23 \pm 0,01$ bar (CV de 4,3%).

Em decorrência da melhor qualidade da AE-2, oriunda de água decantada de ETA, com considerável menor concentração de sólidos suspensos (turbidez de 2,13 uT), observa-se através da Figura 53 que até a metade do Experimento C3-MF (2h30min) não houve diminuição do fluxo de permeado, nem ocorrência de fluxo de concentrado. A ausência de fluxo de concentrado no sistema fez com que o fluxo de alimentação permanecesse constante até 150 minutos, com um valor médio de $133,9 \pm 2,4$ L h⁻¹ m⁻², variando de 127,80 a 135,69 L h⁻¹ m⁻² com CV de 1,8%. Um pouco antes dos 150 minutos (2h30min) de experimento, houve uma diminuição do fluxo de permeado e, conseqüentemente, o fluxo de concentrado teve início, uma vez que, se há redução na produção de água permeada, a água remanescente no sistema é recirculada à alimentação. Em conseqüência do comportamento do fluxo de permeado, o fluxo de concentrado médio do Experimento C3-MF foi de apenas $8,9 \pm 5,2$ L h⁻¹ m⁻², variando entre 3,9 e 19,1 L h⁻¹ m⁻² com CV de 58,4%.

O fluxo de permeado, foi sendo reduzido a partir da metade do experimento, de seu valor de 135,6 L h⁻¹ m⁻² aos 150 minutos até seu valor mínimo de 117,22 L h⁻¹ m⁻² às 5h de operação, representando uma perda de 13,61% da capacidade de produção de água microfiltrada, valor consideravelmente inferior ao observado no Experimento C2-MF de 26,0%. Essa perda pode estar associada à colmatação dos poros da membrana de MF e formação de torta de lodo em sua superfície. Considerando o tempo total de operação, o fluxo de permeado apresentou valor médio de $128,9 \pm 6,2$ L h⁻¹ m⁻², com CV de 4,8%.

Logo, uma maior eficiência foi observada no experimento C3-MF, quando comparada ao experimento C2-MF, pois a necessidade de recirculação ocorreu somente após 150 minutos de experimento e a taxa de redução do fluxo de permeado em C3-MF foi de $0,089 \text{ h}^{-1} \text{ m}^{-2}$ por minuto, 20,5% menor que a taxa obtida para C2-MF de $0,112 \text{ L h}^{-1} \text{ m}^{-2}$ por minuto. Além disso, a taxa de aumento do fluxo de concentrado para C3-MF foi de $0,094 \text{ L h}^{-1} \text{ m}^{-2}$ por minuto, 56,1% menor que a obtida no experimento C2-MF de $0,214 \text{ L h}^{-1} \text{ m}^{-2}$.

Em relação aos parâmetros de qualidade do permeado produzido, os valores pontuais dos mesmos parâmetros ao longo do tempo estão representados na Figura 54 e os valores mínimos, máximos e médios, os desvios padrão e a remoção média (em relação às características iniciais da AE-2) estão apresentados na Tabela 38.

Figura 54 – Valores de turbidez, pH, cor aparente, ATZ, SMZ, E2 e MCs do permeado ao longo do Experimento C3-MF

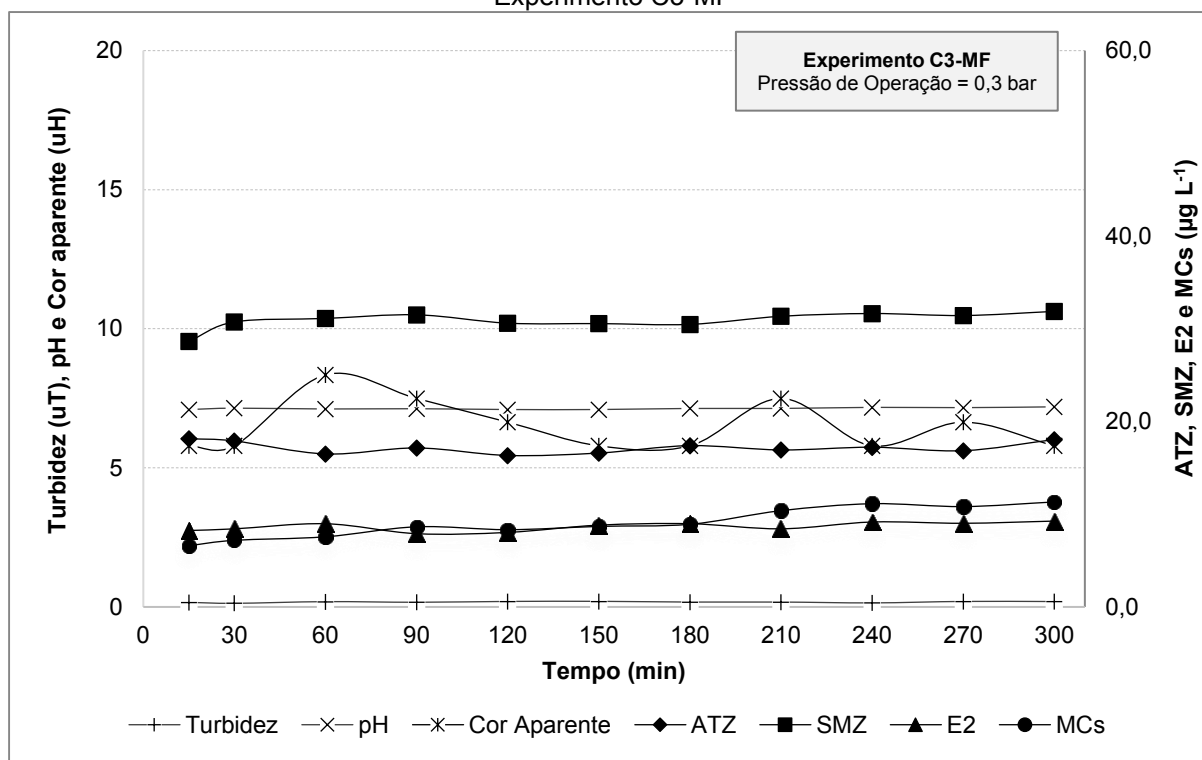


Tabela 38 - Valores mínimos, médios, máximos e desvio padrão dos parâmetros de qualidade do permeado referente ao Experimento C3-MF

Parâmetros	AE-2	Permeado C3-MF					
		Valor Mínimo	Valor Máximo	Valor Médio (n=12)	Desvio Padrão	Coefficiente de Variação (%)	Remoção média (%)
Turbidez (uT)	2,13	0,13	0,19	0,17	0,02	12,1	92,0
pH	6,94	7,09	7,19	7,13	0,03	0,5	-
Cor Aparente (uH)	38	6	8	6	1	14,2	82,9
ATZ ($\mu\text{g L}^{-1}$)	30,59	16,32	18,12	17,17	0,63	3,6	43,9
SMZ ($\mu\text{g L}^{-1}$)	42,87	28,62	31,87	30,90	0,90	2,9	27,9
E2 ($\mu\text{g L}^{-1}$)	14,12	7,88	9,26	8,65	0,48	5,5	38,7
MCs ($\mu\text{g L}^{-1}$)	16,67	6,59	11,32	9,04	1,65	18,2	45,7

n = número de amostras

Analisando a Figura 54 e a Tabela 38, nota-se que o valor de pH do permeado apresentou-se aproximadamente constante ao longo do experimento, com valor médio de $7,13 \pm 0,03$ e CV de apenas 0,5%. Para a turbidez, os valores variaram de 0,13 a 0,19 uT (porcentagens de remoção entre 93,9 e 91,1%), do início ao final do experimento, com valor médio de $0,17 \pm 0,02$ uT (CV de 12,1%) e porcentagem de remoção média de 92,0%. O mesmo pode ser notado para a cor aparente, cujos valores variaram entre 6 e 8 uH (porcentagens de remoção entre 84,2 e 78,9%), com valor médio de 6 ± 1 uH (CV de 14,2%) e porcentagem de remoção média de 82,9%. Os menores valores de eficiência de remoção dos parâmetros turbidez e cor aparente, quando comparados às remoções obtidas no Experimento C2-MF com AE-1, devem-se ao fato da AE-2 apresentar menor teor de sólidos suspensos.

Com relação ao contaminante ATZ, houve uma variação de 16,32 a 18,12 $\mu\text{g L}^{-1}$ (porcentagens de remoção entre 40,8 e 46,6%), do início ao final do experimento, com valor médio de $17,17 \pm 0,63$ $\mu\text{g L}^{-1}$ (CV de 3,6%) e porcentagem de remoção média de 43,9%. O contaminante SMZ, por sua vez, apresentou valores residuais no permeado variando de 28,62 a 31,87 $\mu\text{g L}^{-1}$ (porcentagens de remoção entre 25,6 e 33,2%), com valor médio de $30,90 \pm 0,90$ $\mu\text{g L}^{-1}$ (CV de 2,9%) e porcentagem de remoção média de 27,9%. Já para o contaminante E2, a variação foi de 7,88 a 9,26 $\mu\text{g L}^{-1}$ (porcentagens de remoção entre 34,4 e 44,2%) com valor médio de $8,65 \pm 0,48$ $\mu\text{g L}^{-1}$ (CV de 5,5%) e porcentagem de remoção média de 38,7%. Por fim, para MCs, os residuais variaram de 6,59 a 11,32 $\mu\text{g L}^{-1}$ (porcentagens de remoção entre 32,1 e 60,5%), com valor médio de $9,04 \pm 1,65$ $\mu\text{g L}^{-1}$ (CV de 18,2%) e porcentagem de remoção média de 45,7%.

A mesma justificativa aplicada para o desempenho da IPFM no Experimento C3-MF pode ser aplicada aqui, onde a ineficiência do tratamento para o Experimento C2-MF na remoção dos contaminantes ATZ, SMZ, E2 e MCs está relacionada à porosidade da membrana, que possui poros na faixa entre 0,1 e 10 μm , removendo apenas materiais em suspensão com massa molar maior que 500 kDa. As porcentagens de remoção dos contaminantes de estudo foram da mesma ordem de grandeza das observadas no Experimento C2-MF, exceto para o contaminante E2, que apresentou menor remoção média. Tal fato pode indicar uma maior facilidade do referido contaminante em se aderir/adsorver sobre a superfície das partículas suspensas, uma vez que quando exposto a um meio com menor concentração de particulados, como o caso do Experimento C3-MF, sua porcentagem de remoção é reduzida.

De maneira geral, o permeado produzido pelo Experimento C3-MF não atendeu aos padrões de potabilidade estipulados pela Portaria nº 888 do MS-GM de 2021 (BRASIL, 2021), uma vez que a turbidez obtida foi maior que 0,1 uT, VMP estabelecido para efluentes de sistemas de filtração em membranas, e as concentrações de ATZ e SMZ ultrapassaram o VMP de $2,0 \mu\text{g L}^{-1}$ e a de MCs ultrapassou o VMP de $1,0 \mu\text{g L}^{-1}$. Com relação ao padrão organoléptico, a cor aparente média se enquadrou ao VMP de 15 uH.

A operação do Experimento C3-MF, realizada com tanque de alimentação de nível constante, gerou ao final do experimento um volume de concentrado de 38,81 L. Considerando uma produção média a partir do valor médio de fluxo de permeado por 5h de experimento ($128,9 \text{ L h}^{-1} \text{ m}^{-2} \times 5 \text{ h} \times 4 \text{ m}^2 = 2578 \text{ L}$), o volume de concentrado gerado corresponde a apenas 1,5% do volume de água tratada produzida. Para a avaliação da qualidade do concentrado produzido no Experimento C3-MF, também foram monitorados os mesmos parâmetros do permeado para os tempos de 15 min, 2h30min e 5,0 h de operação, cujos valores estão apresentados na Tabela 39.

Tabela 39 - Valores de turbidez, pH, cor aparente, ATZ, SMZ, E2 e MCs do concentrado nos tempos de 15 min, 2h30min e 5h do Experimento C3-MF

Parâmetros	AE-2	Concentrado C3-MF					Coeficiente de Variação (%)
		Valor coleta 15 min	Valor coleta 2h30min	Valor coleta 5h	Valor médio (n=2)	Desvio Padrão	
Turbidez (uT)	2,13	-	2,04	2,54	2,29	0,35	15,3
pH	6,94	-	7,08	7,23	7,16	0,11	1,5
Cor Aparente (uH)	38	-	39	42	41	2	5,9
ATZ ($\mu\text{g L}^{-1}$)	30,59	-	30,43	31,21	30,82	0,55	1,8
SMZ ($\mu\text{g L}^{-1}$)	42,87	-	42,58	42,94	42,76	0,25	0,6
E2 ($\mu\text{g L}^{-1}$)	14,12	-	13,26	14,61	13,935	0,95	6,9
MCs ($\mu\text{g L}^{-1}$)	16,67	-	15,94	16,88	16,41	0,66	4,1

n = número de amostras

Devido à qualidade da AE-2, os valores médios dos parâmetros de qualidade do concentrado, como turbidez, pH e cor aparente, foram inferiores aos do Experimento C2-MF. O pH durante as 2h30min de experimento apresentou valor médio de $7,16 \pm 0,11$ e CV de 1,5%. Para os parâmetros turbidez e cor aparente, pode-se observar o aumento de seus valores no decorrer do tempo, fato esperado, visto que o sistema de filtração recircula a água concentrada de particulados. Assim, pode-se verificar que os valores médios de turbidez e cor aparente foram de $2,29 \pm 0,35$ uT (CV de 15,3%), e de 41 ± 2 uH (CV de 5,9%), respectivamente. Nota-se, em relação à AE-2, um fator de concentração de 1,19 vezes para turbidez e 1,11 vezes para cor aparente ao final do experimento.

A concentração de ATZ, SMZ, E2 e MCs no concentrado, ao longo das 5 horas de experimento, apresentou pouca ou nenhuma variação, percebendo-se fatores de concentração em relação à AE-2 de 1,02; 1,00; 1,03 e 1,01 vezes, respectivamente, ao final do experimento. Tal fato indica que, para esta condição ensaiada, a parcela dos analitos retida pela filtração ficou aderida na superfície da membrana e não retornou para o tanque de alimentação como concentrado.

Como esperado, a qualidade do permeado produzido pela microfiltração de água decantada fortificada (AE-2) (Experimento C3-MF) não atendeu aos padrões de potabilidade estipulados pela Portaria nº 888 do MS-GM de 2021 (BRASIL, 2021) em relação aos microcontaminantes de interesse, sendo necessária a associação de outro tipo de membrana, NF ou OI, como será apresentado nos itens 5.3.4.2 e 5.3.4.3, com os Experimentos C3-NF e C3-OI, respectivamente.

5.3.4.2 Experimento C3-NF – Tratabilidade por Nanofiltração com AE-2 microfiltrada

O Experimento C3-NF de nanofiltração foi realizado com a AE-2 microfiltrada na IPFM, com pressão de alimentação/operação constante de 5 bar (500 kPa), selecionada no item 5.2.2, e recirculação total do concentrado por um período de 5 horas. No decorrer do experimento, a pressão transmembrana manteve-se estável e a temperatura do permeado e do concentrado variou de 24 a 29°C.

Na Figura 55 são apresentados os dados de monitoramento do Experimento C3-NF com os valores pontuais dos fluxos de alimentação/operação, de permeado e de recirculação do concentrado, além dos valores de pressão transmembrana resultante e a Tabela 40 apresenta os valores mínimos, máximos, médios, o desvio padrão e o coeficiente de variação dos referidos parâmetros operacionais.

Figura 55 – Valores de pressão transmembrana, dos fluxos de alimentação, concentrado e permeado ao longo do Experimento C3-NF

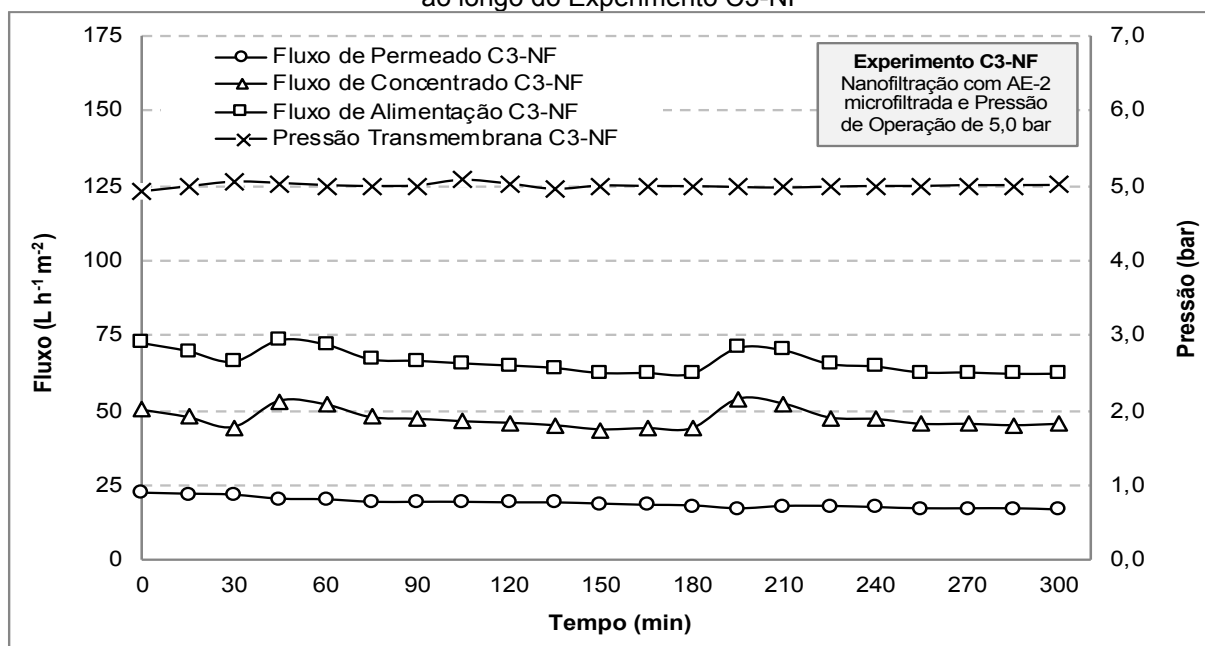


Tabela 40 - Valores mínimos, médios, máximos e desvio padrão dos parâmetros operacionais do Experimento C3-NF

Parâmetros Operacionais	Valor Mínimo	Valor Máximo	Valor Médio (n=21)	Desvio Padrão	Coefficiente de Variação (%)
Pressão de Alimentação (bar)	4,95	5,25	5,07	0,06	1,2
Pressão de Concentrado (bar)	4,82	5,05	4,93	0,06	1,2
Pressão Transmembrana (bar)	4,93	5,07	5,00	0,03	0,6
Fluxo de Alimentação (L h ⁻¹ m ⁻²)	62,1	73,7	66,2	3,9	5,9
Fluxo de Permeado (L h ⁻¹ m ⁻²)	16,7	22,5	18,9	1,7	9,0
Fluxo de Concentrado (L h ⁻¹ m ⁻²)	44,1	53,0	47,4	3,2	6,7

n = número de amostras

A partir da Figura 55 e da Tabela 40, pode-se confirmar que a pressão transmembrana permaneceu praticamente constante ao longo de todo o Experimento C3-NF, com um valor médio de $5,00 \pm 0,03$ bar e CV de 0,6%.

Não foi observada uma redução notável de fluxo de permeado, com este variando de 16,7 a 22,5 L h⁻¹ m⁻² e valor médio de $18,9 \pm 1,7$ L h⁻¹ m⁻² (CV de 9,0%). Embora essa redução tenha sido levemente mais acentuada que para o Experimento C2-NF ($19,5 \pm 1,2$ L h⁻¹ m⁻²), representa uma queda de apenas 3,2%, que, levando em conta eventuais diferenças nas condições da membrana no início de cada experimento, pode ser desconsiderada.

Em consequência, os fluxos de alimentação e de concentrado também apresentaram pequenas variações. O fluxo de alimentação variou de 62,1 a 73,7 L h⁻¹ m⁻², com valor médio de $66,2 \pm 3,9$ L h⁻¹ m⁻² (CV de 5,9%). Já o fluxo de concentrado, variou de 44,1 a 53,0 L h⁻¹ m⁻² e apresentou um valor médio de $47,4 \pm 3,2$ L h⁻¹ m⁻² (CV de 6,7%).

Assim, para as condições ensaiadas, a membrana de NF apresentou um desempenho operacional satisfatório, mantendo estáveis seus fluxos de alimentação, de permeado e de concentrado durante todo o experimento.

Em relação aos parâmetros de qualidade do permeado produzido, a Figura 56 apresenta seus valores pontuais ao longo do tempo, enquanto a Tabela 45 apresenta os valores mínimo, máximo e médio, o desvio padrão e a porcentagem de remoção dos mesmos em relação às características iniciais da AE-2.

Figura 56 – Valores de turbidez, ATZ, SMZ e MCs do permeado ao longo do Experimento C3-NF

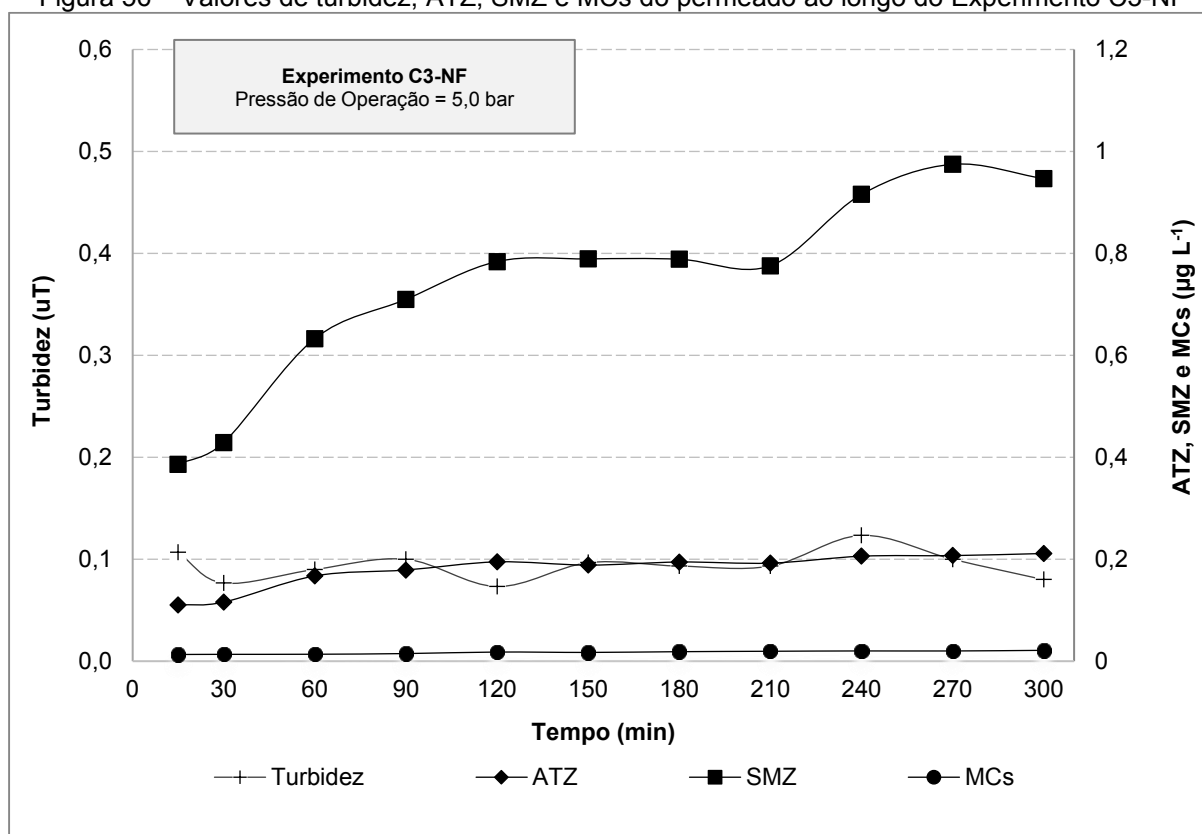


Tabela 41 - Valores mínimos, médios, máximos e desvio padrão dos parâmetros de qualidade do permeado referente ao Experimento C3-NF

Parâmetros	Permeado C3-NF						
	AE-2	Valor Mínimo	Valor Máximo	Valor Médio (n=12)	Desvio Padrão	Coefficiente de Variação (%)	Remoção média (%)
Turbidez (uT)	2,13	0,07	0,12	0,09	0,01	15,2	95,6
pH	6,94	7,31	7,44	7,37	0,04	0,6	-
Cor Aparente (uH)	38	ND*	6	ND*	-	-	>84,2
ATZ (µg L ⁻¹)	30,59	0,11	0,21	0,18	0,03	19,5	99,4
SMZ (µg L ⁻¹)	42,87	0,39	0,97	0,74	0,19	26,1	98,3
E2 (µg L ⁻¹)	14,12	ND*	ND*	ND*	-	-	>99,98
MCs (µg L ⁻¹)	16,67	0,013	0,021	0,017	0,003	16,5	99,88

ND* = Não detectável; n = número de amostras

Analisando a Figura 56 e a Tabela 45, nota-se que o pH do permeado não apresentou variabilidade significativa ao longo do tempo, tendo apresentado valor médio de $7,37 \pm 0,04$ e CV de apenas 0,6%. A turbidez, por sua vez, apresentou valores de 0,07 a 0,12 uT (porcentagens de remoção entre 94,4 e 96,7%, com variações de aumento e decréscimo ao longo do experimento), com valor médio de $0,09 \pm 0,01$ uT (CV de 15,2%) e porcentagem de remoção média de 95,6%. Já para cor aparente, o máximo valor observado foi de 6 uH, correspondendo a uma remoção

mínima de 84,2%, e os valores mínimos e médios resultaram inferiores ao limite de detecção do método (4 uH).

Com relação ao contaminante ATZ, houve uma variação de 0,11 a 0,21 $\mu\text{g L}^{-1}$ (porcentagens de remoção entre 99,3 e 99,6%), do início ao final do experimento, com valor médio de $0,18 \pm 0,03 \mu\text{g L}^{-1}$ (CV de 19,5%) e porcentagem de remoção média de 99,4%. O contaminante SMZ, por sua vez, apresentou valores residuais no permeado variando de 0,39 a 0,97 $\mu\text{g L}^{-1}$ (porcentagens de remoção entre 97,7 e 99,1%), com valor médio de $0,74 \pm 0,19 \mu\text{g L}^{-1}$ (CV de 26,1%) e porcentagem de remoção média de 98,3%. Já para o contaminante E2, os valores obtidos se encontraram todos abaixo do limite de detecção do método cromatográfico, o que indica remoções superiores a 99,98% ao longo de todo o Experimento C2-NF. Por fim, para MCs, os residuais variaram de 0,013 a 0,021 $\mu\text{g L}^{-1}$ (porcentagens de remoção entre 99,87 e 99,92%), com valor médio de $0,017 \pm 0,003 \mu\text{g L}^{-1}$ (CV de 16,5%) e porcentagem de remoção média de 99,88%.

O mesmo comportamento observado no Experimento C2-NF repetiu-se aqui, com porcentagens de remoção média muito próximas e com a nanofiltração mostrando-se altamente eficiente na remoção dos contaminantes de estudo, seguindo a mesma ordem decrescente de porcentagem de remoção média: E2 (>99,98%); MCs (99,88%); ATZ (99,4%); e SMZ (98,3%). As mesmas justificativas relacionadas às massas molares dos compostos e à tendência à adsorção dos mesmos à membrana ou à matéria orgânica podem ser aplicadas.

Embora perceba-se um ligeiro aumento centesimal nos valores residuais médios, mesmo com a utilização de uma água de estudo de melhor qualidade, para os contaminantes ATZ e MCs em relação aos obtidos no Experimento C2-NF, tal variação é insignificante e possivelmente derivada da utilização da membrana de nanofiltração já previamente usada. Mesmo com a adoção de protocolos de limpeza química e recuperação da permeabilidade inicial antes de todos os experimentos, a utilização da membrana ao longo do tempo pode provocar perda de desempenho por *fouling* permanente irrecuperável.

Dessa forma, considerando as porcentagens de remoção de mesma grandeza para os Experimentos C2-NF e C3-NF, nota-se que a qualidade da água de estudo inicial (bruta ou filtrada) não influenciou no desempenho da filtração em NF.

A junção dos parâmetros operacionais e de qualidade do permeado, demonstrou um bom desempenho da nanofiltração, com a produção de permeado com qualidade compatível aos padrões de potabilidade conforme a Portaria nº 888 do MS-GM de 2021 (BRASIL, 2021), atendendo ao VMP de 0,1 uT para efluentes de filtração em membranas, de 2,0 $\mu\text{g L}^{-1}$ para ATZ e SMZ e de 1,0 $\mu\text{g L}^{-1}$ para MCs ao longo de todo o experimento.

A operação do Experimento C3-NF, realizada com tanque de alimentação em nível constante, gerou ao final do experimento um volume de concentrado de 39,35 L. Considerando uma produção média a partir do valor médio de fluxo de permeado por 5h de experimento ($18,9 \text{ L h}^{-1} \text{ m}^{-2} \times 5 \text{ h} \times 1,2 \text{ m}^2 = 113,4 \text{ L}$), o volume de concentrado gerado corresponde a 34,7% do volume de água tratada produzida. Para avaliação da qualidade do concentrado produzido no Experimento C3-NF, foram monitorados os mesmos parâmetros do permeado para os tempos de 15 min, 2h30min e 5h de operação, cujos valores estão apresentados na Tabela 42.

Tabela 42 - Valores de turbidez, pH, cor aparente, ATZ, SMZ, E2 e MCs do concentrado nos tempos de 15 min, 2h30min e 5h do Experimento C3-NF

Parâmetros	AE-2 micro filtrada	Concentrado C3-NF				Desvio Padrão	Coeficiente de Variação (%)
		Valor coleta 15 min	Valor coleta 2h30min	Valor coleta 5h	Valor médio (n=3)		
Turbidez (uT)	0,21	1,93	3,20	3,62	2,92	0,9	30,8
pH	6,94	6,96	6,76	6,58	6,77	0,2	2,9
Cor Aparente (uH)	9	52	56	60	56	4,3	7,7
ATZ ($\mu\text{g L}^{-1}$)	18,38	30,07	81,40	109,74	73,74	40,38	54,8
SMZ ($\mu\text{g L}^{-1}$)	31,05	38,23	98,62	130,02	88,96	46,66	52,4
E2 ($\mu\text{g L}^{-1}$)	8,57	32,14	141,85	214,56	129,52	91,83	70,9
MCs ($\mu\text{g L}^{-1}$)	8,76	52,45	502,32	914,10	489,62	430,97	88,0

n = número de amostras

A partir da Tabela 42, nota-se que assim como para o permeado, o concentrado também não apresentou grande variabilidade de pH durante as 5 h de monitoramento, com valor médio de $6,76 \pm 0,2$ e CV de 2,9%. Para os demais parâmetros (turbidez, cor aparente, ATZ, SMZ, E2 e MCs), percebeu-se aumento de concentração ao longo do tempo, fato esperado, uma vez que a membrana densa de NF deve ser capaz de remover material dissolvido e moléculas com pequena massa molecular.

A concentração de ATZ no concentrado aumentou ao longo do tempo, passando de 30,07 a 109,74 $\mu\text{g L}^{-1}$, resultando, com 5 horas de experimento, em um fator de concentração de 6,0 vezes (aumento de 497%) em relação ao valor obtido na

caracterização da água de alimentação (AE-2 microfiltrada). O mesmo ocorreu para a SMZ, com valores variando de 38,23 a 130,02 $\mu\text{g L}^{-1}$, com aumento do contaminante no concentrado de até 319% (FC = 4,2 vezes). Para o E2, o fator de concentração final, em relação à água de alimentação, foi de 25,0 vezes (aumento de 2.404%), com residuais variando de 32,14 a 214,56 $\mu\text{g L}^{-1}$. Por fim, o concentrado apresentou uma variação para MCs de 52,45 a 914,10 $\mu\text{g L}^{-1}$, com fator de concentração ao final do experimento de 104,3 vezes (aumento de 10.335%). Os menores fatores de concentração de contaminantes no concentrado para ATZ e SMZ, mesmo estes compostos estando em maiores concentrações na AE-2 microfiltrada, podem indicar tendência de adsorção dos mesmos à membrana de nanofiltração.

Como resultado do Experimento C3-NF, pode-se constatar que para alimentação com AE-2 microfiltrada, o tratamento sequencial por filtração em membrana de NF produziu um permeado com qualidade compatível, para os parâmetros avaliados, aos padrões de potabilidade conforme a Portaria nº 888 do MS-GM de 2021 (BRASIL, 2021).

5.3.4.3 Experimento C3-OI – Tratabilidade por Osmose Inversa com AE-2 microfiltrada

Assim como no Experimento C2-OI, o Experimento C3-OI de osmose inversa foi realizado com a AE-2 microfiltrada na IPFM, com pressão de alimentação/operação constante de 7,5 bar (750 kPa) e recirculação total do concentrado por um período de 5 horas. A pressão transmembrana manteve-se estável ao longo de todo o experimento e a temperatura do permeado e concentrado variou de 26 a 31°C.

Os dados de monitoramento do Experimento C3-OI, com os valores pontuais dos fluxos de alimentação/operação, de permeado, de recirculação do concentrado e de pressão transmembrana estão apresentados na Figura 57. Já os valores mínimos, máximos, médios, o desvio padrão e o coeficiente de variação destes parâmetros são apresentados na Tabela 43.

Figura 57 – Valores de pressão transmembrana, dos fluxos de alimentação, concentrado e permeado ao longo do Experimento C3-OI

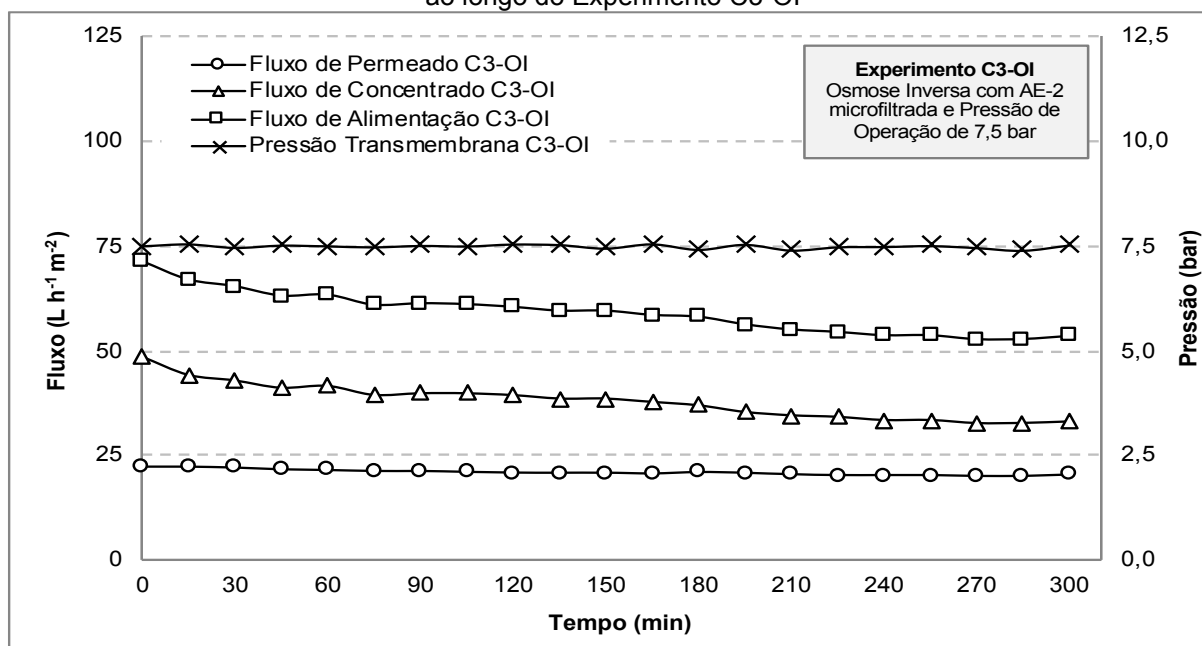


Tabela 43 - Valores mínimos, médios, máximos e desvio padrão dos parâmetros operacionais do Experimento C3-OI

Parâmetros Operacionais	Valor Mínimo	Valor Máximo	Valor Médio (n=21)	Desvio Padrão	Coefficiente de Variação (%)
Pressão de Alimentação (bar)	7,49	7,60	7,55	0,03	0,4
Pressão de Concentrado (bar)	7,30	7,56	7,46	0,08	1,1
Pressão Transmembrana (bar)	7,41	7,56	7,50	0,05	0,7
Fluxo de Alimentação (L h ⁻¹ m ⁻²)	52,8	71,2	59,1	5,0	8,5
Fluxo de Permeado (L h ⁻¹ m ⁻²)	20,0	22,6	21,1	0,8	3,8
Fluxo de Concentrado (L h ⁻¹ m ⁻²)	32,8	48,6	38,1	2,1	5,5

n = número de amostras

A partir da Figura 57 e da Tabela 43, pode-se confirmar a condição operacional adotada, com a pressão transmembrana permanecendo constante ao longo do tempo em um valor médio de $7,50 \pm 0,05$ bar (CV de 0,7%).

Em relação ao fluxo de permeado, a duração de 5 horas de experimento não foi suficiente para se notar uma queda significativa de seus valores, variando entre $20,0$ e $22,6$ L h⁻¹ m⁻². O valor médio do fluxo de permeado para C3-OI ($21,1 \pm 0,8$ L h⁻¹ m⁻² - CV de 3,8%) foi bastante similar ao obtido no Experimento C2-OI ($20,1 \pm 0,6$ L h⁻¹ m⁻²). Assim, para ambas as águas de alimentação utilizadas (AE-1 e AE-2 microfiltradas), a filtração em OI mostrou-se operacionalmente eficiente, uma vez que não houve decaimento do fluxo de permeado ao longo do experimento, resultando em produção constante de permeado.

O fluxo de concentrado, por sua vez, não permaneceu constante ao longo do experimento. Como consequência, o comportamento do fluxo de alimentação seguiu o mesmo padrão. O fluxo de concentrado variou entre 32,8 e 48,6 L h⁻¹ m⁻², com valor médio de 38,1 ± 2,1 L h⁻¹ m⁻² (CV de 5,5%), enquanto o fluxo de alimentação variou de 52,8 a 71,2 L h⁻¹ m⁻², com valor médio de 59,1 ± 5,0 L h⁻¹ m⁻² (CV de 8,5%). Nota-se que, embora os valores de fluxo de permeado sejam similares entre os Experimentos C2-OI e C3-OI, os fluxos de alimentação e de concentrado do Experimento C2-OI (73,7 ± 4,5 L h⁻¹ m⁻² e 53,7 ± 4,0 L h⁻¹ m⁻², respectivamente) foram maiores que os do Experimento C3-OI, devido à pior qualidade da AE-1 (água bruta fortificada).

Em relação aos parâmetros de qualidade do permeado produzido, seus valores pontuais ao longo do tempo estão representados na Figura 58 e seus valores mínimos, máximos e médios, o desvio padrão e a porcentagens médias de remoção (em relação às características iniciais da AE-2) estão apresentados na Tabela 44.

Figura 58 – Valores de turbidez, ATZ, SMZ e MCs do permeado ao longo do Experimento C3-OI

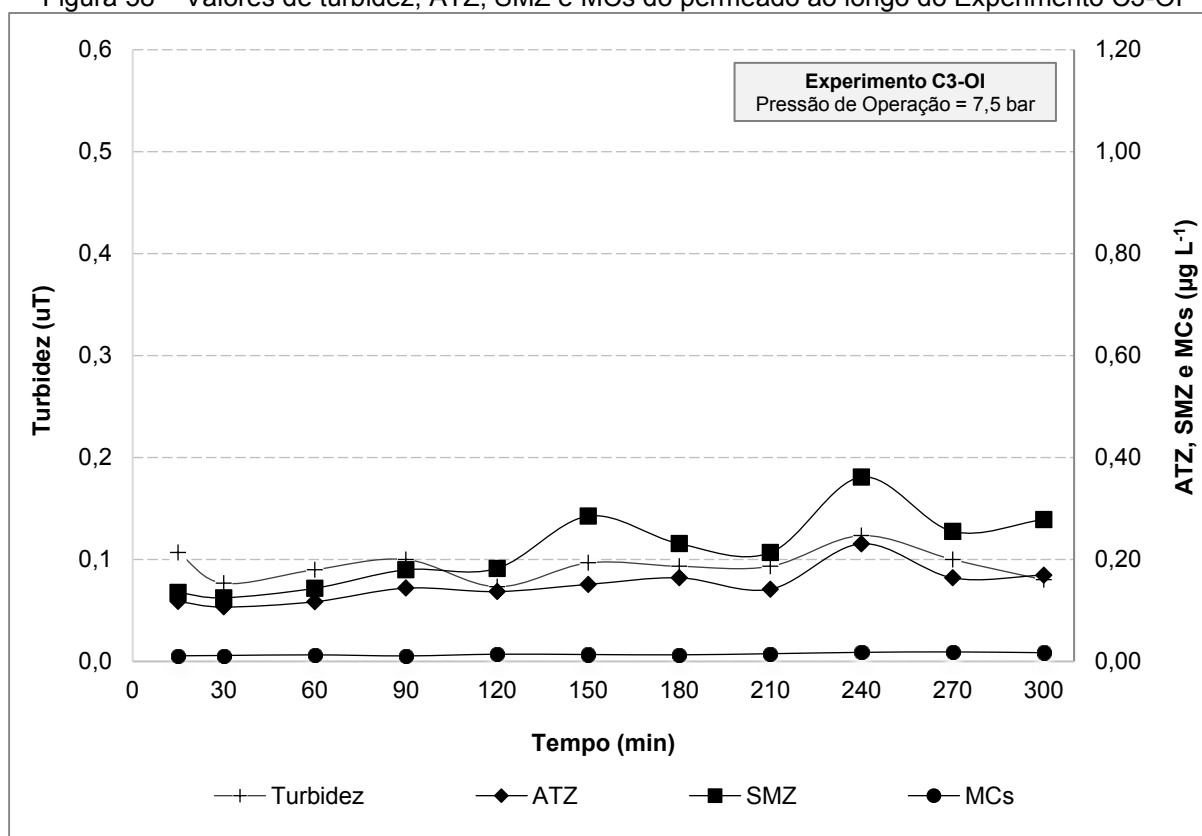


Tabela 44 - Valores mínimos, médios, máximos e desvio padrão dos parâmetros de qualidade do permeado referente ao Experimento C3-OI

Parâmetros	AE-2	Permeado C3-OI					
		Valor Mínimo	Valor Máximo	Valor Médio (n=11)	Desvio Padrão	Coefficiente de Variação (%)	Remoção média (%)
Turbidez (uT)	2,13	0,08	0,13	0,11	0,02	17,1	95,0
pH	6,94	7,44	7,66	7,55	0,06	0,8	-
Cor Aparente (uH)	38	ND*	6	ND*	-	-	>89,5
ATZ ($\mu\text{g L}^{-1}$)	30,59	0,11	0,23	0,15	0,03	22,7	99,5
SMZ ($\mu\text{g L}^{-1}$)	42,87	0,12	0,36	0,22	0,07	33,9	99,5
E2 ($\mu\text{g L}^{-1}$)	14,12	ND*	ND*	ND*	-	-	>99,98
MCs ($\mu\text{g L}^{-1}$)	16,67	0,010	0,019	0,014	0,003	20,4	99,92

ND* = Não detectável; n = número de amostras

Analisando a Figura 58 e a Tabela 44, nota-se que não foram observadas variações notáveis nos valores de pH do permeado ao longo do tempo, tendo resultado em um valor médio de $7,55 \pm 0,06$ e CV de apenas 0,8%. A turbidez variou de 0,08 a 0,13 uT (porcentagens de remoção entre 96,2 e 93,9%), com valor médio de $0,11 \pm 0,02$ uT (CV de 17,1%) e porcentagem de remoção média de 95,0%. Já para cor aparente, o máximo valor observado foi de 6 uH, correspondendo a uma remoção mínima de 84,2%, sendo que os valores mínimo e médio ficaram abaixo do limite de detecção do método.

Em relação aos valores residuais no permeado do contaminante ATZ, houve uma variação de 0,11 a $0,23 \mu\text{g L}^{-1}$ (porcentagens de remoção entre 99,2 e 99,6%), do início ao final do experimento, com valor médio de $0,15 \pm 0,03 \mu\text{g L}^{-1}$ (CV de 22,7%) e porcentagem de remoção média de 99,5%. O contaminante SMZ, por sua vez, apresentou valores residuais no permeado variando de 0,12 a $0,36 \mu\text{g L}^{-1}$ (porcentagens de remoção entre 99,2 e 99,7%), com valor médio de $0,22 \pm 0,07 \mu\text{g L}^{-1}$ (CV de 33,9%) e porcentagem de remoção média de 99,5%. As concentrações do contaminante E2 no permeado se encontraram todas abaixo do limite de detecção do método cromatográfico, o que indica remoções superiores a 99,98% ao longo de todo o Experimento C2-OI. Por fim, para MCs, os residuais variaram de 0,010 a $0,019 \mu\text{g L}^{-1}$ (porcentagens de remoção entre 99,89 e 99,94%), com valor médio de $0,014 \pm 0,003 \mu\text{g L}^{-1}$ (CV de 20,4%) e porcentagem de remoção média de 99,92%.

Assim como no Experimento C2-OI, a osmose inversa mostrou-se altamente eficiente na remoção dos contaminantes de estudo, seguindo a mesma ordem decrescente de porcentagem de remoção média: E2 (>99,98%); MCs (99,92%); ATZ (99,5%); e SMZ (99,5%).

Dessa forma, considerando as porcentagens de remoção de mesma grandeza para os Experimentos C2-OI e C3-OI, nota-se que a qualidade da água de estudo inicial (bruta ou filtrada) não influenciou no desempenho da filtração em OI.

Observa-se, ainda, que a osmose inversa foi ligeiramente mais eficiente que a nanofiltração na remoção de todos os contaminantes de estudo. No entanto, dada a pequena proporção do aumento de eficiência, a escolha do método filtração em membrana densa (NF ou OI) a ser adotado não deverá ser feita baseada nesses parâmetros.

De modo geral, o permeado obtido pelo Experimento C3-OI se enquadrou aos padrões de potabilidade da água determinados pela Portaria nº 888 do MS-GM de 2021 (BRASIL, 2021), atendendo ao VMP de $2,0 \mu\text{g L}^{-1}$ para ATZ e SMZ e de $1,0 \mu\text{g L}^{-1}$ para MCs. Conforme discutido anteriormente, o valor médio de turbidez, reportado de acordo com o Standard Methods (APHA, AWWA, WEF, 2017), é de 0,10 uT e atende ao VMP de 0,1 uT para efluentes de filtração em membranas.

A operação do Experimento C3-OI, realizada com tanque de alimentação de nível constante, gerou ao final do experimento um volume de concentrado de 38,97 L. Considerando uma produção média a partir do valor médio de fluxo de permeado por 5h de experimento ($21,1 \text{ L h}^{-1} \text{ m}^{-2} \times 5 \text{ h} \times 1,2 \text{ m}^2 = 126,6 \text{ L}$), o volume de concentrado gerado corresponde a 30,8% do volume de água tratada produzida. Para avaliação da qualidade do concentrado produzido no Experimento C3-OI, foram monitorados os mesmos parâmetros do permeado para os tempos de 15 min, 2h30min e 5h de operação, cujos valores estão apresentados na Tabela 45.

Tabela 45 - Valores de turbidez, pH, cor aparente, ATZ, SMZ, E2 e MCs do concentrado nos tempos de 15 min, 2h30min e 5h do Experimento C3-OI

Parâmetros	AE-2 micro filtrada	Concentrado C3-OI				Desvio Padrão	Coeficiente de Variação (%)
		Valor coleta 15 min	Valor coleta 2h30min	Valor coleta 5h	Valor médio (n=3)		
Turbidez (uT)	0,21	1,30	1,19	2,53	1,67	0,74	44,3
pH	6,94	6,80	6,73	6,63	6,72	0,09	1,3
Cor Aparente (uH)	9	29	39	51	40	11	27,5
ATZ ($\mu\text{g L}^{-1}$)	18,38	64,20	96,89	129,50	96,86	32,65	33,7
SMZ ($\mu\text{g L}^{-1}$)	31,05	79,79	116,99	153,90	116,90	37,06	31,7
E2 ($\mu\text{g L}^{-1}$)	8,57	58,48	278,17	425,30	253,98	184,60	72,7
MCs ($\mu\text{g L}^{-1}$)	8,76	78,36	706,41	1610,55	798,44	770,23	96,5

n = número de amostras

A partir da Tabela 45, observa-se que o concentrado não apresentou grande variabilidade de pH durante o experimento, com valor médio de $6,72 \pm 0,09$ e CV de 1,3%. Para os demais parâmetros, turbidez, cor aparente, ATZ, SMZ, E2 e MCs, nota-se que houve um aumento gradativo ao longo do experimento, fato já esperado como comentado no item 5.3.3.3.

O valor médio de turbidez foi de $1,67 \pm 0,74$ uT (CV de 44,3%), com valores que variaram de 1,19 a 2,53 uT, e o de cor aparente foi de 40 ± 11 uH (CV de 27,5%), com uma amplitude de 29 a 51 uH, correspondendo a um fator de concentração ao final do experimento de 12,0 vezes para a turbidez e 5,7 vezes para cor aparente em relação à AE-2 microfiltrada.

Em relação aos contaminantes de estudo, a concentração de ATZ no concentrado aumentou ao longo do tempo, passando de $64,20$ a $129,50 \mu\text{g L}^{-1}$, resultando, com 5 horas de experimento, em um fator de concentração de 7,0 vezes (aumento de 605%) em relação ao valor obtido na caracterização da água de alimentação (AE-2 microfiltrada). O mesmo ocorreu para a SMZ, com valores variando de $79,79$ a $153,90 \mu\text{g L}^{-1}$, com aumento do contaminante no concentrado de até 396% (FC = 5,0 vezes). Para o E2, o fator de concentração final, em relação à água de alimentação, foi de 49,6 vezes (aumento de 4.863%), com residuais variando de $58,48$ a $425,30 \mu\text{g L}^{-1}$. Por fim, o concentrado apresentou uma variação para MCs de $78,36$ a $1610,55 \mu\text{g L}^{-1}$, com fator de concentração ao final do experimento de 183,9 vezes (aumento de 18.285%). Os menores fatores de concentração de contaminantes no concentrado para ATZ e SMZ, mesmo estes compostos estando em maiores concentrações na AE-2 microfiltrada, podem indicar tendência de adsorção dos mesmos à membrana de nanofiltração.

Como resultado do Experimento C3-OI, pode-se constatar que para alimentação com água AE-2 microfiltrada, o tratamento sequencial por filtração em membrana de OI produziu um permeado com qualidade compatível aos padrões de potabilidade conforme a Portaria nº 888 do MS-GM de 2021 (BRASIL, 2021) para todos os parâmetros avaliados.

5.3.5 Tratabilidade por Filtração em Membranas com AE-3

5.3.5.1 Experimento C4-NF – Tratabilidade por Nanofiltração com AE-3 (Pós-tratamento)

No Experimento C4-NF, a AE-3 foi preparada pela fortificação da água filtrada com ATZ, SMZ, E2 e MCs (visando obter concentrações finais similares às obtidas para AE-1 filtrada no Experimento C1 de 29,66; 43,88; 10,86 e 12,87 $\mu\text{g L}^{-1}$, respectivamente) e resultou em concentrações finais de 29,91; 38,72; 11,24 e 13,84 $\mu\text{g L}^{-1}$, respectivamente.

O Experimento C4-NF de nanofiltração com a AE-3 na IPFM foi operado com pressão de alimentação/operação constante de 5 bar (500 kPa), programada e selecionada no item 5.2.2, e com recirculação total do concentrado por um período de 5 horas. No decorrer do experimento, a pressão transmembrana manteve-se estável e a temperatura do permeado e concentrado variou de 16 a 21°C.

A Figura 59 apresenta os dados de monitoramento do Experimento C4-NF, com os valores pontuais dos fluxos de alimentação/operação, permeado e concentrado, e da pressão transmembrana resultante, enquanto a Tabela 46, apresenta os valores mínimos, máximos, médios, o desvio padrão e o coeficiente de variação dos referidos parâmetros operacionais.

Figura 59 - Valores de pressão transmembrana, dos fluxos de alimentação, concentrado e permeado ao longo do Experimento C4-NF

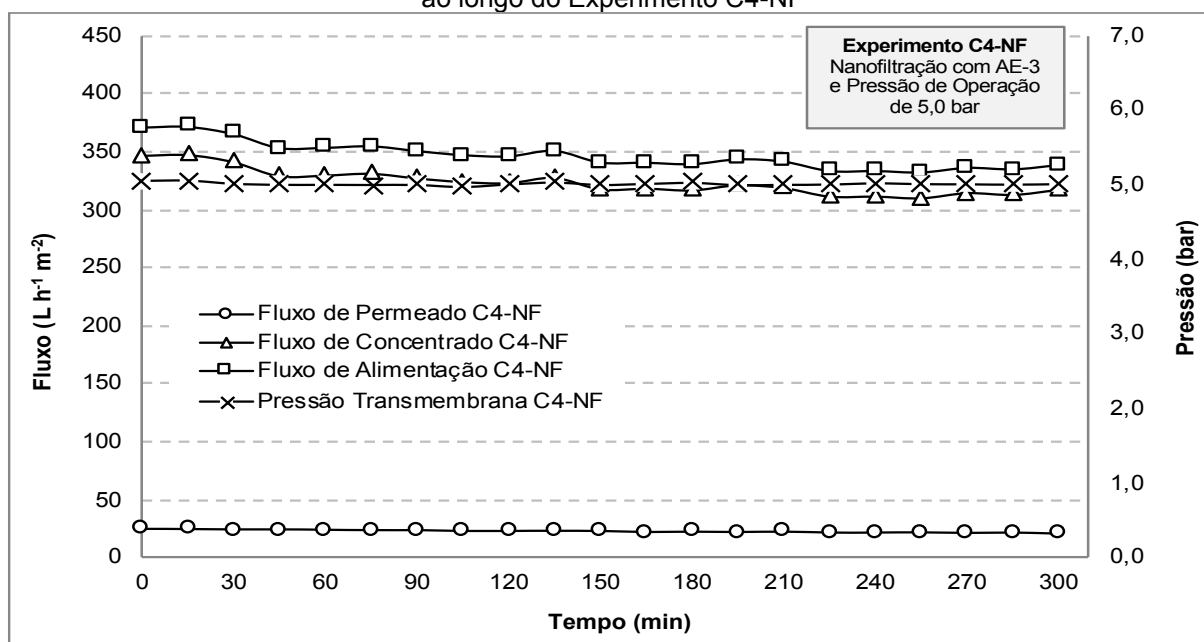


Tabela 46 - Valores mínimos, médios, máximos e desvio padrão dos parâmetros operacionais do Experimento C4-NF

Parâmetros Operacionais	Valor Mínimo	Valor Máximo	Valor Médio (n=21)	Desvio Padrão	Coefficiente de Variação (%)
Pressão de Alimentação (bar)	4,86	5,20	5,02	0,38	7,6
Pressão de Concentrado (bar)	4,87	5,08	4,95	0,24	4,8
Pressão Transmembrana (bar)	5,00	5,00	5,00	0,02	0,3
Fluxo de Alimentação (L h ⁻¹ m ⁻²)	331,5	371,5	346,1	12,0	4,7
Fluxo de Permeado (L h ⁻¹ m ⁻²)	20,7	24,3	22,6	1,1	3,4
Fluxo de Concentrado (L h ⁻¹ m ⁻²)	309,7	347,2	323,5	11,0	3,5

n = número de amostras

A partir da Figura 59 e da Tabela 46, pode-se confirmar que a pressão transmembrana permaneceu constante ao longo de todo o Experimento C4-NF, com um valor médio de $5,00 \pm 0,02$ bar e CV de 0,3%.

Após finalização dos Experimentos da série C3, a bomba de pressurização foi danificada e precisou ser substituída por outra de mesmo modelo e marca. A troca de bomba não influenciou no fluxo de permeado do Experimento C4-NF, que variou de 20,7 a 24,3 L h⁻¹ m⁻², com valor médio de $22,6 \pm 1,1$ L h⁻¹ m⁻² (CV de 3,4%), ligeiramente maior do que os valores observados nos Experimentos C2-NF (19,5 L h⁻¹ m⁻²) e C3-NF (18,9 L h⁻¹ m⁻²).

No entanto, para o fluxo de concentrado e, por consequência, para o fluxo de alimentação, a instalação da nova bomba reconfigurou os valores dos referidos fluxos, que apresentaram valores bem mais elevados aos observados nos Experimentos C2-NF e C3-NF. O fluxo de alimentação variou de 331,5 a 371,5 L h⁻¹ m⁻², com valor médio de $346,1 \pm 12,0$ L h⁻¹ m⁻² (CV de 4,7%). Já o fluxo de concentrado variou de 309,7 a 347,2 L h⁻¹ m⁻² e apresentou um valor médio de $323,5 \pm 11,0$ L h⁻¹ m⁻² (CV de 3,5%).

Para os parâmetros de qualidade do permeado produzido, os valores pontuais ao longo do tempo estão representados na Figura 60, enquanto os valores mínimos, máximos e médios, o desvio padrão e a porcentagem de remoção (em relação às características iniciais da AE-3) estão apresentados na Tabela 47.

Figura 60 – Valores de turbidez, ATZ, SMZ e MCs do permeado ao longo do Experimento C4-NF

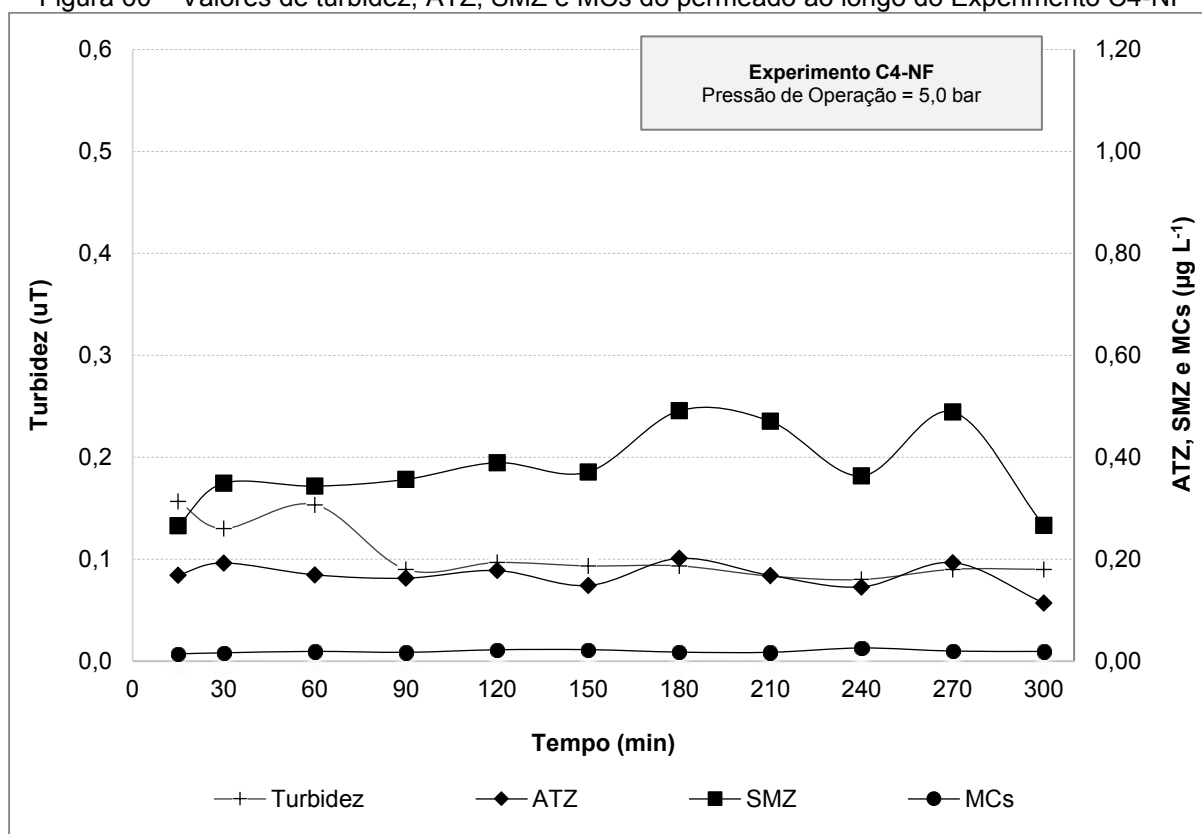


Tabela 47 - Valores mínimos, médios, máximos e desvio padrão dos parâmetros de qualidade do permeado referente ao Experimento C4-NF

Parâmetros	AE-3	Permeado C4-NF					
		Valor Mínimo	Valor Máximo	Valor Médio (n=12)	Desvio Padrão	Coefficiente de Variação (%)	Remoção média (%)
Turbidez (uT)	0,41	0,08	0,16	0,11	0,03	26,5	74,4
pH	6,28	7,53	7,97	7,83	0,13	1,7	-
Cor Aparente (uH)	ND*	ND*	ND*	ND*	-	-	-
ATZ (µg L ⁻¹)	29,91	0,11	0,20	0,17	0,03	15,0	99,4
SMZ (µg L ⁻¹)	38,72	0,27	0,49	0,38	0,08	20,8	99,0
E2 (µg L ⁻¹)	11,24	ND*	ND*	ND*	-	-	>99,97
MCs (µg L ⁻¹)	13,84	0,014	0,026	0,019	0,003	17,6	99,9

ND* = Não detectável; n = número de amostras

Analisando a Figura 60 e a Tabela 47, nota-se que o pH do permeado apresentou valor médio de $7,83 \pm 0,13$ e CV de 1,7%. A turbidez, por sua vez, apresentou valores de 0,08 a 0,16 uT (porcentagens de remoção entre 61,0 e 80,5%), com valor médio de $0,11 \pm 0,03$ uT (CV de 26,5%) e porcentagem de remoção média de 74,4%. Já para cor aparente, como a própria AE-3 já apresentava valores abaixo do limite de detecção do método, os valores mínimo, máximo e médio não foram detectados.

No decorrer do Experimento C4-NF, houve variação na concentração residual de ATZ no permeado de 0,11 a 0,20 $\mu\text{g L}^{-1}$ (porcentagens de remoção de 99,3 a 99,6%), com valor médio de $0,17 \pm 0,03 \mu\text{g L}^{-1}$ (CV de 15,0%) e porcentagem de remoção média de 99,4%. Já para o contaminante SMZ, a porcentagem de remoção média foi de 99,0%, com valor médio de $0,38 \pm 0,08 \mu\text{g L}^{-1}$ (CV de 20,8%) e variação de 0,27 a 0,49 $\mu\text{g L}^{-1}$ (porcentagens de remoção entre 98,7 e 99,3%). As concentrações do contaminante E2 no permeado se encontraram todas abaixo do limite de detecção do método cromatográfico, o que indica remoções superiores a 99,97% ao longo de todo o Experimento C4-NF. Por fim, para MCs, os residuais variaram de 0,014 a 0,026 $\mu\text{g L}^{-1}$ (porcentagens de remoção entre 99,81 e 99,90%), com valor médio de $0,019 \pm 0,003 \mu\text{g L}^{-1}$ (CV de 17,6%) e porcentagem de remoção média de 99,9%.

Como nos experimentos anteriores com membranas densas (NF e OI), a osmose inversa na condição ensaiada pelo Experimento C4-NF mostrou-se altamente eficiente na remoção dos contaminantes de estudo, seguindo a mesma ordem decrescente de porcentagem de remoção média: E2 (>99,97%); MCs (99,8%); ATZ (99,4%); e SMZ (99,0%).

Pode-se notar, ainda, que tanto a utilização de água filtrada de ETA (C4-NF) como a utilização de água bruta ou decantada microfiltradas (C2-NF e C3-NF, respectivamente) como água de alimentação levou a porcentagens de remoção de ATZ, SMZ, E2 e MCs muito próximas, o que indica a elevada eficiência da nanofiltração para a etapa de pós-tratamento, independente da configuração do sistema de tratamento anterior, seja ela composta por coagulação-floculação-filtração em areia, ou por coagulação-floculação-microfiltração ou ainda apenas por microfiltração.

O volume total de concentrado gerado ao final do experimento foi de 39,12 L, o que, considerando uma produção média a partir do valor médio de fluxo de permeado por 5h de experimento ($22,6 \text{ L h}^{-1} \text{ m}^{-2} \times 5 \text{ h} \times 1,2 \text{ m}^2 = 135,6 \text{ L}$), corresponde a 28,8% do volume de água tratada produzida. Para avaliação da qualidade do concentrado produzido no Experimento C4-NF, foram monitorados os mesmos parâmetros do permeado para os tempos de 15 min, 2h30min e 5h de operação, cujos valores estão apresentados na Tabela 48.

Tabela 48 - Valores de turbidez, pH, cor aparente, ATZ, SMZ, E2 e MCs do concentrado nos tempos de 15 min, 2h30min e 5h do Experimento C4-NF

Parâmetros	AE-3	Concentrado C4-NF				Desvio Padrão	Coeficiente de Variação (%)
		Valor coleta 15 min	Valor coleta 2h30min	Valor coleta 5h	Valor médio (n=3)		
Turbidez (uT)	0,41	0,42	0,44	0,45	0,44	0,02	4,2
pH	6,28	6,57	6,88	7,29	6,91	0,36	5,2
Cor Aparente (uH)	ND*	10	13	13	12	2	14,7
ATZ ($\mu\text{g L}^{-1}$)	29,91	31,88	79,54	114,11	75,18	41,29	54,9
SMZ ($\mu\text{g L}^{-1}$)	38,72	38,70	95,05	140,65	91,47	51,07	55,8
E2 ($\mu\text{g L}^{-1}$)	11,24	38,12	214,10	354,04	202,09	158,30	78,3
MCs ($\mu\text{g L}^{-1}$)	13,84	56,55	587,86	1230,73	625,05	587,98	94,1

n = número de amostras

A partir da Tabela 48, verifica-se que o concentrado também não apresentou grande variabilidade de pH durante as 5 horas de monitoramento, com valor médio de $6,91 \pm 0,36$ e CV de 5,2%. Para os demais parâmetros, houve aumento da concentração do concentrado ao longo do tempo. O valor médio de cor aparente foi de 12 ± 2 uH (CV de 14,7%), com variação de 10 a 13 uH. Já o valor médio de turbidez foi de $0,44 \pm 0,2$ uT (CV de 4,2%), com valores que variaram de 0,42 a 0,45 uT.

A concentração de ATZ no concentrado aumentou ao longo do tempo, passando de 31,88 a 114,11 $\mu\text{g L}^{-1}$, resultando, com 5 horas de experimento, em uma concentração do contaminante em relação à água de alimentação de 282% (FC = 3,8 vezes). O mesmo ocorreu para a SMZ, com valores de 38,70 a 140,65 $\mu\text{g L}^{-1}$, com aumento do contaminante no concentrado de até 263% (FC = 3,6 vezes). Para o E2, o fator de concentração final em relação à água de alimentação foi de 31,5 vezes (aumento de 3.050%), com residuais variando de 38,12 a 354,04 $\mu\text{g L}^{-1}$. Por fim, o concentrado apresentou uma variação para MCs de 56,55 a 1230,73 $\mu\text{g L}^{-1}$, com fator de concentração ao final do experimento de 88,9 vezes (aumento de 8.793%). Nota-se, novamente, maiores fatores de concentração para E2 e MCs e menores fatores para ATZ e SMZ, indicando para esses últimos uma maior tendência de aderência à superfície da membrana.

Como resultado do Experimento C4-NF, que simula uma etapa de pós-tratamento de águas para abastecimento em IPFM previamente tratada por ciclo completo, pode-se constatar que a avaliação conjunta dos parâmetros operacionais e de qualidade do permeado demonstrou a eficiência da nanofiltração e a produção de um permeado que atende os padrões de potabilidade (BRASIL, 2021).

5.3.5.2 Experimento C4-OI – Tratabilidade por Osmose Inversa com AE-3 (Pós-tratamento)

O Experimento C4-OI de osmose inversa foi realizado com a mesma AE-3 utilizada no Experimento C4-NF, na IPFM, operado com pressão de alimentação/operação constante de 7,5 bar (750 kPa) e recirculação total do concentrado por um período de 5 horas. No decorrer do experimento, a pressão transmembrana manteve-se estável e a temperatura do permeado e concentrado variou de 17 a 24°C.

Na Figura 61 são representados os dados de monitoramento do Experimento C4-OI, com os valores pontuais dos fluxos de alimentação/operação, permeado e concentrado, além da pressão transmembrana resultante. A Tabela 49 apresenta os valores mínimos, médios e máximos, o desvio padrão e o coeficiente de variação dos referidos parâmetros operacionais.

Figura 61 – Valores de pressão transmembrana, dos fluxos de alimentação, concentrado e permeado ao longo do Experimento C4-OI

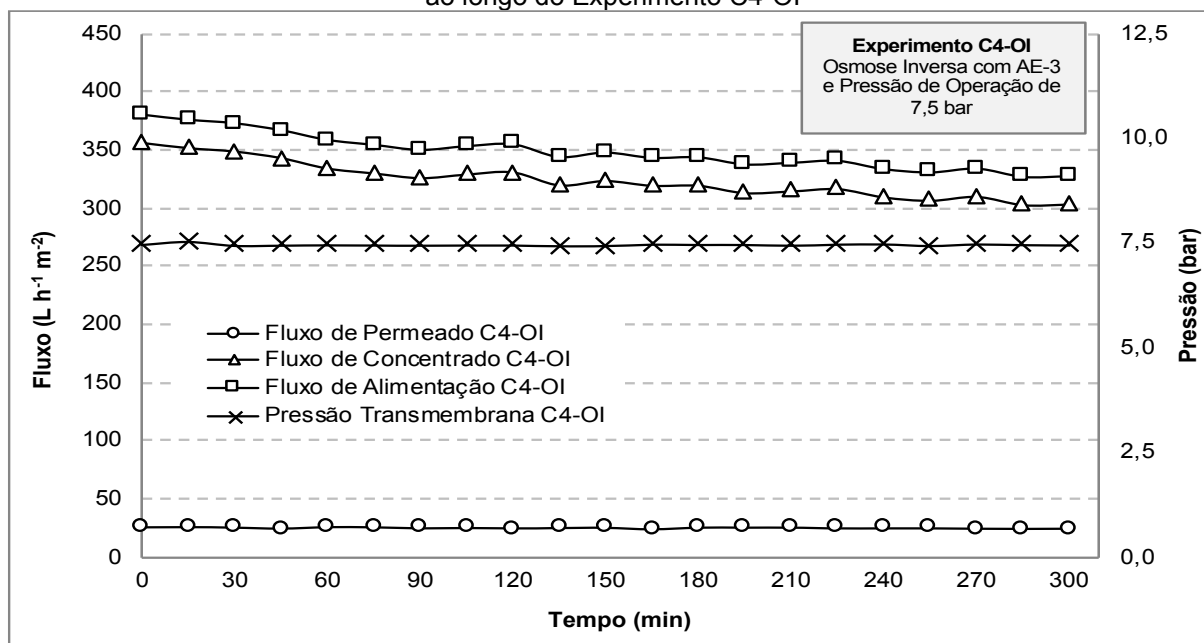


Tabela 49 - Valores mínimos, médios, máximos e desvio padrão dos parâmetros operacionais do Experimento C4-OI

Parâmetros Operacionais	Valor Mínimo	Valor Máximo	Valor Médio (n=21)	Desvio Padrão	Coefficiente de Variação (%)
Pressão de Alimentação (bar)	7,59	7,67	7,62	0,02	0,2
Pressão de Concentrado (bar)	7,28	7,33	7,29	0,02	0,2
Pressão Transmembrana (bar)	7,44	7,50	7,45	0,01	0,2
Fluxo de Alimentação (L h ⁻¹ m ⁻²)	327,6	380,5	348,8	15,5	4,4
Fluxo de Permeado (L h ⁻¹ m ⁻²)	24,1	24,9	24,5	0,2	0,9
Fluxo de Concentrado (L h ⁻¹ m ⁻²)	303,4	355,7	324,3	15,4	4,7

n = número de amostras

A partir da Figura 61 e da Tabela 49, pode-se confirmar a condição operacional adotada, com pressão transmembrana constante ao longo do tempo em um valor médio de $7,45 \pm 0,01$ bar (CV de 0,2%).

Em relação ao fluxo de permeado, o tempo de 5 horas de experimento não foi suficiente para perceber uma queda significativa do parâmetro, variando de 24,1 a 24,9 L h⁻¹ m⁻², com valor médio de $24,5 \pm 0,2$ L h⁻¹ m⁻² (CV de 0,9%), ligeiramente maior do que os valores observados nos Experimentos C2-OI (20,1 L h⁻¹ m⁻²) e C3-OI (21,1 L h⁻¹ m⁻²), mostrando-se operacionalmente eficiente.

O fluxo de concentrado variou de 303,4 a 355,7 L h⁻¹ m⁻², com um valor médio de $324,3 \pm 15,4$ L h⁻¹ m⁻² (CV de 4,7%), valores muito mais elevados que os observados nos Experimentos C2-OI e C3-OI, em função da substituição da bomba. Por consequência, o fluxo de alimentação também se elevou, variando de 327,6 a 380,5 L h⁻¹ m⁻², com média de $348,8 \pm 15,5$ L h⁻¹ m⁻² (CV de 4,4%).

Em relação aos parâmetros de qualidade do permeado produzido, os valores pontuais dos parâmetros de qualidade ao longo do tempo estão representados na Figura 62 e os valores mínimos, médios e máximos, o desvio padrão, o coeficiente de variação e a remoção média (em relação às características iniciais da AE-3) estão apresentados na Tabela 50.

Figura 62 – Valores de turbidez, ATZ, SMZ e MCs do permeado ao longo do Experimento C4-OI

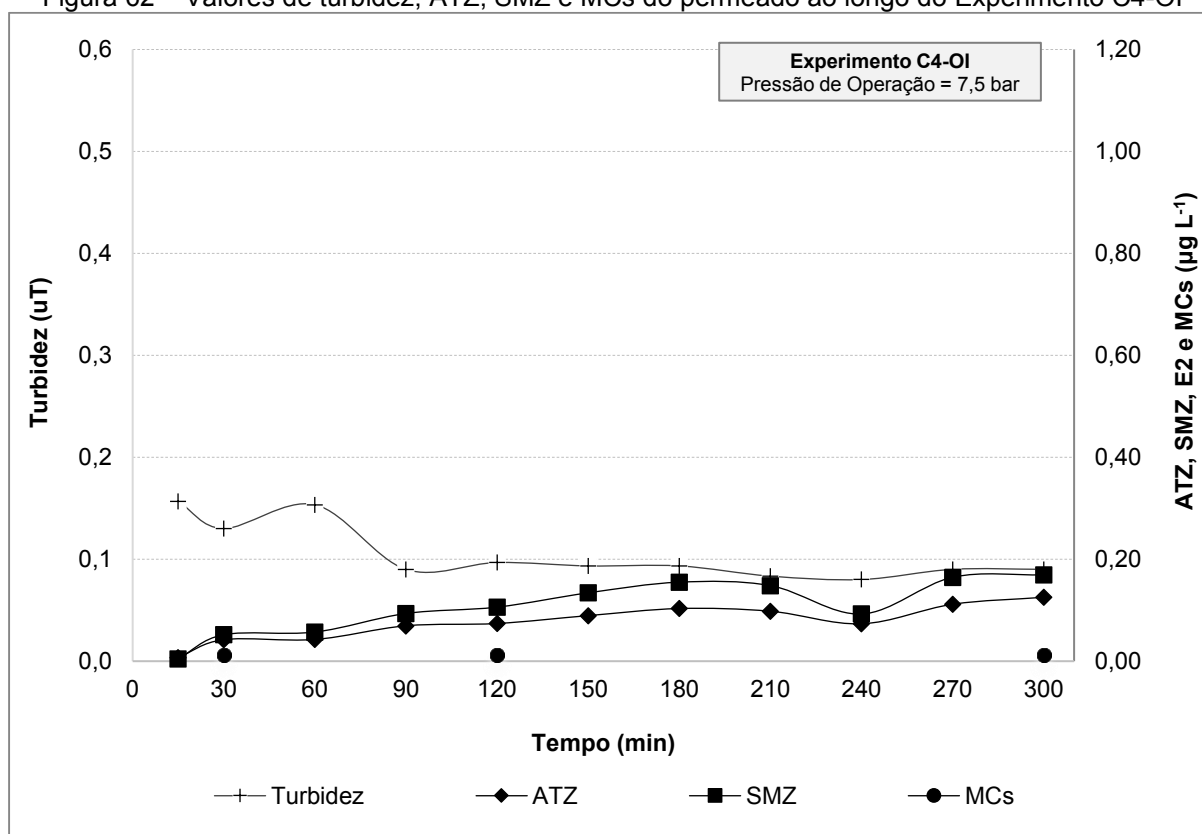


Tabela 50 - Valores mínimos, médios, máximos e desvio padrão dos parâmetros de qualidade do permeado referente ao Experimento C4-OI

Parâmetros	Permeado C4-OI						
	AE-3	Valor Mínimo	Valor Máximo	Valor Médio (n=11)	Desvio Padrão	Coefficiente de Variação (%)	Remoção média (%)
Turbidez (uT)	0,41	0,09	0,12	0,10	0,01	9,2	75,6
pH	6,28	8,04	8,27	8,18	0,06	0,7	-
Cor Aparente (uH)	ND*	ND*	ND*	ND*	-	-	-
ATZ (µg L ⁻¹)	29,91	0,04	0,13	0,08	0,03	46,2	99,7
SMZ (µg L ⁻¹)	38,72	0,05	0,17	0,11	0,05	49,9	99,7
E2 (µg L ⁻¹)	11,24	ND*	ND*	ND*	-	-	>99,97
MCs (µg L ⁻¹)	13,84	0,012*	0,013*	NQ*	-	-	>99,97

ND* = Não detectável; NQ* = Não quantificável; n = número de amostras

*Número de amostras para MCs = 3 (número de observações acima do LQ)

Analisando a Figura 62 e a Tabela 50, nota-se que não foram observadas notáveis variações nos valores de pH do permeado ao longo do tempo, tendo apresentado valor médio de $8,18 \pm 0,06$ e CV de apenas 0,7%. A turbidez variou de 0,09 a 0,12 uT (porcentagens de remoção entre 70,7 e 78,0%), com valor médio de $0,10 \pm 0,01$ uT (CV de 9,2%) e porcentagem de remoção média de 75,6%.

No decorrer do Experimento C4-OI, os valores residuais de ATZ no permeado variaram de 0,04 a 0,13 µg L⁻¹ (porcentagens de remoção de 99,6 a 99,9%), com valor

médio de $0,08 \pm 0,03 \mu\text{g L}^{-1}$ (CV de 46,2%) e porcentagem de remoção média de 99,7%. Para a SMZ, a porcentagem de remoção média também foi de 99,7%, com valor médio de $0,11 \pm 0,05 \mu\text{g L}^{-1}$ (CV de 49,9%) e variação de 0,05 a $0,17 \mu\text{g L}^{-1}$ (porcentagens de remoção entre 99,6 e 99,9%). O E2, por sua vez, apresentou concentrações residuais no permeado todas abaixo do limite de detecção do método cromatográfico, o que indica remoções superiores a 99,97% ao longo de todo o Experimento C4-NF. E para MCs, foi possível quantificar apenas 3 amostras coletadas (valores entre 0,12 e $0,13 \mu\text{g L}^{-1}$), tendo as amostras restantes residuais inferiores ao limite de quantificação do método, o que indica uma remoção média superior a 99,97%.

A condição ensaiada pelo Experimento C4-NF mostrou-se a mais eficiente dentre todas as analisadas (C2-NF, C3-NF, C2-OI e C3-OI), seguindo a mesma ordem decrescente de porcentagem de remoção média: E2 (>99,97%); MCs (99,97%); ATZ (99,7%); e SMZ (99,7%). É importante ressaltar, no entanto, que essas eficiências de remoção são de mesma ordem de grandeza que as demais e confirma o elevado desempenho das membranas densas na remoção de compostos orgânicos dissolvidos.

Pode-se notar, ainda, que tanto a utilização de água filtrada de ETA (C4-OI) como a utilização de água bruta ou decantada microfiltradas (C2-OI e C3-OI, respectivamente) como água de alimentação levou a porcentagens de remoção de ATZ, SMZ, E2 e MCs muito próximas, o que indica a elevada eficiência da osmose inversa como etapa de pós-tratamento, independente da configuração do sistema de tratamento anterior, seja ela composta por coagulação-floculação-filtração em areia, ou por coagulação-floculação-microfiltração ou ainda apenas por microfiltração.

Ambos os permeados obtidos pelos Experimentos C3-NF e C3-OI se enquadraram, em relação aos contaminantes de estudo, aos padrões de potabilidade determinados pela Portaria nº 888 do MS-GM de 2021 (BRASIL, 2021). Conforme discutido anteriormente, o valor médio de turbidez, reportado de acordo com o Standard Methods (APHA, AWWA, WEF, 2017), para ambos os permeados, é de 0,10 uT e atende ao VMP de 0,1 uT para efluentes de filtração em membranas. Novamente, a operação do sistema com descartes periódicos de concentrado e/ou associação em série de membranas pode reduzir a concentração de sólidos que entra no sistema e prolongar a produção de efluente compatível com a legislação vigente.

O volume total de concentrado gerado ao final do experimento foi de 39,64 L, o que, considerando uma produção média a partir do valor médio de fluxo de permeado por 5h de experimento ($24,5 \text{ L h}^{-1} \text{ m}^{-2} \times 5 \text{ h} \times 1,2 \text{ m}^2 = 147 \text{ L}$), corresponde a 27,0% do volume de água tratada produzida. Para a avaliação da qualidade do concentrado produzido no Experimento C4-OI, foram monitorados os mesmos parâmetros do permeado para os tempos de 15 min, 2h30min e 5h de operação, cujos valores estão apresentados na Tabela 51.

Tabela 51 - Valores de turbidez, pH, cor aparente, ATZ, SMZ, E2 e MCs do concentrado nos tempos de 15 min, 2h30min e 5h do Experimento C4-OI

Parâmetros	AE-3	Concentrado C4-OI				Desvio Padrão	Coeficiente de Variação (%)
		Valor coleta 15 min	Valor coleta 2h30min	Valor coleta 5h	Valor médio (n=3)		
Turbidez (uT)	0,41	0,44	0,49	0,53	0,49	0,04	8,9
pH	6,28	6,65	7,12	7,35	7,04	0,36	5,1
Cor Aparente (uH)	ND*	11	11	14	12	2	16,4
ATZ ($\mu\text{g L}^{-1}$)	29,91	32,07	68,45	117,15	72,56	42,69	58,8
SMZ ($\mu\text{g L}^{-1}$)	38,72	37,22	75,99	128,60	80,60	45,86	56,9
E2 ($\mu\text{g L}^{-1}$)	11,24	45,36	182,19	374,12	200,56	165,15	82,3
MCs ($\mu\text{g L}^{-1}$)	13,84	74,87	670,43	1313,18	686,16	619,30	90,3

n = número de amostras

A partir da Tabela 51, observa-se que o concentrado apresentou valores de pH variando entre 6,65 e 7,35, com valor médio de $7,04 \pm 0,36$ e CV de 5,1%. O valor médio de turbidez foi de $0,49 \pm 0,04$ uT (CV de 8,9%), com valores que variaram de 0,44 a 0,53 uT. E a cor aparente apresentou um valor médio de 12 ± 2 uH (CV de 16,4%), com uma amplitude de 11 a 14 uH.

A concentração de ATZ no concentrado aumentou ao longo do tempo, passando de 32,07 a 117,15 $\mu\text{g L}^{-1}$, resultando, com 5 horas de experimento, em uma concentração do contaminante em relação à água de alimentação de 292% (FC = 3,9 vezes). O mesmo ocorreu para a SMZ, com valores de 37,22 a 128,60 $\mu\text{g L}^{-1}$, com aumento do contaminante no concentrado de até 232% (FC = 3,3 vezes). Para o E2, o fator de concentração final em relação à água de alimentação foi de 33,3 vezes (aumento de 3.228%), com residuais variando de 45,36 a 374,12 $\mu\text{g L}^{-1}$. Por fim, o concentrado apresentou uma variação para MCs de 74,87 a 1313,18 $\mu\text{g L}^{-1}$, com fator de concentração ao final do experimento de 94,9 vezes (aumento de 9.388%). Novamente, os menores fatores de concentração para ATZ e SMZ indicam uma maior tendência de aderência destes contaminantes à superfície da membrana.

Como resultado do Experimento C4-OI, que simula uma etapa de pós-tratamento de águas para abastecimento em IPFM, pode-se constatar que a OI foi capaz de remover eficientemente os contaminantes ATZ, SMZ, E2 e MCs no decorrer das 5 horas de experimento, produzindo um permeado que atende o padrão de potabilidade (Brasil, 2021) para todos os parâmetros analisados ao longo de todo o monitoramento.

5.3.6 Considerações finais e Avaliação comparativa da tratabilidade por Ciclo completo e Filtração em membranas de MF com e sem associação de NF e OI

Para avaliação comparativa das alternativas técnicas de tratamento foram utilizados os resultados de caracterização em relação aos parâmetros de qualidade das amostras:

- AE-1, AE-1 filtrada (após tratamento por ciclo completo no Experimento C1) e amostras compostas dos permeados C2-MF, C2-NF e C2-OI (após tratamento por filtração em membranas de MF, com associação da NF e da OI, respectivamente), para avaliar a eficiência da filtração em membranas como alternativa ao tratamento por ciclo completo, como pode ser observado na Tabela 52 e Figura 63;
- AE-1 decantada (após sedimentação no Experimento C1), AE-2 e amostras compostas dos permeados C3-MF, C3-NF e C3-OI, para avaliar a eficiência da filtração em membranas como alternativa à filtração em meio granular, como pode ser observado na Tabela 52 e Figura 64;
- AE-1 filtrada (após filtração no Experimento C1), AE-3 e amostras compostas dos permeados C4-NF e C4-OI para avaliar a eficiência da filtração em membranas como alternativa de pós-tratamento, como pode ser observado na Tabela 52 e Figura 65.

Comparando-se os valores dos parâmetros avaliados das amostras compostas dos permeados com os valores médios obtidos no monitoramento dos experimentos correspondentes (apresentados na discussão dos tópicos 5.3.2 a 5.3.4), foi possível confirmar a representatividade das amostras compostas de cada (etapa do) tratamento, uma vez que, de forma geral, os valores resultaram aproximados.

Tabela 52 – Resumo das concentrações residuais de ATZ, SMZ, E2 e MCs nas águas de estudo e amostras compostas dos permeados dos experimentos de tratabilidade por ciclo completo e por filtração em membranas e suas respectivas porcentagens de remoção

		ATZ ($\mu\text{g L}^{-1}$)	Remoção ATZ (%)	SMZ ($\mu\text{g L}^{-1}$)	Remoção SMZ (%)	E2 ($\mu\text{g L}^{-1}$)	Remoção E2 (%)	MCs ($\mu\text{g L}^{-1}$)	Remoção MCs (%)
Ciclo completo	AE-1	47,85	-	51,62	-	19,48	-	19,53	-
	AE-1 Decantada	34,25	28,4	47,66	7,7	12,68	34,9	15,03	23,0
	AE-1 Filtrada	29,66	38,0	43,88	15,0	10,86	44,2	12,87	34,1
Alternativa ao Ciclo Completo	AE-1	47,85	-	51,62	-	19,48	-	19,53	-
	Amostra Composta C2-MF	25,74	46,2	37,68	27,0	9,15	53,0	10,76	44,9
	Amostra Composta C2-NF	0,19	99,6	0,91	98,2	ND	>99,99	0,020	99,90
	Amostra Composta C2-OI	0,10	99,8	0,23	99,6	ND	>99,99	0,016	99,92
Alternativa à filtração em meio granular	AE-2	30,59	-	42,87	-	14,12	-	16,67	-
	Amostra Composta C3-MF	18,38	39,9	31,05	27,6	8,57	39,3	8,76	47,5
	Amostra Composta C3-NF	0,17	99,4	0,72	98,3	ND	>99,98	0,018	99,88
	Amostra Composta C3-OI	0,16	99,5	0,23	99,5	ND	>99,98	0,013	99,92
Alternativa de pós-tratamento	AE-3	29,91	-	38,72	-	11,24	-	13,84	-
	Amostra Composta C4-NF	0,18	99,4	0,43	98,9	ND	>99,97	0,017	99,9
	Amostra Composta C4-OI	0,10	99,7	0,14	99,6	ND	>99,97	ND	>99,97

Figura 63 – Caracterização físico-química da AE-1, AE-1 filtrada e Amostras compostas C2-MF, C2-NF e C2-OI

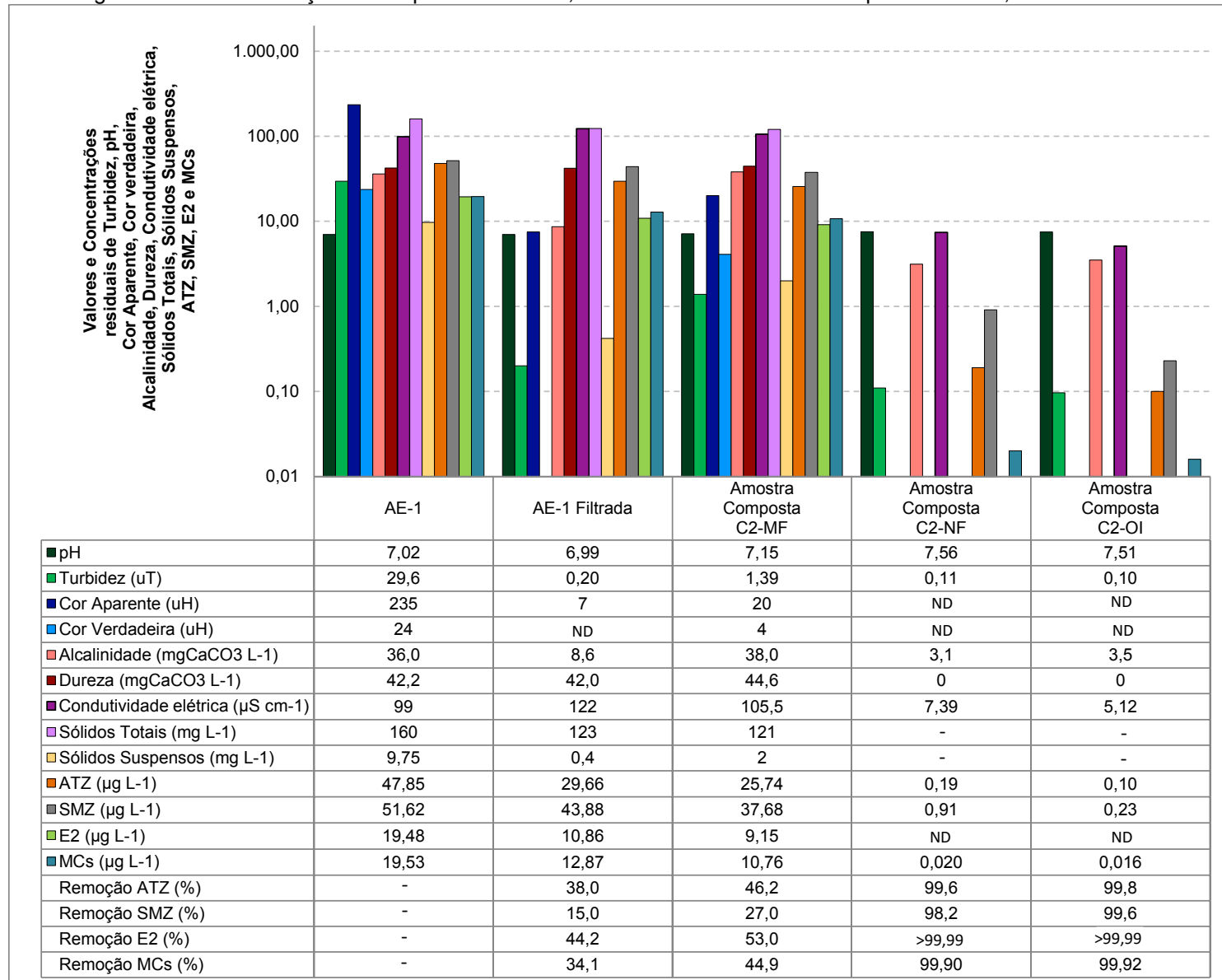


Figura 64 - Caracterização físico-química da AE-1 decantada, AE-2, AE-1 filtrada e Amostras compostas C3-MF, C3-NF e C3-OI

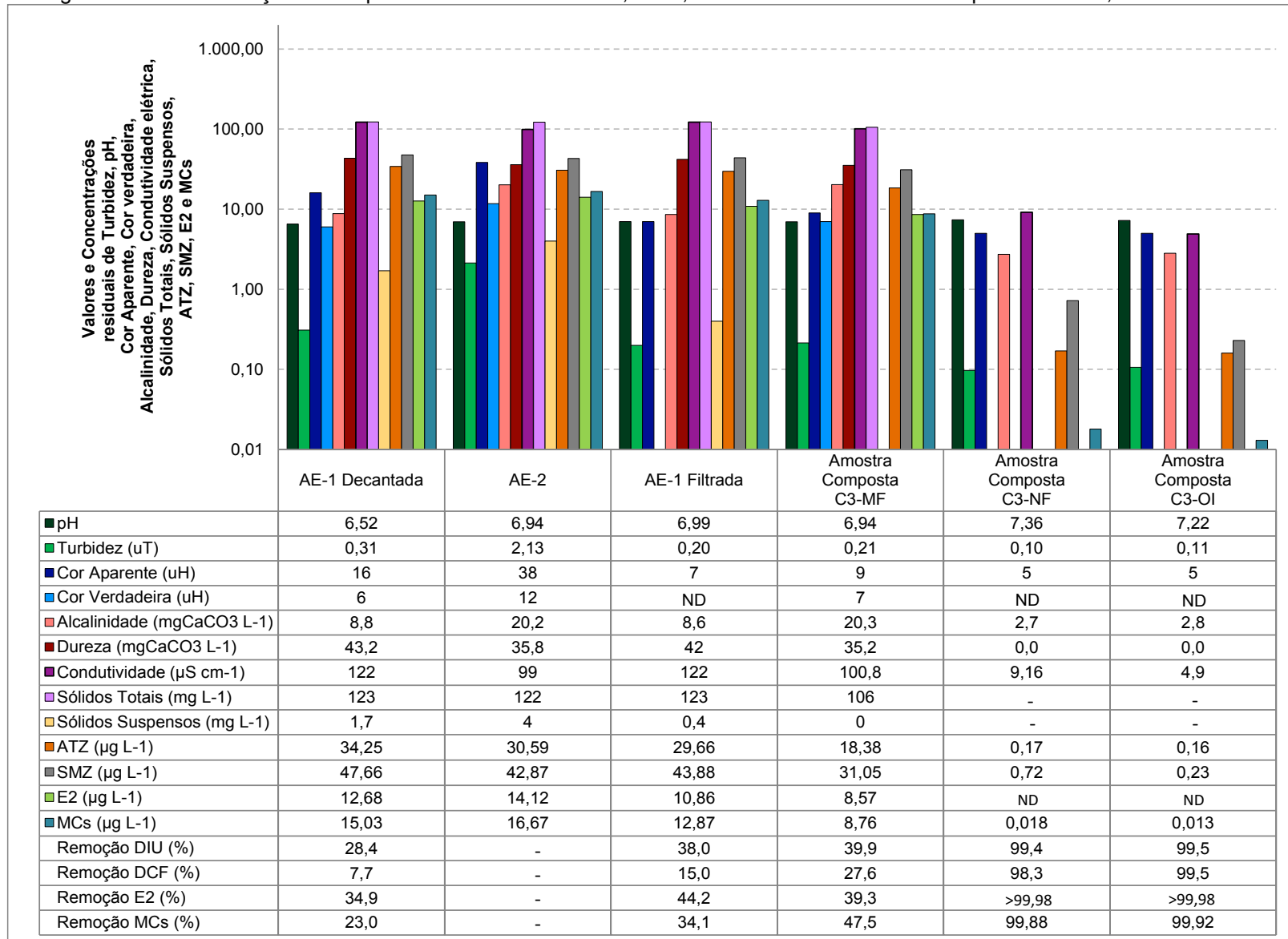
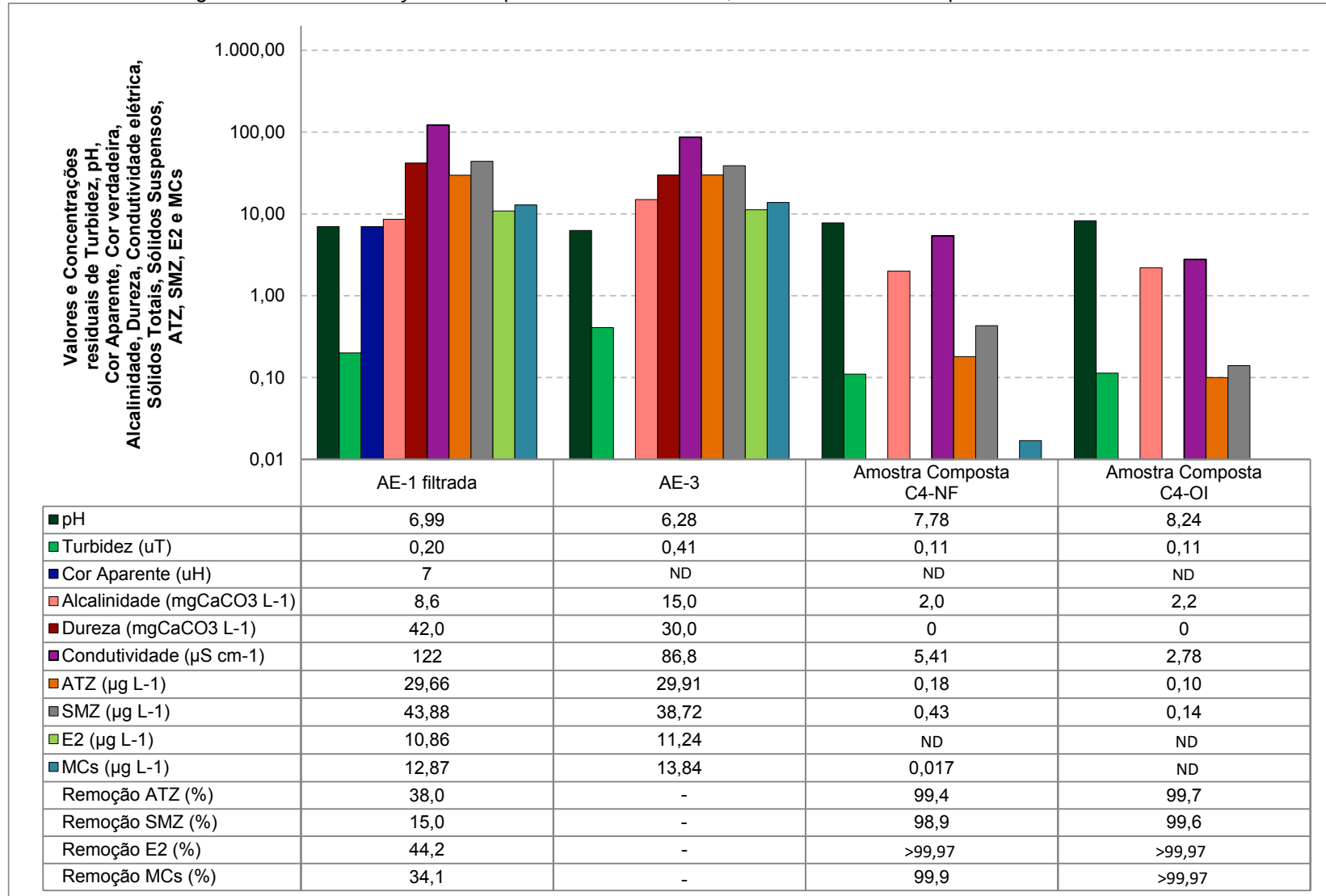


Figura 65 - Caracterização físico-química da AE-1 filtrada, AE-3 e Amostras compostas C4-NF e C4-OI



Como alternativa ao tratamento por ciclo completo, pode-se constatar que:

- A filtração em membrana de MF (Experimento C2-MF) foi menos eficiente do que o tratamento por ciclo completo (Experimento C1) em relação à qualidade final da água produzida para os parâmetros físicos avaliados, não sendo por si só, uma alternativa técnica viável ao tratamento convencional. No entanto, a microfiltração (com remoções que variaram entre 27 e 53%) foi mais eficiente que o ciclo completo (com remoções que variaram entre 15 e 44,2%) na redução de todos os contaminantes de estudo. Ambas as técnicas não foram capazes de produzir efluentes com qualidade compatível aos padrões de potabilidade estipulados pela Portaria nº 888 do MS-GM de 2021 (BRASIL, 2021) especialmente em relação aos contaminantes de estudo, o que demanda a adoção de técnicas complementares para atendimento, como as apresentadas a seguir.
- O tratamento por filtração em membranas de MF, seguida de NF (Experimentos C2-MF e C2-NF) foi substancialmente mais eficiente em relação à qualidade final da água produzida. Para os contaminantes ATZ, SMZ, E2 e MCs, foram obtidas remoções de 99,6; 98,2; >99,99 e 99,9% (concentrações residuais de 0,19; 0,91; inferior a 0,0029 e 0,020 $\mu\text{g L}^{-1}$, respectivamente) após a nanofiltração;
- Pode-se observar que o tratamento por filtração em membranas de MF, seguida de OI (Experimentos C2-MF e C2-OI) foi ainda mais eficiente do que o tratamento sequencial com membrana de NF (Experimentos C2-MF e C2-NF) em relação à qualidade final da água produzida para os contaminantes de estudo, tendo resultado em remoções para ATZ, SMZ, E2 e MCs de 99,8; 99,6; >99,99 e 99,92% (concentrações residuais de 0,10; 0,23; inferior a 0,0029 e 0,016 $\mu\text{g L}^{-1}$, respectivamente) após OI.
- Ambas as configurações de tratamento (MF seguida de NF ou OI) operaram com estabilidade, apresentaram fluxos de permeado similares (capacidade de produção de água tratada equivalente) e geraram efluentes que atenderam aos VMPs estabelecidos pela Portaria nº 888/2021 (BRASIL, 2021) para os contaminantes de estudo, inclusive atendendo ao VMP de 0,1 uT para a turbidez de efluentes de filtração por membranas. Assim, ambas as sequências de tratamento são tecnicamente viáveis, devendo-se levar em conta, para aplicação

em escala real, disponibilidade de mercado e preço das membranas densas (NF e OI).

Como alternativa à filtração em meio granular, pode-se observar que:

- A filtração em membrana de MF (Experimento C3-MF) de água decantada fortificada (AE-2) mostrou ser uma alternativa técnica viável à filtração em meio granular, pois produziu efluente com qualidade equivalente ao do Experimento C1, em relação aos parâmetros físicos e ainda, menores concentrações residuais de ATZ, SMZ, E2 e MCs no permeado, com valores de 18,38; 31,05; 8,57 e 8,76 $\mu\text{g L}^{-1}$, (remoções de 39,9; 27,6; 39,3 e 47,5%, respectivamente), após MF. No entanto, mesmo assim, o efluente produzido pela MF continuou não atendendo aos VMPs propostos pela Portaria nº 888/2021 (BRASIL, 2021).
- Os resultados apontaram que a qualidade da água de alimentação influencia diretamente no desempenho operacional e na eficiência de remoção da membrana de MF, uma vez que a alimentação com água bruta fortificada (AE-1) levou a valores residuais de ATZ, SMZ, E2 e MCs de 25,74; 37,68; 9,15 e 10,76 $\mu\text{g L}^{-1}$, respectivamente, enquanto a alimentação com água decantada fortificada (AE-2) levou a valores residuais de ATZ, SMZ, E2 e MCs de 18,38; 31,05; 8,57 e 8,76 $\mu\text{g L}^{-1}$, aumentando a capacidade de produção de água tratada e gerando permeado de melhor qualidade;
- Em concordância com o observado nos experimentos C2-MF e C2-NF (com AE-1), o tratamento por filtração de água decantada fortificada em membranas de MF, seguida de NF (Experimentos C3-MF e C3-NF com AE-2) foi substancialmente mais eficiente em relação à qualidade final da água produzida. Para os contaminantes ATZ, SMZ, E2 e MCs, foram observadas concentrações residuais no permeado da nanofiltração de 0,17; 0,72; inferior a 0,0029 e 0,018 $\mu\text{g L}^{-1}$ (remoções de 99,4; 98,3; >99,98 e 99,88%, respectivamente);
- Pode-se observar que o tratamento por filtração em membranas de MF, seguida de OI (Experimentos C3-MF e C3-OI) foi ainda mais eficiente do que o tratamento sequencial com membrana de NF (Experimentos C3-MF e C3-NF) em relação à qualidade final da água produzida para os contaminantes ATZ, SMZ, E2 e MCs, tendo resultado em concentrações residuais no permeado da osmose inversa de

0,16; 0,23; inferior a 0,0029 e 0,013 $\mu\text{g L}^{-1}$ (remoções de 99,5; 99,5; >99,98 e 99,92%, respectivamente);

- Novamente, ambas as configurações de tratamento (MF seguida de NF ou OI) operaram com estabilidade, apresentaram fluxos de permeado similares e geraram efluentes que atenderam aos VMPs estabelecidos pela Portaria nº 888/2021 (BRASIL, 2021) para os contaminantes de estudo, inclusive atendendo ao VMP de 0,1 uT para a turbidez de efluentes de filtração por membranas. Assim, ambas as sequências de tratamento são tecnicamente viáveis, devendo-se levar em conta, para aplicação em escala real, disponibilidade de mercado e preço das membranas densas (NF e OI).

Como alternativa de pós-tratamento pode-se constatar que:

- A nanofiltração aplicada como forma de pós-tratamento, com água filtrada fortificada (AE-3) no Experimento C4-NF, apresentou concentrações residuais ATZ, SMZ, E2 e MCs no permeado de 0,18; 0,43; inferior a 0,0029 e 0,017 $\mu\text{g L}^{-1}$ (remoções de 99,4; 98,9; >99,97 e 99,9%, respectivamente). Esses valores são da mesma ordem de grandeza dos observados nos Experimentos C2-NF e C3-NF, comprovando que a qualidade da água de alimentação inicial (bruta, decantada ou filtrada) não influencia na remoção dos contaminantes de interesse pela nanofiltração, desde que a mesma já tenha sido previamente filtrada em meio granular ou por microfiltração.
- De acordo com os resultados obtidos, o pós-tratamento com OI no Experimento C4-OI mostrou elevada eficiência para todos os contaminantes de estudo, tendo apresentado os menores valores de concentração residual no permeado dentre todas as situações experimentadas, com valores residuais ATZ, SMZ, E2 e MCs de 0,10; 0,14; inferior a 0,0029 e inferior a 0,0036 $\mu\text{g L}^{-1}$ (remoções de 99,7; 99,6; >99,97 e >99,97%, respectivamente). Assim, verificou-se que ambos os tipos de membranas densas são viáveis para o pós-tratamento de águas para abastecimento visando a remoção dos contaminantes de estudo, com produção de efluentes que atenderam aos VMPs estabelecidos pela Portaria nº 888/2021 (BRASIL, 2021), inclusive atendendo ao VMP de 0,1 uT para a turbidez de efluentes de filtração por membranas.

5.3.7 Espectroscopia no infravermelho por transformada de Fourier com reflectância total atenuada – FTIR-UATR

As análises de espectroscopia no infravermelho por transformada de Fourier com reflectância total atenuada – FTIR-UATR foram realizadas para as amostras compostas dos grupos de experimentos C2, C3 e C4 (águas bruta, decantada e filtrada fortificadas e seus respectivos permeados de MF, NF e OI). A Figura 66, Figura 67 e Figura 68 apresentam os espectros obtidos para as referidas amostras e a Tabela 53 apresenta os respectivos grupos atribuídos e classes de compostos das bandas identificadas. O intervalo de comprimento de onda apresentado nas figuras abaixo (2250 a 750 cm^{-1}) foi restringido em relação ao coletado na análise, visando a apresentação mais clara das bandas relevantes às amostras analisadas.

Figura 66 – Espectros das análises de FTIR-ATR para as amostras compostas AE1 (água bruta), C2-MF, C2-NF e C2-OI

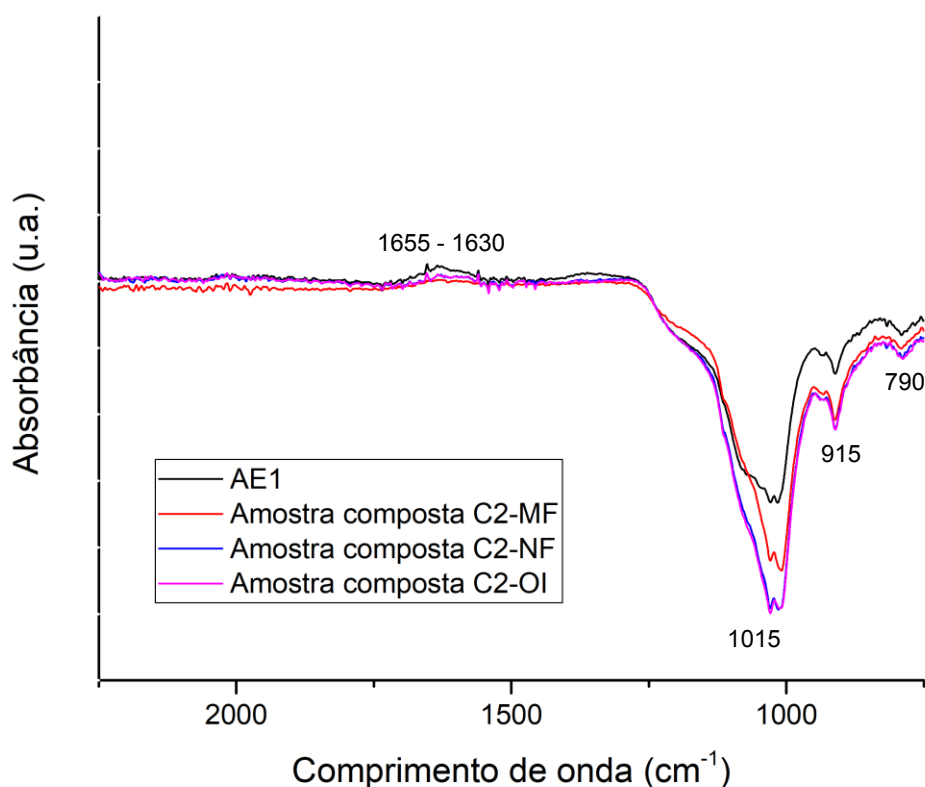


Figura 67 – Espectros das análises de FTIR-ATR para as amostras compostas AE2 (água decantada), C3-MF, C3-NF e C3-OI

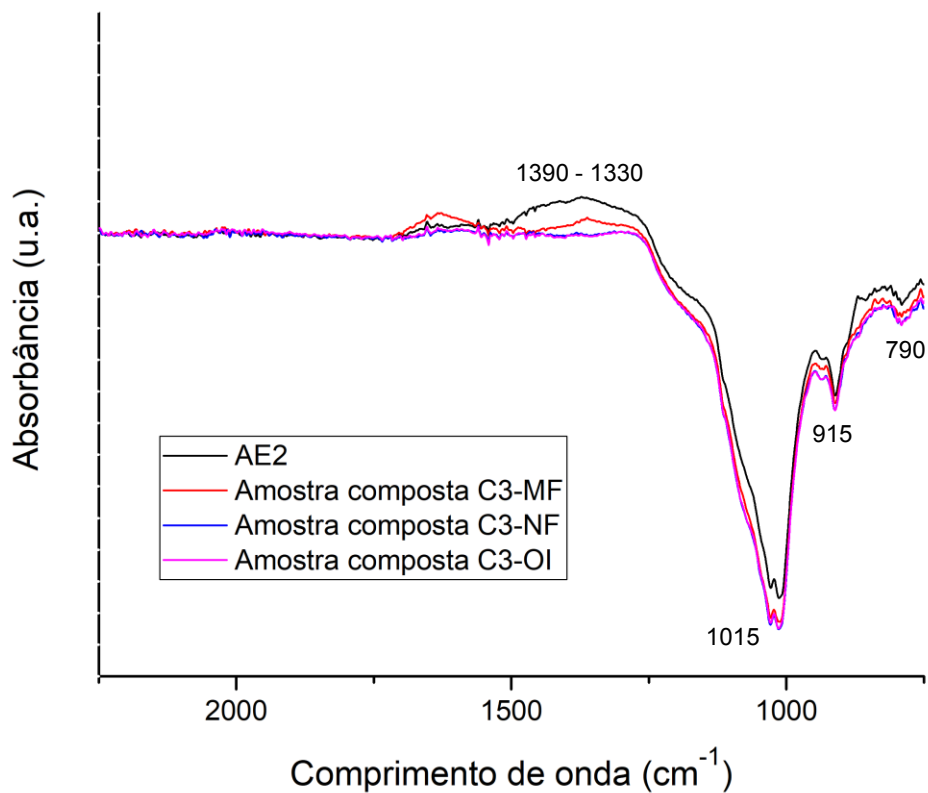


Figura 68 – Espectros das análises de FTIR-ATR para as amostras compostas AE3 (água filtrada), C4-NF e C4-OI

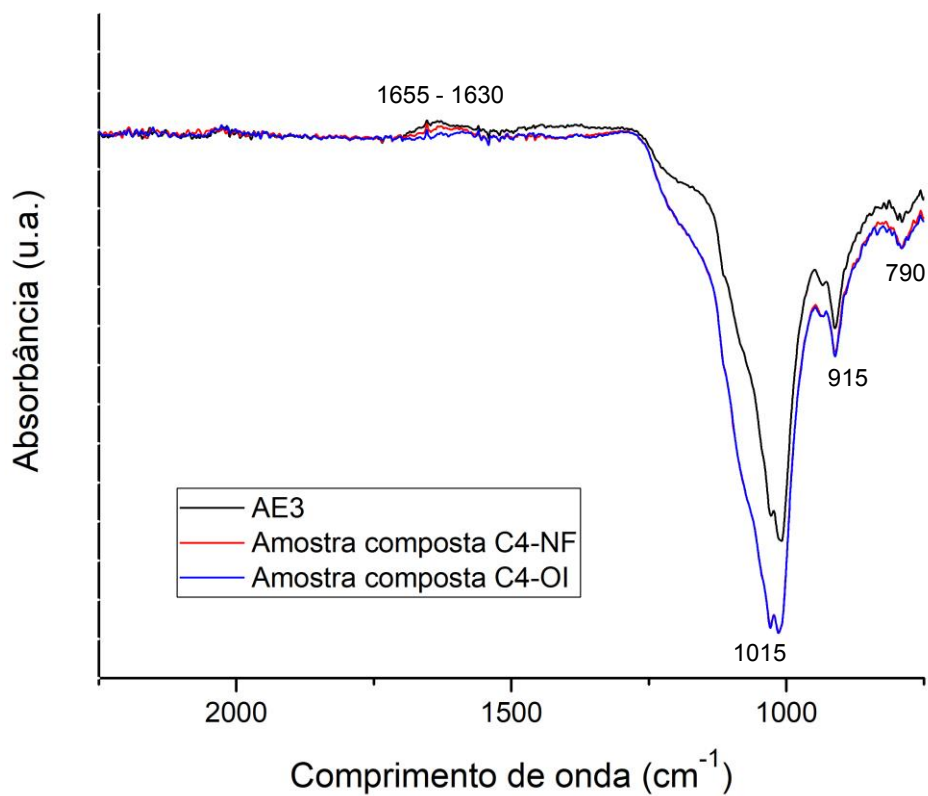


Tabela 53 – Grupos funcionais e classes de compostos das bandas identificadas nos espectros das análises de FTIR-ATR das amostras compostas.

Comprimento de onda da banda (cm⁻¹)	Grupo atribuído	Classe de composto
790	Deformação angular de C=C	Alcenos (trissubstituído)
915	Deformação angular de C=C	Alcenos (monossubstituído)
1015	Deformação axial de C-O-C	-
1390 - 1330	Deformação axial de S=O	Sulfatos
1655 - 1630	Deformação axial de C=C e C=O	Alcenos; Amidas

A partir da Figura 66 é possível observar que, em linhas gerais, as bandas observadas estão relacionadas à matéria orgânica carbonácea presente na amostra. A banda de maior proeminência se refere à do comprimento de onda 1015 cm⁻¹, atribuídas aos grupos C-O-C presentes na lignina, hemicelulose e celulose, como os grupos -OH, C-H, C=O e C-O-C associados ao aumento do teor de carbono aromático. Já as bandas 790 e 915 cm⁻¹ são atribuídas às deformações angulares C=C dos hidrocarbonetos do grupo alceno e a banda 1655-1630 cm⁻¹ atribuída às deformações axiais de C=C e C=O dos alcenos e das amidas.

Para todas as bandas observadas, verificou-se a redução da absorvância obtida de acordo com as etapas de tratamento aplicadas, indicando a redução da carga orgânica carbonácea nos permeados da MF, NF e OI. As menores absorvâncias foram observadas para os espectros de amostra composta C2-NF e C2-OI, havendo inclusive a sobreposição das curvas para essas duas amostras. Tais resultados corroboram as análises dos parâmetros físico-químicos discutidos anteriormente. É importante destacar que em função das baixas concentrações dos contaminantes de estudo ATZ, SMZ, MCs e E2, não foi possível identificar as bandas correspondentes aos grupos desses contaminantes com clareza. Sendo assim, as análises por FTIR-ATR fornecem subsídios para uma análise mais geral do desempenho do tratamento proposto em relação à remoção de matéria orgânica.

As mesmas bandas foram observadas para os espectros dos experimentos das séries C3 e C4 (água decantada e filtrada, respectivamente), conforme pode ser observado na Figura 67 e na Figura 68. Para os espectros da AE2 e AE3, as bandas

se apresentaram mais acentuadas, o que indica uma menor absorvência e, por consequência, um menor conteúdo orgânico carbonáceo, visto a melhor qualidade das águas. Novamente, os espectros dos permeados de MF, NF e OI apresentaram menor absorvência em relação às águas de estudo e os espectros dos permeados de NF e OI se sobrepueram, indicando a eficiência equivalente dos tratamentos.

Por fim, através da Figura 67 (Experimentos C3), nota-se para o espectro da AE-2 (água decantada) o surgimento de uma banda na região dos comprimentos de onda de 1390-1330 cm^{-1} , atribuída à deformação axial de S=O de sulfatos, provavelmente decorrente do coagulante utilizado na ETA. Essa banda é atenuada após a microfiltração e desaparece após a nanofiltração e a osmose inversa, indicando a remoção da concentração residual de coagulante após o tratamento.

6 CONCLUSÕES

Em relação ao método de análise quali-quantitativa dos contaminantes ATZ, SMZ e E2 desenvolvido no trabalho, pode-se concluir que o método implementado foi validado, atendendo aos requisitos da ANVISA (2003) e Inmetro (2011), de modo satisfatório para aplicação neste trabalho, uma vez que:

- A linearidade obtida foi satisfatória, com coeficientes de correlação de 99,99% para ATZ e SMZ e 99,89% para E2;
- O método apresentou sensibilidade satisfatória, com valores de LQ de 0,46 $\mu\text{g L}^{-1}$ para ATZ, 0,61 $\mu\text{g L}^{-1}$ para SMZ e 4,77 $\mu\text{g L}^{-1}$ para SMZ;
- A exatidão e precisão atingida foram consideradas adequadas, com DPRs entre as medidas sempre inferiores ao determinado pela equação de Horwitz de 40,1%;
- O Efeito Matriz foi considerado satisfatório, assim como o método cromatográfico, que foi considerado específico/seletivo para os contaminantes ATZ, SMZ e E2.

Em relação aos ensaios de tratabilidade de águas para abastecimento contendo ATZ, SMZ, E2 e MCs, pode-se concluir que:

- As porcentagens de remoção obtidas pela técnica de ciclo completo foram de apenas 38,0; 5,0; 44,2 e 34,1% para ATZ, SMZ, E2 e MCs, respectivamente, com concentrações residuais de 29,66; 43,88; 10,86 e 12,87 $\mu\text{g L}^{-1}$, respectivamente, o que comprova a limitada eficiência do tratamento convencional e a necessidade de tratamento complementar para a produção de água potável e segura ao consumo humano;
- A técnica de filtração em membrana de MF seguida por NF ou OI foi eficiente como alternativa tanto ao ciclo completo como para a filtração em meio granular, resultando em concentrações residuais médias no permeado de: (i) 0,17; 0,80 e 0,016 $\mu\text{g L}^{-1}$ para ATZ, SMZ e MCs e inferior a 2,9 ng L^{-1} para E2 no Experimento C2-NF (alternativa ao ciclo completo); e (ii) 0,18; 0,74 e 0,017 $\mu\text{g L}^{-1}$ para ATZ, SMZ e MCs e inferior a 2,9 ng L^{-1} para E2 no Experimento C3-NF (alternativa à filtração em meio granular); (iii) 0,11; 0,24 e 0,012 $\mu\text{g L}^{-1}$ para ATZ, SMZ e MCs e inferior a 2,9 ng L^{-1} para E2 no Experimento C2-OI (alternativa ao ciclo completo);

e (iv) 0,15; 0,22 e 0,014 $\mu\text{g L}^{-1}$ para ATZ, SMZ e MCs e inferior a 2,9 ng L^{-1} para E2 no Experimento C3-OI (alternativa à filtração em meio granular);

- A filtração em membrana de NF e OI como alternativa técnica de pós-tratamento também apresentou elevada eficiência de remoção dos contaminantes de estudo, tendo o permeado do Experimento C4-OI apresentado a melhor qualidade dentre todas as condições analisadas, com concentrações residuais de 0,08 e 0,11 $\mu\text{g L}^{-1}$ para ATZ e SMZ e inferiores a 2,9 ng L^{-1} para E2 e 3,6 ng L^{-1} para MCs.
- As duas condições de aplicação de retrolavagens intermitentes ao longo da filtração diminuíram a taxa de redução de fluxo de permeado na mesma proporção, provocando, assim, o aumento de produtividade do sistema, sendo a aplicação de 1 retrolavagem a cada hora de operação a condição que promoveu maior estabilidade de operação.

BIBLIOGRAFIA

ABRAFARMA – Associação Brasileira do Atacado Farmacêutico. Disponível em: <https://www.assistenciafarmaceutica.far.br/wp-content/uploads/2017/12/Revista_Excelencia_Abrafarma_2017.pdf>. Acesso em: 12 set. 2019.

AHMAD, A.L.; TAN, L.S.; ABD SHUKOR, S.R. Dimethoate and atrazine retention from aqueous solution by nanofiltration membranes. **Journal of Hazardous Materials**, v. 151, p. 71-77, 2008.

AIHUA, C.; LEI, W.; XU DONG, W. Research on Removal of Estradiol in Water by Nanofiltration Membrane. 4th International Conference on Bioinformatics and Biomedical Engineering, iCBBE, 2010.

ALMEIDA, R. Aplicação de cal e nanofiltração no tratamento de lixiviado de aterro sanitário: avaliação tecnológica e estimativa de custos. 182 p. **Dissertação** (Mestrado em Engenharia de Processos Químicos e Bioquímicos.). Universidade Federal do Rio de Janeiro, Escola de Química. Rio de Janeiro. 2018.

AMARANTE JUNIOR, O.; VIEIRA, E. M.; COELHO, R. **Poluentes Orgânicos**, v. 1, São Carlos: Editora Rima, 2006.

ANG, W.S.; YIP, N.Y.; TIRAFERRI, A.; ELIMELECH, M. Chemical cleaning of RO membranes fouled by wastewater effluent: Achieving higher efficiency with dual-step cleaning. **Journal of Membrane Science**, v. 382, p. 100-106, 2011.

ANVISA. Agência Nacional de Vigilância Sanitária. **Consulta Pública nº 262, de 10 de outubro de 2016**. Proposta de resolução-rdc que dispõe sobre os critérios para classificação toxicológica de agrotóxicos, componentes, afins e preservativos de madeira e para comparação da ação tóxica de agrotóxicos e afins no âmbito da anvisa. Disponível em: <<http://portal.anvisa.gov.br/documents/10181/2858730/CONSULTA+P%C3%9ABLIC+A+N+262+GGTOX.pdf/e01d7f65-5f83-482e-b1e3-685560a029fd>>. Acesso em: set. 2020.

ANVISA. Agência Nacional de Vigilância Sanitária. **RDC Nº 294**, de 29 de julho de 2019. Dispõe sobre os critérios para avaliação e classificação toxicológica, priorização da análise e comparação da ação toxicológica de agrotóxicos, componentes, afins e preservativos de madeira, e dá outras providências. Disponível em: <http://portal.anvisa.gov.br/documents/10181/2858730/RDC_294_2019_.pdf/c5e8ab56-c13d-4330-a7a4-153bed4c5cda>. Acesso em: julho de 2020.

ANVISA. Agência Nacional de Vigilância Sanitária. Resolução nº 899, de 29 de maio de 2003. Guia para validação de métodos analíticos e bioanalíticos. **Diário Oficial da União**, Brasília, 02 jun. 2003.

APHA; AWA; WEF. Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater. 23 ed. Washington, DC: **American Public Health Association**, American Water Works Association, Water Environment Federation 2017. 1496 p.

AQUINO, S. F.; BRANDT, E. M. F.; CHERNICHARO, C. A. L. Remoção de fármacos e desreguladores endócrinos em estações de tratamento de esgoto: revisão da literatura. **Eng. Sanit. Ambient.**, v. 18, n. 3, p. 187-204, jul./set. 2013.

ARAUJO, G.M.; FRANCO, C.; SILVA, J.C.G. Mensuração do custo de tratamento e distribuição de água no município de Tangará da Serra - MT. **43o. Congresso Nacional de Saneamento da ASSEMAE**, Mato Grosso, Cuiabá, 2019.

ASSUNÇÃO, E.G. Remoção de contaminantes por biofiltração aplicada ao pré-tratamento de águas para consumo humano. Tese (doutorado). Universidade Estadual de Londrina. 2021.

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. **NBR 15575-1**: Edifícios habitacionais de até cinco pavimentos – Desempenho – Parte 1: Requisitos gerais. Rio de Janeiro, 2008. 52p.

BAÇAOU, A. YAACOUBI, A.; DAHBI, A.; BENNOUNA, C.; LUU, R. P. T.; MALDONADO-HODAR, F. J.; ...; MORENO-CASTILLA, C. Optimization of conditions for the preparation of activated carbons from olive-waste cakes. **Carbon**, v. 39, p. 425-432, 2001.

BAKER, R. W. **Membrane Technology and Applications**. 2° ed. England: John Wiley & Sons, 2004.

BHANDARI, G.; ZOMER, P.; ATREYA, K.; MOL, H.G.J.; YANG, X.; GEISSEN, V. Pesticide residues in Nepalese vegetables and potential health risks. **Environ. Res.** V.172, p. 511–521. 2019.

BILA, D. M.; DEZOTTI, M. Desreguladores Endócrinos no meio ambiente: efeitos e consequências. **Química Nova**, v. 30, n. 3, p. 651-666, 2007.

BOURGEOUS, K. TCHOBANOGLOUS, G.; DARBY, J. Performance evaluation of the koch ultrafiltration (UF) membrane system for wastewater reclamation. 1999. p. 99. **Dissertação (Mestrado em Engenharia Civil e Ambiental)** - Center for Environmental and water resources Engineering. Universidade da Califórnia, Davis, 1999.

BOUSSAHEL, R.; BAUDU, M.; MONTIEL, A. Influence of water organic and inorganic matter on the pesticide removal by nanofiltration. **Rev. Sci. Eau**, v. 15, n. 4, p. 709-720, 2002.

BOUSSAHEL, R.; BOULAND, S.; MOUSSAOUI, K. M. & MONTIEL, A. Removal of pesticide residues in water using the nanofiltration process. **Desalination**, v. 132, p. 205-209, 2000.

BRANDÃO, C. C. S.; SILVA, A. S. Remoção de cianotoxinas por adsorção em carvão ativado. *In*: PÁDUA, Valter Lúcio (coord.). **Contribuição ao estudo da**

remoção de cianobactérias e microcontaminantes orgânicos por meio de técnicas de tratamento de água para consumo humano. Rio de Janeiro: ABES-Projeto Prosab, 2006, p. 415-465.

BRASIL, Ministério da Saúde. Secretaria de Vigilância em Saúde. Monitoramento de agrotóxicos na água para consumo humano no Brasil, 2011/2012. **Boletim Epidemiológico**, vol. 44, n. 17. 2013. Disponível em: <<http://bit.do/bol44>>. Acesso em: 15 fev. 2019.

BRASIL, Resolução CONAMA nº 357 de 17 de março de 2005. Dispõe sobre a classificação dos corpos de água e diretrizes ambientais para o seu enquadramento, bem como estabelece as condições e padrões de lançamento de efluentes, e dá outras providências. Brasília: **Diário Oficial da União**. Disponível em: <<http://www.siam.mg.gov.br/sla/download.pdf?idNorma=2747>>. Acesso em: 18 set. 2018.

BRASIL. Consulta Pública nº 484 de 16 de março de 2018. Proposta de revisão da Portaria nº 03 de 16 de janeiro de 1992. Disponível em: <<http://portal.anvisa.gov.br/documents/10181/2858730/CONSULTA+P%C3%A9BLIC+A+N%C2%BA+484+-+GGTOX/18d3d6d5-0623-4daf-871b-f6825f92fd32>>. Acesso em 20 junho 2021.

BRASIL. **Decreto nº 4.074, de 4 de Janeiro de 2002.** Regulamenta a Lei nº 7.802, de 11 de julho de 1989. Brasília: Diário Oficial da União, 2002.

BRASIL. MINISTÉRIO DA SAÚDE. GABINETE DO MINISTRO. **Portaria nº 888, de 04 de maio de 2021.** Brasília: Ministério da Saúde, 2021.

BRETT, Tricia Korrin. **The fate of estrone (E1), 17beta-estradiol (E2), estriol (E3) and 17alpha-ethinylestradiol (EE2) in surface waters.** 2014. Tese de Doutorado. University of British Columbia.

BRIAND, E.; YÉPRÉMIAN, C.; HUMBERT, J. F.; QUIBLIER, C. Competition between microcystin- and non-microcystin-producing *Planktothrix agardhii* (cyanobacteria) strains under different environmental conditions. **Environmental Microbiology**. v.10(12), p.3337–3348. 2008.

CAIS, T. A. Determinação de hormônios estrogênicos em águas superficiais do lago de Furnas no município de Alfenas-MG. 2017. 110 páginas. **Dissertação** (Mestrado em Química) – Universidade Federal de Itaubá, Itaubá, 2016.

CALDAS, S. S.; ROMBALDI, J. L. O. A.; MARUBE, L. C.; PRIMEL, E. G. Multi-Residue Method for Determination of 58 Pesticides, Pharmaceuticals and Personal Care Products in Water Using Solvent Demulsification Dispersive Liquid-Liquid Microextraction Combined With Liquid Chromatography-Tandem Mass Spectrometry. **Talanta**, v. 146, p. 676-688, 2016.

CASTRO, C. M. B. Perturbadores endócrinos ambientais: uma questão a ser discutida. *Revista de Engenharia Sanitária e Ambiental*. Belo Horizonte v.7, n.1, p. 4-5, 2002.

CEE - Comunidade Econômica Européia. **Directiva 98/83/CE relativa a qualidade de águas destinadas ao consumo humano. Jornal Oficial da Comunidade Européia, n.L330/32**, 23p, 1998. Disponível em: <<http://eurlex.europa.eu/LexUriServ/LexUriServ.do?uri=OJ:L:1998:330:0032:0054:PT:PDF>>. Acesso em: 09 set. 2018.

CETESB. **Ficha de Informação de Produto Químico. Atrazina**. Disponível em: <http://sistemasinter.cetesb.sp.gov.br/produtos/ficha_completa1.asp?consulta=ATRAZINA>. Acesso em: 1 jul. 2017.

CHATURVEDI, S.; DAVE, P. N. Removal of iron for safe drinking water. **Desalination**, v. 303, p. 1-11, 2012.

CHOI, K.J.; KIM, S.G.; KIM, C.W.; PARK, J.K. Removal efficiencies of endocrine CHORUS, I., BARTRAM, J. Toxic cyanobacteria in water: A guide to their public health consequences, monitoring and management. **World Health Organization (WHO)**. Londres: Ed E&FN Spon, 1999.

CHRISTENSEN, F. M. Pharmaceuticals in the Environment – A human risk? **Regulatory Toxicology and Pharmacology**, v. 28, p. 212-221, 1998.

COELHO, E. R. C.; VAZZOLER, H.; LEAL, W. P. Emprego do carvão ativado para remoção de atrazina em água de abastecimento público. **Engenharia Sanitária e Ambiental**, v. 17, n. 4, p. 421-428, 2012.

COELHO, E.R.C. “Influência da pré-oxidação com ozônio e peróxido de hidrogênio na remoção de atrazina em filtros lentos de areia e carvão ativado granular para tratamento de águas de abastecimento”. 230 p. **Tese** (Doutorado em Engenharia Civil) Escola de Engenharia de São Carlos, SP, Brasil, 2012.

CORAL L. A. Remoção de cianobactérias e cianotoxinas em águas de abastecimento pela associação de flotação por ar dissolvido e nanofiltração. 199 p. **Dissertação (Mestrado em Engenharia Ambiental)** Universidade Federal de Santa Catarina – UFSC, 2009.

COSTA, A. J. Metodologia para análise de tarifas de sistemas de abastecimento de água – SAA com base nos custos de implantação e operação do sistema. **(Dissertação)** Mestrado em Engenharia Ambiental. Universidade Federal de Santa Catarina. Santa Catarina, Florianópolis, 2003.

COSTA JUNIOR, I. L.; PLETSCHE, A. L.; TORRES, Y. R. Ocorrência de fármacos antidepressivos no meio ambiente – Revisão. **Revista Virtual de Química**, v. 6, n. 5, p. 1408-1431, 2014.

COUSINS, I. T.; BEALING, D. J.; JAMES, H. A.; SUTTON, A. Biodegradation of microcystin-LR by indigenous mixed bacterial populations. **Water Research**, v. 30, n. 2, p. 481–485, 1996.

CRITTENDEN, J. C.; TRUSSELL, R. R.; HAND, D. W.; HOWE, K. J.; TCHOBANOGLOUS, G. **MWH's Water Treatment: Principles and Design**. Published by John Wiley & Sons, Inc., Hoboken, New Jersey. 2012.

CRUZ, C. A.; OLIVEIRA, L. M. S. R. A saúde dos agricultores familiares nos perímetros públicos Mandacaru e Maniçoba situados em Juazeiro-Bahia. **Revista de Desenvolvimento Econômico – RDE**, Ano XVII, p. 290 – 319, 2015.

De La Cruz, A. A.; Antoniou, M. G.; Hiskia, A.; Pelaez, M.; Song, W.; O’Shea, K. E.; He, X.; Dionysiou, D. D. Can we effectively degrade microcystins?—Implications on human health. **Anti-Cancer Agents Med. Chem.** V.11: p.19–37. 2011.

De PAULA, E. C. Avaliação técnica e ambiental da reciclagem via oxidação química de membranas de osmose inversa descartadas. 336 p. **Tese** (Doutorado em Saneamento, Meio Ambiente e Recursos Hídricos) Universidade Federal de Minas Gerais, Belo Horizonte, Minas Gerais. 2017.

DEY, S.; BANO, F.; MALIK, A. Pharmaceuticals and personal care product (PPCP) contamination—a global discharge inventory, Butterworth-Heinemann, 2019.

DI BERNARDO, L.; DANTAS, A. Di B.; VOLTAN, P. E. N. **Métodos e Técnicas de Tratamento de Água**. 3 ed. São Carlos: LDiBe, 2017.

DI BERNARDO, L.; MINILLO, A.; DANTAS, A. Di B. **Florações de algas e cianobactérias: suas influências na qualidade da água e nas tecnologias de tratamento**. 1 ed., São Carlos: LDiBe Ltda., 2010.

DOW, C. C. **Dow Liquid Separations, FILMTEC Reverse Osmosis Membranes**. 2005. Disponível em:
<http://msdssearch.dow.com/PublishedLiteratureDOWCOM/dh_095b/0901b8038095b91d.pdf?filepath=liquidseps/pdfs/noreg/609-00071.pdf>. Acesso em: 14 nov. 2018.

DRIKAS, M.; CHOW, C. W. K.; HOUSE, J.; BURCH, M. D. Using coagulation, flocculation and settling to remove toxic cyanobacteria. **Journal American Water Works Association – AWWA**, p. 100 -111, 2001.

DROSTE, R. L. **Theory and practice of water and wastewater treatment**. John Wiley & Sons, Inc, 1997.

DZIGA, D.; WASYLEWSKI, M.; WLADYKA, B.; NYBOM, S.; MERILUOTO, J. Microbial degradation of Microcystins. **Chemical Research in Toxicology**, v. 26, p. 841-852, 2013.

FALCONER, I.R. An overview of problems caused by toxic blue-green algae (cyanobacteria) in drinking and recreational water. **Environmental Toxicology**, v. 14, n. 1, p. 5–12, 1999.

FALDA, L. P. Biofiltração aplicada ao pré-tratamento de águas para remoção/biodegradação de diuron, diclofenaco e microcistinas. 144 p. **Dissertação** (Mestrado em Engenharia Civil) Universidade Estadual de Londrina, Londrina. 2020.

FARIA, P. C. Obtenção e caracterização de membranas assimétricas com pele densa à base de poliácridonitrila. 80 p. **Dissertação** (Mestrado em Engenharia

Biomédica). Universidade do Vale do Paraíba. São José dos Campos, São Paulo. 2011.

FERNANDES NETO, M. L.; SARCINELLI, P. N. Agrotóxicos em água para consumo humano: uma abordagem de avaliação de risco e contribuição ao processo de atualização da legislação brasileira. **Revista Engenharia Sanitária e Ambiental**, v. 14, n. 1, p. 69-78, 2009.

FERNANDES, R. Adsorventes Alternativos para Remoção de Fenol em Solução Aquosa. 78 p. **Dissertação** (Mestrado em Engenharia Química) Centro Tecnológico da Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis 2005.

FIELD, R. W. et al. Critical flux concept for microfiltration *fouling*. **Journal of Membrane Science**, v. 100, p. 259-272, 1995.

FIOCRUZ. SINTOX – Sistema Nacional de Informações Tóxico-Farmacológicas. **Dados de intoxicação (2017)**. Disponível em: < <https://sinitox.icict.fiocruz.br/dados-nacionais>>. Acesso em 18 de julho de 2021.

FREITAS, H.; GRIGORI, P. **Via decreto, Bolsonaro altera Lei dos Agrotóxicos e flexibiliza aprovação dos venenos**. Disponível em: <<https://reporterbrasil.org.br/2021/10/via-decreto-bolsonaro-altera-lei-dos-agrotoxicos-e-flexibiliza-aprovacao-dos-venenos/>>. Acesso em: 9 nov. 2021.

FRISTACHI, A.; SINCLAIR, J. L. Occurrence of cyanobacterial harmful algal blooms workgroup report. In: Hudnell KH, (coord.). **Cyanobacterial harmful algal blooms: state of the science and research needs**. New York, USA: Springer; p. 45–103, 2008.

FU, J.; LEE, W. N.; COLEMAN, C.; NOWACK, K.; CARTER, J.; HUANG, C. H. Removal of pharmaceuticals and personal care products by two-biofiltration for drinking water treatment. **Science of the Total Environment**, v. 664, p. 240-248, 2019.

FUKUMOTO, A. A. F. Remoção de contaminantes em águas pela técnica de tratamento de ciclo completo associada à adsorção. 216 p. **Tese** (Doutorado em Engenharia Civil) Universidade Estadual de Londrina, Londrina. 2020.

GALVAO, D. F.; GOMES, E. D. S. The separation processes by membrane sand their use in the treatment of industrial effluents of the dairy industry: literature review. **Revista do Instituto de Laticínios Cândido Tostes**, v.70(6), p.349-360. 2015.

GEISSEN, V., et al. Emerging pollutants in the environment: a challenge for water resource management. *Int. Soil Water Conserv. Res.*, v. 3, p. 57-65, 2015.

GHAFOUR, E. E. A. Enhancing RO system performance utilizing antiscalants. **Desalination**, v. 153 p. 149-153, 2002.

GHISELLI, G. Avaliação da qualidade das águas destinadas ao abastecimento público na Região de Campinas: ocorrência e determinação dos interferentes endócrinos (IE) e produtos farmacêuticos e de higiene pessoal (PFHP). 2006. 190 f.

Tese (Doutorado em Química Analítica) – Universidade Estadual de Campinas, Campinas, 2006.

GIACOBBO, A.; RODRIGUES, M. A. S.; BERNARDES, A. M.; FERREIRA, J. Z.; MENEGUZZI, A. Microfiltração aplicada ao tratamento de efluentes de curtume. **VII Simpósio Internacional de Qualidade Ambiental**. Porto Alegre: ABES, p.1-9. 2010.

GRIFFITHS D. J.; SAKER, M. L. The Palm Island mystery disease 20 years on: a review of research on the cyanotoxin cylindrospermopsin. **Environmental Toxicology**, v. 18, n. 2, p. 78–93, 2003.

GUEDES- ALONSO, R.; MONTESDEOCA-ESPONDA, S.; SOSA-FERRERA, Z.; SANTANA-RODRÍGUEZ, J. J. Liquid chromatography methodologies for the determination of steroid hormones in aquatic environmental systems. **Trends in Environmental Analytical Chemistry**, v. 3–4, p. 14–27, 2014.

GUERRA, A. B.; TONUCCI, M. C.; CEBALLOS, B. S. O. D.; GUIMARÃES, H. R. C.; LOPES, W. S.; AQUINO, S. F. D.; LIBÂNIO, M. Remoção de microcistina-LR de águas eutrofizadas por clarificação e filtração seguidas de adsorção em carvão ativado granular. **Engenharia Sanitária e Ambiental**, v. 20, n. 4, p. 603 – 612, 2015.

GÜLTEKIN, I.; INCE, N. H. Synthetic endocrine disruptors in the environment and water remediation by advanced oxidation processes. **Journal of Environmental Management**, v. 85, n. 4, p. 816-832, 2007.

HABERT, A. C.; BORGES, C. P.; NOBREGA, R. **Processos de separação por membranas. Série Escola Piloto em Engenharia Química - COPPE/UFRJ**. Editora E-papers, 2006.

HARADA, K. I.; TSUJI, K., WATANABE, M. F.; KONDO, F. Stability of microcystins from cyanobacteria. III. Effect of pH and temperature. **Phycologia**, v. 35, n. 6, p. 83–88, 1996.

HASAN, A.; PELUSO, C. R.; HULL, T. S.; FIESCHKO, J.; CHATTERJEE, S. G A surface-renew all model of cross-flow microfiltration. **Brazilian Journal of Chemical Engineering**, v. 30, n. 1, p. 167-186, 2013.

HAYES, T. B.; STUART, A. A.; MENDOZA, M.; COLLINS, A.; NORIEGA, N.; VONK, A.; JOHNSTON, G.; LIU, R.; KPODZO, D. Characterization of Atrazine-Induced Gonadal Malformations in African Clawed Frogs (*Xenopus laevis*) and Comparisons with Effects of an Androgen Antagonist (Cyproterone Acetate) and Exogenous Estrogen (17 β -Estradiol): Support for the Demasculinization/Feminization Hypothesis. **Environmental Health Perspectives**, v. 114, n.1, 2006.

HEALTH CANADA. **Summary of guidelines for Canadian drinking water**. 2008. Disponível em: <http://www.hcsc.gc.ca/ewhsemt/alt_formats/hecssesc/pdf/pubs/water-eau/2010-sum_guideres_recom/sum_guide-res_recom-eng.pdf>. Acesso em: 04 set. 2018.

HOWELL, J.A. Sub-critical flux operation of microfiltration, **Journal of Membrane Science**, v.107, p.165-171, 1995.

HSE. Health and Safety Executive. **Guidelines for validation of analytical methods for non-agricultural pesticide active ingredients and products**. 2002. Disponível em: <<http://www.hse.gov.uk/biocides/copr/pdfs/validation.pdf>>. Acesso em: 10 jun. 2018.

HUANG, Q.; YU, Y.; TANG, C.; ZHANG, K.; CUI, J.; PENG, X. Occurrence and behavior of non-steroidal antiinflammatory drugs and lipid regulators in wastewater and urban river water of the Pearl River Delta, South China. **Journal of Environmental Monitoring**, v. 13, p. 885-863, 2011.

IARC – INTERNATIONAL AGENCY FOR RESEARCH ON CANCER. IARC MONOGRAPHS ON THE EVALUATION OF CARCINOGENIC RISKS TO HUMANS. **Some Chemicals that Cause Tumours of the Kidney or Urinary Bladder in Rodents and Some Other Substances**. Volume 73. França: IARCPress, 1999.

IBAMA. Instituto Brasileiro do Meio Ambiente e dos Recursos Naturais Renováveis. Relatórios de comercialização de agrotóxicos. 2019. Disponível em <<https://www.ibama.gov.br/agrotoxicos/relatorios-de-comercializacao-de-agrotoxicos#boletinsanuais>>. Acesso em 10 de novembro de 2021.

IKEHATA, K.; NAGHASHKAR, N. J.; EL-DIN, M. G. Degradation of aqueous pharmaceuticals by ozonation and advanced oxidation processes: a review. **Ozone: Science & Engineering**, v. 28, p. 353-414, 2006.

INMETRO - INSTITUTO NACIONAL DE METROLOGIA, NORMALIZAÇÃO E QUALIDADE INDUSTRIAL. **Coordenação Geral de Acreditação**. DOQ-CGCRE-008: orientação sobre validação de métodos analíticos. Rio de Janeiro, jul. 2011, Revisão nº 04, 2011.

IUPAC – INTERNATIONAL UNION OF PURE AND APPLIED CHEMISTRY. **THE PPDB - Pesticide Properties Database**. Disponível em: <<http://sitem.herts.ac.uk/aeru/iupac/index.htm>>. Acesso em: Agosto de 2017.

JIN, X.; HU, J.; ONG, S. L. Removal of natural hormone estrone from secondary effluents using nanofiltration and reverse osmosis. **Water research**, v.44(2), p.638-648. 2010.

JURADO, A., et al. Emerging organic contaminants in groundwater in Spain: a review of sources, recent occurrence and fate in a European context. *Sci. Total Environ.* v. 440, p. 82-94, 2012.

JURKEVICZ, S. S. Remoção de diuron e metolaclopro em águas pela técnica de tratamento de ciclo completo e adsorção em carvão ativado. 2017. 120 p. **Dissertação (Mestrado em engenharia de edificações e saneamento)** – Universidade Estadual de Londrina, Londrina, 2017.

KASPRZYK-HORDERN, B.; DINSDALE, R. M.; GUWY, A. J. The removal of pharmaceuticals, personal care products, endocrine disruptors and illicit drugs during wastewater treatment and its impact on the quality of receiving waters. **Water research**, v.43(2), p.363-380. 2009.

KAWATA, Rafaela M. **Sistema piloto de filtração em membranas para remoção de diuron e diclofenaco em águas para abastecimento**. 2019. 158 páginas. Dissertação (Mestrado em Engenharia Civil) – Universidade Estadual de Londrina, Londrina, 2019.

KIM, K. R.; SON, E. W.; RHEE, D. K.; PYO, S. The immunomodulatory effects of the herbicide simazine on murine macrophage functions in vitro. **Toxicology in vitro**, v.16(5), p.517-523. 2002.

KISO, Y.; NISHIMURA, Y.; KITAO, T.; NISHIMURA, K. Rejection properties of non-phenylic pesticides with nanofiltration membranes. **Journal of Membrane Science**, v. 171, p. 229-237, 2000.

KUMAR, V.; NAKADA, N.; YASOJIMA, M.; YAMASHITA, N.; JOHNSON, A. C.; TANAKA, H. Rapid determination of free and conjugated estrogen in different water matrices by liquid chromatography–tandem mass spectrometry. **Chemosphere**, v. 77, p. 1440–1446, 2009.

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

KURIAMA, F; KURODA; E. K.; GUERGOLETTI, K. B.; GARCIA, S.; NOBREGA, G. M. A.; TSUJI; HARADA, K.; HIROOKA, E. Y. Potencial de biodegradação de microcistinas por microrganismos. **Engenharia Sanitária e Ambiental**, v. 17, n. 2, p. 181 - 186, 2012.

LAGANA, A. et al. Analytical methodologies for determining the occurrence of endocrine disrupting chemicals in sewage treatment plants and natural waters. **Analytica Chimica Acta**, v. 501, p. 79-88, 2004.

LAUTENSCHLAGER, R. S. et al. Modelação matemática e otimização operacional de processos de membrana de ultrafiltração. **Revista de Engenharia Sanitária e Ambiental**, v. 14, n. 2, p. 215-222, 2009.

LAWS, S. C.; HOTCHKISS, M.; FERRELL, J.; JAYARAMAN, S.; MILLS, L.; MODIC, W.; ...; COOPER, R. Chlorotriazine herbicides and metabolites activate an ACTH-dependent release of corticosterone in male Wistar rats. **Toxicological Sciences**, v.112(1), p.78-87. 2009.

LEE, K.P.; ARNOT, T.C.; MATTIA, D. A review of reverse osmosis membrane materials for desalination-development to date and future potential. **Journal of Membrane Science**, v. 370, p. 1–22, 2011.

LE-MINH, N.; KHAN, S. J.; DREWES, J. E.; STUETZ, R. M. Fate of antibiotics during municipal water recycling treatment processes. **Water research**, v.44(15), p.4295-4323. 2010.

LI, N.N.; FANE, A.G.; HO, W.S.W.; MATSUURA, T. **Advanced Membrane Technology and Applications**. John Wiley & Sons, Inc., Publication. USA. 2008.

LI, X.; YU, J.; WU, Y.; LI, B. Effect on the dopaminergic metabolism induced by oral exposure to simazine during the prepubertal period in rats. **International journal of molecular medicine**, v.41(1), p.421-429. 2018.

LI, Y.; WANG, S.; ZHANG, X.; WEI, J.; XU, C.; LUAN, Z.; WU, D. Adsorption of fluoride from water by aligned carbon nanotubes. **Materials Research Bulletin**, v. 38, n. 3, p. 469–476, 2003.

LIAO, Z.; NGUYEN, M. N.; WAN, G.; XIE, J.; NI, L.; QI, J.; ...; SCHÄFER, A. I. Low pressure operated ultrafiltration membrane with integration of hollow mesoporous carbon nanospheres for effective removal of micropollutants. **Journal of Hazardous Materials**, v. 397, 2020.

LIBÂNIO, M. **Fundamentos de qualidade e tratamento de água**. 3. ed. Campinas: Átomo, 2010.

LIMA, D. R. S.; TONUCCI, M. C.; LIBÂNIO, M.; AQUINO, S. F. D. Fármacos e desreguladores endócrinos em águas Brasileiras: ocorrência e técnicas de remoção. **Engenharia Sanitária e Ambiental**, v. 22, n. 6, 2017.

LINTELMANN, J.; KATAYAMA, A.; KURIHARA, N.; SHORE, L.; WENZEL, A. Endocrine Disruptors in the environment (IUPAC Technical Report). **Pure Applied Chemistry**, v. 75, n. 5, p. 631-681, 2003.

LIPINSKI C.A., LOMBARDO F., DOMINY B.W., FEENEY P.J. Experimental and Computational Approaches to Estimate Solubility and Permeability in Drug Discovery and Development Settings. **Adv. Drug Deliv. Rev.**, v.23, p.3-25, 1997.

LIU J. Atrazine. In W. Philip , **Encyclopedia of Toxicology**: Elsevier; 2014.

LIU, J.L.; WONG, M.H. Pharmaceuticals and personal care products (PPCPs): A review on environmental contamination in China. **Environ. Int.** v. 59, p. 208–224, 2013.

LIU, M.; Wang, S.; Wang, T.; Duan, M.; Su, Y.; Han, H.; Lin, X.; Li, Z. Application of microfiltration–nanofiltration combined technology for drinking water advanced treatment in a large-scale engineering Project. **Journal of Water Supply: Research and Technology-Aqua**, v. 70, p. 619-636, 2021.

LIU, Z.; FU, Z.; JIN, Y.; Immunotoxic effects of atrazine and its main metabolites at environmental relevant concentrations on larval zebrafish (*Danio rerio*). **Rev. Chemosphere**. V.166, p. 212-220, 2017.

LOPES, C. V. A.; ALBUQUERQUE, G. S. C. Agrotóxicos e seus impactos na saúde humana e ambiental: uma revisão sistemática. **Saúde Debate**, v. 42, n. 117, p. 518-534, 2018.

MELO, T. B. Remoção de atrazina e simazina em águas pela técnica de tratamento de ciclo completo e adsorção em carvão ativado. 164 pg 201.. **Dissertação (Mestrado em Engenharia de Edificações e Saneamento)** – Universidade Estadual de Londrina, Londrina, 2017.

MENDES, E. do N.; FREIRE, J.E.; FIGUEIREDO, M.F. de; BRAGA, P.E.T. O uso de agrotóxicos por agricultores no Município de Tinguá-CE. **Revista Agropecuária Científica no Semiárido**, v. 10, n. 1, p. 7-3, 2014.

MEREL, S.; WALKER, D.; CHICANA, R.; SNYDER, S.; BAURÈS, E.; THOMAS, O. State of knowledge and concerns on cyanobacterial blooms and cyanotoxins. **Environment International**, v. 59, p. 303-327, 2013.

METCALF, J. S.; COOD, G. A. Cyanotoxins. *In*: WHITTON, B. A. **Ecology of cyanobacteria II: their diversity in time and space**. Springer, p. 651-675, 2012.

METCALF, L.; EDDY, H. P. **Tratamento De Efluentes E Recuperação De Recursos**. 5ª edição. Tradução: Ivanildo Hespanhol, Jose Carlos Mierzwa. Bookman. 2016.

MIERZWA, J. C. Processos de Separação por Membranas para Tratamento de Água. *In*: PÁDUA, V. L. (coordenador) **Contribuição ao Estudo da Remoção de Cianobactérias e Microcontaminantes Orgânicos por Meio de Técnicas de Tratamento de Água para Consumo Humano**. Rio de Janeiro: ABES, 2006. Cap. 8, p. 335-380.

MIERZWA, J. C.; SILVA, M. C. C.; RODRIGUES, L. D. B.; HESPANHOL, I. Tratamento de água para abastecimento público por ultrafiltração: avaliação comparativa através dos custos diretos de implantação e operação com os sistemas convencional e convencional com carvão ativado. **Engenharia Sanitária e Ambiental**, v. 13, no. 1, p. 78-87, 2008.

MIERZWA, J. C. **Desafios para o tratamento de água de abastecimento e o potencial de aplicação do processo de ultrafiltração**. Tese de Livre Docência. Universidade de São Paulo. 2009.

MIERZWA, J.C. **Tecnologia de separação por membranas para tratamento de água e efluentes** (notas de aula). Universidade de São Paulo. 2019.

MOHAMED, Z. A.; MOHAMED, A. D., MOHAMED, I. A., AHMAD, K. E., WESAM, M. E. Occurrence of cyanobacteria and microcystin toxins in raw and treated waters of the Nile River, Egypt: implication for water treatment and human health. **Environmental Science and Pollution Research**, v. 22, n. 15, p. 716 – 727, 2015.

MONTAGNER, C. C.; VIDAL, C.; ACAYABA, R. D. Contaminantes emergentes em matrizes aquáticas do Brasil: cenário atual e aspectos analíticos, ecotoxicológicos e regulatórios. **Química Nova**, v. 40, n. 9, p. 1094-1110, 2017.

MORAVIA, W. G. Avaliação do tratamento de lixiviado de aterro sanitário através de processo oxidativo avançado conjugado com sistema de separação por membranas. 2010. 262 p. **Tese (Doutorado em Saneamento, Meio Ambiente e Recursos Hídricos)** – Universidade Federal de Minas Gerais, Belo Horizonte, 2010.

MORPHET, J.; HANCOCK, P. Application Note 720002628EN: **A Rapid Method for the Screening and Confirmation of Over 400 Pesticide Residues in Food**. Milford: Waters Corporation, 2008.

MUKHERJEE, D.; BANERJEE, S.; GHOSH, S.; MAJUMDAR, S. PDMS/ceramic composite membrane synthesis and evaluation of ciprofloxacin removal efficiency. **Korean Journal of Chemical Engineering**, v.37(11), p.1985-1998. 2020.

MULDER, M. **Basic principles of membrane technology**. Kluwer Academic Publishers, Dordrecht, Netherlands, 564p, 1991.

MULLER, C. C.; RODRIGUEZ, M. T. R.; CYBIS, L. F. Adsorção em carvão ativado em pó para remoção de Microcistina de água de abastecimento público. **Revista Engenharia Sanitária e Ambiental**, v. 14, n. 1, p. 29-38, 2009.

NEWCOMBE, G.; NICHOLSON, B. Treatment options for the saxitoxin class of cyanotoxins. **Water Science and Technology: Water Supply**, v. 2, n. 5-6, p. 271-275, 2002.

NGUYEN, M. N.; HÉRVAS-MARTÍNEZ, R.; SCHÄFER, A. I. (2021). Organic matter interference with steroid hormone removal by single-walled carbon nanotubes-ultrafiltration composite membrane. **Water Research**, v.199, p.117148. 2021.

OLIVEIRA, D. R. D. Pré-tratamento do processo de osmose inversa utilizando microfiltração e investigação de técnicas de limpeza e recuperação de membranas. 2007. p. 127. **Dissertação (Mestrado em Engenharia Química)** - Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 2007.

OLIVEIRA, M. V. de. Influência da concentração do herbicida diuron no tratamento de água em ciclo completo. 2015. 102 p. **Dissertação (Mestrado em tecnologia Ambiental)** – Universidade de Ribeirão Preto, Ribeirão Preto, 2015.

OLIVEIRA, T. F. Tratamento de água para abastecimento público por sistema de separação por membrana de ultrafiltração: estudo de caso na ETA Alto da Boa Vista (São Paulo, SP). 2010. p. 104. **Dissertação (Mestrado em Engenharia Civil)** - Universidade de São Paulo, São Paulo, 2010.

ORMAD, M. P.; MIGUEL, N.; CLAVER, A.; MATESANZ, J. M. & OVELLEIRO, J. L. Pesticides removal in the processo f drinking water production. **Chemosphere**, v. 71, p. 97-106, 2008.

ORR, P. T.; JONES, G. J. Relationship between microcystin production and cell division rates in nitrogen-limited *Microcystis aeruginosa* cultures. **Limnology and Oceanography**, v. 43, n. 7, p. 1604 – 1614, 1998.

PAERL, H.W.; HUISMAN, J. Climate change: a catalyst for global expansion of harmful cyanobacterial blooms. **Environmental Microbiology Reports**, v. 1, n. 1, p. 27 – 37, 2009.

- PAGLIARI, B. G. **Remoção de pesticidas em soluções aquosas utilizando os processos de adsorção em carvão ativado e ozonização**. 2016. 122 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Ambiental) – Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 2016.
- PAGNANI, E.M.; OLIVEIRA JUNIOR, R. Administração e gestão de custos em saneamento básico: um estudo de empresa pública municipal. **XVI Congresso Brasileiro de Custos**, Ceará, Fortaleza, 2009.
- PAL, A., et al. Emerging contaminants of public health significance as water quality indicator compounds in the urban water cycle. *Environ. Int.* 2014.
- PEREIRA, R. O. Formação de subprodutos do estrona e 17b-estradiol na oxidação utilizando cloro e ozônio em água, 2011. Tese. **Escola de Engenharia de São Carlos**, Universidade de São Paulo: São Carlos.
- PIETSCH, J.; BORNMANN, K.; SCHMIDT, W. Relevance of intra-and extracellular cyanotoxins for drinking water treatment. **Acta hydrochimica et hydrobiologica**, v.30(1), p.7-15. 2002.
- PIMENTA, J. A. A. Remoção de diuron e diclofenaco em águas pela técnica de tratamento de ciclo completo associada à adsorção. 123f. **(Dissertação)** Mestrado em Engenharia Civil. Universidade Estadual de Londrina. Paraná, Londrina, 2019.
- PLAKAS, K.V. & KARABELAS, A.J. Removal of pesticides from water by NF and RO membranes - A review. **Desalination**, v. 287, p. 255-265, 2012.
- PONTIÉ, M.; RAPENNE, S.; THEKKEDATH, A.; DUCHESNE, J.; JACQUEMET, V.; LEPARC, J. Tools for membrane autopsies and antifouling strategies in seawater feeds: a review. *Desalination*, v. 181, p. 75–90, 2005.
- PORTER, M. C. Handbook of industrial membrane technology., New Jersey: Noyes. 1990.
- PRAZERES, K. C. Monitoramento e avaliação dos riscos causados por diclofenaco em efluentes e água de abastecimento de um município da região metropolitana de São Paulo. 2017. p. 97. **Dissertação (Mestrado em Engenharia de Produção)** – Universidade Nove de Julho, São Paulo, 2017.
- PROVENZI, G. Biorreator à membrana submersa para tratamento biológico de efluentes: estudos hidrodinâmicos e físico-químicos no controle da colmatação. 2005. p. 154. **Tese (Doutorado em Engenharia Ambiental)** - Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis, 2005.
- PUBCHEM – Nacional Center for Biotechnology Information. **Ethinylestradiol**. Disponível em: < <https://pubchem.ncbi.nlm.nih.gov/compound/5991>>. Acesso em: Julho de 2018.

RADJENOVIC, J. *et al.* Determination of pharmaceuticals in sewage sludge by pressurized liquid extraction (PLE) coupled to liquid chromatography-tandem mass spectrometry (LC-MS/MS). **Analytical and Bioanalytical Chemistry**, v. 393, p. 1685-1695, 2009.

RASTOGI, R. P.; MADAMWAR, D.; INCHAROENSAKDI, A. Bloom dynamics of cyanobacteria and their toxins: environmental health impacts and mitigation strategies. **Frontiers in Microbiology**, v. 6, p. 1-22, 2015.

REBOUÇAS, A.; BRAGA, B.; TUNDISI, J. G. **Águas doces no Brasil: capital ecológico, uso e conservação**. 3 ed., São Paulo: Escrituras, 2006.

RICHTER, C. A.; BIRNBAUM, L. S.; FARABOLLINI, F.; NEWBOLD, R. R.; RUBIN, B. S.; TALSNESS, C. E.; VOM SAAL, F. S. In vivo effects of bisphenol A in laboratory rodent studies. **Reproductive toxicology**, v.24(2), p.199-224. 2007.

RIGOBELLO, E. S. Avaliação da remoção de diclofenaco e formação de subprodutos em tratamento de água. 2012. **Tese de Doutorado (Doutorado em Química)**. Universidade de São Paulo, 2012.

RIGOTTO, R. M.; ROCHA, M. M. Uso de agrotóxicos no Brasil e problemas para a saúde pública. **Cad. Saúde Pública**, v. 30, n. 7, p. 1-3, 2014.

RIVERA-UTRILLA, J., SÁNCHEZ-POLO, M., FERRO-GARCÍA, M.Á., PRADOS-JOYA, G., OCAMPO-PÉREZ, R.. Pharmaceuticals as emerging contaminants and their removal from water. A review. **Chemosphere**, v. 93, p. 1268–1287, 2013.

RODRIGUES, K. L. T.; Desenvolvimento de Metodologia Analítica para Determinação Simultânea de Microcontaminantes Emergentes em Águas Superficiais por Cromatografia Líquida Acoplada à Espectrometria de Massas. 156 páginas. **Dissertação (Mestrado em Engenharia Ambiental e Sanitária – PROAMB/ Universidade Federal de Ouro Preto, Ouro Preto 2012.**

RODRIGUEZ-MOZAZ, S.; RICART, M.; KÖCK-SCHULMEYER, M.; GUASCH, H.; BONNINEAU, C.; PROIA, L.; ...; BARCELÓ, D. Pharmaceuticals and pesticides in reclaimed water: efficiency assessment of a microfiltration–reverse osmosis (MF–RO) pilot plant. **Journal of hazardous materials**, v.282, p.165-173. 2015.

RODRIGUEZ-NARVAEZ, O.M., et al. Treatment technologies for emerging contaminants in water: a review. *Chem. Eng. J.*, v. 323, p. 361-380, 2017.

ROJAS, F. C. Aspectos técnicos e econômicos da dessalinização por nanofiltração de águas subterrâneas para abastecimento potável. **(Dissertação) Mestrado em Engenharia Civil e Ambiental**. Universidade de Passo Fundo. Rio Grande do Sul, Passo Fundo, 2017.

ROMITA, R.; RIZZI, V.; SEMERARO, P.; GUBITOSA, J.; GABALDÓN, J. A.; GORBE, M. I. F.; Fini, P. Operational parameters affecting the atrazine removal from water by using cyclodextrin based polymers as efficient adsorbents for cleaner technologies. **Environmental Technology & Innovation**, 16, 100454. 2019.

- ROSA, A. A. Pré-cloração associada à adsorção com carvão ativado em pó e flotação por ar dissolvido na remoção de microcistina presente em três concentrações em águas provenientes de reservatório eutrofizado. 2008. **Dissertação (Mestrado) – Escola de Engenharia de São Carlos**, Departamento de Hidráulica e Saneamento, Universidade de São Paulo, São Carlos.
- SAI, L.; QU, B.; LI, Y.; JIA, Q., BO, C., LIU, Y., ...; PENG, C. Continued studies on the effects of simazine on the liver histological structure and metamorphosis in the developing *Xenopus laevis*. **Bulletin of environmental contamination and toxicology**, v.97(4), p.517-520. 2016.
- SANCHES, S. M. *et al.* Presença da toxina Microcistina em água, impactos na saúde pública e medidas de controle. **Revista de Ciências Farmacêuticas Básica e Aplicada**, v. 33, n. 2, p. 181-187, 2012.
- SANDERSON, J. T.; SEINEN, W.; GIESY, J. P.; VAN DEN BERG, M. 2-chloro-S-triazine herbicides induce aromatase (CYP-19) activity in H295R human adrenocortical carcinoma cells: a novel mechanism for estrogenicity. **Toxicological Sciences**, v. 54, p. 121-127, 2000.
- SANNINO, F.; PANSINI, M.; MAROCCO, A.; BONELLI, B.; GARRONE, B.; ESPOSITO, S. The role of outer surface/inner bulk Brønsted acidic sites in the adsorption of a large basic molecule (simazine) on H-Y zeolite. **Physical Chemistry Chemical Physics**, v. 17, p. 28950-28957, 2015.
- SCHNEIDER, R. P.; TSUTIYA, M. T. **Membranas filtrantes para o tratamento de água, esgoto e água de reuso**. 1ª ed. São Paulo: Associação Brasileira de Engenharia Sanitária e Ambiental, 2001.
- SCOTT, K. **Handbook of industrial membranes**. Elsevier Advanced Technology, 1. ed., 912 p. 1997
- ŞENGÜL, A. B.; ERSAN, G.; TÜFEKÇİ, N. Removal of intra-and extracellular microcystin by submerged ultrafiltration (UF) membrane combined with coagulation/flocculation and powdered activated carbon (PAC) adsorption. **Journal of hazardous materials**, v.343, p.29-35. 2018.
- SENS, M. L.; DALSSASSO, R. L.; HASSEMER, M. E. N. Utilização de ozônio em águas contaminadas com agrotóxicos. *Saneamento Ambiental*, v. 1, n.101, p. 36- 40, 2004.
- SENS, M. L.; PASCHOALATO, C. F. P. R.; COELHO, E. R. C.; DALSSASSO, R. L.; GÓIS SANTOS, D. C.; DANTAS, A. Di. B.; MARTINEZ, M. S.; CASAGRANDE, J.; DI BERNARDO, L.. **Remoção e Transformação de Agrotóxicos**. In: **PADUA, V. L. (coord.). Remoção de microorganismos emergentes e microcontaminantes orgânicos no tratamento de água para consumo humano PROSAB**. Rio de Janeiro: ABES, 2009.
- SIMÕES, C. P. P. Avaliação operacional e remoção de bisfenol-a no tratamento de água por diferentes tipos de membranas: avaliação em escala piloto. 2016. 202 p.

Dissertação (Mestrado em Tecnologia Ambiental e Recursos Hídricos) – Universidade de Brasília. Departamento de Engenharia Civil e Ambiental, Brasília, 2016.

SIMPSON, D. R. Biofilm processes in biologically active carbon water purification. **Water Research**, v. 42, n. 12, p. 2839-2848, 2008.

SIVONEN, K.; JONES, G. Cyanobacterial Toxins. In: Toxic cyanobacteria in water: a guide to public health consequences, monitoring and management. **World Health Organization (WHO)**. Londres: Ed E&FN Spon, 1999.

SODRÉ, F. F.; LOCATELLI, M. A.; JARDIM, W. F. Sistema limpo em linha para extração em fase sólida de contaminantes emergentes em águas naturais. **Química Nova**, v. 33, n. 1, p. 216-219, 2010.

SONG, L. Flux decline in cross flow microfiltration and ultrafiltration: mechanisms and modeling of membrane fouling. **Journal of Membrane Science**, v. 139, p. 183-200, 1998.

STREIT, K.F.; FERREIRA, J. Z.; BERNARDES, A. M.; PINHO, M. N. de. Ultrafiltration/nanofiltration for the tertiary treatment of leather industry effluents. **Environmental Science & Technology**, v. 43, pp. 9130-9135, 2009.

STUMPE, B., MARSCHNER, B. Factors controlling the biodegradation of 17 β -estradiol, estrone and 17 α -ethinylestradiol in different natural soils. **Chemosphere**, v. 74, p. 556-562, 2009.

TAMBOSI, J. L. Remoção de fármacos e avaliação de seus produtos de degradação através de tecnologias avançadas de tratamento. **Tese (Doutorado em Engenharia Química)** - Programa de pós-graduação em Engenharia Química. Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis, 2008.

TAN, L.S.; AHMAD, A.L.; ABD SHUKOR, S.R.; YEAP, S.P. Impact of Solute Properties and Water Matrix on Nanofiltration of Pesticides. *Chem. Eng. Technol.*, v. 42, p. 1780-1787, 2019.

TANG, C.Y.; CHONG, T.H.; FANE, A.G. Colloidal interactions and fouling of NF and RO membranes: a review. *Advances in Colloid and Interface Science*, v. 164, p. 126–143, 2011.

TATEOKA, M. S. S. Tratamento de água de abastecimento por nanofiltração e osmose inversa para remoção dos carbamatos: Carbaril, Carbofurano e Metomil. 2014. 123 p. **Dissertação (Mestrado em Engenharia Ambiental)** – Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis, 2014.

TAVAZZI, S. et al. Water Framework Directive. Watch List Method. **Analysis of Diclofenac in Water (In)**, 2014.

Ternes, T., Meisenheimer, M., McDowell, D., Sacher, F., Brauch, H., Preuss, G. Removal of pharmaceuticals during drinking water treatment. **Environ. Sci. Technol.**, v. 36, n. 17, p. 3855-3863, 2002.

TOLEDO-JALDIN, H. P.; BIANCO-FLORES, A.; SANCHES-MENDIETA, V.; MARTÍN-HERNÁNDEZ, O. Influence of the chain length of surfactant in the modification of zeolites and clays. Removal of atrazine from water solutions. **Environmental Technology**, v. 39, n.20, p. 2679 – 2690, 2018.

TONUCCI, M. C. Absorção de diclofenaco estradiol e sulfametoxal em carvões ativos e nanotubos de carbos: Estudo cinético e termodinâmico. **Dissertação (Mestrado em Engenharia Ambiental)** - Programa de pós-Graduação em Engenharia Ambiental. Universidade Federal de Ouro Preto. Ouro Preto, 2014.

USEPA – UNITED STATES ENVIRONMENTAL PROTECTION AGENCY. **Decision Documents for Atrazine**. Washington: USEPA, 2006.

USEPA – UNITED STATES ENVIRONMENTAL PROTECTION AGENCY. **Drinking Water Health Advisory for the Cyanobacterial Microcystin Toxins**. Washington: USEPA, 2015.

USEPA. United States Environmental Protection Agency. **Drinking Water Standards and Health Advisory Tables**. 2009. Disponível em: <<http://www.epa.gov/waterscience/criteria/drinking/#dw-standards>>. Acesso em: 05 set. 2018.

VAN DER BRUGGEN, B.; EVERAERT, K.; VANDECASTEELE, C. The use of nanofiltration for the removal of pesticides from groundwater: an evaluation. *Water Science and Technology: Water Supply*, v.1 p. 99-106, 2001.

VANDENBERG, L. N. et al. Bisphenol-A and the Great divide: A Review of Controversies in the Field of Endocrine Disruptors. **Endocrine Reviews**, v. 30, n. 1, p. 75-95, 2009.

VERAS, D. F. Remoção dos perturbadores endócrinos 17 β -estradiol e p-nonilfenol por diferentes tipos de carvão ativado em pó (CAP) produzidos no Brasil – avaliação em escala de bancada. 2006. 155 f. **Dissertação** (Mestrado em Tecnologia Ambiental e Recursos Hídricos) – Universidade de Brasília, Brasília, 2006.

VIDAL, C. M. de S.; CAMPOS, J. R. Coagulação associada à microfiltração para o tratamento avançado de esgoto sanitário. **Revista Ambiência**, v. 5, n. 1, p. 101, 2009.

VIENO, N.; TUHKANEN, T.; KRONBERG, L. Removal of pharmaceuticals in drinking water treatment: effect of chemical coagulation. **Environmental Technology**, v. 27, p. 183-192, 2006.

WANG Y, SHAN H, HAUGE RH, PASQUALI M AND SMALLEY RE. A Highly Selective, One-Pot Purification Method for Single-Walled Carbon Nanotubes. **Journal of Physical Chemistry B**, v. 111, n. 6, p. 1249-1252, 2007.

WANG, Y.; HU, W.; CAO, Z.; FU, X. ZHU, T. Occurrence of endocrine-disrupting compounds in reclaimed water from Tianjin, China. *Anal. Bioanal. Chem.*, v. 383, p. 857-863, 2005.

WANG, Z.; ZHU, W.; XU, Y.; YU, S.; ZHANG, L.; ZHOU, Z.; DIAO, J. Effects of simazine and food deprivation chronic stress on energy allocation among the costly physiological processes of male lizards (*Eremias argus*). *Environmental Pollution*, v.269, p.116139. 2021.

WESTERHOFF, P. et al. Fate of endocrine-disruptor, pharmaceutical, and personal care product chemicals during simulated drinking water treatment processes. **Environmental science & technology**, v. 39, n. 17, p. 6649-6663, 2005.

WESTRICK, J. A.; SZLAG, D. C.; SOUTHWELL, B. J.; SINCLAIR, J. A review of cyanobacteria and cyanotoxins removal / inactivation in drinking water treatment. **Analytical and Bioanalytical Chemistry**, v. 397, n. 5, p. 1705 -1714, 2010.

WHO. World Health Organization. Guidelines for drinking-water quality. 4nd ed. 2011b. Disponível em:

<https://apps.who.int/iris/bitstream/handle/10665/44584/9789241548151_eng.pdf;jsessionid=6E878BF5201C824F58EDE91055AE8208?sequence=1>. Acesso em 17 mai. 2020.

WILKINSON, J., et al. Occurrence, fate and transformation of emerging contaminants in water: an overarching review of the field. *Environ. Pollut.* v. 231, p. 954-970, 2017

WILLE, K.; NOPPE, H.; VERHEYDEN, J. B.; DE WULF, E.; VAN CAETER, P.; JANSSEN, C. R.; DE BRABANDER, H. F.; VACHAECHE, L. Validation and application of an LC-MS/MS method for the simultaneous quantification of 13 pharmaceuticals in seawater. **Analytical and bioanalytical chemistry**, v. 397 n. 5, p. 1797-1808, 2010.

XIA, J.; QIN, L.; DU, Z. H.; LIN, J.; LI, X. N.; LI, J. L. Performance of a novel atrazine-induced cerebellar toxicity in quail (*Coturnix C. coturnix*): Activating PXR/CAR pathway responses and disrupting cytochrome P450 homeostasis. **Chemosphere**, v.171, p.259-264. 2017.

XU, P.; DREWES, J. E. Viability of nanofiltration and ultra-low pressure reverse osmosis membranes for multi-beneficial use of methane produced water. **Separation and Purification Technology**, v. 52, n. 1, p. 67-76, 2006.

YAMASHITA, C. R. T.; ROSA, J. L.; KAWAMURA, O.; HIROOKA, E. Y.; KURODA, E. K. Comparação de métodos para análise de microcistinas: imunoensaio elisa competitivo indireto implementado em laboratório vs cromatografia líquida de ultra eficiência. In: **29º Congresso Brasileiro de Engenharia Sanitária e Ambiental**. São Paulo, v. 1. p. 81-90, 2017.

YING, G. G.; KOOKANA, R. S.; RU, Y. J. Occurrence and fate of hormone steroids in the environment. **Environment International**, v. 28, n. 6, p. 545-551, 2002.

YOON, Y.; WESTERHOFF, P.; SNYDER, S.A.; WERT, E.C.; YOON, J. Removal of endocrine disrupting compounds and pharmaceuticals by nanofiltration and ultrafiltration membranes. *Desalination*, v. 202, p16-23, 2007.

YU, J.T., BOUWER, E.J., COELHAN, M. Occurrence and biodegradability studies of selected pharmaceuticals and personal care products in sewage effluent. *Agric. Water Manage.*, v. 86, p. 72-80, 2006.

ZENG, Q.; LI, Y.; GU, G. Nitrate-dependent degradation of 17 α -ethinylestradiol by acclimated activated sludge under anaerobic conditions. **Journal of Chemical Technology and Biotechnology**, v. 84, p. 1841-1847, 2009.

ZHANG, J.; NGUYEN, M. N.; LI, Y., YANG, C.; SCHÄFER, A. I. Steroid hormone micropollutant removal from water with activated carbon fiber-ultrafiltration composite membranes. **Journal of hazardous materials**, v.391, p.12. 2020.

ZHANG, W.; LIANG, W.; HUANG, G.; WEI, J., DING, L.; JAFFRIN, M. Y. Studies of membrane fouling mechanisms involved in the micellar-enhanced ultrafiltration using blocking models. **RSC Advances**, v. 60, p. 84-91, 2015.

ZHANG, Y.; BRUGGEN, B. V.; CHEN, G. X.; BRAEKEN, L. & VANDECASTEELE, C. Removal of pesticides by nanofiltration: effect of the water matrix. **Separation and Purification Technology**, v. 38, p. 163-172, 2004

ZIYLAN, A.; INCE, N. H. The occurrence and fate of anti-inflammatory and analgesic pharmaceuticals in sewage and fresh water: treatability by conventional and non-conventional processes. **Journal of hazardous materials**, v.187(1-3), p.24-36. 2011.

APENDICE A – Considerações sobre a viabilidade financeira de sistemas de filtração por membranas

Este apêndice contempla algumas considerações sobre a viabilidade de sistemas de filtração por membrana, a partir do cálculo do custo direto de produção de água de abastecimento, do fluxo de caixa para *payback* descontado e do cálculo da taxa interna de retorno para um horizonte de projeto de 20 anos, tempo usual do contrato de concessão para companhias de saneamento. O cenário principal de análise foi determinado em função da disponibilidade do custo de investimento inicial fornecido pela Dupont Water Solutions, em orçamento mais recente (março de 2021) para uma ETA com vazão de 300 L s^{-1} , composta pela associação de membranas porosas (ultrafiltração) e densas (osmose inversa).

A empresa consultada não informou detalhes e arranjos operacionais dos sistemas cotados, e sim os custos globais de investimento inicial. Dessa forma, a viabilidade financeira avaliada não consiste em uma aplicação direta do sistema de tratamento em escala piloto estudado experimentalmente neste trabalho, mas sim de uma análise mais generalizada para os custos atuais dos sistemas.

1 Cálculo do custo direto do tratamento de água

Custos de Investimento Inicial - CI

Embora não tenha sido possível obter valores de mercado para os custos de investimento inicial de um sistema exatamente como o estudado neste trabalho, conseguiu-se os referidos custos para um sistema equivalente, composto por uma unidade de Ultrafiltração (membrana porosa tal qual a membrana de Microfiltração) e uma unidade de Osmose Inversa (representante das membranas densas)

Os custos de investimento inicial levantados foram de:

- Ultrafiltração (caso real em construção):
 - Vazão de produção de 300 L s^{-1} (considerando membranas, obras civis, equipamentos, reservatórios de água bruta, sistema de dosagem de químicos e tratamento de lodo, além de startup e operação assistida);
 - Recuperação (com a recuperação da fase líquida dos efluentes): 98%;
 - Valor total: R\$ 23,60 milhões;

- Osmose Inversa (cotação real):
 - Vazão de produção de 60 L s⁻¹ de permeado (equipamento/skid somente sem obras civis e sem tratamento de rejeito);
 - Recuperação de 80%;
 - Valor total: R\$ 3,5 milhões;

Considerando uma variação linear de preço da unidade de OI para uma ETA de 300 L s⁻¹, tem-se um custo de R\$ 17,5 milhões. Tal extrapolação linear foi considerada uma aproximação razoável pela empresa consultada, já que os altos preços atuais dos sistemas fazem com que boa parte da economia de escala se perca. Considerando-se 400 m² de área construída e um custo de R\$ 1.490,88 por metro quadrado de construção (INCC/SINAPI – novembro de 2021), tem-se um acréscimo de R\$ 596.352 de obras civis, totalizando um custo de investimento inicial de R\$ 18,10 milhões.

Assim, para a associação das duas unidades (UF e OI) o custo de investimento inicial total é de R\$ 41,70 milhões.

Ressalta-se que o custo inicial de um sistema de tratamento de rejeitos não foi disponibilizado pela empresa consultada e seu respectivo custo de operação e manutenção também foi excluído da análise. Além disso, a qualidade da água bruta pode causar grande impacto no desempenho do sistema e na vida útil das membranas. Assim, pode ser necessária a instalação de um tanque de equalização, para a uniformização da água bruta e o amortecimento de picos de turbidez, e um sistema de pré-tratamento (como a filtração em discos, por exemplo). Tais custos de pré-tratamento também não estão inclusos na análise.

De forma geral, as considerações acerca da viabilidade financeira de sistemas de membrana foram feitas a partir dessas condições de contorno e apresentam, por consequência, algumas limitações.

Custos anuais de Manutenção e Operação - CMO

Para o levantamento dos custos anuais de manutenção e operação foram considerados os custos de (i) manutenção de equipamentos, (ii) manutenção das instalações civis, (iii) troca de membranas, (iv) uso de produtos químicos, (v) energia

elétrica e (vi) mão de obra. Não foi possível fazer o levantamento de custo do tratamento do rejeito produzido, ficando este valor fora da análise.

- (i) Manutenção de equipamentos: equivalente a 2% ao ano do custo de investimento inicial (POULLIKKAS, 2001 apud ROJAS, 2017). Como o valor da unidade de UF não foi discriminado, considerou-se que 90% de seu CI é de equipamentos, conforme proporção apresentada por Mierzwa (2009).
- (ii) Manutenção de instalações civis: de acordo com a NBR 15.575/2013, equivalente a 5% ao ano do custo de investimento inicial da construção (ABNT, 2013). Como o valor da unidade de UF não foi discriminado, considerou-se que 5% de seu CI é de obras civis, conforme proporção apresentada por Mierzwa (2009).
- (iii) Troca de membranas:
Para membrana de UF, considerou-se uma vida útil de 3 anos, fluxo de permeado médio de $100 \text{ L h}^{-1} \text{ m}^{-2}$, módulos com 32 m^2 de área superficial, preço individual do módulo ajustado de US\$ 1.100,00 (considerando correção pela inflação estadunidense), preço do dólar de R\$ 5,60 (taxa de câmbio de novembro de 2021) (MIERZWA, 2009).
Para membrana de OI, considerou-se uma vida útil de 5 anos, fluxo de permeado médio de $50 \text{ L h}^{-1} \text{ m}^{-2}$, módulos com $34,5 \text{ m}^2$ de área superficial, preço individual do módulo ajustado de US\$ 3.000,00, preço do dólar de R\$ 5,60 (taxa de câmbio de novembro de 2021) (ROJAS, 2017).
- (iv) Produtos químicos: obtidos a partir da proporção de custos levantadas por Mierzwa et al. (2008), com correção pela inflação brasileira até novembro de 2021.
- (v) Energia elétrica: obtidos a partir da proporção de custos levantadas por Mierzwa et al. (2008) para UF e Rojas (2017) para OI, com correção pela tarifa média de aplicação da Agência Nacional de Energia Elétrica – ANEEL (R\$/MWh) para o ano de 2021.

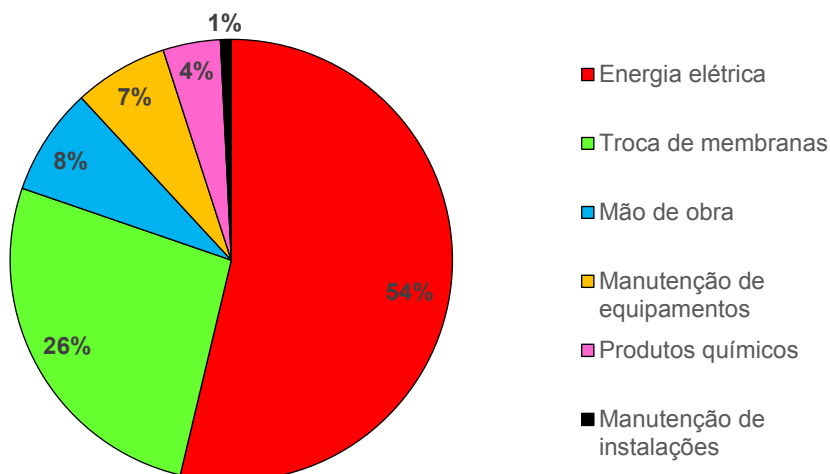
- (vi) Mão de obra: considerando-se o salário mínimo para 2021 de R\$1,100,00, 16 operadores remunerados com 2 salários mínimos e 2 técnicos/responsáveis químicos remunerados com 4 salários mínimos, para operação contínua do sistema. Foram considerados, ainda, os encargos trabalhistas para empresa não optante pelo simples nacional e cálculo sobre salário de mensalista de 68,17%.

A Tabela 54 apresenta o custo anual de manutenção e operação levantado para cada unidade do sistema (UF e OI), bem como o seu valor total e a Figura 69 apresenta a porcentagem dos custos individuais em relação ao CMO anual total.

Tabela 54 – Valores do levantamento do CMO anual

Descrição	Valor (R\$)		
	Ultrafiltração	Osmose Inversa	UF + OI
i. Manutenção de equipamentos	424.800	350.000	774.800
ii. Manutenção de instalações	59.000	29.818	88.818
iii. Troca de membranas	893.970	2.103.652	2.997.622
iv. Produtos químicos			473.463
v. Energia elétrica	2.475.875	3.583.485	6.059.360
vi. Mão de obra			887.938
CMO anual Total			11.282.000

Figura 69 – Porcentagem dos custos individuais em relação ao CMO anual total



A partir da Figura 69, pode-se observar que a maior parcela do CMO anual corresponde aos custos com energia elétrica (56%), representando mais da metade do valor total, seguido dos custos com a troca das membranas (26%). As duas parcelas somadas representam 80% do CMO anual, o que demonstra a necessidade do desenvolvimento de membranas de menor custo e sistemas de bombeamento mais eficientes para que a tecnologia de filtração em membranas se torne cada vez mais viável e competitiva.

O cálculo do custo direto do tratamento de água foi realizado a partir da aplicação da equação abaixo:

$$Custo = \frac{P \cdot \left[\frac{i \cdot (1 + i)^n}{(1 + i)^n - 1} \right] + O}{V} \quad \text{Equação 11}$$

Em que:

Custo = custo em R\$ por metro cúbico de água tratada (R\$/m³);

P = investimento inicial (R\$);

O = custo anual de manutenção e operação (R\$);

V = volume anual de água tratada produzida (m³);

i = taxa mínima de atratividade (% a.a/100);

n = número de anos.

O custo direto de produção foi calculado a partir da Equação 11, dos custos de investimento inicial e de manutenção e operação, do volume de água tratada anualmente (vazão de 300 L s⁻¹ produz por ano um volume de 9.460.800 m³), da taxa mínima de atratividade (Selic em novembro de 2021 de 7,75% a.a.) e do número de anos de 1 a 20. A Tabela 55 apresenta os valores de custo direto para dois diferentes cenários: (i) filtração somente em membrana porosa (UF) e (ii) filtração em membrana porosa (UF) seguida de membrana densa (OI).

Tabela 55 – Valores do custo direto de tratamento ao longo dos anos

Período de retorno (anos)	Custo direto de tratamento (R\$/m ³)	
	UF	UF + OI
1	3,24	5,94
2	1,95	3,66
3	1,51	2,89
4	1,30	2,52
5	1,17	2,29
6	1,09	2,14
7	1,03	2,03
8	0,98	1,95
9	0,95	1,89
10	0,92	1,84
11	0,90	1,80
12	0,88	1,77
13	0,86	1,74
14	0,85	1,72
15	0,84	1,70
16	0,83	1,68
17	0,82	1,67
18	0,81	1,65
19	0,81	1,64
20	0,80	1,63

Mierzwa et al. (2008) obtiveram, para vazão de 100 L s⁻¹, um custo direto de tratamento de água por sistema convencional (ciclo completo) de R\$ 0,17 por m³ para um horizonte de projeto de 20 anos, o que, corrigindo com a inflação até o presente ano de 2021, equivale a R\$ 0,49 por m³. Comparando este valor com os custos diretos apresentados na Tabela 55 para o final do horizonte de projeto, de R\$ 0,80 e R\$ 1,63 por m³ para os cenários UF e UF + OI, respectivamente, é possível constatar que: (i) o custo da produção de água por UF é 1,63 vezes maior que o custo de produção pelo sistema convencional e que (ii) o custo de produção de água por OI, por sua vez, é 3,33 vezes maior. Nota-se, assim, o elevado dispêndio financeiro necessário para se adotar essa tecnologia quando comparado ao tratamento convencional, em especial quando se pretende associar a filtração a membranas porosas e densas.

Ainda, os supracitados autores obtiveram para o tratamento de água somente por UF um custo direto de R\$ 0,40 por m³ para um horizonte de projeto de 20 anos, o que, corrigido pela inflação até o presente ano, equivale a R\$ 1,19 por m³. O menor valor de custo direto obtido no presente trabalho (R\$ 0,80 por m³) pode indicar a redução de custos que a tecnologia de filtração em membranas vem passando nas últimas décadas. Essa comparação direta, no entanto, deve ser feita com cautela, pois as condições de análise são diferentes, em especial a taxa de atratividade.

Por fim, é importante ressaltar que tanto os custos de investimento inicial como os de manutenção e operação estão associados a produtos importados (membranas, bombas, dentre outros), cujos valores dependem da taxa cambial (valor do dólar). Especialmente nos últimos anos, a moeda nacional, o real, encontra-se acentuadamente desvalorizada, o que compromete a popularização da tecnologia na construção e ampliação das ETAs com sistemas de membranas do país.

É importante destacar, ainda, que os custos diretos de produção poderão ser ligeiramente minimizados ao se substituir a membrana de ultrafiltração pela de microfiltração, em função do menor consumo de energia (menor pressão de operação) e de menor custo da membrana de MF.

2 Fluxo de caixa e *payback* descontado

Para se realizar a análise do fluxo de caixa e do tempo de retorno do investimento (*payback* descontado), é necessário fazer o levantamento das receitas anuais do empreendimento. No caso, como se trata de uma estação de tratamento de água, o cálculo da receita foi realizado a partir de um preço médio do metro cúbico de água. Para isso, tomou-se como base a tabela de tarifas da Sanepar – Companhia de Saneamento do Paraná, que apresenta taxas variáveis em função do consumo e do tipo da unidade consumidora, e calculou-se, a partir do simulador online de tarifas disponível no site da companhia, o preço médio do metro cúbico de água tratada para uma família de 5 indivíduos com consumo de 150 L dia⁻¹. Na simulação online, aplicou-se como parâmetros: tipo de ligação – água; tarifa vigente; tarifa social – não; micro e pequeno comércio – não; local – demais localidades; e 23 m³ de consumo mensal. O valor médio de venda do metro cúbico de água para as condições simuladas foi de R\$ 6,38.

No entanto, o referido preço de venda engloba a receita de todo o sistema de abastecimento de água – SAA (captação, adução, tratamento, reservação e distribuição). Assim, para que se possa analisar a viabilidade do tratamento em si, é preciso estimar a parcela da receita referente a essa etapa. A partir da consulta a estudos publicados sobre análise financeira e estimativa de custos de SAAs (ARAÚJO et al., 2019; COSTA, 2003; PAGNANI E OLIVEIRA JUNIOR, 2009), considerou-se que o tratamento de água corresponde à 25% dos custos de operação e manutenção de SSAs. Logo, a receita relativa ao tratamento será obtida a partir do valor médio de venda do metro cúbico de água multiplicado pela referida taxa: R\$ 6,38 x 25% = R\$ 1,60 por m³.

A Tabela 56 apresenta os valores de receita anual, despesa de manutenção e operação e investimento inicial utilizados na análise de viabilidade financeira dos cenários estudados.

Tabela 56 – Valores de receita anual, despesa de manutenção e operação e investimento inicial

Receitas Anuais	Volume Produzido por ano (m3)	Valor de venda relativo ao tratamento (R\$/m3)	Receita anual prevista (R\$)
	9.460.800	1,60	15.089.976

Despesas Anuais de Manutenção e Operação (R\$)	UF	5.215.045
	UF + OI	11.282.000
Investimento Inicial Total (R\$)	UF	23.600.000
	UF + OI	41.696.352

Fluxo de caixa para *payback* descontado

O *payback* descontado é calculado através do saldo operacional anual em seus valores presentes, situação mais adequada e próxima da realidade, conforme equação abaixo:

$$VP = \frac{V_{ano,i}}{(1 + TMA)^{i-1}}$$

Equação 12

Em que:

VP = Valor Presente do saldo operacional do ano i (R\$);

Vano, i = custo operacional do ano i (R\$);

TMA = taxa mínima de atratividade (%);

i = ano de operação.

O VP trata-se de uma formulação matemática extensivamente utilizada pela engenharia econômica na viabilidade de projetos, calculando o valor presente de um investimento futuro a uma taxa de juros definida. É importante destacar que essa ferramenta é frágil em relação a alta instabilidade e volatilidade da economia mundial, considerando o comportamento econômico futuro constante.

O cálculo do fluxo de caixa para *payback* descontado foi realizado a partir do faturamento anual (saldo operacional), de uma Taxa Mínima de Atratividade – TMA de 7,75% (Selic de novembro de 2021) e do horizonte de projeto de 20 anos. Os resultados da análise financeira estão sumarizados na Tabela 57 para o cenário de Ultrafiltração e na Tabela 58 para o cenário de Ultrafiltração + Osmose Inversa.

Tabela 57 – Fluxo de caixa para *Payback* Descontado referente ao cenário UF

	Receita Total (R\$)	Total de Custos Fixos (R\$)	Faturamento (R\$)	Valor Presente Líquido - VPL (R\$)	Investimento Inicial (R\$)	Saldo Operacional (R\$)
SAÍDA					23.600.000	-23.600.000
ANO 1	15.089.976	5.215.045	9.874.931	9.164.669		-14.435.331
ANO 2	15.089.976	5.215.045	9.874.931	8.505.493		-5.929.838
ANO 3	15.089.976	5.215.045	9.874.931	7.893.729		1.963.892
ANO 4	15.089.976	5.215.045	9.874.931	7.325.967		9.289.859
ANO 5	15.089.976	5.215.045	9.874.931	6.799.041		16.088.900
ANO 6	15.089.976	5.215.045	9.874.931	6.310.015		22.398.915
ANO 7	15.089.976	5.215.045	9.874.931	5.856.162		28.255.077
ANO 8	15.089.976	5.215.045	9.874.931	5.434.954		33.690.031
ANO 9	15.089.976	5.215.045	9.874.931	5.044.040		38.734.071
ANO 10	15.089.976	5.215.045	9.874.931	4.681.244		43.415.315
ANO 11	15.089.976	5.215.045	9.874.931	4.344.542		47.759.857
ANO 12	15.089.976	5.215.045	9.874.931	4.032.058		51.791.915
ANO 13	15.089.976	5.215.045	9.874.931	3.742.049		55.533.964
ANO 14	15.089.976	5.215.045	9.874.931	3.472.899		59.006.863
ANO 15	15.089.976	5.215.045	9.874.931	3.223.108		62.229.971
ANO 16	15.089.976	5.215.045	9.874.931	2.991.284		65.221.255
ANO 17	15.089.976	5.215.045	9.874.931	2.776.133		67.997.388
ANO 18	15.089.976	5.215.045	9.874.931	2.576.458		70.573.846
ANO 19	15.089.976	5.215.045	9.874.931	2.391.144		72.964.990
ANO 20	15.089.976	5.215.045	9.874.931	2.219.159		75.184.149

Payback Descontado: 2,75 anos

Tabela 58 – Fluxo de caixa para *Payback* Descontado referente ao cenário UF + OI

	Receita Total (R\$)	Total de Custos Fixos (R\$)	Faturamento (R\$)	Valor Presente Líquido - VPL (R\$)	Investimento Inicial (R\$)	Saldo Operacional (R\$)
SAÍDA					41.696.352	-41.696.352
ANO 1	15.089.976	11.282.000	3.807.976	3.534.084		-38.162.268
ANO 2	15.089.976	11.282.000	3.807.976	3.279.893		-34.882.375
ANO 3	15.089.976	11.282.000	3.807.976	3.043.984		-31.838.391
ANO 4	15.089.976	11.282.000	3.807.976	2.825.043		-29.013.348
ANO 5	15.089.976	11.282.000	3.807.976	2.621.850		-26.391.499
ANO 6	15.089.976	11.282.000	3.807.976	2.433.271		-23.958.228
ANO 7	15.089.976	11.282.000	3.807.976	2.258.256		-21.699.971
ANO 8	15.089.976	11.282.000	3.807.976	2.095.829		-19.604.142
ANO 9	15.089.976	11.282.000	3.807.976	1.945.085		-17.659.057
ANO 10	15.089.976	11.282.000	3.807.976	1.805.184		-15.853.873
ANO 11	15.089.976	11.282.000	3.807.976	1.675.344		-14.178.529
ANO 12	15.089.976	11.282.000	3.807.976	1.554.844		-12.623.685
ANO 13	15.089.976	11.282.000	3.807.976	1.443.011		-11.180.674
ANO 14	15.089.976	11.282.000	3.807.976	1.339.221		-9.841.453
ANO 15	15.089.976	11.282.000	3.807.976	1.242.897		-8.598.556
ANO 16	15.089.976	11.282.000	3.807.976	1.153.500		-7.445.056
ANO 17	15.089.976	11.282.000	3.807.976	1.070.534		-6.374.522
ANO 18	15.089.976	11.282.000	3.807.976	993.535		-5.380.987
ANO 19	15.089.976	11.282.000	3.807.976	922.074		-4.458.913
ANO 20	15.089.976	11.282.000	3.807.976	855.753		-3.603.160

Payback Descontado: 25,30 anos

A partir da análise de fluxo de caixa e do *payback* (tempo de retorno do investimento), é possível constatar que o cenário de tratamento com somente membrana porosa (UF) é o mais viável financeiramente, apresentando *payback* descontado de 2,75 anos e saldo positivo de R\$ 75.184.149.

Já para o cenário de tratamento com porosa seguida de densa (UF + OI), a análise de fluxo de caixa indicou um *payback* descontado de 25,30 anos e saldo negativo de R\$ - 3.603.160. Dessa forma, nota-se que essa proposta de tratamento não é viável financeiramente, pois suas receitas não são capazes nem de cobrir os gastos com investimento inicial dentro do horizonte de projeto (tempo dos contratos de concessão para as companhias de saneamento). Para que essa proposta se torne

viável, é necessário reduzir os custos fixos ou aumentar a receita total, a partir de um aumento na tarifa de água.

Invariavelmente, o tratamento de água em escala real enfrentará um novo paradigma associado aos custos de produção – é possível potabilizar água proveniente de mananciais cada vez mais degradados e atendendo padrões cada vez mais restritivos por meio de tecnologias avançadas onerosas que tornarão a água potável um bem essencial mais caro.

3 Taxa Interna de Retorno – TIR

Por fim, foram calculados a Taxa Interna de Retorno – TIR para os dois cenários analisados. Esse parâmetro representa a taxa média de retorno de um projeto que seja suficiente para igualar o fluxo de caixa (em valor presente) ao valor do investimento inicial. Ela é utilizada para tomada de decisão em relação à viabilidade de negócios e deve ser superior à Taxa Mínima de Atratividade – TMA. A TIR foi calculada por meio de planilha eletrônica a partir da equação abaixo:

$$\sum_{i=1}^n \frac{FC_i}{(1 + TIR)^i} - CI = 0 \quad \text{Equação 13}$$

Em que:

FC = fluxo de caixa do ano i (R\$);

CI = custo de investimento inicial (R\$);

TIR = Taxa Interna de Retorno (%);

i = ano de operação.

Para o cenário de ETA com somente membrana porosa (UF), a TIR obtida foi de 41,8%, valor superior à TMA adotada de 7,75%, o que indica a viabilidade financeira da tecnologia para as condições analisadas. Ressalta-se, novamente, que não foram considerados os custos com tratamento de rejeitos e que estes causam impacto sobre a TIR e o tempo para *Payback* do investimento. Além disso, a TMA utilizada pode ser considerada conservadora, sendo muito provável a adoção de taxas maiores pelas companhias.

Por sua vez, o cenário de ETA com membrana porosa seguida de membrana densa (UF + OI) apresentou um valor de TIR de 6,6%, inferior à TMA de 7,75%, ou seja, para as condições analisadas, a associação das tecnologias não é viável financeiramente. Visto que a TMA utilizada neste trabalho equivale à Selic de novembro de 2021, seria mais vantajoso, por exemplo, manter o dinheiro do investimento inicial aplicado em praticamente qualquer renda fixa. Tal conclusão corrobora a anterior análise de fluxo de caixa para *payback* descontado. De fato, quando se busca associar a filtração em membranas porosas e densas deve-se reduzir os custos de manutenção e operação ou aumentar a tarifa cobrada, de forma que o faturamento da companhia seja maior e o sistema de tratamento mais viável do ponto de vista financeiro.

De forma resumida, em relação à viabilidade financeira de sistemas de filtração em membranas porosas e densas, para as condições analisadas, pode-se concluir que:

- O cenário de aplicação isolada de membrana porosa se mostrou viável, com custo direto de tratamento de R\$ 0,80 por m³ ao final do horizonte de projeto, tempo de retorno do investimento de 2,75 anos e taxa interna de retorno de 41,8%, superior à taxa mínima de atratividade adotada.
- O cenário de aplicação conjunta de membrana porosa seguida de membrana densa não se mostrou viável financeiramente, com custo direto de tratamento de R\$ 1,63 por m³ ao final do horizonte de projeto, tempo de retorno do investimento de 25,30 anos e taxa interna de retorno de 6,6%, inferior à taxa mínima de atratividade adotada, apontando a necessidade do desenvolvimento de materiais mais baratos e equipamentos mais eficientes, ou ainda de um aumento na tarifa das companhias de saneamento, para que a tecnologia se torne viável.