



UNIVERSIDADE  
ESTADUAL DE LONDRINA

---

RAFAELA MAYUMI KAWATA

**SISTEMA PILOTO DE FILTRAÇÃO EM MEMBRANAS PARA  
REMOÇÃO DE DIURON E DICLOFENACO EM ÁGUAS  
PARA ABASTECIMENTO**

---

Londrina  
2019

RAFAELA MAYUMI KAWATA

**SISTEMA PILOTO DE FILTRAÇÃO EM MEMBRANAS PARA  
REMOÇÃO DE DIURON E DICLOFENACO EM ÁGUAS  
PARA ABASTECIMENTO**

Dissertação 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 Mestre em Engenharia Civil.

Orientadora: Profa. Dra. Emília Kiyomi Kuroda

Londrina  
2019

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

K22s Kawata, Rafaela Mayumi.  
Sistema piloto de filtração em membranas para remoção de Diuron e Diclofenaco em águas para abastecimento / Rafaela Mayumi Kawata. - Londrina, 2019.  
159 f.

Orientador: Emília Kiyomi Kuroda.  
Dissertação (Mestrado em Engenharia Civil) - Universidade Estadual de Londrina, Centro de Tecnologia e Urbanismo, Programa de Pós-Graduação em Engenharia Civil, 2019.  
Inclui bibliografia.

1. Tratamento de Água - Tese. 2. Filtração em Membranas - Tese. 3. Diuron - Tese. 4. Diclofenaco - Tese. I. Kuroda, Emília Kiyomi. II. Universidade Estadual de Londrina. Centro de Tecnologia e Urbanismo. Programa de Pós-Graduação em Engenharia Civil. IV. Título.

CDU 62

RAFAELA MAYUMI KAWATA

**SISTEMA PILOTO DE FILTRAÇÃO EM MEMBRANAS PARA  
REMOÇÃO DE DIURON E DICLOFENACO EM ÁGUAS  
PARA ABASTECIMENTO**

Dissertação 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 Mestre em Engenharia Civil.

**BANCA EXAMINADORA**

---

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

---

Profa. Dra. Joseane Débora Peruço Theodoro  
Universidade Tecnológica Federal do Paraná –  
UTFPR

---

Prof. Dr. Ricardo Nagamine Costanzi  
Universidade Tecnológica Federal do Paraná –  
UTFPR

Londrina, 03 de julho de 2019.

À minha mãe, Odete e ao meu avô,  
Kunimatsu (*In Memoriam*)

## AGRADECIMENTOS

Primeiramente, agradeço a Deus, por mais uma etapa concluída, pela saúde e sabedoria, e por ter me dado forças para continuar nos momentos difíceis.

Agradeço à minha família, principalmente à minha mãe, Odete Ytumi Kawata, pelo apoio, incentivo, orações em meu favor e por todo o esforço empregado desde o início da minha formação, sempre acreditando no meu potencial. À minha irmã, Renata, pela compreensão nos momentos de stress e pelas palavras descontraídas para me motivar sempre.

À minha orientadora, Dra. Emília Kuroda, pelos ensinamentos e experiências compartilhados, pela amizade, paciência e companheirismo ao longo dos últimos dois anos. Com toda certeza, sua dedicação contribuiu de maneira ímpar para este trabalho!

Aos professores do programa de mestrado em Engenharia Civil pelo auxílio e ensinamentos passados durante as aulas.

Ao meu parceiro de laboratório e de aventuras em experimentos, Renan Galvão, pela gentileza, paciência principalmente durante meus momentos loucos de planejamento, apoio e companheirismo durante a realização das análises, pelas caronas e principalmente pela amizade.

À Amanda Alcaide, Jessica Klarosk, José Augusto, Mariane Libório e Thais Borini (parceira desde a graduação e amiga para toda a vida!), pela amizade, pelas risadas, por todos os momentos compartilhados. Vocês são muito especiais!

Agradeço a todos os mestrandos e doutorandos do Laboratório de Tratamento de Águas e Resíduos da Universidade Estadual de Londrina: Adriana Zeminani, Betina Ludwig, Emily Assunção, Josemarque Rosa, Lucas Pizzaia, Priscila Borth, Sara Jurkevicz, Thainara Quadros, bem como aos alunos de iniciação científica, em especial, ao Sergio Netto, e iniciação científica júnior, pela amizade, pelos momentos de apoio, ajuda e descontração.

À Dra. Elisa Hirooka, pelas oportunidades concedidas e pelo auxílio constante.

Aos alunos de doutorado do Programa de Pós-Graduação em Química da Universidade Estadual de Londrina, Tiago Madeira e Lycio Watanabe, e à professora Dra. Suzana Nixdorf, pelo auxílio durante o desenvolvimento do método cromatográfico e pelos ensinamentos.

À Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior – CAPES,  
pela concessão da bolsa de mestrado.

À Companhia de Saneamento do Paraná – SANEPAR, pelo auxílio durante  
as coletas de água bruta do Ribeirão Cafezal e pela doação de coagulante.

A todos que, de alguma forma, colaboraram para a realização dessa etapa  
tão importante, muito obrigada!

KAWATA, Rafaela M. **Sistema piloto de filtração em membranas para remoção de diuron e diclofenaco em águas para abastecimento**. 2019. 159 páginas. Dissertação (Mestrado em Engenharia Civil) – Universidade Estadual de Londrina, Londrina, 2019.

## RESUMO

A contaminação das águas superficiais com agrotóxicos e fármacos tem sido uma preocupação crescente devido ao uso indiscriminado desses produtos em função do aumento da produtividade agrícola e da automedicação. No Brasil, a maioria das estações de tratamento de água utiliza o tratamento por ciclo completo, composto pelas etapas de coagulação, floculação, sedimentação e filtração, que são pouco eficientes na remoção desses contaminantes, o que requer a adoção de tecnologias complementares de tratamento. A filtração em membranas consiste em um processo de separação físico-química de partículas, sendo uma técnica promissora na remoção de contaminantes orgânicos presentes em águas. Assim, o objetivo deste estudo foi avaliar o desempenho da filtração em membranas para remoção dos contaminantes diuron - DIU e diclofenaco – DCF, como alternativa ao ciclo completo, à filtração em meio granular e como pós-tratamento em instalação piloto. O método de análise quali-quantitativo de DIU e DCF foi implementado e validado conforme Anvisa (2003) e Inmetro (2011) em UPLC-MS/MS, apresentando linearidade (correlação de 99,99% para DIU e 99,73% para DCF), sensibilidade (LQ de  $5,5 \mu\text{g L}^{-1}$  para DIU e  $23,6 \mu\text{g L}^{-1}$  para DCF), precisão (menor que 28,63%), exatidão (103,3% de recuperação para DIU e 111,1% de recuperação para DCF), efeito matriz e especificidade/seletividade satisfatórios para este trabalho. Para os experimentos de filtração em membranas foram adotadas pressões de alimentação de 0,3, 5,0 e 7,5 bar para microfiltração - MF, nanofiltração - NF e osmose inversa- OI, respectivamente, com duração de 5 horas para cada experimento. O tratamento por ciclo completo, em escala de bancada, apresentou eficiência de remoção de 24% para DIU e de 19% para DCF, com concentrações residuais médias de  $731,05$  e  $46,77 \mu\text{g L}^{-1}$ , respectivamente, comprovando sua limitada remoção de ambos os compostos. A técnica de filtração em membranas de MF seguida por OI foi a mais eficiente na remoção de DIU e DCF, tanto como alternativa ao ciclo completo como à filtração em meio granular. Quando comparada à alternativa de ciclo completo, foram obtidas após a OI, porcentagens de remoção de DIU e DCF de 95,3 e 99,8%, com concentrações residuais na amostra composta de  $45,14 \mu\text{g L}^{-1}$  e  $0,09 \mu\text{g L}^{-1}$ , respectivamente. Já quando comparada à filtração em meio granular, as remoções de DIU e DCF foram de 96,5 e 99,4% com concentrações residuais na amostra composta de  $27,31$  e  $0,24 \mu\text{g L}^{-1}$ , respectivamente. A OI foi a única alternativa técnica de pós-tratamento capaz de remover eficientemente os contaminantes DIU e DCF, apresentando porcentagens de remoção de 94,8 e 99,8% e concentrações residuais de  $31,47$  e  $0,07 \mu\text{g L}^{-1}$ , respectivamente.

**Palavras-chave:** tratamento de água; microfiltração; nanofiltração; osmose inversa; diuron; diclofenaco; UPLC-MS/MS.

KAWATA, Rafaela M. **Pilot system of membrane filtration for removal of diuron and diclofenac from drinking water**. 2019. 159 pages. Dissertation (Master's in civil engineering) - State University of Londrina, Londrina, 2019.

### ABSTRACT

Contamination of surface water with pesticides and pharmaceuticals has been a growing concern due to increased agricultural productivity and self-medication. In Brazil, most water treatment plants use conventional treatment, which is inefficient in the removal of these contaminants. Therefore, it's necessary to adopt complementary treatment technologies. Filtration in membranes consists of a physicochemical retention process of particles, being a promising technique in the removal of organic contaminants presents in water. Thus, this study aimed to evaluate the filtration performance in membranes for the removal of diuron – DIU and diclofenac – DCF, as an alternative to the conventional treatment, filtration in granular medium and as a post-treatment, in pilot scale. The method of qualitative and quantitative analysis of DIU and DCF was implemented and validated according to Anvisa (2003) and Inmetro (2011) in UPLC-MS/MS, presenting satisfactory linearity (99.99% correlation for DIU and 99.73% for DCF), sensitivity (LQ of  $5.5 \mu\text{g L}^{-1}$  for DIU and  $23.6 \mu\text{g L}^{-1}$  for DCF), precision (less than 28,63%), accuracy (103.3% of recovery for DIU and 111.1% for DCF), matrix effect and specificity/selectivity for this study. The feed pressures adopted for filtration experiments on the membrane were 0,3, 5,0 and 7,5 bar for microfiltration – MF, nanofiltration – NF and reverse osmosis – OI, respectively, with a duration of 5 hours for each experiment. The bench-scale conventional treatment removed 24% for DIU and 19% for DCF, with residual concentrations of 731,05 and  $46,77 \mu\text{g L}^{-1}$ , respectively, demonstrating its limited removal of both compounds. The filtration technique in MF membranes followed by OI was the most efficient in the removal of DIU and DCF, both as an alternative to conventional treatment and to filtration in a granular medium. When compared to conventional treatment, 95% of DIU and 99,8% of DCF was removed after OI, with residual concentrations in the composite sample of  $45,14 \mu\text{g L}^{-1}$  and  $0,09 \mu\text{g L}^{-1}$ , respectively. When compared to filtration in granular medium, DIU e DCF removals were 96,5 and 99,4%, with residual concentrations in the composite sample of 27,31 and  $0,24 \mu\text{g L}^{-1}$ , respectively. OI was the only post-treatment technique alternative capable of efficiently removing DIU and DCF contaminants, with removal percentages of 94,8 and 99,8% and residual concentrations of 31,47 and  $0,07 \mu\text{g L}^{-1}$ , respectively.

**Keywords:** water treatment; microfiltration; nanofiltration; reverse osmosis; diuron; diclofenac; UPLC-MS/MS.

## LISTA DE FIGURAS

Figura 1 – Localização da microbacia do Ribeirão Cafezal.....	25
Figura 2 – Tipos de membranas mais utilizadas: (a) Tubular, (b) Fibra oca, (c) Enrolada em espiral.....	35
Figura 3 – Tipos de estrutura interna das membranas: (a) membrana simétrica com macroporos, (b) membrana não porosa (densa) simétrica, (c) membrana assimétrica e (d) membrana de filme fino composta (TFC), às vezes identificada como membrana assimétrica. ....	36
Figura 4 – Configuração hidráulica da filtração em membranas. (a) Fluxo Frontal; (b) Fluxo Tangencial .....	37
Figura 5 – Classificação de aplicabilidade das membranas de microfiltração, ultrafiltração, nanofiltração e osmose inversa .....	38
Figura 6 – Representação do fluxo crítico e fluxo limite em função da pressão aplicada no processo de filtração por membranas.....	42
Figura 7 – Três modos de operação dos sistemas de membranas com relação ao fluxo e à pressão transmembrana. (a) fluxo constante; (b) pressão constante; (c) sem restrição de fluxo ou pressão.....	43
Figura 8 – Delineamento experimental do trabalho.....	47
Figura 9 – Esquema da Instalação Piloto de Filtração em Membranas - IPFM .....	58
Figura 10 – Foto da Unidade de filtração em membranas .....	60
Figura 11 – Fotomicrografias ilustrativas da morfologia das fibras ocas de MF.....	61
Figura 12 – Delineamento do ensaio de permeabilidade hidráulica para as membranas de MF, NF e OI.....	63
Figura 13 – Delineamento do ensaio de fluxo crítico para as membranas de MF e NF .....	65
Figura 14 – Delineamento experimental empregado para a determinação das condições de coagulação química.....	68
Figura 15 – Delineamento experimental empregado para a avaliação da remoção de DIU e DCF pela técnica de ciclo completo .....	70
Figura 16 - Esquema do Filtro de Laboratório de Areia – FLA.....	71
Figura 17 – Delineamento dos experimentos de tratabilidade por Filtração em Membranas com AE-1 .....	72

Figura 18 - Delineamento dos experimentos de tratabilidade por Filtração em Membranas com AE-2.....	74
Figura 19 – Delineamento dos experimentos de tratabilidade por Filtração em Membranas com AE-3.....	75
Figura 20 – Recuperação dos analitos DIU e DCF a partir de diferentes métodos de secagem e proporções de solvente na ressuspensão. ....	76
Figura 21 – Gráficos de Linearidade das curvas analíticas de DIU e DCF. ....	78
Figura 22 – Recuperação de DIU e DCF para três níveis de concentração com uso de PD e PC.....	81
Figura 23 – Curvas analíticas de DIU e DCF em diferentes matrizes.....	83
Figura 24 – Cromatograma típico de PD de DIU e DCF para amostra com concentração de 200 $\mu\text{g L}^{-1}$ em solvente puro (100% metanol).....	85
Figura 25 – Cromatograma típico de PD de DIU e DCF para amostra com concentração de 200 $\mu\text{g L}^{-1}$ em água bruta do Ribeirão Cafezal .....	85
Figura 26 – Permeabilidade hidráulica inicial das membranas de MF, NF e OI.....	86
Figura 27 – Fluxo de permeado e pressão aplicada para determinação de fluxo crítico no processo de MF .....	87
Figura 28 - Fluxo de permeado e pressão aplicada para determinação de fluxo crítico no processo de NF .....	88
Figura 29 – Parâmetros de Qualidade da água do Ribeirão Cafezal avaliados para as coletas realizadas .....	90
Figura 30 – Turbidez residual do sobrenadante para $V_s = 2 \text{ cm min}^{-1}$ .....	93
Figura 31 – Cor aparente residual do sobrenadante para $V_s = 2 \text{ cm min}^{-1}$ .....	94
Figura 32 - Turbidez residual do sobrenadante para $V_s = 1 \text{ cm min}^{-1}$ .....	95
Figura 33 - Cor aparente residual do sobrenadante para $V_s = 1 \text{ cm min}^{-1}$ .....	95
Figura 34 – Valor e concentração residual de pH, turbidez, cor aparente e verdadeira, alcalinidade, dureza, condutividade elétrica, sólidos, DIU e DCF da água de estudo AE-1, AE-1 decantado e AE-1 filtrada do Experimento C1.....	98
Figura 35 – Valores de pressão transmembrana, dos fluxos de alimentação, concentrado e permeado ao longo do Experimento C2-MF.....	100
Figura 36 – Valores de turbidez, pH, cor aparente, DIU e DCF do permeado ao longo do Experimento C2-MF.....	102
Figura 37 – Valores de pressão transmembrana, dos fluxos de alimentação, concentrado e permeado ao longo do Experimento C2-NF .....	105

Figura 38 – Valores de turbidez, pH, DIU e DCF do permeado ao longo do Experimento C2-NF .....	106
Figura 39 – Valores de pressão transmembrana, dos fluxos de alimentação, concentrado e permeado ao longo do Experimento C2-OI .....	110
Figura 40 – Valores de turbidez, pH, DIU e DCF do permeado ao longo do Experimento C2-OI .....	111
Figura 41 – Valores de pressão transmembrana, dos fluxos de alimentação, concentrado e permeado ao longo do Experimento C3-MF .....	115
Figura 42 – Valores de turbidez, pH, cor aparente, DIU e DCF do permeado ao longo do Experimento C3-MF .....	117
Figura 43 – Valores de pressão transmembrana, dos fluxos de alimentação, concentrado e permeado ao longo do Experimento C3-NF .....	120
Figura 44 – Valores de turbidez, pH, DIU e DCF do permeado ao longo do Experimento C3-NF .....	121
Figura 45 – Valores de pressão transmembrana, dos fluxos de alimentação, concentrado e permeado ao longo do Experimento C3-OI .....	124
Figura 46 – Valores de turbidez, pH, DIU e DCF do permeado ao longo do Experimento C3-OI .....	126
Figura 47 - Valores de pressão transmembrana, dos fluxos de alimentação, concentrado e permeado ao longo do Experimento C4-NF .....	129
Figura 48 – Valores de turbidez, pH, DIU e DCF do permeado ao longo do Experimento C4-NF .....	130
Figura 49 – Valores de pressão transmembrana, dos fluxos de alimentação, concentrado e permeado ao longo do Experimento C4-OI .....	133
Figura 50 – Valores de turbidez, pH, DIU e DCF do permeado ao longo do Experimento C4-OI .....	134
Figura 51 – Caracterização físico-química da AE-1, AE-1 filtrada e Amostras compostas C2-MF, C2-NF e C2-OI .....	138
Figura 52 - Caracterização físico-química da AE-1 decantada, AE-2, AE-1 filtrada e Amostras compostas C3-MF, C3-NF e C3-OI .....	139
Figura 53 - Caracterização físico-química da AE-1 filtrada, AE-3 e Amostras compostas C4-NF e C4-OI .....	140

## LISTA DE TABELAS

Tabela 1 - Classificação toxicológica dos agrotóxicos .....	28
Tabela 2 – Características e propriedades físico-químicas do Diuron .....	28
Tabela 3 - Classificação dos valores de força de sorção na matéria orgânica .....	29
Tabela 4 - Características e propriedades físico-químicas do Diclofenaco.....	32
Tabela 5 - Características gerais dos processos de filtração por membranas.....	39
Tabela 6 – Resumo das eficiências de remoção de contaminantes emergentes pela filtração em membranas .....	45
Tabela 7 - Gradiente da fase móvel do método de análise de DIU e DCF no UPLC-MS/MS.....	48
Tabela 8 – Parâmetros instrumentais adotados para DIU e DCF no método MRM do UPLC-MS/MS .....	49
Tabela 9 – Condições experimentais de secagem e ressuspensão .....	50
Tabela 10 – Parâmetros, métodos e equipamentos utilizados para caracterização físico-química das amostras e águas de estudo antes e após tratamento.....	67
Tabela 11 – Parâmetros de projeto/operacionais utilizados nos experimentos de simulação das etapas de coagulação, floculação e sedimentação em jarreste. ....	68
Tabela 12 – Parâmetros e frequência de monitoramento .....	73
Tabela 13 - Volume parcial aliquotado para preparação da amostra composta C2-MF com volume final de 1 L.....	73
Tabela 14 – Limites de Detecção da curva analítica e do método de análise.....	79
Tabela 15 – Limites de Quantificação da curva analítica e do método de análise....	79
Tabela 16 – Valores de DPR das curvas analíticas de DIU e DCF e dos diferentes níveis de concentração após SPE (precisão intracorrida e intercorrida).....	80
Tabela 17 – Efeito Matriz da água tratada e superficial para DIU e DCF.....	83
Tabela 18 – Valores mínimos, médios, máximos e desvio padrão dos parâmetros operacionais do Experimento C2-MF .....	101
Tabela 19 - Valores mínimos, médios, máximos e desvio padrão dos parâmetros de qualidade do permeado referente ao Experimento C2-MF .....	103
Tabela 20 – Valores de turbidez, pH e cor aparente do concentrado nos tempos de 15 min, 2h30min e 5h do Experimento C2-MF .....	104
Tabela 21 - Valores mínimos, médios, máximos e desvio padrão dos parâmetros operacionais do Experimento C2-NF.....	106

Tabela 22 - Valores mínimos, médios, máximos e desvio padrão dos parâmetros de qualidade do permeado referente ao Experimento C2-NF .....	107
Tabela 23 - Valores de turbidez, pH, cor aparente, DIU e DCF do concentrado nos tempos de 15 min, 2h30min e 5h do Experimento C2-NF.....	108
Tabela 24 - Valores mínimos, médios, máximos e desvio padrão dos parâmetros operacionais do Experimento C2-OI.....	110
Tabela 25 - Valores mínimos, médios, máximos e desvio padrão dos parâmetros de qualidade do permeado referente ao Experimento C2-OI.....	112
Tabela 26 - Valores de turbidez, pH, cor aparente, DIU e DCF do concentrado nos tempos de 15 min, 2h30min e 5h do Experimento C2-OI.....	113
Tabela 27 - Valores mínimos, médios, máximos e desvio padrão dos parâmetros operacionais do Experimento C3-MF .....	115
Tabela 28 - Valores mínimos, médios, máximos e desvio padrão dos parâmetros de qualidade do permeado referente ao Experimento C3-MF .....	117
Tabela 29 - Valores de turbidez, pH, cor aparente, DIU e DCF do concentrado nos tempos de 15 min, 2h30min e 5h do Experimento C3-MF .....	118
Tabela 30 - Valores mínimos, médios, máximos e desvio padrão dos parâmetros operacionais do Experimento C3-NF.....	120
Tabela 31 - Valores mínimos, médios, máximos e desvio padrão dos parâmetros de qualidade do permeado referente ao Experimento C3-NF.....	122
Tabela 32 - Valores de turbidez, pH, cor aparente, DIU e DCF do concentrado nos tempos de 15 min, 2h30min e 5h do Experimento C3-NF.....	123
Tabela 33 - Valores mínimos, médios, máximos e desvio padrão dos parâmetros operacionais do Experimento C3-OI.....	125
Tabela 34 - Valores mínimos, médios, máximos e desvio padrão dos parâmetros de qualidade do permeado referente ao Experimento C3-OI.....	126
Tabela 35 - Valores de turbidez, pH, cor aparente, DIU e DCF do concentrado nos tempos de 15 min, 2h30min e 5h do Experimento C3-OI.....	127
Tabela 36 - Valores mínimos, médios, máximos e desvio padrão dos parâmetros operacionais do Experimento C4-NF.....	129
Tabela 37 - Valores mínimos, médios, máximos e desvio padrão dos parâmetros de qualidade do permeado referente ao Experimento C4-NF.....	130
Tabela 38 - Valores de turbidez, pH, cor aparente, DIU e DCF do concentrado nos tempos de 15 min, 2h30min e 5h do Experimento C4-NF.....	131

Tabela 39 - Valores mínimos, médios, máximos e desvio padrão dos parâmetros operacionais do Experimento C4-OI.....	133
Tabela 40 - Valores mínimos, médios, máximos e desvio padrão dos parâmetros de qualidade do permeado referente ao Experimento C4-OI.....	134
Tabela 41 - Valores de turbidez, pH, cor aparente, DIU e DCF do concentrado nos tempos de 15 min, 2h30min e 5h do Experimento C4-OI.....	135
Tabela 42 – Resumo das concentrações residuais de DIU e DCF 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.....	137

## LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

**a:** inclinação da curva

**AE-1:** Água bruta fortificada

**AE-2:** Água decantada fortificada

**AE-3:** Água filtrada fortificada

**AINE:** Anti-inflamatório não esteroidal

**ANVISA:** Agência Nacional de Vigilância Sanitária

**APHA AWWA:** American Public Health Association – American Water Works Association

**b:** valor da intersecção com o eixo y, quando  $x = 0$

**BEH:** *Ethylene Bridged Hybrid*

**$C\bar{x}$ :** concentração média experimental

**CA:** Acetato de Celulose

**Ca(ClO)<sub>2</sub>:** Hipoclorito de cálcio

**CaCO<sub>3</sub>:** Carbonato de cálcio

**CC:** Ciclo Completo

**CFS:** Coagulação, Floculação e Sedimentação

**CMD:** Concentração média determinada

**CONAMA:** Conselho Nacional do Meio Ambiente

**CPVC:** Cloreto de polivinilo clorado

**C<sub>t</sub>:** concentração teórica

**CTU:** Centro de Tecnologia e Urbanismo

**CV:** Coeficiente de Variação

**D<sub>10</sub>:** Tamanho efetivo dos grãos

**Da:** Dalton

**DCF:** Diclofenaco

**DEA:** Desetilatrazina

**D<sub>Fe</sub>:** Dose de Ferro

**DIU:** Diuron

**DL50:** Dose letal mediana

**DP<sub>a</sub>:** desvio padrão

**DPR:** Desvio Padrão Relativo

**EM:** Efeito Matriz

**ESI:** *Eletrospray*

**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 média de floculação

**Gmr:** Gradiente de velocidade média de mistura rápida

**HPLC:** *High Performance Liquid Chromatography*

**IC:** Inclinação média das curvas

**IC<sub>CM</sub>:** Inclinação média das curvas com matrizes diversas

**IC<sub>CS</sub>:** Inclinação média da curva com solvente

**INMETRO:** Instituto Nacional de Metrologia, Qualidade e Tecnologia

**IPFM:** Instalação Piloto de Filtração em Membranas

**J<sub>conc</sub>:** Fluxo do Concentrado

**J<sub>perm</sub> (20°C):** Fluxo de permeado normalizado a 20°C

**J<sub>perm</sub> (T):** Fluxo de permeado à temperatura de permeação

**J<sub>perm</sub>:** Fluxo do Permeado

**Koc:** Coeficiente de Sorção na Matéria Orgânica

**LABTAR:** Laboratório de Tratamento de Águas e Resíduos

**LC-MS:** Cromatografia Líquida - Massa

**LD:** Limite de Detecção

**LQ:** Limite de Quantificação

**MF:** Microfiltração

**MRM:** Monitoramento de Reações Múltiplas

**MS-GM:** Ministério da Saúde – Gabinete do Ministro

**N<sub>2</sub>:** Nitrogênio gasoso

**NaOH:** Hidróxido de Sódio

**NDMA:** nitrosodimetilamina

**NF:** Nanofiltração

**NQ:** Não quantificável

**ODS:** *Octadecyl-silica*

**OI:** Osmose Inversa

**P<sub>alim</sub>:** Pressão de alimentação

**PC:** Produto comercial

**P<sub>conc</sub>**: Pressão do concentrado (bar);

**PD**: Padrão

**PP**: polipropileno

**P<sub>perm</sub>**: Pressão do permeado (bar).

**PR**: Paraná

**PS**: polisulfona

**PTFE**: Politetrafluoretileno

**PTM**: Pressão Transmembrana

**PVC**: Policloreto de vinila

**PVDF**: Polivinilideno

**r**: Coeficiente de Correlação

**R<sup>2</sup>**: Coeficiente de Determinação

**REC**: porcentagem de recuperação

**RV**: Rotavapor

**SANEPAR**: Companhia de Saneamento do Paraná

**SPE**: *Solid Phase Extraction*

**SQ<sub>res</sub>**: soma dos quadrados dos resíduos

**SQ<sub>tot</sub>**: soma total dos quadrados

**T<sub>f</sub>**: Tempo de floculação

**TFC**: Filme fino composto

**T<sub>fil</sub>**: Tempo de filtração

**T<sub>mr</sub>**: Tempo de mistura rápida

**UA**: Unidade de Absorbância

**UEL**: Universidade Estadual de Londrina

**UF**: Ultrafiltração

**UPLC-MS/MS**: *Ultra-Performance Liquid Chromatography-Mass/Mass*

**USEPA**: *United States Environmental Protection Agency*

**VMP**: Valor Máximo Permitido

**Vs**: Velocidade de sedimentação

**x**: concentração do analito

**WEF**: Water Environment Federation

**WHO**: *World Health Organization*

**μ (20°C)**: Viscosidade da água a 20°C

**μ (T)**: Viscosidade da água à temperatura de permeação

## SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO E JUSTIFICATIVA.....	21
2	OBJETIVO GERAL .....	24
2.1	OBJETIVOS ESPECÍFICOS.....	24
3	FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA.....	25
3.1	RIBEIRÃO CAFEZAL .....	25
3.2	CONTAMINANTES EMERGENTES EM ÁGUAS SUPERFICIAIS .....	26
3.2.1	Agrotóxicos.....	27
3.2.1.1	Diuron.....	28
3.2.2	Fármacos .....	30
3.2.2.1	Diclofenaco .....	31
3.3	SISTEMA DE FILTRAÇÃO POR MEMBRANAS .....	33
3.3.1	Definição e classificação das membranas .....	33
3.3.1.1	Configuração das membranas.....	34
3.3.1.2	Materiais da membrana .....	36
3.3.1.3	Configuração hidráulica e Força motriz .....	36
3.3.1.4	Capacidade de separação de contaminantes .....	37
3.3.2	Fatores que influenciam o desempenho da membrana .....	40
3.3.3	Fluxo Crítico e Pressão de Operação.....	41
3.3.4	Estratégias operacionais .....	42
3.3.5	Estudos realizados com sistemas de filtração por membranas .....	43
4	MATERIAL E MÉTODOS .....	46
4.1	DELINEAMENTO EXPERIMENTAL.....	46
4.2	FASE EXPERIMENTAL A – IMPLEMENTAÇÃO E VALIDAÇÃO DO MÉTODO DE ANÁLISE QUALI-QUANTITATIVA DE DIU E DCF .....	48
4.2.1	Implementação do método de análise quali-quantitativa de DIU e DCF .....	48
4.2.2	Preparo de amostras .....	49
4.2.3	Validação do método de análise quali-quantitativa de DIU e DCF .....	51
4.2.3.1	Linearidade .....	51
4.2.3.2	Limite de Detecção – LD e Quantificação – LQ.....	53
4.2.3.3	Precisão e exatidão .....	54
4.2.3.4	Efeito Matriz – EM .....	56
4.2.3.5	Especificidade/Seletividade .....	57

4.3 FASE EXPERIMENTAL B – PRÉ-OPERAÇÃO E DETERMINAÇÃO DAS CONDIÇÕES OPERACIONAIS DA IPMF.....	57
4.3.1 Instalação Piloto de Filtração em Membranas - IPFM.....	58
4.3.1.1 Unidade de Alimentação de Águas de Estudo .....	59
4.3.1.2 Unidade de Filtração em Membranas.....	59
4.3.1.3 Características das membranas .....	61
4.3.2 Permeabilidade hidráulica das membranas.....	62
4.3.3 Procedimento de limpeza das membranas .....	64
4.3.4 Fluxo Crítico e Pressão de Operação.....	64
4.4 FASE EXPERIMENTAL C – EXPERIMENTOS DE TRATABILIDADE POR CICLO COMPLETO E POR FILTRAÇÃO EM MEMBRANAS .....	66
4.4.1 Caracterização físico-química das amostras e águas de estudo antes e após tratamento.....	66
4.4.2 Determinação das condições de coagulação química.....	67
4.4.3 Experimento C1 - Tratabilidade por Ciclo Completo com AE-1 .....	69
4.4.4 Experimentos de tratabilidade por Filtração em Membranas .....	71
4.4.4.1 Experimentos C2-MF, C2-NF e C2-OI com AE-1.....	72
4.4.4.2 Experimentos C3-MF, C3-NF e C3-OI com AE-2.....	74
4.4.4.3 Experimentos C4-NF e C4-OI – Pós-tratamento em IPFM com AE-3.....	75
5 RESULTADOS E DISCUSSÃO .....	76
5.1 FASE EXPERIMENTAL A – IMPLEMENTAÇÃO E VALIDAÇÃO DO MÉTODO DE ANÁLISE QUALI-QUANTITATIVA DE DIU E DCF .....	76
5.1.1 Preparo de amostras .....	76
5.1.2 Validação do método de análise quali-quantitativa do DIU e DCF .....	77
5.1.2.1 Linearidade .....	77
5.1.2.2 Limites de Detecção - LD e de Quantificação - LQ .....	78
5.1.2.3 Precisão e Exatidão.....	80
5.1.2.4 Efeito Matriz.....	82
5.1.2.5 Especificidade/Seletividade .....	84
5.2 FASE EXPERIMENTAL B – PRÉ-OPERAÇÃO E DETERMINAÇÃO DAS CONDIÇÕES OPERACIONAIS DA IPFM.....	86
5.2.1 Permeabilidade hidráulica das membranas.....	86
5.2.2 Fluxo Crítico e Pressão de Operação.....	87

5.3	FASE EXPERIMENTAL C – EXPERIMENTOS DE TRATABILIDADE POR CICLO COMPLETO E POR FILTRAÇÃO EM MEMBRANAS .....	89
5.3.1	Avaliação da qualidade da água do Ribeirão Cafezal .....	89
5.3.2	Determinação das condições de coagulação.....	93
5.3.3	Experimento C1 – Tratabilidade por Ciclo Completo com AE-1 .....	96
5.3.4	Tratabilidade por Filtração em Membranas com AE-1.....	99
5.3.4.1	Experimento C2-MF – Tratabilidade por Microfiltração com AE-1 .....	99
5.3.4.2	Experimento C2-NF – Tratabilidade por Nanofiltração com Amostra Composta C2-MF (AE-1 microfiltrada) .....	104
5.3.4.3	Experimento C2-OI – Tratabilidade por Osmose Inversa com Amostra Composta C2-MF (AE-1 microfiltrada) .....	109
5.3.5	Tratabilidade por Filtração em Membranas com AE-2.....	114
5.3.5.1	Experimento C3-MF – Tratabilidade por Microfiltração com AE-2 .....	114
5.3.5.2	Experimento C3-NF – Tratabilidade por Nanofiltração com Amostra Composta C3-MF (AE-2 microfiltrada) .....	119
5.3.5.3	Experimento C3-OI – Tratabilidade por Osmose Inversa com Amostra Composta C3-MF (AE-2 microfiltrada) .....	124
5.3.6	Tratabilidade por Filtração em Membranas com AE-3.....	128
5.3.6.1	Experimento C4-NF – Tratabilidade por Nanofiltração com AE-3 (Pós-tratamento).....	128
5.3.6.2	Experimento C4-OI – Tratabilidade por Osmose Inversa com AE-3 (Pós-tratamento).....	132
5.3.7	Considerações finais e Avaliação comparativa da tratabilidade por Ciclo completo e Filtração em membranas de MF com e sem associação de NF.....	136
6	CONCLUSÕES .....	144
7	RECOMENDAÇÕES .....	146
	BIBLIOGRAFIA.....	147

## 1 INTRODUÇÃO E JUSTIFICATIVA

A manutenção da qualidade das águas para consumo humano tem sido uma preocupação entre os profissionais da área de saneamento básico, principalmente pela presença de contaminantes de origem antrópica em águas superficiais, como agrotóxicos, produtos de higiene pessoal, fármacos, entre outros. A poluição de ambientes aquáticos com esses contaminantes, considerados emergentes no tratamento de água, é relatada com grande frequência na literatura (GIMENES et al., GAMARRA et al., 2015; KRAMER et al., 2015; MONTAGNER; VIDAL; ACAYABA, 2017).

O lançamento direto de agrotóxicos nos cultivos, os processos de carreamento do ciclo hidrológico e o manejo inadequado de resíduos provenientes da lavagem de embalagens são as principais origens de contaminação por agroquímicos (TODESCHINI, 2013). Já os fármacos, chegam ao meio ambiente pelo seu descarte inapropriado ou através dos esgotos sanitários, em virtude do uso terapêutico e da automedicação cotidiana, onde a parcela não metabolizada é excretada pelo organismo humano. (KUMMERER, 2010). Em geral, os sistemas de tratamento de esgoto sanitário são ineficazes na remoção de fármacos e agrotóxicos (RIGOBELLO, 2012), o que faz com que estes compostos permaneçam no efluente das estações até o seu descarte no corpo hídrico receptor.

Os contaminantes emergentes merecem atenção, pois, embora estejam presentes em pequenas concentrações, possuem elevada estabilidade em águas, apresentando potencial de bioacumulação e riscos à saúde pública e ao meio ambiente (WHO, 2003; TIWARI, 2017; MONTAGNER; VIDAL; ACAYABA, 2018; USEPA, 2018).

A intensa utilização de fármacos e agrotóxicos, pelo uso próprio da população e pelos processos produtivos, 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).

Dentre os fármacos, o Diclofenaco – DCF (Ácido 2-[(2,6-diclorofenil)amino]benzeno acético) é o anti-inflamatório não esteroideal (AINE) mais vendido mundialmente (GRACIA-LOR et al., 2012). No Brasil, este composto não necessita

de prescrição médica para sua aquisição e faz parte de diversos medicamentos à venda, caracterizando-o assim, como o mais prescrito por médicos, e consequentemente, um dos mais consumidos (EMERENCIANO et al., 2008).

No caso dos agrotóxicos, desde 2014, o Diuron – DIU ([3-(3,4-dichlorophenyl)-1,1-dimethyl urea]) é um dos 10 ingredientes ativos mais vendidos no Brasil, devido à sua aplicabilidade em culturas de trigo, soja, milho, cana-de-açúcar e café (IPARDES, 2014). O estado do Paraná encontra-se entre os maiores produtores de grãos de soja, milho e trigo, culturas estas que utilizam do DIU para o aumento de produção (IBAMA, 2018).

De acordo com o *US DEPARTMENT OF HEALTH AND HUMAN SERVICES – HSDB* (2018), o DCF pode apresentar efeitos nocivos à saúde, como reações dermatológicas, irritação gastrointestinal, alterações hepáticas, inibição da coagulação plaquetária, asma, além, de ser potencialmente tóxica ao meio ambiente. A exposição ao herbicida DIU, por sua vez, pode causar problemas no sistema nervoso central, sistema reprodutivo, desregulação endócrina e potencial carcinogênico (BRASIL, 2013).

Considerando as características nocivas citadas, percebe-se a necessidade da atuação dos órgãos governamentais na aplicação de legislações pertinentes às concentrações máximas permitidas na água potável. Assim, o Anexo XX da Portaria de Consolidação nº 5 do MS-GM de 2017 (BRASIL, 2017) estabelece padrões de potabilidade a partir de valores máximos permitidos – VMP de diversos contaminantes, dentre eles o herbicida DIU, cujo VMP é de 90  $\mu\text{g L}^{-1}$ . No entanto, diversos outros contaminantes emergentes, como a classe de fármacos na qual o DCF se inclui, não são contemplados pela legislação brasileira.

É importante destacar que, no cenário mundial atual, as legislações dos países desenvolvidos também não contemplam limites de concentrações residuais permitidos para diversos contaminantes emergentes (fármacos, desreguladores endócrinos, novos agrotóxicos), havendo um grande esforço de pesquisadores e gestão pública no estabelecimento desses valores máximos.

No contexto de contaminação de águas para abastecimento, estudos apontam que a técnica convencional de tratamento por ciclo completo (Coagulação, Floculação, Sedimentação/Flotação e Filtração), empregada na maioria das estações de tratamento de água – ETA do Brasil, é limitada quanto à remoção de

compostos orgânicos dissolvidos (DI BERNARDO & SABOGAL, 2008; KISO et al., 2000).

Dentre as tecnologias disponíveis, a filtração por membranas, que consiste em um processo de retenção física de partícula, é uma técnica promissora na remoção de contaminantes orgânicos presentes em água. Levando-se em consideração que a maioria dos agrotóxicos e fármacos possui massa molecular superior a 200 Da, a atenção dos pesquisadores volta-se para o uso de membranas de alta pressão, como a nanofiltração – NF e a osmose inversa – OI (KISO et al., 2000; PLAKAS; KARABELAS, 2012).

As principais vantagens do uso de sistemas de membranas são: (i) ganhos operacionais, vinculados à possibilidade de maior automação do processo; (ii) facilidades na gestão dos resíduos gerados devido ao menor volume e maior teor de sólidos; e (iii) melhora na qualidade da água tratada, considerando a diversidade de poluentes às quais estão sujeitos os mananciais para abastecimento (OLIVEIRA, 2010).

A partir do cenário exposto, fica evidente a relevância da realização de estudos sobre as potencialidades e limitações da aplicação do tratamento de água por filtração em membranas (MF, NF e OI), visando a remoção dos contaminantes DIU e DCF, em águas para abastecimento para o consumo humano.

## **2 OBJETIVO GERAL**

Avaliar o desempenho do tratamento de águas para abastecimento em instalação piloto de filtração por membranas - IPFM, para remoção dos contaminantes diuron - DIU e diclofenaco - DCF.

### **2.1 OBJETIVOS ESPECÍFICOS**

- Implementar e validar o método de análise quali-quantitativa dos contaminantes DIU e DCF;
- Realizar o tratamento de água por ciclo completo em relação à remoção dos contaminantes, em escala de bancada;
- Avaliar a eficiência do tratamento de água bruta por filtração em membranas de microfiltração – MF seguida de nanofiltração – NF ou de osmose inversa – OI, em relação à remoção dos contaminantes, como alternativa ao tratamento por ciclo completo;
- Avaliar a eficiência da filtração em membranas de microfiltração – MF seguida de nanofiltração – NF ou osmose inversa – OI, em relação à remoção dos contaminantes presentes em água decantada, como alternativa à filtração em meio granular;
- Avaliar a eficiência da filtração em membranas de nanofiltração – NF e osmose inversa – OI, em relação à remoção dos contaminantes presentes em água filtrada, como alternativa de pós-tratamento.

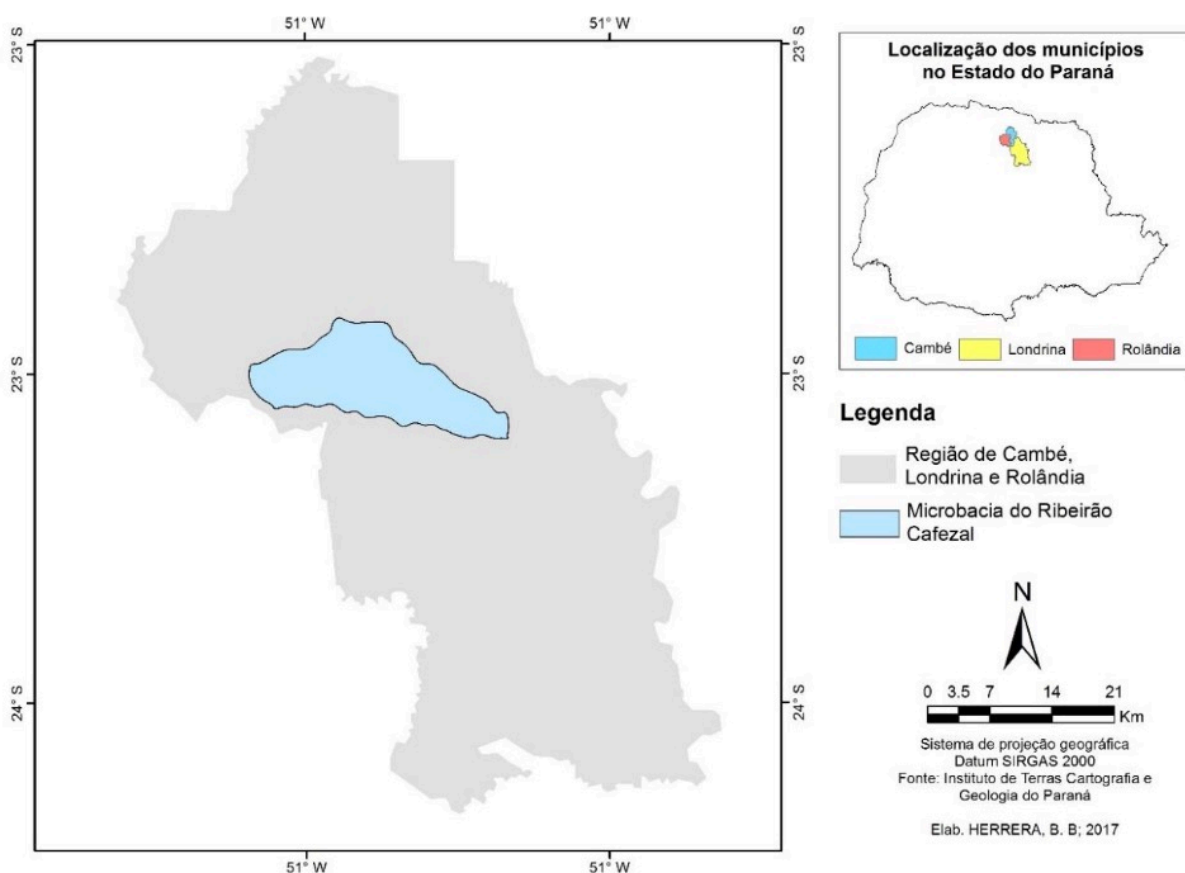
### 3 FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA

#### 3.1 RIBEIRÃO CAFEZAL

O Ribeirão Cafezal nasce no município de Rolândia e sua microbacia abrange os municípios de Rolândia, Cambé e Londrina, conforme apresentado na Figura 1. O Ribeirão é afluente do Ribeirão Três bocas, está inserido na Bacia Hidrográfica do Rio Tibagi, tem aproximadamente 40 km de extensão e 20 hectares de área (IAP, 2010).

De acordo com a Resolução CONAMA 357/05, o Ribeirão Cafezal é considerado um corpo hídrico classe 2, onde, suas águas podem ser destinadas ao abastecimento para consumo humano após tratamento convencional, a proteção das comunidades aquáticas, a recreação de contato primário, a atividade de pesca, a irrigação de hortaliças e plantas frutíferas que são consumidas cruas.

Figura 1 – Localização da microbacia do Ribeirão Cafezal



Fonte: Herrera (2017)

Segundo o Plano Municipal de Saneamento Básico da cidade de Londrina, o Ribeirão Cafezal é um dos principais mananciais de abastecimento de água da cidade de Londrina, e em 2015, apresentou uma vazão de água bruta explorada pela a Companhia de Saneamento do Paraná – SANEPAR do Ribeirão Cafezal de  $730 \text{ L s}^{-1}$ , correspondendo a aproximadamente 26% da demanda total de  $2.800 \text{ L s}^{-1}$  da unidade regional de abastecimento Londrina - Cambé (LONDRINA, 2015).

Conforme Morais (2015) a microbacia hidrográfica do Ribeirão Cafezal é predominantemente rural, com 51,4% da área cultivada e 25,7% de solo exposto. A área impermeabilizada corresponde a 13,7% da área da microbacia e a vegetação densa 9,20% na data do imageamento.

### **3.2 CONTAMINANTES EMERGENTES EM ÁGUAS SUPERFICIAIS**

Os contaminantes emergentes estão relacionados a substâncias químicas presente no nosso cotidiano como fármacos, produtos de higiene, agroquímicos, hormônios sexuais femininos, microrganismos, toxinas algais, que possam ser encontrados em matrizes ambientais e biológicas em concentrações muito baixas, da ordem de  $\text{ng L}^{-1}$  (AQUINO; BRANDT; CHERNI- CHARO, 2013). Normalmente, não são monitoradas ou não possuem ainda legislação, sendo que estas substâncias, muitas vezes, podem afetar o sistema endócrino, apresentando risco potencial à saúde (LA FARRE et al., 2008).

Como forma de entrada dos contaminantes emergentes no meio ambiente tem-se as fontes pontuais de efluentes das Estações de Tratamento de Esgoto – ETE e/ou industriais, resíduos domésticos e aterros sanitários (DAUGHTON & TERNES, 1999).

No presente estudo, os contaminantes estudados foram o diuron – DIU e o diclofenaco – DCF, ambos detectados em águas superficiais, subterrâneas e tratadas por diversos autores. No Brasil, Britto et al. (2012) verificou em amostras do rio Poxim, localizado em Sergipe, uma concentração de aproximadamente  $500 \text{ ng L}^{-1}$  de DIU. Em um monitoramento da bacia hidrográfica do rio Japaratuba, realizado ao longo de um ano, Buarque (2017) detectou variações de concentrações de DIU que foram de  $75$  a  $815 \text{ ng L}^{-1}$ . Jurkevicz (2017) identificou a presença de DIU na água do rio Tibagi em concentração de  $5,2 \text{ ng L}^{-1}$ . Já em outros países como Alemanha, Heberer et al. (2002) relatou a presença de DCF em água de torneira para consumo

humano na concentração de 10 ng L<sup>-1</sup>. Na China, Huang et al. (2011) detectou a concentração de 94 ng L<sup>-1</sup> em água superficial.

### 3.2.1 Agrotóxicos

Conforme o Decreto Federal nº 4.074, de 2002, os agrotóxicos são produtos e agentes de processos físicos, químicos ou biológicos que possuem aplicação na produção, armazenamento e beneficiamento agrícola, em pastagens, florestas e demais ecossistemas. Tais compostos químicos visam preservar as espécies vegetais contra a ação de organismos nocivos (BRASIL, 2002).

O mecanismo de toxicidade é variável e os efeitos desses compostos estão atrelados a problemas na pele, neurológicos, carcinogênicos, genéticos e teratogênicos. Assim, para o ser humano, os agrotóxicos podem ocasionar diferentes graus de risco (CRUZ; OLIVEIRA, 2015).

Os agrotóxicos podem ser classificados de acordo com sua função ou grupo químico. No que diz respeito à função, tem-se os inseticidas, fungicidas, herbicidas, acaricidas, fumigantes, dessecantes, rodenticidas e moluscicidas. No que tange a composição química, pode-se citar os carbamatos, as triazinas, os organoclorados e os organofosforados (INOUE et al., 2014; SAVOY, 2011).

O transporte dos agrotóxicos do local originalmente aplicado para outros, ocorre principalmente devido aos fatores de chuva e vento, acarretando assim, a contaminação de solos, sedimentos e recursos hídricos (MENDES et al., 2014).

O órgão de controle do Ministério da Saúde, ou seja, a Agência Nacional de Vigilância Sanitária (ANVISA), é responsável por avaliar e classificar toxicologicamente os agrotóxicos, seus componentes, e afins, de acordo com o Decreto nº 4.074, de 4 de janeiro de 2002. Tal classificação, conforme apresentado na Tabela 1, indica apenas o de risco de contaminação humana e animal, desconsiderando a ambiental.

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 o último boletim do IBAMA (2014), em 2014, 508,6 mil toneladas de agrotóxicos e afins foram comercializados no Brasil, tendo como destaque as classes: herbicidas (57,99%), inseticidas (12,30%) e fungicidas (10,62%) (IBAMA, 2014).

Tabela 1 - Classificação toxicológica dos agrotóxicos

Categoria	Toxicidade	Via de exposição Cutânea – *DL50 (mg L <sup>-1</sup> p.c)	Cor indicada no produto
I	Extremamente tóxico	≤ 50	Vermelho
II	Altamente tóxico	>50 - 200	Vermelho
III	Medianamente tóxico	>200 – 1000	Amarelo
IV	Pouco tóxico	>1000 – 2000	Azul
V	Improvável de causar dano agudo	>2000 – 5000	Azul
VI	Produto não classificado	>5000	Verde

\*DL50: dose letal, dada em miligrama de produto tóxico por quilograma de peso corporal necessário para matar 50% dos ratos ou outros animais expostos ao produto.

Fonte: Adaptado de ANVISA (2016) e BRASIL (2002).

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 & ALBUQUERQUE, 2018).

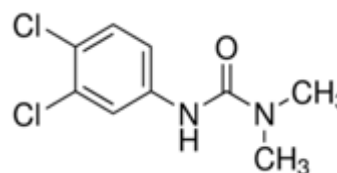
### 3.2.1.1 Diuron

O Diuron – DIU, cujo nome químico é 3-(3,4-diclorofenil) -1,1-dimetilureia, é um herbicida sistêmico pertencente ao grupo químico da ureia e classe IV, pouco tóxico (PROSAB, 2009). As características e propriedades físico-químicas do DIU estão apresentadas na Tabela 2.

Tabela 2 – Características e propriedades físico-químicas do Diuron

DIURON	
Nome Químico	3-(3,4-diclorofenil)-1,1-dimetilureia
Classificação	Agrotóxico: Herbicida
Fórmula Química	C <sub>9</sub> H <sub>10</sub> Cl <sub>2</sub> N <sub>2</sub> O
Massa Molecular (g mol <sup>-1</sup> ou Dalton)	233,1

Estrutura Química



Raio da molécula (m)	1,29 x 10 <sup>-9</sup>
Solubilidade em água (mg L <sup>-1</sup> a 25°C)	42
Meia vida em água (d, pH 5,0)	1490
DL50 exposição oral em ratos (mg Kg <sup>-1</sup> )	2000

Fonte: Adaptado de USEPA (2003); ANVISA (2014) e Giacomazzi e Cochet (2004).

Segundo a Anvisa (2014), a modalidade de emprego do diuron é a aplicação em pré e pós-emergência das plantas infestantes nas culturas de arroz, aveia, café, cana-de-açúcar, centeio, cevada, milho, pastagem, soja, sorgo e trigo. Em função de seu princípio ativo, o diuron apresenta médio potencial de transporte em água associado ao sedimento e alto potencial de transporte dissolvido em água (SENS et al, 2009). Associado a isso o DIU apresenta um moderado Coeficiente de Sorção na Matéria Orgânica -  $K_{oc}$  ( $K_{oc} = 418$  a  $560$ ), conforme a Tabela 3, indicando pouca tendência de sorção em sedimentos de corpos hídricos, bem como no solo das culturas nas quais é aplicado, aumentando sua mobilidade para os meios aquáticos.

Tabela 3 - Classificação dos valores de força de sorção na matéria orgânica

<b>Classificação do <math>K_{oc}</math></b>	<b>Valores de <math>K_{oc}</math></b>
muito forte	$K_{oc} > 5000$
forte	$600 < K_{oc} < 4999$
moderado	$100 < K_{oc} < 599$
fraco	$0,5 < K_{oc} < 99$

Fonte: Gebler e Spadotto (2004)

O tempo estimado de meia vida do DIU para a degradação por hidrólise é de 1490 dias, e para a fotocatalise o tempo de 43 a 2180 dias, tempo relativamente longo. Indicando que o DIU apresenta persistência no meio aquático, podendo ser facilmente lixiviado para águas subterrâneas e carreado para as águas superficiais (MONCADA, 2017; JURKEVICZ, 2017). O principal subproduto do diuron gerado a partir da degradação do mesmo no meio ambiente é o 3,4-dicloroanilina ( $C_6H_5Cl_2N$ ), que quando metabolizado pode gerar o azobenzeno ( $C_{12}H_{10}N_2$ ), ambos tóxicos tanto para fauna quanto para flora (CÂMARA et al. 2008).

A Portaria de Consolidação nº 5, de 28 de setembro de 2017 consolida as normas sobre as ações e os serviços de saúde do Sistema Único de Saúde. Em seu Anexo XX, o mesmo dispõe sobre o controle e a vigilância da qualidade da água para consumo humano e seu padrão de potabilidade. O anexo 7 do Anexo XX, que consiste em uma Tabela de Padrão de Potabilidade para Substâncias Químicas que Representam Risco à Saúde, possui os valores máximos permitidos (VMP) de 27 agrotóxicos, dentre eles, tem-se como VMP para o diuron – DIU, a concentração de  $90 \mu\text{g L}^{-1}$  (BRASIL, 2017).

Legislações internacionais também estabelecem limites de concentração de alguns defensivos agrícolas na água de abastecimento. Por exemplo, o Canadá estabelece um valor máximo residual do herbicida DIU de  $150 \mu\text{g L}^{-1}$  (HC, 2008). Já

os Estados Unidos, Austrália, Nova Zelândia e a comunidade Europeia são mais restritos, estabelecendo um VMP menores. Para o estado Americano de Maine, o VMP de DIU é de  $14 \mu\text{g L}^{-1}$  (USEPA, 2009 e EOHP, 2008), a Austrália e a Nova Zelândia compartilham do mesmo VMP de  $20 \mu\text{g L}^{-1}$ , sendo que na Austrália esse valor é uma nova proposta e na Nova Zelândia ainda é um valor provisório (NHMMC, 2011 e NZMH, 2008). E a Comunidade Europeia estabelece o limite de  $0,1 \mu\text{g L}^{-1}$  para qualquer agrotóxico e  $0,5 \mu\text{g L}^{-1}$  para a soma dos defensivos agrícolas na água (CEE, 1998).

Segundo Chen e Young (2008), o diuron é um dos herbicidas mais usados na Califórnia (EUA) e tem sido frequentemente detectado nas águas de abastecimento. O estudo sugere que o diuron pode ser um precursor da formação da nitrosodimetilamina (NDMA), composto da família das N-nitrosaminas, com elevado potencial carcinogênico. De acordo com Mitch *et al.* (2003), até recentemente havia a preocupação com a presença de NDMA somente em alimentos e ar poluído. Entretanto, tem aumentado a preocupação com a ocorrência do NDMA em água potável. De acordo com Silva (2004), nas culturas de cana de açúcar no Estado de São Paulo, o diuron é bastante utilizado, sendo um dos principais herbicidas recomendados nos vários estágios dessa cultura.

### 3.2.2 Fármacos

Os produtos farmacêuticos são divididos em cinco classes principais utilizadas pela população: antibióticos; analgésicos; anti-ansiolíticos; anti-inflamatórios e anti-hipertensivos (PRAZERES, 2017). Os fármacos incluem compostos inorgânicos e orgânicos, embora a maioria dos modernos fármacos seja formada por compostos orgânicos de massa molecular abaixo de 500 Daltons (LIPINSKI *et al.*, 1997).

Desenvolvidas para uso terapêutico, as estruturas químicas dos fármacos tendem a ser persistentes no ambiente, sendo que, aproximadamente 75% de algumas classes de fármacos são excretadas pelo organismo humano sem sofrerem alterações (KUMMERER, 2010). A outra parte é metabolizada, transformando-se em outros compostos (metabólitos), podendo ter uma alteração das suas características e até mesmo uma maior acumulação no ambiente (KASPRZYK-HORDERN, 2010).

O grande consumo de fármacos pela população mundial tem fomentado pesquisas sobre contaminação de ambientes aquáticos por diferentes princípios

ativos e metabolitos provenientes dos fármacos (KASPRZYK-HORDERN; DINSDALE; GUWY, 2009). Assim, a ocorrência de fármacos em águas naturais vem sendo publicados em diversos trabalhos (VALCÁRCEL et al., 2011; Kanakaraju; 2018; Foureaux, 2019). O desenvolvimento de técnicas analíticas, nos últimos anos, capazes de determinar e quantificar compostos farmacêuticos em baixas concentrações, vem possibilitando ainda mais o conhecimento sobre a ocorrência ambiental desses compostos (TAMBOSI, 2008).

O Brasil é o quarto maior consumidor mundial de medicamentos, com consumo médio de 11 caixas de fármacos por pessoa/ano (EICKHOFF; HEINECK; SEIXAS, 2009). Os anti-inflamatórios estão muito presentes no nosso cotidiano essa classe constitui em um grupo de compostos ativos com finalidade de controlar a inflamação, promover a analgesia e combater a hipertermia. Grandes quantidades de analgésicos são prescritas em atendimento médico humano, mas geralmente são vendidos em quantidades muito mais elevadas e sem receita (SHIN; OH, 2012).

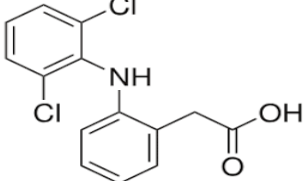
A existência de fármacos em meio aquático é relatada em estudos na ordem de  $10^{-9}$  a  $10^{-6}$  mg L<sup>-1</sup>. Mesmo em concentrações baixas, alguns autores já validam a capacidade de tais compostos provocarem efeitos mutagênicos e genotóxicos no meio ambiente aquático (TAMBOSI, 2008; RICHARD et al., 2013; TONUCCI, 2014).

### **3.2.2.1 Diclofenaco**

O Diclofenaco - DCF, cujo nome químico é ácido 2-[(2,6-diclorofenil) amino] benzeno acético, é um fármaco pertencente à classe dos anti-inflamatórios não esteroidais – AINEs, que estão entre os mais utilizados de todos os agentes terapêuticos. Faz parte deste grupo uma grande diversidade de compostos, que correspondem a diferentes classes químicas (RANG & DALE, 2007). As características e propriedades físico-químicas do DCF estão apresentadas na Tabela 4.

Os anti-inflamatórios não esteroidais (AINEs) encontram-se entre os medicamentos mais prescritos em todo o mundo, com efeito analgésico, anti-inflamatório e antipirético. São utilizados no tratamento de inflamação, dor e edema, artrite reumatoide, osteoartrite, bursites, tendinites, dor pós-operatórios e distúrbios músculos-esqueléticos (RIGOBELLO, 2012). Comercialmente são encontrados principalmente na forma de Diclofenaco sódico.

Tabela 4 - Características e propriedades físico-químicas do Diclofenaco

Diclofenaco	
Nome Químico	Ácido 2-[(2,6-diclorofenil)amino]benzeno acético
Classificação	Fármaco: Anti-inflamatório não esteroidal (AINEs)
Fórmula Química	C <sub>14</sub> H <sub>11</sub> Cl <sub>2</sub> NO <sub>2</sub>
Massa Molecular (g mol <sup>-1</sup> ou Dalton)	296,15
Estrutura Molecular	
Volume molar (cm <sup>3</sup> mol <sup>-1</sup> )	207
Raio da molécula (m)	0,46 x 10 <sup>-9</sup>
Solubilidade em água (mg L <sup>-1</sup> a 25°C)	Pouco solúvel em água. Largamente solúvel em metanol

Fonte: Adaptado de Wille et al. (2010) e Montagner e Jardim (2011).

Lima & Anjos (2010) afirmam que a automedicação supera a venda sob prescrição médica, indicando que os anti-inflamatórios não esteroidais vêm sendo os fármacos de uso rotineiro, situação esta alarmante para o cenário da saúde pública. Hardman et al. (2005) cita como efeitos toxicológicos mais comuns em seres humanos devido a exposição inadequada ao DCF, como sendo reações dermatológicas como dermatites, alterações inflamatórias e degenerativas no fígado, alterações renais, lesões gastrointestinais (sangramento e ulceração), efeitos adversos sobre o sistema nervoso central, asma e inibição da coagulação plaquetária.

O DCF é absorvido rapidamente após administração oral, chegando ao sangue aproximadamente 30 minutos após sua administração. A concentração máxima é alcançada de 1h30min a 2h30min após administração oral de comprimidos, a concentração máxima no sangue varia de 0,70 a 1,50 mg L<sup>-1</sup> e a biodisponibilidade via oral é de 60%, com meia-vida de excreção de 1,1 a 1,8 horas (SAVASER, OZKAN, ISIMER, 2005).

Grande parte da contaminação pelo ser humano está no descarte incorreto de medicamentos, muitas vezes por má orientação, são descartados diretamente no esgoto “in natura” nos corpos d’água ou descartados no lixo comum, contaminando o solo e possivelmente os recursos hídricos (FATTA-KASSINOS; MERIC; NIKOLAOU, 2011). Apesar de existirem Estações de Tratamento de Esgoto - ETEs modernas, estudos tem comprovado que diferentes contaminantes emergentes não

são biodegradados ou eliminados completamente pelo tratamento, persistindo no sistema aquático em que os efluentes são lançados (SCHNELL et al., 2009).

### **3.3 SISTEMA DE FILTRAÇÃO POR MEMBRANAS**

A tecnologia de membranas em saneamento básico teve início em meados dos anos 90 com as membranas de microfiltração e ultrafiltração voltadas para a remoção de sólidos na produção de água potável, em escala comercial. O contínuo aprimoramento dos sistemas de membranas possibilitou o aumento de escala. Como consequência, em países desenvolvidos, tais sistemas foram projetados para substituir sistemas convencionais de tratamento de água em grande escala, ou seja, com mais de  $7 \text{ m}^3 \text{ s}^{-1}$  (SCHNEIDER & TSUTIYA, 2001).

As técnicas que utilizam membranas para tratar água de abastecimento são notadamente eficazes para reduzir a turbidez, microrganismos, contaminantes, subprodutos da oxidação e desinfecção e para melhorar a qualidade gustativa da água potável (PROSAB, 2009). Li *et al.*, (2008), complementam que a comercialização e emprego desta técnica possui uma série de vantagens, descritas a seguir:

- Tratamento em temperatura ambiente;
- Não ocorrem ciclos de regeneração como nas operações com resinas de troca-iônica;
- Seletividade;
- Não envolve o uso de produtos químicos;
- Simplicidade de operação e escalonamento;
- Pode ser operado em regime contínuo ou em batelada.

#### **3.3.1 Definição e classificação das membranas**

A membrana pode ser definida como um filme fino sólido que separa duas soluções e que atua como barreira seletiva para o transporte de componentes dessa solução quando aplicada algum tipo de força externa, como pressão, sucção ou potencial elétrico (SCHNEIDER & TSUTIYA, 2001).

A tecnologia de filtração por membranas inclui os termos: alimentação, permeado e concentrado. A corrente afluyente ao sistema é conhecida como alimentação, a parcela da corrente de alimentação que atravessa a membrana é denominada como permeado, e a fração da alimentação que não passou através da membrana é o concentrado, também conhecido como resíduo (MULDER, 1996).

Davis (2010), explica que as membranas empregadas no tratamento de água podem ser classificadas em duas grandes categorias, sendo filtração utilizadas para separação de partículas suspensas na água (MF e UF), e as empregadas para separação de íons dissolvidos e compostos específicos de tamanhos moleculares pequenos (NF e OI).

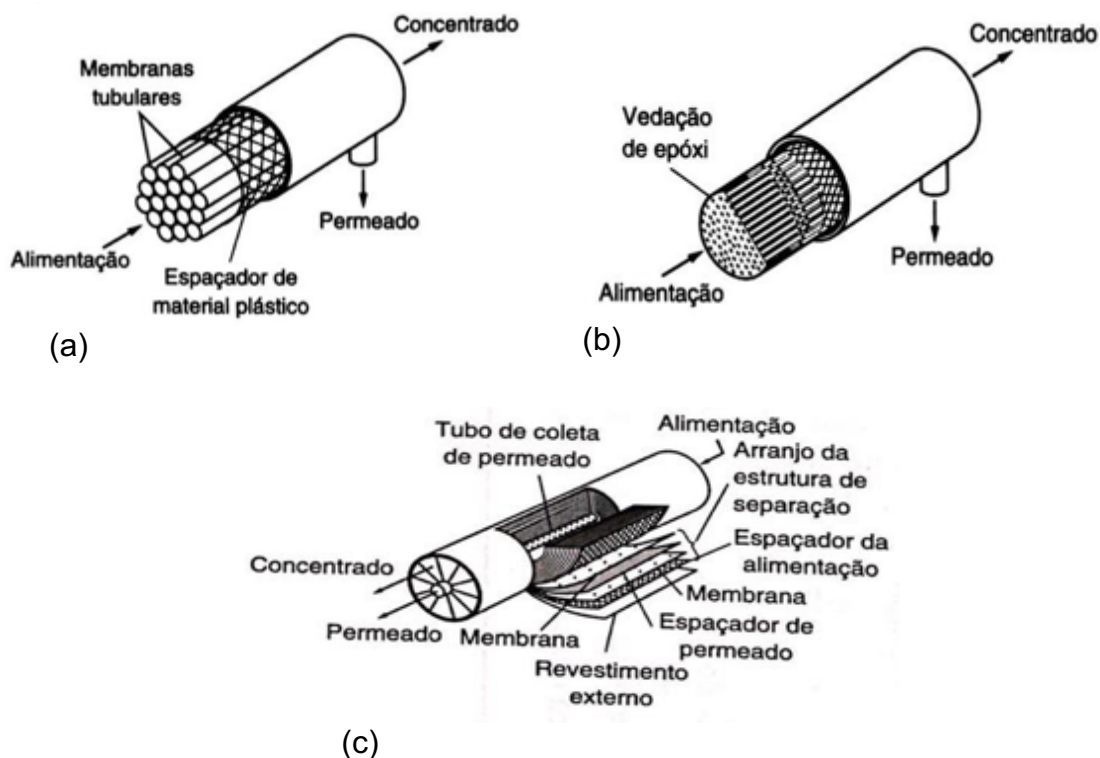
Os processos de filtração por membranas incluem a microfiltração – MF, a ultrafiltração – UF, a nanofiltração – NF, e a osmose inversa – OI. Também podem ser classificadas com base em outros critérios: (i) configuração da membrana; (ii) matérias da membrana; (iii) natureza da força motriz; (iv) mecanismo de separação e (v) capacidade de separação de contaminantes.

### **3.3.1.1 Configuração das membranas**

As membranas podem ser produzidas em duas configurações geométricas: planas (membranas de nanofiltração e de osmose inversa) e cilíndricas (comuns em microfiltração e ultrafiltração). Quando produzidas em cilindros, podem ser membranas tubulares (diâmetro maior que 3 nm) e de fibra oca (diâmetro menor que 3 nm). Os módulos de membrana podem ser tubulares, de fibra oca, ou enrolada em espiral. Na Figura 2 estão apresentados os esquemas dos tipos de membranas mais utilizadas.

Conforme Di Bernardo et al. (2017), na configuração tubular, a membrana é moldada na parte interna de um tubo poroso, utilizado como suporte. Vários tubos com a membrana são instalados no interior do vaso de pressão de forma apropriada. A água de alimentação é bombeada através do tubo de alimentação, e a água produzida, permeado, é coletada no interior do vaso de pressão. O concentrado continua escoando pelos tubos até sair do vaso de pressão. Esse tipo de módulo é, geralmente, utilizado para o tratamento de efluentes com elevada concentração de sólidos em suspensão.

Figura 2 – Tipos de membranas mais utilizadas: (a) Tubular, (b) Fibra oca, (c) Enrolada em espiral.



Fonte: Adaptado de Metcalf & Eddy (2016)

Os módulos de fibra oca consistem de um feixe de centenas a milhares de fibras ocas. Esse feixe de membranas é inserido em um vaso de pressão e a alimentação pode ser aplicada do lado interno da membrana (escoamento de dentro para fora) ou do lado externo (escoamento de fora para dentro). Os diâmetros típicos das membranas de fibra oca, interno e externo, variam entre 350 e 450  $\mu\text{m}$  e 900 e 1000  $\mu\text{m}$ , respectivamente. O comprimento típico dos módulos de fibra oca é de 1,2 m. Um módulo com 100 mm de diâmetro pode conter até 650.000 fibras individuais, embora muitos módulos contenham um número menor de fibras por feixe. Os feixes de fibras podem variar de 100 a 200 mm de diâmetro (METCALF & EDDY, 2016).

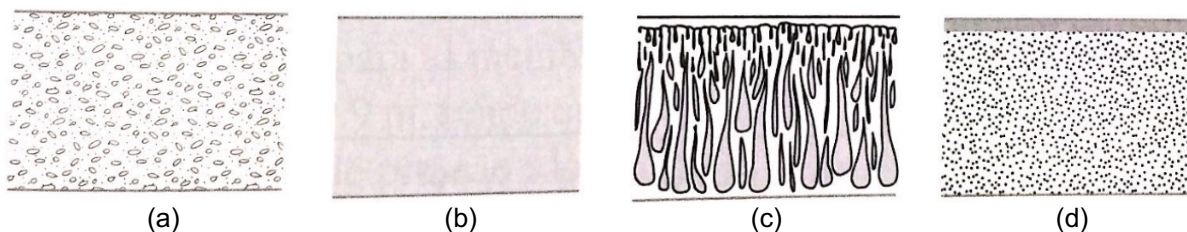
Na membrana enrolada em espiral, um espaçador de permeado de material flexível é colocado em duas folhas de membranas planas. Três lados das membranas são selados, e o lado aberto é ficado em um tubo perfurado. Um outro espaçados de material flexível é colocado na superfície das membranas seladas e o conjunto é enrolado ao redor do tubo de permeado. Membranas de filme fino composto são mais comumente utilizados na produção de módulos enrolados em

espiral. O termo espiral resulta do fato de que o fluxo de permeado descreve um movimento em espiral (DI BERNARDO et al., 2017).

### 3.3.1.2 Materiais da membrana

Em geral, há três tipos de membranas, a simétrica, a assimétrica e a de filme fino composto, como é apresentado na Figura 3. Para (a) e (b) da Figura 3, tem-se um exemplo de membranas simétricas, onde a estrutura interna é uniforme por toda a extensão da membrana, que pode ser porosa ou não porosa (densa). Já as membranas assimétricas, representada por (c) da Figura 3 são produzidas pelo processo de inversão de fases e consistem de uma camada superior muito fina ( $< 1 \mu\text{m}$ ) e uma camada porosa de maior espessura (até  $100 \mu\text{m}$ ), que serve de suporte e apresenta alta capacidade de fluxo. E as membranas compostas Figura 3 (d), são feitas a partir da aplicação de uma camada fina de acetato de celulose, poliamida ou outra camada ativa ( $0,15$  a  $0,25 \mu\text{m}$  de espessura) sobre um substrato poroso para dar estabilidade à membrana.

Figura 3 – Tipos de estrutura interna das membranas: (a) membrana simétrica com macroporos, (b) membrana não porosa (densa) simétrica, (c) membrana assimétrica e (d) membrana de filme fino composta (TFC), às vezes identificada como membrana assimétrica.



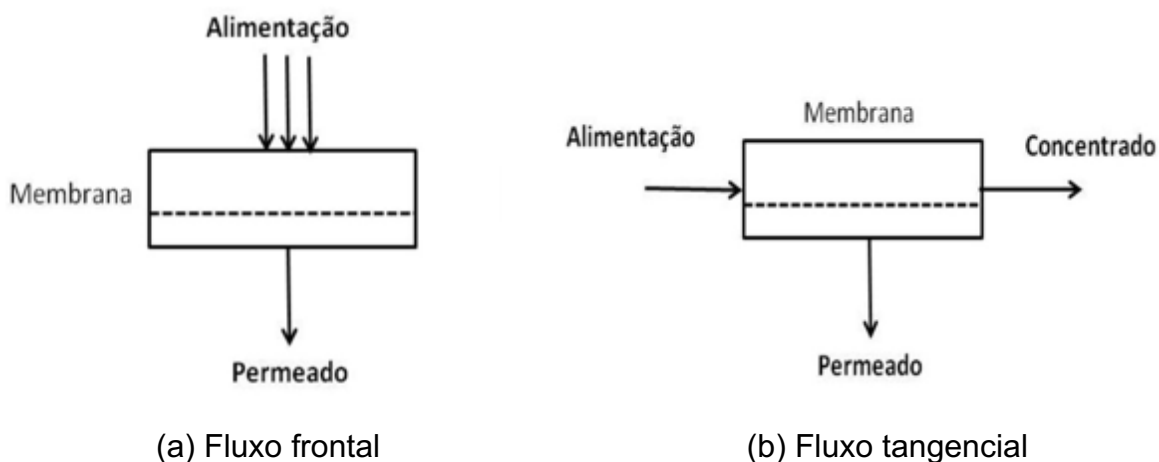
Fonte: Metcalf & Eddy (2016)

### 3.3.1.3 Configuração hidráulica e Força motriz

Os processos de separação por membranas podem apresentar duas configurações hidráulicas: fluxo frontal ou perpendicular (*dead-end*) e fluxo tangencial ou cruzado (*cross-flow*), como pode ser visualizado na Figura 4. No fluxo frontal o material retido se acumula na superfície da membrana, fazendo com que o fluxo de permeado seja decrescente ao longo do tempo. Já no fluxo tangencial os contaminantes permanecem em suspensão, minimizando o acúmulo de material na

superfície da membrana, e conseqüentemente, reduzindo variações na vazão de permeado (METCALF & EDDY, 2016).

Figura 4 – Configuração hidráulica da filtração em membranas. (a) Fluxo Frontal; (b) Fluxo Tangencial



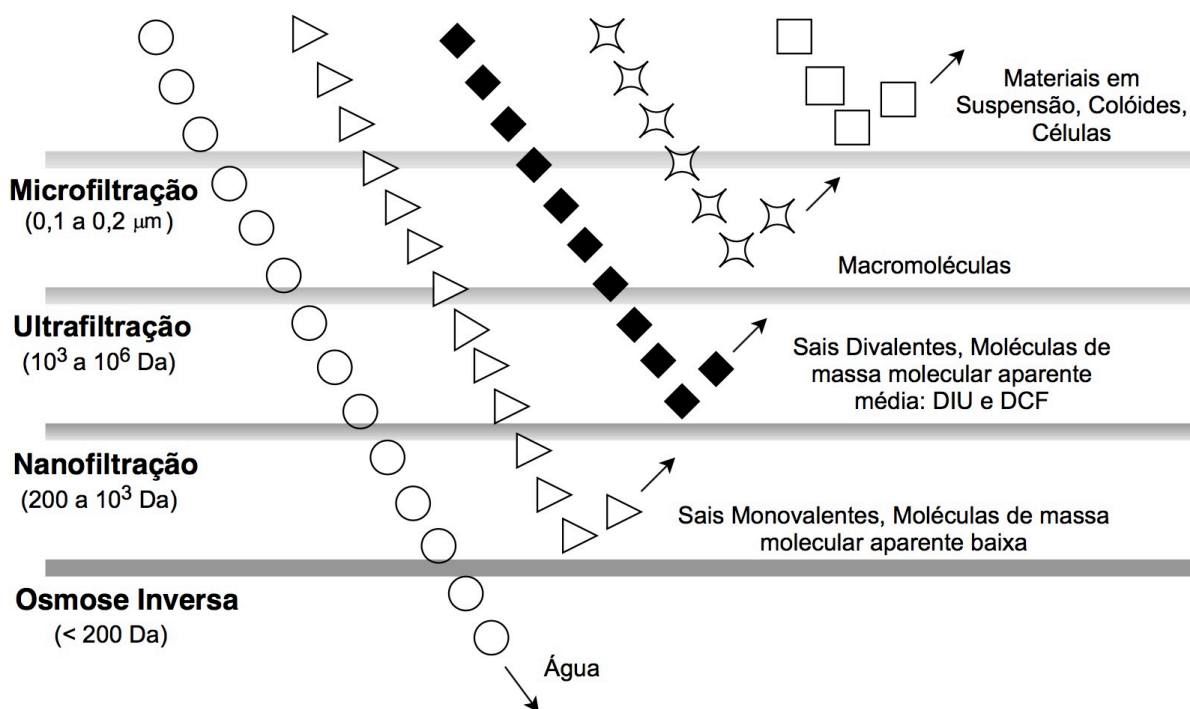
Fonte: Simões (2016)

Crittenden et al. (2012) diz que para uma solução permear uma membrana uma força de impulsão deve ser aplicada. São diversas as forças motrizes que podem exercer essa função, entretanto, para tratamento de água, a força motriz usualmente empregada é o gradiente de pressão ( $\Delta P$ ). Os processos empregados nesse caso são a microfiltração - MF, Ultrafiltração - UF, Nanofiltração - NF e Osmose Inversa - OI. Metcalf & Eddy (2016) também afirma que para esses processos a força motriz para possibilitar a filtração desejada é a pressão hidráulica ou o vácuo.

#### 3.3.1.4 Capacidade de separação de contaminantes

O principal fator que governa a capacidade de separação de cada processo é a abertura dos poros das membranas, pois o tamanho dos poros por si só representa uma barreira física para contaminantes que sejam maiores que a abertura dos mesmos. Desse modo, as membranas de osmose reversa são as que possuem menor diâmetro de poro seguido pelas membranas de nanofiltração, ultrafiltração e microfiltração (DROSTE, 1997). A Figura 5 apresenta a aplicabilidade das membranas de microfiltração, ultrafiltração, nanofiltração e osmose inversa e a Tabela 5 as características gerais dos processos de filtração por membranas.

Figura 5 – Classificação de aplicabilidade das membranas de microfiltração, ultrafiltração, nanofiltração e osmose inversa



Fonte: Adaptado de Schneider & Tsutiya (2001) e Habert et al. (2006)

A pressão de operação decresce na medida em que a abertura dos poros aumenta. Desse modo, a osmose reversa trabalha com as maiores pressões e, portanto, consome mais energia por volume de água tratada ( $\text{kW h m}^{-3}$ ). Por outro lado, apresenta a maior capacidade de separação de contaminantes (DROSTE, 1997).

A eficaz remoção de agrotóxicos pelos processos de separação em membranas relaciona-se com o tipo de membrana ser utilizada, e importantes aspectos devem ser considerados acerca desta, como: porosidade, grau de rejeição de espécies iônicas, rugosidade, carga superficial e composição química. A análise conjunta das variáveis dos compostos e da membrana a ser empregada leva a resultados sobre a força de interação entre ambos (XU et al., 2005; SCHNEIDER & TSUTIYA, 2001).

Kiso et al., (2000) afirma que diversas pesquisas têm apontado que para remoção de agrotóxicos a NF e OI são técnicas eficazes, visto que, a maioria dos agrotóxicos possui massa molecular superior a 200 Daltons. O mesmo pode ser estendido aos fármacos, que também possuem massa molecular na faixa de 200 Daltons.

Tabela 5 - Características gerais dos processos de filtração por membranas.

Processo de Filtração	Força Motriz utilizada	Mecanismo de Filtração típico	Diâmetro do poro ( $\mu\text{m}$ ) ou capacidade de filtração	Materiais	Configuração	Material que permeia
Microfiltração (MF)	Diferença de pressão hidráulica ou vácuo em tanques abertos	Retenção	Macroporos (>50 nm)	Acrilonitrila, cerâmica, polipropileno (PP), polisulfona (PS), politetrafluoretileno (PTFE), fluoreto de polivinilideno (PVDF), náilon	Enrolada em espiral, fibra oca, placa plana	Água e sólidos dissolvidos
Ultrafiltração (UF)	Diferença de pressão hidráulica ou vácuo em tanques abertos	Retenção	Mesoporos (2 – 50 nm)	Poliamida, cerâmica, acetato de celulose (CA), polipropileno (PP), polisulfona (PS), fluoreto de polivinilideno (PVDF), teflon	Enrolada em espiral, fibra oca e placa plana	Água (solvente), sais solúveis de baixa massa molar
Nanofiltração (NF)	Diferença de pressão hidráulica em vasos fechados	Retenção + solubilização/difusão + exclusão	Microporos (<2 nm)	Celulose, poliamida, polisulfona (PS), fluoreto de polivinilideno (PVDF), filme fino composto (TFC)	Enrolada em espiral e fibra oca	Água, sais e moléculas de baixa massa molar
Osmose Inversa (OI)	Diferença de pressão hidráulica em vasos fechados	Solubilização/difusão + exclusão	Densa (<2 nm)	Celulose, poliamida, filme fino composto (TFC)	Enrolada em espiral, placa plana	Água (solvente)

Fonte: Adaptado de Metcalf &amp; Eddy (2016) e Schneider &amp; Tsutiya (2001)

### 3.3.2 Fatores que influenciam o desempenho da membrana

A principal causa do declínio do fluxo de permeado e da perda de qualidade do sistema de osmose reversa é a colmatação da membrana, também conhecida como formação de torta na membrana. A prevenção dessa colmatação depende da água de alimentação a ser tratada e de procedimentos de controle apropriados. Em geral, as fontes de tal fenômeno podem ser divididas em quatro categorias: scale, silte, bactéria e orgânico. Em uma mesma planta mais de uma categoria pode ocorrer (SCOTT, 1997).

De acordo com Baker (2004), scale é causado pela precipitação de sais metálicos dissolvidos na água de alimentação na superfície da membrana. Coloides orgânicos, hidróxido de ferro precipitado, algas e materiais particulados finos são considerados contribuintes para a quantificação de silte.

Baker (2004) diz que a colmatação biológica está fortemente associada à composição da membrana. O material acetato de celulose é nutriente ideal para as bactérias e pode ser destruído em poucas semanas pelo ataque de bactérias. Assim, a água de alimentação a ser utilizada em uma membrana com esse material deve ser esterilizada. Membranas de fibra oca de poliamida também são susceptíveis à ataques bacterianos, já as membranas compostas de filme fino – TFC geralmente são resistentes.

Durante um processo contínuo de separação usando um sistema de osmose inversa, à medida que o solvente atravessa a membrana, a solução no lado de alimentação torna-se cada vez mais concentrada formando uma camada polarizada de concentração a qual é reversível e desaparece quando o processo é encerrado/concluído. Porém, a camada polarizada aumenta a pressão osmótica no lado da alimentação reduzindo a força motriz e, conseqüentemente, reduzindo o fluxo de permeado. Além disso, o aumento da concentração na superfície da membrana facilita a passagem de material através dela reduzindo a seletividade (OLIVEIRA, 2007)

Muitas vezes, a camada polarizada torna-se tão concentrada a ponto de atingir o limite de solubilidade de algumas substâncias e provocar incrustações irreversíveis conhecidas como *fouling*. Nestes casos, o fluxo de permeado diminui e a seletividade também é afetada de forma que a rejeição é reduzida a valores não

mais admissíveis. O termo *fouling* inclui o acúmulo de qualquer tipo de incrustação, desde as biológicas, as orgânicas até as inorgânicas (DOW, 2005).

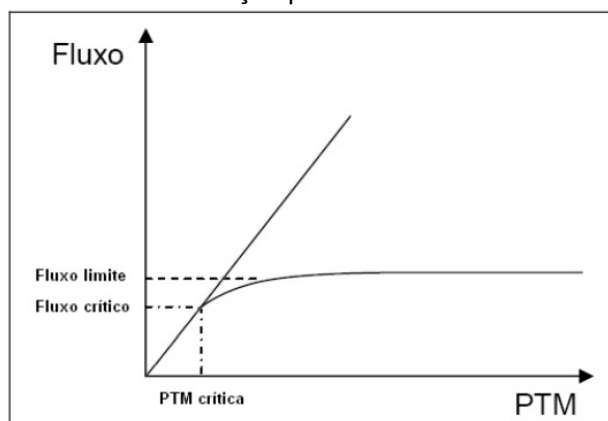
### 3.3.3 Fluxo Crítico e Pressão de Operação

O fluxo crítico marca a transição entre um regime de polarização estável e instável. Há diferentes interpretações para o fluxo crítico. Howell (1995) sugere que para fluxos inferiores ao fluxo crítico não há incrustação por partículas coloidais e tanto a pressão através da membrana quanto o fluxo permeado permanecem constantes. No momento em que o fluxo crítico é ultrapassado o aumento da Pressão Transmembrana - PTM não implica mais em um aumento proporcional do fluxo de permeado, sendo que este tende à um valor limite (fluxo limite).

Assim, é importante considerar a evolução do fluxo de permeado em função da pressão aplicada através da membrana (PTM). Em filtração de solvente puro, o fluxo de permeado aumenta linearmente, dentro de certos limites, com a PTM, a qual constitui a força motriz da filtração necessária para vencer a resistência da membrana. Em contrapartida, para a filtração de suspensões, a PTM depende do acúmulo de partículas depositadas na membrana. A Figura 6 apresenta uma representação do fluxo crítico e fluxo limite em função da pressão aplicada no processo de filtração em membranas.

Pode-se distinguir na Figura 6 duas zonas, uma de PTM baixa e outra elevada. A zona de PTM baixa representa aquela em que o fluxo aumenta linearmente com o aumento da pressão aplicada. Nesta zona a filtração é influenciada somente pela PTM. Na região de PTM elevada, o fluxo não aumenta mais linearmente quando a pressão aplicada aumenta. Nesta zona, a filtração depende do nível de incrustação ou acúmulo de partículas sobre a membrana. O ponto de transição entre as duas zonas corresponde ao fluxo crítico e também a uma PTM crítica (PROVENZI, 2005). Portanto, a evolução do fluxo de permeado em função da PTM é importante para uma melhor caracterização do fenômeno de incrustações.

Figura 6 – Representação do fluxo crítico e fluxo limite em função da pressão aplicada no processo de filtração por membranas.



Fonte: Moravia (2010)

Trabalhar em condições de filtração acima do regime crítico gera um consumo elevado de energia, aumentando assim os custos de operação. Como também a incrustação certamente será irreversível, prejudicando assim desempenho da membrana.

Conforme Metcalf & Eddy (2016), a análise dos processos deve levar em consideração a pressão de operação, o fluxo de permeado, a taxa de recuperação de água e a capacidade de rejeição de contaminantes. Para a operação no modo tangencial (*cross-flow*), a pressão transmembrana é calculada pela Equação 1.

$$PTM = \left( \frac{P_{alim} + P_{conc}}{2} \right) - P_{perm} \quad \text{Equação 1}$$

Em que:

PTM = Pressão transmembrana (bar);

$P_{alim}$  = Pressão de alimentação (bar);

$P_{conc}$  = Pressão do concentrado (bar);

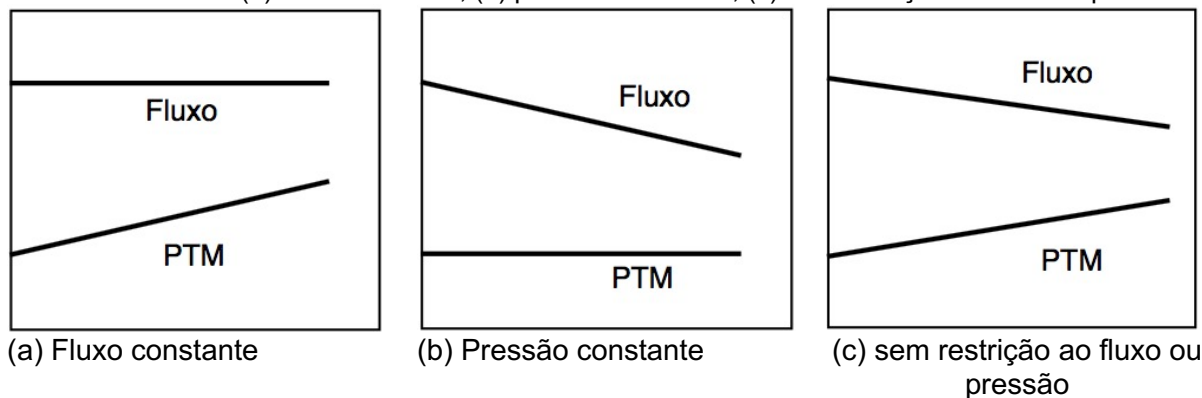
$P_{perm}$  = Pressão do permeado (bar).

### 3.3.4 Estratégias operacionais

Com base no fluxo e na pressão transmembrana, pode-se definir 3 modos operacionais com diferentes estratégias, conforme está apresentado na Figura 7. O primeiro pode ser chamado de fluxo constante, no qual a taxa de fluxo é fixada e a pressão transmembrana aumenta com o tempo. O segundo é o de pressão

transmembrana constante, onde é fixada a pressão transmembrana e o fluxo diminui com o tempo. E por fim, o terceiro modo é onde ambas as grandezas variam com o tempo. Tradicionalmente, o modo de fluxo constante tem sido mais utilizado (BOURGEOUS et al., 1999).

Figura 7 – Três modos de operação dos sistemas de membranas com relação ao fluxo e à pressão transmembrana. (a) fluxo constante; (b) pressão constante; (c) sem restrição de fluxo ou pressão



Fonte: Metcalf & Eddy (2016).

O sistema de filtração por membranas pode operar com a recirculação total ou parcial do concentrado. Apesar de concentrar soluções, a operação com recirculação do concentrado traz como desvantagem constante queda de fluxo e aumento das concentrações dos íons no permeado, já que quanto mais concentrada a alimentação, maior a concentração dos íons no permeado produzido. Assim, dependendo do uso que se fará do permeado (o que implica em uma determinada qualidade), o processo de concentração será limitado (PROSAB, 2009).

### 3.3.5 Estudos realizados com sistemas de filtração por membranas

O sistema convencional de tratamento de água por ciclo completo é considerado ineficiente na remoção de compostos orgânicos dissolvidos e de baixo massa molecular, como os contaminantes emergentes (ORMAD et al., 2008; KISO et al., 2000).

Com a preocupação da qualidade da água em maior evidência e os padrões de potabilidade da água cada vez mais restritos, vê-se a necessidade de adicionar novas etapas ao tratamento de água, tais como uso de carvão ativado granular ou pulverizado e da oxidação (peróxido de hidrogênio ou ozônio). Entretanto, a aplicação dessas duas técnicas mencionadas tem algumas desvantagens, como no

caso da utilização de carvão ativado pulverizado, os filtros podem ficar saturados rapidamente e sua eficiência para eliminar compostos de baixa massa molecular pode ser comprometida em elevadas concentrações de matéria orgânica (BOUSSAHEL et al., 2000). Já para a técnica de oxidação, tem-se a formação de subprodutos tóxicos (organoclorados, trihalometanos), comprometendo a qualidade da água produzida (BOUSSAHEL et al., 2000; ORMAD et al., 2008)

Dentre as tecnologias disponíveis, a filtração por membranas tem se tornado uma técnica promissora na remoção de agrotóxicos e outros contaminantes orgânicos presentes em água.

A remoção dos contaminantes emergentes pelas membranas de nanofiltração e osmose inversa é um processo complicado que envolve muitos parâmetros relacionados à membrana, ao soluto, à composição da água bruta e às condições de operação (DOLAR et al., 2011; PLAKAS; KARABELAS, 2012). De maneira geral, os processos de filtração por membranas, principalmente nanofiltração e osmose reversa, para a remoção de contaminantes solúveis, exigem um pré-tratamento da água bruta, para a remoção de contaminantes solúveis (MIERZWA, 2006).

Existem muitas pesquisas que comprovam a eficiência de remoção de contaminantes emergentes pelo processo de nanofiltração. Algumas pesquisas encontradas na literatura estão listadas na Tabela 6.

Tabela 6 – Resumo das eficiências de remoção de contaminantes emergentes pela 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 ( $1 \mu\text{g L}^{-1}$ 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 ( $5 \text{ mg L}^{-1}$ ou $100 \mu\text{g L}^{-1}$ )	Água destilada, água da torneira e água superficial	Fluxo tangencial ( <i>cross-flow</i> ) Pressão: 8 bar.	Valores superiores a 40% e menores que 100%
Bueno (2013)	NF: Dow NF90, NF270 e Ck-GEOsmonics. OI: SG-GEOsmonics, HR-Koch Membrane e CE-GEOsmonics.	Bancada	Agrotóxicos: metonil, carbofurano e carbaril ( $50 \mu\text{g L}^{-1}$ cada)	Água superficial com e sem pré-tratamento	Pressão: entre 8 e 30 bar	NF: entre 30,0 e 94,3%. OI: entre 75,2 e 95,1%
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 psi para osmose inversa	Valores entre 70 e 100% de remoção
Vergili (2013)	NF: Microdyn-Nadir GmbH FM NP010	Bancada	Carbamazepina, diclofenaco e ibuprofeno ( $0,05$ e $0,1 \mu\text{g L}^{-1}$ )	Água superficial	Fluxo tangencial ( <i>cross-flow</i> ). Pressão: 12 bar	Remoção entre 55 e 61%
Licona et al. (2018)	NF: Dow NF 90 e OI: BW30	Bancada	Fármacos: paracetamol, ibuprofeno, dipirona e diclofenaco	Água superficial	Fluxo frontal ( <i>dead-end</i> ). Pressão: 20 bar	Remoção média de 90 e 98% para NF e OI, respectivamente
Haouche et al. (2018)	Dow NF270	Bancada	Diclofenaco sódico ( $3 \text{ g L}^{-1}$ )	Efluente industrial	Fluxo frontal ( <i>dead-end</i> ). Pressão: 3 bar	Remoção de 95%

Fonte: Boussahel et al. (2002); Zhang et al. (2004); Bueno (2013); Tateoka (2014); Vergili (2013); Licona et al. (2018); Haouche et al. (2018).

## 4 MATERIAL E MÉTODOS

### 4.1 DELINEAMENTO EXPERIMENTAL

A fim de se avaliar a remoção dos contaminantes diuron - DIU e diclofenaco – DCF pela aplicação da técnica de filtração em membranas, foi implementado, primeiramente, um método de análise quali-quantitativa para os contaminantes de interesse. A implementação e validação do método foi realizada no Centro de Treinamento e Pesquisa em Segurança de Alimentos e Águas da Universidade Estadual de Londrina – UEL. Já as fases experimentais de tratabilidade 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. O trabalho foi delineado em fases experimentais A, B e C, como pode ser visualizado na Figura 8.

A fase experimental A refere-se à implementação e validação do método de análise quali-quantitativa dos contaminantes DIU e DCF.

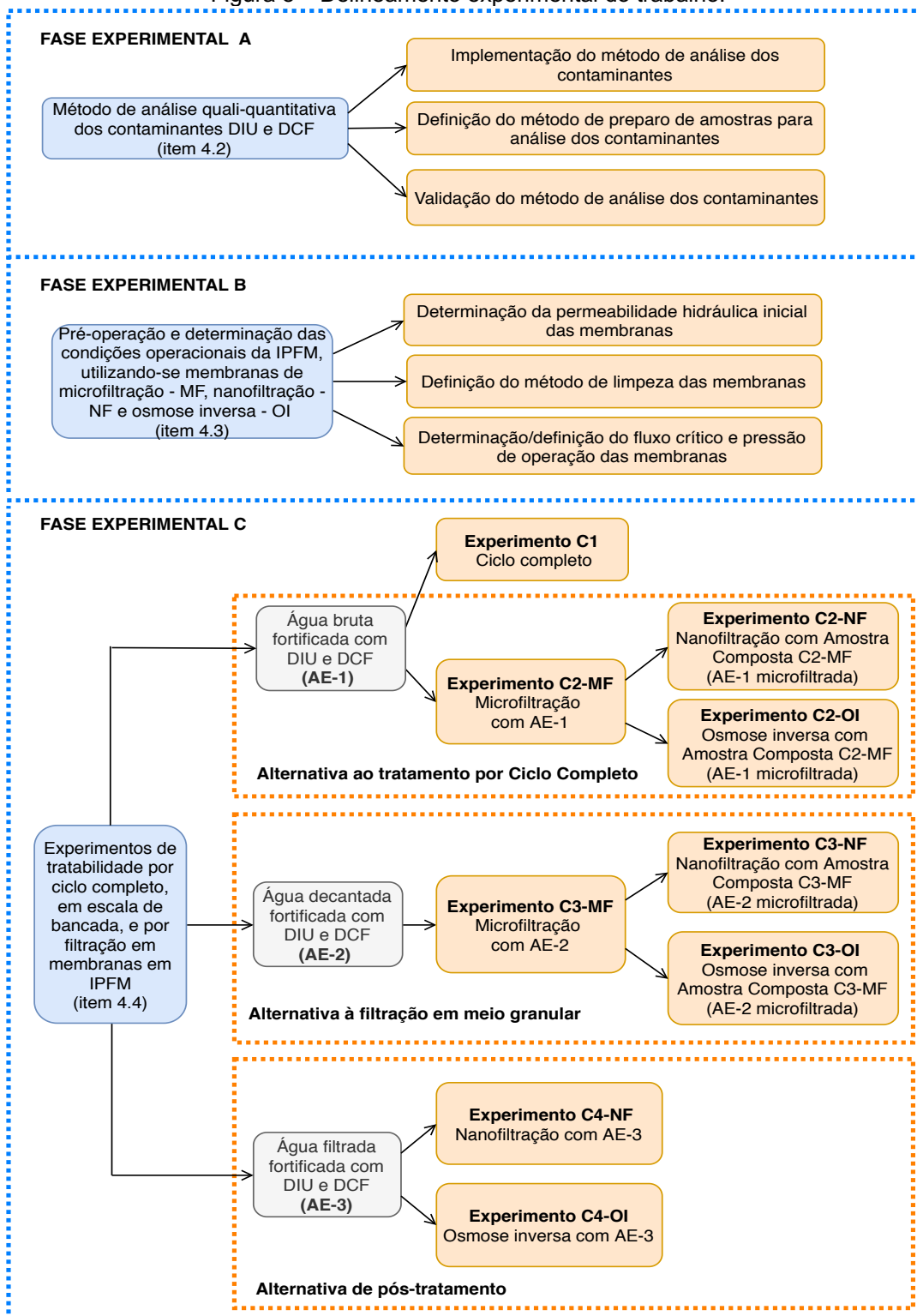
Na fase experimental B, foram finalizadas as modificações da IPFM e realizadas as atividades de pré-operação e determinação das condições operacionais da IPFM.

Por fim, na fase experimental C, foram desenvolvidos os experimentos de tratabilidade utilizando-se águas de estudo preparadas com águas coletadas do 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, do Ribeirão Cafezal, fortificada com DIU e DCF para resultar em concentrações finais da ordem de 1000 e 50  $\mu\text{g L}^{-1}$ , respectivamente, a fim de possibilitar a avaliação do desempenho da filtração em membranas (Experimentos C2-MF; C2-NF e C2-OI) como alternativa ao tratamento por ciclo completo (Experimento C1);
- Água de estudo 2 – AE-2: preparada com água decantada fortificada com DIU e DCF (para resultar em concentrações finais similares às obtidas para AE-1 decantada no Experimento C1), a fim de possibilitar a avaliação do desempenho 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 DIU e DCF (para resultar em concentrações finais similares às obtidas para AE-1 filtrada no Experimento C1), a fim de possibilitar a avaliação do desempenho da filtração em membranas (Experimentos C4-NF e C4-OI) como alternativa de pós-tratamento.

Figura 8 – Delineamento experimental do trabalho.



Fonte: a autora (2019)

## 4.2 FASE EXPERIMENTAL A – IMPLEMENTAÇÃO E VALIDAÇÃO DO MÉTODO DE ANÁLISE QUALI-QUANTITATIVA DE DIU E DCF

A fase experimental A teve como foco definir o método de análise para detecção e quantificação dos contaminantes de interesse a ser utilizado em todas as etapas da pesquisa. Para tal, foram realizadas etapas de implementação do método de análise, definição das condições de preparo das amostras e por fim, validação do método de análise quali-quantitativa de DIU e DCF.

É imprescindível ressaltar que esta fase experimental foi realizada 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.

### 4.2.1 Implementação do método de análise quali-quantitativa de DIU e DCF

Para a detecção e quantificação de DIU e DCF, foi utilizado o Cromatógrafo Líquido de Ultra Eficiência Acoplado a Espectrometria de Massas – UPLC-MS/MS da marca Waters e padrões de diuron (marca Pestanal, estado sólido, grau de pureza > 98%, BCBS0837V) e de diclofenaco (marca Infa Group, estado sólido, grau de pureza ≈ 100%).

A análise cromatográfica foi realizada utilizando-se: coluna C18 (Acquity UPLC BEH C18, preenchimento com partículas de 1,7 µm de diâmetro médio e dimensões de 2,1 mm de diâmetro e 50 mm de comprimento); temperatura da coluna de 40°C; vazão de fase móvel de 0,45 mL min<sup>-1</sup>; tempo de corrida de 10 minutos; e volume de injeção de 10 µL. A ionização dos compostos no detector de massas foi realizada através da técnica de *electrospray* no modo positivo (ESI+), com emprego de fases móveis em modo gradiente (Tabela 7) compostas por: água com 0,1% de ácido fórmico (grau HPLC, marca Fluka Analytical 50%) - Fase A; e metanol (grau LC-MS, J.T. Baker ou Honeywell) com 0,1% de ácido fórmico - Fase B.

Tabela 7 - Gradiente da fase móvel do método de análise de DIU e DCF no UPLC-MS/MS

Tempo (min)	Vazão (mL min <sup>-1</sup> )	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: a autora (2019)

O método de Monitoramento de Reações Múltiplas – MRM foi implementado utilizando-se o software *Targetlynx*. Foi empregado argônio como gás de colisão, com pressão na célula de colisão de  $3,5 \cdot 10^{-3}$  mbar, voltagem do capilar de 3 kV, voltagem do cone extrator de 65 V, temperatura de fonte de 150 °C, temperatura de gás de dessolvatação (Nitrogênio) de 350 °C e fluxo de 800 L h<sup>-1</sup>. Essas condições foram adaptadas de estudos disponíveis na literatura, tais como, nota de aplicação (Application note 720002628EN AG) de Morphet & Hancock (2008) e estudos de Wille et al. (2010), Al-Qaim (2013) e Tavazzi et al. (2014).

A energia de colisão de cada analito foi otimizada em função da transição de quebra de massas com maior intensidade de sinal. Posteriormente, para cada analito foram escolhidas 2 transições de massas, sendo uma para quantificação e outra para confirmação. Os parâmetros instrumentais empregados para cada contaminante estão apresentados na Tabela 8.

Tabela 8 – Parâmetros instrumentais adotados para DIU e DCF no método MRM do UPLC-MS/MS

Composto	Massa Molecular (g mol <sup>-1</sup> )	Transição de quantificação (m z <sup>-1</sup> )	Transição de confirmação (m z <sup>-1</sup> )	Voltagem do cone (V)	Energia de colisão (eV)	Tempo de retenção (min)
DIU	233,10	72,1	46,3	34	18	3,26
DCF	296,05	214,09	250,04	24	36	4,09

Fonte: a autora (2019)

A quantificação de cada composto foi realizada por meio da integração automática dos picos dos cromatogramas utilizando-se a ferramenta *Quanlynx* do software *Masslynx*.

#### 4.2.2 Preparo de amostras

O preparo de amostras foi realizado de acordo com a metodologia adaptada de Sodr e et al. (2010), Mantagner et al. (2014), Melo (2017) e Jurkevicz (2017). Primeiramente, 500 mL cada 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 constituídos por seringas plásticas (capacidade de 5 mL) preenchidas com 500 mg de sílica C18 ODS (marca Fuji Silysia Chemical LTD).

Os cartuchos foram confeccionados dispondo-se quatro membranas de 1,2  $\mu\text{m}$  na parte inferior, 500 mg de sílica C18 ODS, compactados manualmente, seguida por mais duas membranas de mesma porosidade na parte superior. Estes foram acoplados a um sistema de vácuo para passagem da amostra pela sílica. Tal sistema foi operado com pressão de 100 a 300 mm Hg em bomba (TE-058 da Tecnal), com vazão variando entre 8 e 10 mL  $\text{min}^{-1}$ .

Inicialmente, o cartucho de extração foi acondicionado/ativado com 4 mL de metanol, seguidos de 4 mL de acetonitrila (ambos graus HPLC, marca J.T. Baker) e 4 mL de água ultrapura. Após a passagem do volume específico de amostra sob vácuo, os analitos retidos na sílica foram eluídos em 4 mL de metanol e 4 mL de acetonitrila em frasco âmbar, para posterior secagem.

Para a definição das condições de secagem e ressuspensão das amostras, realizou-se um teste variando-se a forma de secagem (rotavapor – modelo 801, Fisatom, e fluxo de nitrogênio gasoso), a temperatura de banho maria (25 e 40  $^{\circ}\text{C}$ ) e a concentração de metanol (soluções com 10, 50 e 100% (v/v) de metanol em água ultrapura) para ressuspensão dos analitos (Tabela 9).

Tabela 9 – Condições experimentais de secagem e ressuspensão

Concentração de DIU e DCF ( $\text{ng L}^{-1}$ )	Forma de secagem	Temperatura ( $^{\circ}\text{C}$ )	Porcentagem de metanol para ressuspensão (%)	Nomenclatura
500	Rotavapor (RV)	25	10	RV 25 $^{\circ}\text{C}$ 10%
			50	RV 25 $^{\circ}\text{C}$ 50%
			100	RV 25 $^{\circ}\text{C}$ 100%
		40	10	RV 40 $^{\circ}\text{C}$ 10%
			50	RV 40 $^{\circ}\text{C}$ 50%
			100	RV 40 $^{\circ}\text{C}$ 100%
	Nitrogênio gasoso ( $\text{N}_2$ )	25	10	$\text{N}_2$ 25 $^{\circ}\text{C}$ 10%
			50	$\text{N}_2$ 25 $^{\circ}\text{C}$ 50%
			100	$\text{N}_2$ 25 $^{\circ}\text{C}$ 100%
		40	10	$\text{N}_2$ 40 $^{\circ}\text{C}$ 10%
			50	$\text{N}_2$ 40 $^{\circ}\text{C}$ 50%
			100	$\text{N}_2$ 40 $^{\circ}\text{C}$ 100%

Fonte: a autora (2019)

Assim, 12 amostras de 500 mL de água ultrapura foram fortificadas com 500  $\text{ng L}^{-1}$  de DIU e de DCF. Após extração em SPE, seis amostras foram secas em rotavapor, sendo três submetidas ao banho maria à temperatura de 25  $^{\circ}\text{C}$  e outras três a 40  $^{\circ}\text{C}$ . Posteriormente à secagem, os analitos foram ressuspensos em 1 mL de soluções com 10, 50 e 100% (v/v) de metanol em água ultrapura, resultando,

portanto, na concentração da amostra em 500 vezes. De maneira similar, outras seis amostras foram secas com fluxo de nitrogênio gasoso e submetidas às mesmas variações.

Para uma melhor homogeneização, após a adição de 1 mL de solução, as amostras foram sonicadas em lavadora ultrassônica (Q21/40 da UNIQUE, capacidade de 21 litros) por 15 minutos seguido por agitação tipo vórtex (modelo Orbital Shaker, IKA). Em seguida, as amostras foram filtradas em membranas de Fluoreto de polivinilideno – PVDF de 0,22  $\mu\text{m}$  de porosidade e dispostas em *vials* (capacidade volumétrica de 2 mL) com septo de camada dupla e tampa rosqueável. As amostras foram acondicionadas em freezer a  $-20\text{ }^{\circ}\text{C}$  para posterior análise em UPLC-MS/MS.

O teste teve como intuito verificar a possibilidade de degradação dos analitos em função da temperatura e a influência da concentração de solvente orgânico na solução de ressuspensão dos analitos, de forma a aumentar a recuperação dos compostos em estudo.

#### **4.2.3 Validação do método de análise quali-quantitativa de DIU e DCF**

De modo a garantir a confiabilidade do método de análise quali-quantitativa de análise dos contaminantes DIU e DCF, realizou-se a validação do mesmo conforme as diretrizes estabelecidas por Anvisa (2003) e INMETRO (2011). Assim, o processo de validação levou em consideração 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**

Conforme Anvisa (2003), linearidade é a capacidade de uma metodologia analítica de demonstrar que os resultados obtidos são diretamente proporcionais à concentração do analito na amostra, dentro de um intervalo específico de concentrações. Assim, para sua avaliação foram elaboradas duas curvas analíticas de calibração contendo DIU e DCF com concentrações teóricas variando de  $0,16\text{ }\mu\text{g L}^{-1}$  a  $200\text{ }\mu\text{g L}^{-1}$ . Para isso, massas secas dos padrões foram pesadas (MS204S/A04, marca Mettler Toledo) e dissolvidas em metanol (grau HPLC, da marca J.T. Baker), constituindo uma solução estoque com concentração de

500 mg L<sup>-1</sup> que foi diluída em metanol resultando nos 11 níveis de concentração teórica a seguir:

- Concentrações: 0,16; 0,31; 0,63; 1,25; 2,50; 5,0; 10,0; 25,0; 50,0; 100,0; 200,0 µg L<sup>-1</sup>.

Foram feitas duas curvas, por dois analistas diferentes, e as mesmas foram analisadas em triplicata no UPLC-MS/MS para determinação da relação sinal medido (área dos picos) e concentração do ponto da curva. Além destas, em geral, a cada 10 leituras, foram analisadas em triplicata amostras consideradas como “branco”, que continham apenas metanol, com o intuito de controlar e eliminar possíveis residuais de amostras retidos na coluna do UPLC-MS/MS ou mesmo nos solventes utilizados.

Deste modo, conforme as determinações contidas em INMETRO (2011), a equação da reta (Equação 2) que expressa essa relação foi elaborada tomando como base:

$$y = ax + b \quad \text{Equação 2}$$

Em que:

y = resposta medida (área do pico - adimensional);

x = concentração do analito (µg L<sup>-1</sup>);

a = inclinação da curva (sensibilidade);

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

Com base na Equação 2, foi elaborada a curva de resposta das áreas, e a partir dela determinado o coeficiente de determinação – R<sup>2</sup> que expressa como as variabilidades das variáveis sinal medido e concentração do analito estão relacionadas, como mostra a Equação 3:

$$R^2 = 1 - \frac{SQ_{res}}{SQ_{tot}} \quad \text{Equação 3}$$

Em que:

R<sup>2</sup> = coeficiente de determinação;

SQ<sub>res</sub> = soma dos quadrados dos resíduos;

$SQ_{tot}$  = soma total dos quadrados.

A partir do coeficiente de determinação, calculou-se o coeficiente de correlação linear –  $r$ , pela Equação 4, utilizado para indicar o quanto a reta está adequada ao modelo matemático gerado pela Equação 2. Neste trabalho, a linearidade foi considerada satisfatória para valores de  $r$  superiores a 0,99, conforme Anvisa (2003).

$$r = \sqrt{R^2} \quad \text{Equação 4}$$

Em que:

$r$  = coeficiente de correlação.

O intervalo de aplicação (faixa entre o limite superior e o limite inferior da curva de calibração) foi estabelecido conforme recomenda Anvisa (2003), por meio da confirmação de que o método apresenta linearidade adequada quando utilizado para amostras que contêm quantidades dos analitos dentro do intervalo especificado.

#### 4.2.3.2 Limite de Detecção – LD e Quantificação – LQ

A determinação do LD e LQ foi realizada a partir das mesmas curvas empregadas no cálculo de linearidade. O LD foi determinado para obter a menor concentração dos analitos DIU e DCF que o método cromatográfico é capaz de detectar, sem necessariamente quantificar. Para tal, utilizou-se as recomendações contidas em Anvisa (2003), que determina o cálculo do LD de acordo com a Equação 5:

$$LD = \frac{DP_a \cdot 3}{IC} \quad \text{Equação 5}$$

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 dos analitos DIU e DCF representam as menores concentrações que o método cromatográfico pode quantificar e foi determinado tomando como base a Equação 6, recomendada pela Anvisa (2003).

$$LQ = \frac{DP_a \cdot 10}{IC}$$

Equação 6

Em que:

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

DP<sub>a</sub> = desvio padrão do intercepto com eixo y das curvas de calibração elaboradas;

IC = inclinação média das curvas.

#### 4.2.3.3 Precisão e exatidão

De acordo com Anvisa (2003), a precisão é uma avaliação da proximidade dos resultados obtidos em uma série de medidas de uma amostragem múltipla de uma mesma amostra e é considerada em três níveis distintos: repetibilidade (precisão intracorrída); precisão intermediária (precisão intercorrída); e reprodutibilidade (precisão interlaboratorial). Já a exatidão é a proximidade dos resultados obtidos pelo método em estudo em relação ao valor verdadeiro.

A exatidão e a precisão intracorrída do método foram avaliadas por meio de experimento de recuperação. Anvisa (2003) dispõe que a repetibilidade (precisão intracorrída) deve ser avaliada por no mínimo 9 determinações, sendo 3 concentrações diferentes, baixa, média e alta, em triplicata. Estas devem ser analisadas em um curto período de tempo, com a mesma instrumentação e o mesmo analista.

Para tal, amostras de 500 mL de água ultrapura foram fortificadas em triplicata com Padrões – PD e Produtos Comerciais – PC de DIU (produto Herburon, fornecido pela ADAMA BRASIL S/A, concentração de  $500 \text{ g L}^{-1}$ , lote 074-15-10200) e de DCF (Laboratório EMS, comprimidos de  $50 \text{ mg L}^{-1}$ , lote L966808) a partir de uma solução estoque de  $500 \text{ mg L}^{-1}$  em metanol, de modo a se obter amostras com 200, 500 e  $1000 \text{ ng L}^{-1}$ .

Assim, 500 mL de água ultrapura (branco) e as demais 9 amostras fortificadas foram preparadas de acordo com a melhor condição selecionada do item 4.2.2 para

posterior análise do UPLC-MS/MS. Além disso, verificou-se a repetibilidade por meio das curvas analíticas empregadas no item 4.2.3.1. A porcentagem de recuperação foi determinada de acordo com a Equação 7, recomendada por Anvisa (2003).

$$REC(\%) = \frac{C_{\bar{x}}}{C_t} \times 100 \quad \text{Equação 7}$$

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 intermediária (precisão intercorridas) consiste na verificação da concordância entre os resultados gerados pelo método na mesma instrumentação em dois dias distintos, com analistas diferentes (ANVISA, 2003). Nesse trabalho, as curvas analíticas foram preparadas por dois analistas diferentes, visto que o UPLC-MS/MS possui injetor automático e a variação de analista não acarretaria na variação dos dados. Portanto, a obtenção da precisão intercorrida e intracorrida foi obtida por meio do cálculo da média dos valores de desvio padrão relativo - DPR de cada ponto da curva, conforme Equação 8, recomendada por Anvisa (2003).

$$DPR(\%) = \frac{DP_a}{CMD} \times 100 \quad \text{Equação 8}$$

Em que:

DPR = Desvio padrão (%);

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

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

Anvisa (2003) determina o valor máximo de 5% para o DPR como sendo o aceitável para a validação do método. No entanto, Montagner et al. (2014), em seu estudo de validação, estabelece um DPR admissível de até 20%.

Sendo assim, o método é considerado preciso se os valores de DPR resultassem inferiores a 20% e exato se as recuperações resultassem na faixa de 70 a 130%, seguindo critério da Anvisa (2003).

#### 4.2.3.4 Efeito Matriz – EM

O efeito matriz foi avaliado comparando 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 da matriz na detecção e quantificação dos analitos.

Para isso, volumes de 500 mL das duas matrizes foram fortificadas com padrões de DIU e de DCF nas concentrações de 5,0; 10,0; 20,0; 50,0; 100,0 e 200,0  $\mu\text{g L}^{-1}$ . As amostras foram preparadas de acordo com a melhor condição selecionada no item 4.2.2 para posterior análise do UPLC-MS/MS. Todas as curvas de calibração foram analisadas em triplicata e as respostas médias dos picos foram dispostas em gráficos de dispersão conforme Equação 2.

Assim, o cálculo do EM foi realizado a partir da comparação dos valores de coeficientes angulares por meio do cálculo do realce ou supressão das curvas de cada matriz comparando-os com a curva de calibração elaborada no item 4.2.3.1, de forma a verificar o realce ou supressão dos valores das áreas respostas obtidas de cada respectiva curva, conforme Equação 9.

$$EM (\%) = \left( \frac{IC_{CM} \times 100}{IC_{CS}} \right) - 100 \quad \text{Equação 9}$$

Em que:

EM = efeito matriz (%);

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

$IC_{CS}$  = Inclinação média da curva com solvente;

Caldas et al. (2016) determina os efeitos dos componentes das diferentes matrizes na ionização promovida pelo UPLC-MS/MS de acordo com a porcentagem de supressão (-) ou realce (+) do sinal/área do cromatograma.

#### 4.2.3.5 Especificidade/Seletividade

Especificidade/Seletividade representa a capacidade do método de medir um composto na presença de outros componentes como impurezas, subprodutos de degradação e outros componentes da matriz que possam vir a interferir na eficiência do método (ANVISA, 2003).

Segundo Anvisa (2003), métodos cromatográficos que utilizam espectrometria de massas, nos quais as transições/quebras de moléculas são utilizadas para confirmação e quantificação do analito, atestam por si só a seletividade do método.

Portanto, 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 das curvas de calibração elaboradas no estudo de EM (item 4.2.3.4). Essa avaliação foi realizada por meio da comparação entre os cromatogramas dos pontos fortificados com padrões analíticos e os cromatogramas dos “brancos”, visando verificar se havia sinais de ruídos na região do tempo de retenção dos compostos de interesse, bem como analisar as possíveis variações no tempo de retenção.

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

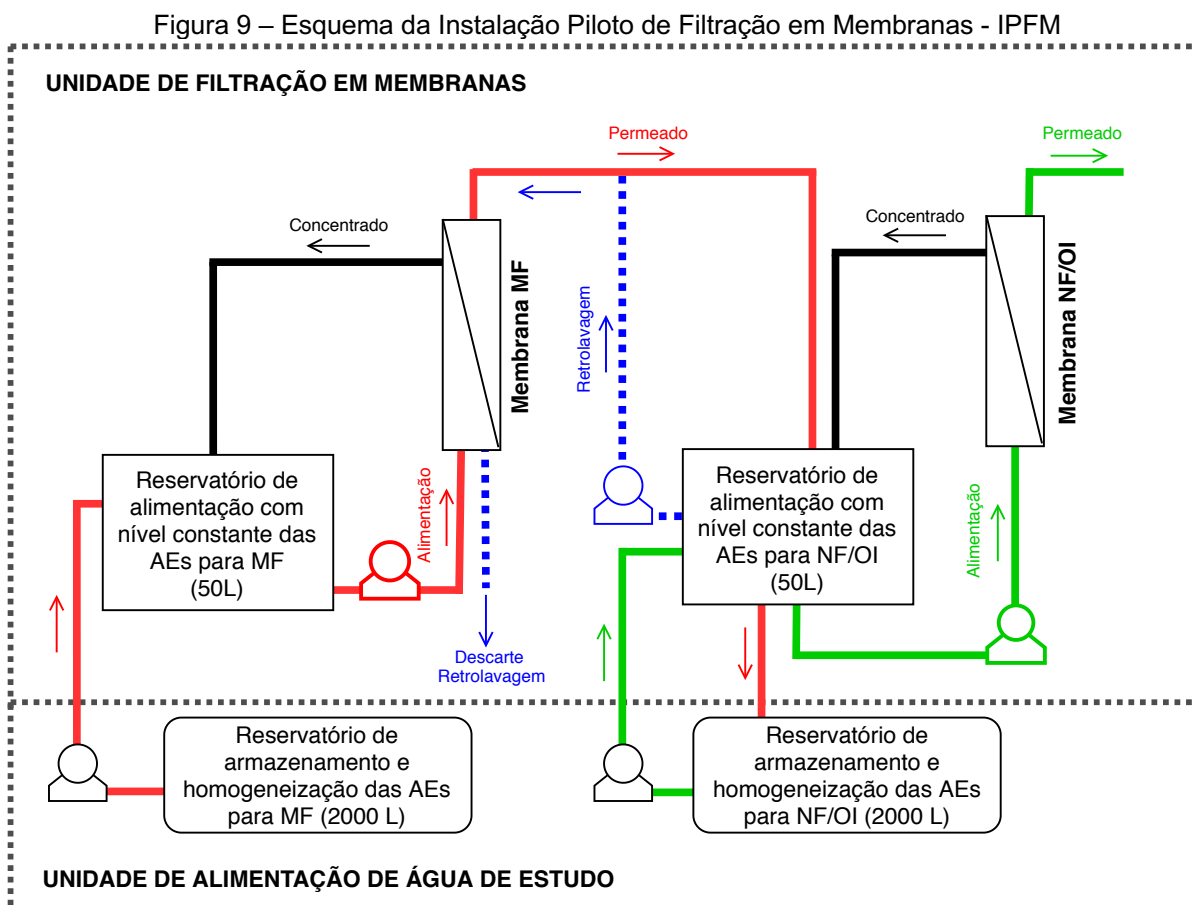
Nesta fase experimental, as membranas de MF, NF e OI foram caracterizadas em relação a sua permeabilidade hidráulica inicial, situação em que as membranas ainda não haviam sido utilizadas. A partir do valor desse parâmetro adotado como referência, foi possível averiguar a recuperação promovida pelo processo de limpeza físico-química adotado e perdas da capacidade de filtração associada ao processo de *fouling*, após cada experimento.

A fase experimental B também englobou os ensaios de fluxo crítico, visando o estabelecimento das pressões de operação mais adequadas a serem aplicadas durante os experimentos de tratabilidade, de forma a evitar a ocorrência de *fouling*, por um 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 interesse 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 9. 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 ou osmose inversa. As linhas de cor preta indicam o fluxo dos concentrados e as de cor azul, da água para retrolavagem.



Fonte: a autora (2019).

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 (de polietileno reforçado com fibra de vidro, com capacidade volumétrica de 2000 L) para armazenamento e homogeneização da água de por meio de um dispositivo de recirculação, composto por uma bomba centrífuga (Eletroplas – ICS-50B, 0,5 HP), válvulas de manobra e mangueiras (trançadas de PVC), de forma a possibilitar o encaminhamento da água para o reservatório (de PVC com capacidade volumétrica de 50 L, dotado de extravasor de grandes dimensões) para regularização de nível e alimentação do sistema.

#### **4.3.1.2 Unidade de Filtração em Membranas**

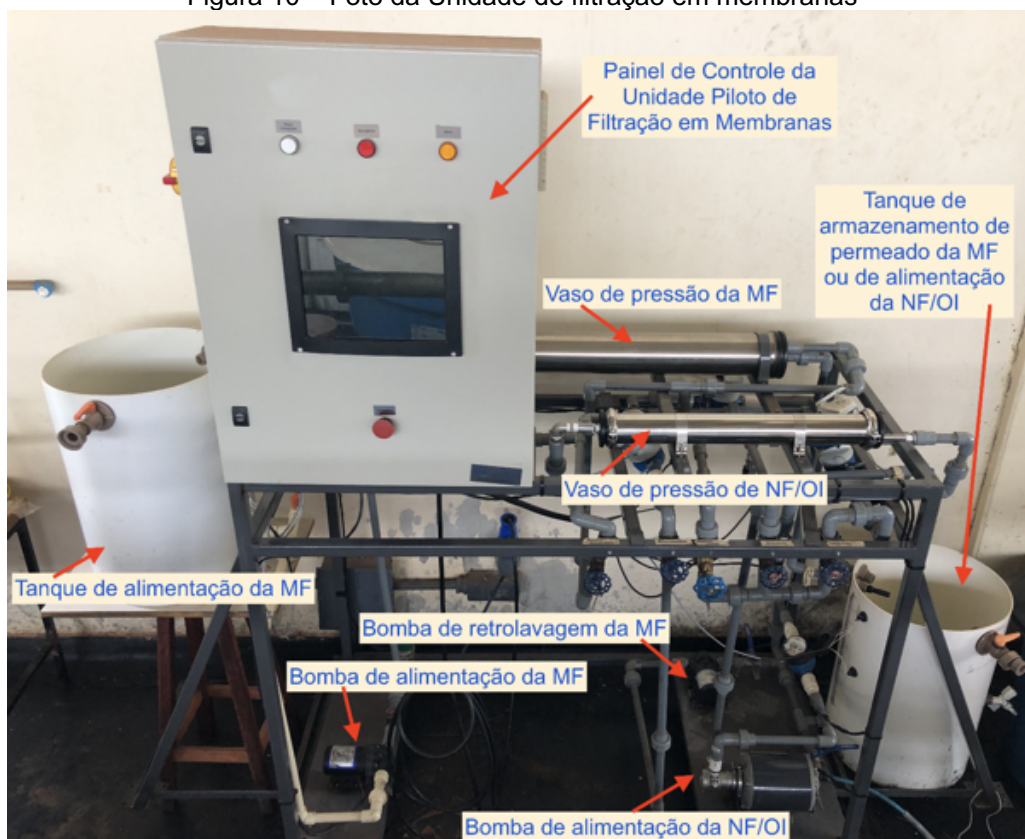
A unidade de filtração em membranas foi fabricada pela PAM Membranas Seletivas (Figura 10). O equipamento possui um suporte de aço carbono, e foi montado com tubulações CPVC Sh 80 (tubulação com elevada resistência química, mecânica e à corrosão, com dimensões schedule 80) e é composto pelos seguintes 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 processo;
- Rotâmetro para medição da vazão nas diferentes linhas de processo;
- Válvulas esferas para acionamento e isolamento das diferentes linhas de processo e drenagem dos tanques de alimentação e de permeado;
- Válvula agulha para ajuste de vazão e controle de pressão manual dos vasos do sistema;
- Tanque de alimentação e de permeado em polipropileno;
- Dois vasos de pressão para acondicionar as membranas, sendo um para as

membranas de MF/UF e outro para NF/OI;

- Válvulas solenoides de três vias, com acionamento elétrico, que permitem alteração automática das operações de filtração e retrolavagem da MF/UF;
- Válvulas solenoides de duas vias, com acionamento elétrico, que permitem o inter-travamento para a realização de retrolavagem 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 10 – Foto da Unidade de filtração em membranas



Fonte: a autora (2019).

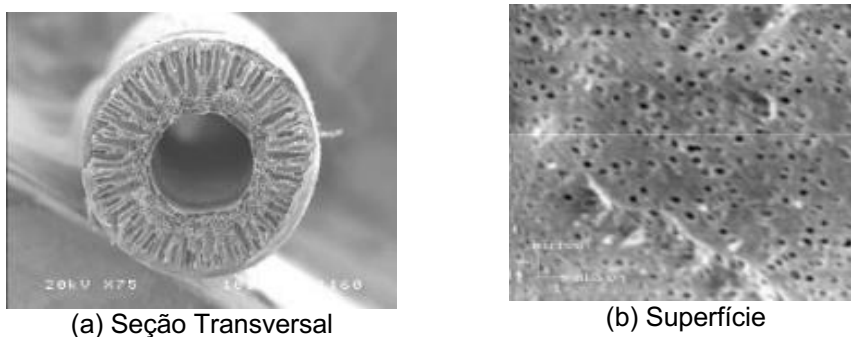
Os módulos de filtração operaram em regime de fluxo tangencial. Por meio de um display, contido no painel elétrico, dotado de uma tela *touchscreen*, realizava-se o ajuste dos parâmetros operacionais. A operação durante os experimentos de filtração ocorreu de modo automático, ou seja, a pressão de operação 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 (nº 1444 da PAM Membranas Seletivas) utilizado nos experimentos de microfiltração- é constituído por membranas de geometria cilíndrica, do tipo fibra oca de poliéterimida, com diâmetro externo das fibras entre 0,9 e 1,0 mm, tamanho médio dos poros na superfície externa das fibras de 0,4  $\mu\text{m}$  e fibras com camada seletiva externa. O módulo possui área total de permeação de 5  $\text{m}^2$ , 95 cm de comprimento e 6,5 cm de diâmetro.

De acordo com as especificações fornecidas pelo fabricante, a membrana de MF possui uma retenção de 99,9% dos microrganismos e dos sólidos suspensos presentes no produto a ser processado e opera em condições de pH entre 2,0 e 13,0 e temperatura máxima de até 55°C. Neste tipo de membrana, a filtração ocorre de fora para dentro das fibras e, conseqüentemente, o microfiltrado escoá pelo interior das fibras. A morfologia das fibras ocas de MF pode ser visualizada na fotomicrografia da Figura 11.

Figura 11 – Fotomicrografias ilustrativas da morfologia das fibras ocas de MF



Fonte: Pam Membranas Seletivas (2019)

O módulo de membrana de nanofiltração (M-N2521A9 da AMI Membranes) utilizado foi do tipo em espiral de poliamida. Segundo o fabricante, possui uma média de rejeição de sais de 90%, opera em temperatura máxima de 45°C, alimentação com turbidez máxima de 1,0 uT e intervalo de pH entre 3,0 e 10,0. O módulo contém 1,2  $\text{m}^2$  de área de permeação, 53,3 cm de comprimento e 6,4 cm de diâmetro.

Já para a etapa de osmose inversa, utilizou-se a membrana (TW30-2521 FILMTEC™ da DOW) tipo espiral composta por um filme fino de poliamida. De acordo com o fabricante, pode-se operá-la a uma temperatura máxima de 45°C e

faixa de pH entre 2,0 e 11,0. Ainda, possui rejeição de sais de 99,5%, área de permeação de 1,2 m<sup>2</sup>, 53,3 cm de comprimento e 6,1 cm de diâmetro.

#### 4.3.2 Permeabilidade hidráulica das membranas

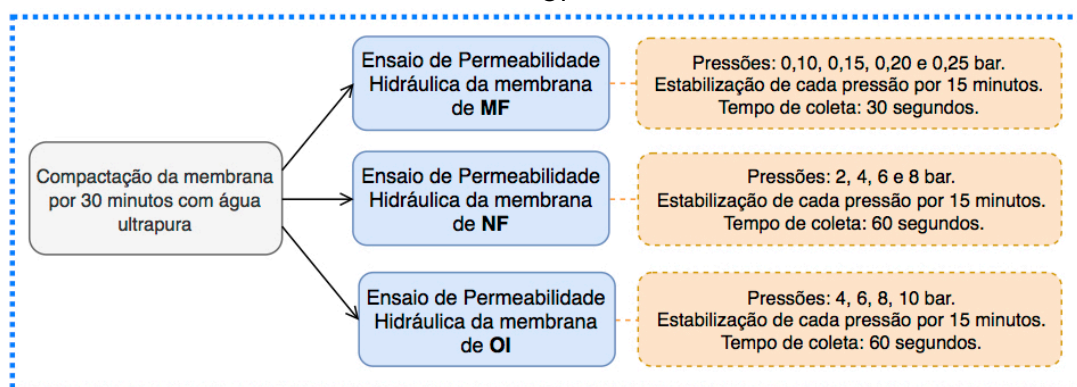
Como já relatado, a determinação da permeabilidade hidráulica das membranas foi realizada antes do uso (denominada permeabilidade original) e após a limpeza físico-química das membranas ao final de cada experimento.

O procedimento de ensaio para avaliação da permeabilidade das membranas iniciava-se com a compactação das mesmas, através da alimentação do sistema com água ultrapura durante 30 minutos sob pressão de 0,2; 8 e 10 bar para MF, NF e OI, respectivamente, conforme recomendações da literatura (STREIT, 2009; MORAVIA, 2010; BAKER, 2004). 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, foram aplicadas diferentes pressões para cada ensaio de permeabilidade e monitorados seus respectivos fluxos. Para a MF, as pressões verificadas variaram entre os valores 0,10, 0,15, 0,20 e 0,25 bar, a depender da pressão máxima resultante com o fechamento total do registro de pressurização do vaso e da qualidade da água. Para NF e OI, as pressões verificadas foram de 2, 4, 6 e 8 bar e de 4, 6, 8 e 10 bar, respectivamente. Cada patamar de pressão foi mantido por 15 minutos, com o intuito de garantir sua estabilidade, e só então a vazão do permeado foi obtida, através da coleta de água permeada por 30 segundos para MF e por 60 segundos para NF e OI. Uma vez que a etapa de compactação foi realizada para os valores de pressão máxima, a aplicação das diferentes pressões foi realizada de forma decrescente.

Os valores obtidos para vazão de permeado foram convertidos para fluxo de permeado (L h<sup>-1</sup> m<sup>-2</sup>) 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<sup>-1</sup> m<sup>-2</sup> bar<sup>-1</sup>). O delineamento descrito está representado na Figura 12.

Figura 12 – Delineamento do ensaio de permeabilidade hidráulica para as membranas de MF, NF e OI



Fonte: a autora (2019)

Diversos fatores interferem na permeabilidade hidráulica da membrana, podendo-se destacar dentre eles, a característica da água de alimentação, a temperatura e a pressão. Por esse motivo, os ensaios de permeabilidade hidráulica foram realizados com água ultrapura e os fluxos foram calculados considerando as diferentes temperaturas dos permeados a fim de possibilitar o ajuste dos valores de viscosidade para a temperatura de 20°C, conforme a Equação 10.

$$J_{\text{perm}} (20^{\circ}\text{C}) \times \mu (20^{\circ}\text{C}) = J_{\text{perm}} (T) \times \mu (T) \quad \text{Equação 10}$$

Em que:

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

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

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

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

A realização do ensaio de permeabilidade hidráulica inicial (antes do uso) e sempre após cada experimento de filtração e processo de limpeza das membranas de MF, NF e OI, 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

Após a utilização das membranas nos experimentos e a realização dos ensaios de permeabilidade, as mesmas foram submetidas a um processo de limpeza físico-química, cujas etapas foram distintas e adequadas conforme suas características. Assim, o processo de limpeza da membrana de MF iniciou-se com 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. Em seguida, procedeu-se a passagem de solução de hipoclorito de cálcio –  $\text{Ca}(\text{ClO})_2$  ( $1000 \text{ mg L}^{-1}$ ) por uma hora, seguida da passagem de água potável por mais uma hora, também sob pressão de 0,10 bar, totalizando 2 horas e 25 minutos por ciclo.

Já a limpeza das membranas de NF e OI foram realizadas sob suas respectivas pressões de operação e consistiu nas seguintes etapas: passagem de água desclorada (recomendação técnica do fabricante) por 30 minutos; passagem de solução de hidróxido de sódio –  $\text{NaOH}$  ( $900 \text{ mg L}^{-1}$ , pH 12) por 30 minutos; passagem de água desclorada por 30 minutos; passagem de solução de ácido cítrico ( $90 \text{ mg L}^{-1}$ , pH 4) por 30 minutos; passagem final de água desclorada por 30 minutos; resultando em um tempo total por ciclo de limpeza de 2 horas e 30 minutos.

Os processos de limpeza química tiveram seus ciclos repetidos até a obtenção de uma recuperação mínima de permeabilidade em relação à permeabilidade inicial (antes do uso) de 70% para a membrana de MF e de 60% para as membranas de NF e OI. Essa condição foi estabelecida 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 fosse prejudicada.

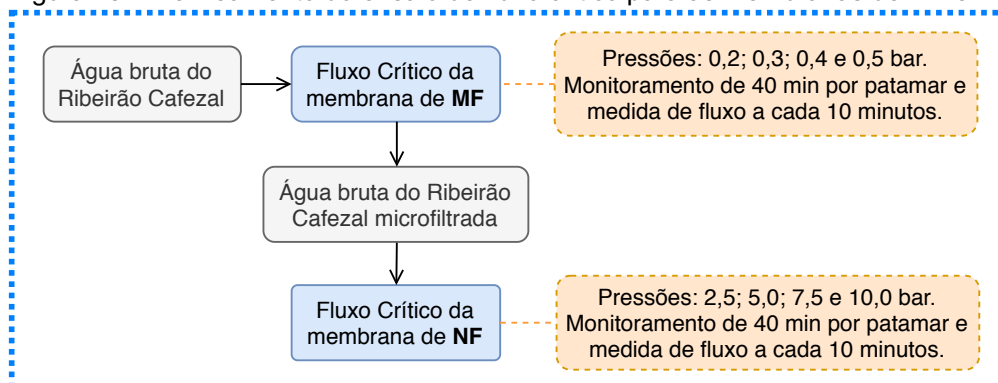
### 4.3.4 Fluxo Crítico e Pressão de Operação

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. Pode-se definir fluxo crítico como o fluxo abaixo do qual ocorre uma taxa constante e reduzida de *fouling* (ou seja, o fluxo mantém-se constante), mas acima do qual a taxa de *fouling* aumenta notavelmente (ou seja, o fluxo decai de forma expressiva), podendo ser interpretado como o valor de fluxo que faz a delimitação entre uma região de baixa e alta taxa de *fouling* (FIELD, 1995).

O ensaio de fluxo crítico é aplicável às membranas de microfiltração e nanofiltração, uma vez que as mesmas são consideradas porosas e haverá possível formação de torta de lodo no processo de filtração. A maioria das membranas de osmose inversa são consideradas densas e, dessa forma, o ensaio de fluxo crítico não é adequado para as mesmas. Embora a membrana de osmose inversa utilizada no presente trabalho seja composta de filme fino, optou-se pela determinação da pressão de operação por meio de informações fornecidas pelo *datasheet* das membranas e baseando-se em outros trabalhos da literatura.

Dessa forma, a água utilizada no ensaio de fluxo crítico para a MF foi a água bruta do Ribeirão Cafezal, coletada na ETA Cafezal, conforme descrito no item 4.4, enquanto para NF foi a água permeada pela MF. O delineamento do ensaio de fluxo crítico está apresentado na Figura 13.

Figura 13 – Delineamento do ensaio de fluxo crítico para as membranas de MF e NF



Fonte: a autora (2019)

Os valores de pressão avaliados para a MF foram de 0,2, 0,3, 0,4 e 0,5 bar e para a NF foram de 2,5, 5,0, 7,5 e 10,0 bar. Os fluxos foram avaliados a cada 10 minutos durante 40 minutos de filtração em cada uma das pressões pré-definidas. Os resultados foram plotados em gráficos que relacionam a pressão e o fluxo de permeado. A pressão de operação foi determinada como aquela anterior ao patamar de pressão aplicada no ensaio em que se observou o decaimento do fluxo de permeado.

## **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**

Preliminarmente aos Experimentos da fase C, realizou-se uma avaliação prévia da qualidade da água do Ribeirão Cafezal, manancial da cidade de Londrina-PR selecionado para compor a água de estudo, em relação à presença de DIU e DCF. Foram realizadas 4 amostragens de água bruta na captação de água na ETA Cafezal nos meses de junho, julho, agosto e setembro e 1 coleta no mês de outubro de 2018 (23 out de 2018), para viabilização da parte experimental do trabalho.

A coleta e preservação das amostras seguiram os requisitos descritos no método 1060 (APHA, 2012). Para a caracterização em relação à presença de DIU e DCF, 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.

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 m<sup>3</sup> de água bruta do Ribeirão Cafezal, 8 m<sup>3</sup> de água decantada e 2 m<sup>3</sup> de água filtrada com o auxílio de um caminhão-tanque devidamente higienizado, de modo a minimizar a ocorrência de contaminação cruzada e alteração de suas características qualitativas. As águas bruta e decantada coletadas foram armazenadas em reservatórios de fibra de vidro com capacidades de 15 e 10 m<sup>3</sup>, respectivamente, previamente higienizados, localizados no Laboratório de Tratamento de Águas e Resíduos – LABTAR da UEL.

Para a caracterização físico-química das amostras e águas de estudo antes e após tratamento, foram empregados os parâmetros, métodos e equipamentos apresentados na Tabela 10.

Vale ressaltar que dentre os analitos de interesse, o Anexo XX da Portaria de Consolidação nº 5 do MS-GM de 2017 (BRASIL, 2017) estabelece o Valor Máximo Permitido – VMP apenas para diuron de 90 µg L<sup>-1</sup> e nenhuma menção específica é feita para os fármacos. Por outro lado, dispõe além dos padrões de potabilidade, sobre os procedimentos de controle e de vigilância da qualidade da água para consumo humano, instituindo a avaliação de riscos à saúde humana, o que inclui, de forma indireta, o DCF (Tabela 10).

Tabela 10 – Parâmetros, métodos e equipamentos utilizados para caracterização físico-química das amostras e águas de estudo antes e após tratamento

Parâmetro	Unidade	APHA AWWA, WEF (2012)	Método	Equipamento (modelo/marca)	BRASIL (2017)
pH	-	4500-H <sup>+</sup> B	Potenciométrico	pHmetro Digimed DM-2P	6,0 a 9,5
Alcalinidade total	mg CaCO <sub>3</sub> L <sup>-1</sup>	2320 B	Titulométrico	Dosimat plus 865 Methrom	-
Dureza total		2340 C			500
Temperatura	°C	2550 B	Termômetro digital	pHmetro Digimed DM-2P	-
Turbidez	uT	2130 B	Nefelométrico	Turbidímetro HACH 2100Q	0,5
Condutividade elétrica	µS cm <sup>-1</sup>	2510 B	Eletrométrico	Condutivímetro Digimed DM - 3P	-
Cor aparente	uH	2120 C	Espectrofotométrico	Espectrofotômetro MN Nanocolor VIS	15
Cor verdadeira		2120 C			-
Sólidos	mg L <sup>-1</sup>	2540 C	Gravimétrico	Mufla Marconi MA 385/3	-
Diuron	µg L <sup>-1</sup>	-	Cromatográfico	Cromatógrafo ACQUITY UPLC-MS/MS, Waters	90
Diclofenaco				-	-

Fonte: APHA AWWA, WEF (2012) e Anexo XX da Portaria de Consolidação nº5 do MS-GM de 2017 (BRASIL, 2017)

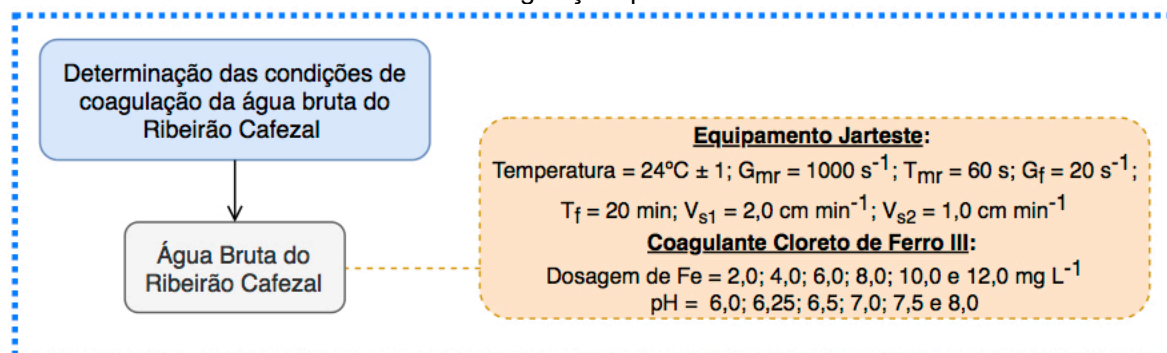
Complementarmente, foram constituídas, para cada experimento, amostras compostas representativas utilizando-se todas as amostras coletadas ao longo do tempo. Estas amostras compostas representativas foram posteriormente caracterizadas em relação aos contaminantes DIU e DCF e demais parâmetros de qualidade apresentados na Tabela 10, possibilitando assim, a avaliação comparativa dos diferentes tratamentos em relação aos parâmetros de qualidade. O método de preparo da amostra composta C2-MF é apresentado de forma detalhada no final do item 4.4.4.1. De forma similar, no trabalho, foram preparadas as oito amostras compostas, uma para cada experimento de filtração em membrana (C2-MF, C2-NF, C2-OI, C3-MF, C3-NF, C3-OI, C4-NF e C4-OI).

#### 4.4.2 Determinação das condições de coagulação química

A determinação da condição mais adequada de coagulação química foi realizada a partir da elaboração dos diagramas de coagulação da água bruta do Ribeirão Cafezal (sem fortificação com os analitos de interesse) em relação à remoção dos parâmetros turbidez e cor aparente do sobrenadante. Para tal, foram realizados experimentos em escala de bancada com equipamento Jarteste (marca

Nova Ética, modelo 218-6LDBE) simulando as etapas de coagulação, floculação e sedimentação. O delineamento experimental empregado para a determinação das condições de coagulação está apresentado na Figura 14.

Figura 14 – Delineamento experimental empregado para a determinação das condições de coagulação química



Fonte: a autora (2019)

O equipamento Jarteste é composto por 6 jarros de acrílico transparente, com capacidade volumétrica de 2 L cada, dispositivo para aplicação de produtos químicos, tacômetro digital para visualização da rotação, com velocidade de até  $600 \text{ rpm} \pm 2\%$  (que confere gradiente de velocidade de até  $1200 \text{ s}^{-1}$ ), e dispositivo de coleta simultânea de água de todos os jarros. Os parâmetros de projeto/operacionais adotados tiveram como base os estudos de Rosa (2018) e Francisco (2016) e estão apresentados na Tabela 11.

Tabela 11 – Parâmetros de projeto/operacionais utilizados nos experimentos de simulação das etapas de coagulação, floculação e sedimentação em jarteste.

Parâmetro	Sigla	Valor adotado
Tempo de mistura rápida	$T_{mr}$	60 s
Gradiente de velocidade média de mistura rápida	$G_{mr}$	$1000 \text{ s}^{-1}$ (500 rpm)
Tempo de floculação	$T_f$	20 min
Gradiente de velocidade média de floculação	$G_f$	$20 \text{ s}^{-1}$ (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: Rosa (2018) e Francisco (2019)

Os produtos químicos utilizados durante o experimento para a elaboração do diagrama de coagulação foram os seguintes:

- Hidróxido de sódio (massa específica de  $1,03 \text{ Kg L}^{-1}$ ) como alcalinizante (Solução com  $5000 \text{ mg L}^{-1}$ );

- Ácido clorídrico (concentração de 36,5% e massa específica de 1,19 Kg L<sup>-1</sup>), como acidificante (Solução com 2000 mg L<sup>-1</sup>);
- Solução comercial de Cloreto de Ferro III (38,64% (m/m) de FeCl<sub>3</sub>, massa específica de 1,414 kg L<sup>-1</sup>, marca Vitta Química), cedida pela SANEPAR, como coagulante.

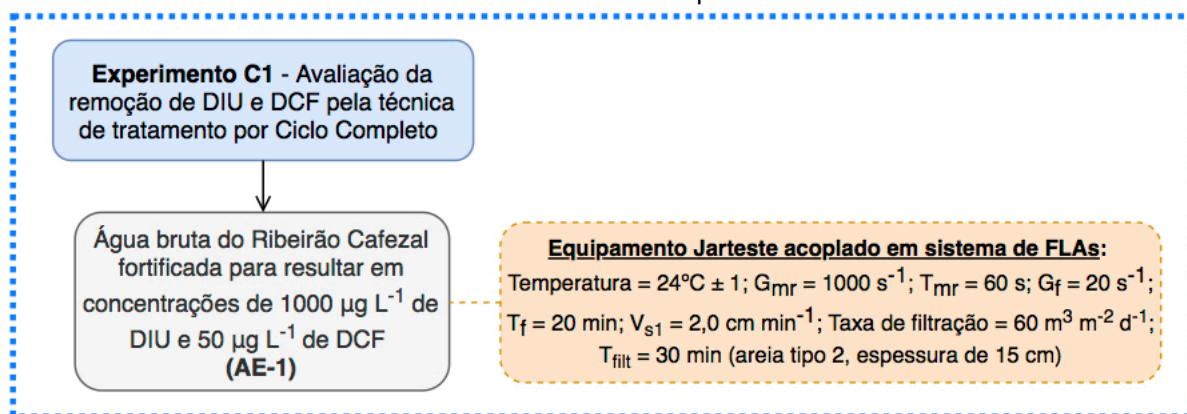
Foram testadas as dosagens de ferro – D<sub>Fe</sub> de 2,0; 4,0; 6,0; 8,0; 10,0 e 12,0 mg L<sup>-1</sup> para valores de pH de 6,0; 6,25; 6,50; 7,0; 7,5 e 8,0. A seleção da condição de coagulação foi realizada em função dos valores residuais de turbidez e cor aparente das alíquotas dos sobrenadantes de cada condição testada, coletadas para as velocidades de sedimentação de 2,0 e 1,0 cm min<sup>-1</sup>, 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 seguindo a metodologia apresentada a seguir.

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

O objetivo deste experimento foi avaliar a eficiência do tratamento por Ciclo Completo em escala de bancada, em relação à remoção dos contaminantes (DIU e DCF), obtendo-se as porcentagens de remoção destes após a sedimentação e a filtração em meio granular. As concentrações residuais resultantes 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. Assim, essa etapa foi essencial para a execução dos ensaios realizados na IPFM.

O experimento de tratabilidade por ciclo completo 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 diuron – DIU (marca Pestanal, grau de pureza > 98 %, estado sólido, BCBS0837V) e diclofenaco – DCF (marca Infa Group, grau de pureza ≈ 100 %, estado sólido), de modo a resultar em concentrações finais da ordem de 1000 e 50 µg L<sup>-1</sup>, respectivamente. Essas concentrações foram adotadas de maneira a simular uma condição extrema de contaminação da água superficial, em uma escala aproximadamente 11 vezes maior que o valor máximo de DIU estabelecido pelo Anexo XX da Portaria de Consolidação nº5 do MS-GM de 2017 (BRASIL, 2017), que é de 90 µg L<sup>-1</sup>. O delineamento experimental desta etapa está apresentado na Figura 15.

Figura 15 – Delineamento experimental empregado para a avaliação da remoção de DIU e DCF pela técnica de ciclo completo

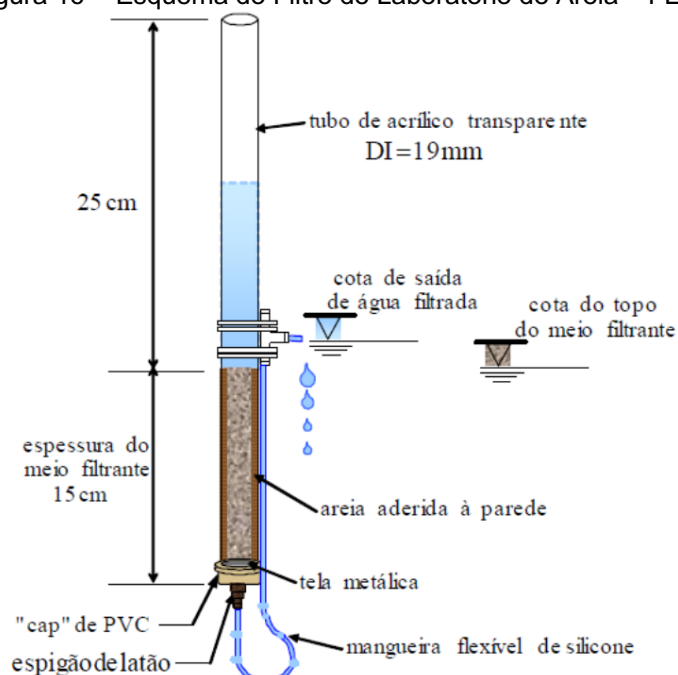


Fonte: a autora (2019)

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 ajustes com adição de 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 tal, utilizou-se 432 mL de suspensão de argila natural com 100000 uT para compor 2250 litros de Água de Estudo 1 – 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 – CFS, empregando-se os mesmos parâmetros de projeto/operacionais da Tabela 11, a condição de coagulação química selecionada e a filtração em areia, em escala de bancada, no equipamento jarteste. Na etapa de filtração, foram utilizados 6 filtros de laboratório de areia – 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 16).

Figura 16 - 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 e possuía 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) após a sedimentação e AE-1 filtrada (filtrado) após a filtração, foi realizada em relação aos parâmetros elencados na Tabela 10, do item 4.4.1.

Para a determinação das concentrações residuais dos contaminantes, as amostras de AE-1, AE-1 decantada e AE-1 filtrada foram filtradas em membranas de PVDF de porosidade média de  $0,22 \mu\text{m}$  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

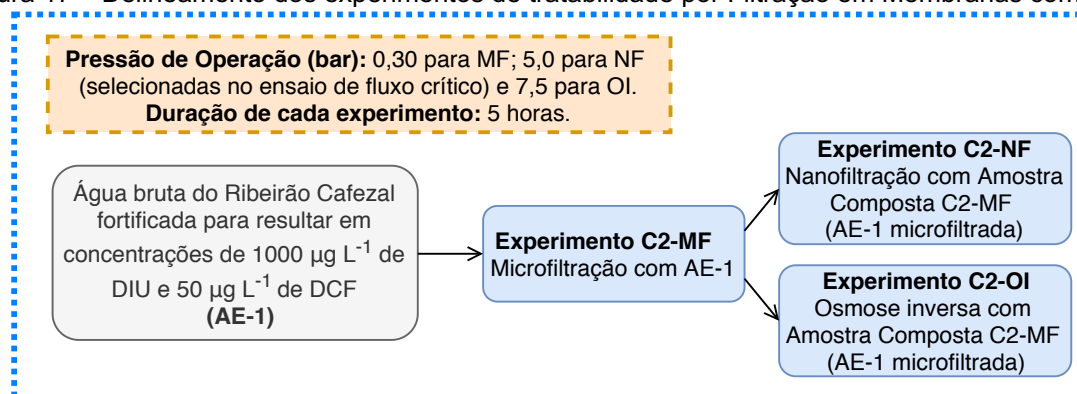
Como já relatado, os experimentos de tratabilidade buscaram investigar o desempenho da Filtração em Membranas, em relação à remoção dos contaminantes DIU e DCF, para diferentes situações de aplicação: (i) como alternativa ao ciclo completo, a partir da filtração da água bruta de um manancial – AE-1 (Experimentos

C2); (ii) como alternativa à filtração em meio granular, a partir da filtração de água decantada da ETA – AE-2 (Experimentos C3); e (iii) como alternativa de pós-tratamento por filtração, a partir da filtração da água filtrada da ETA – AE-3 (Experimentos C4).

#### 4.4.4.1 Experimentos C2-MF, C2-NF e C2-OI com AE-1

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 DIU e DCF, como alternativa ao tratamento por ciclo completo. O delineamento dos experimentos está apresentado na Figura 17.

Figura 17 – Delineamento dos experimentos de tratabilidade por Filtração em Membranas com AE-1



Fonte: a autora (2019)

A água utilizada no Experimento C2-MF, conforme comentado no item 4.4.3, foi a mesma AE-1 utilizada no Experimento C1, 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 de polietileno reforçado com fibra de vidro da unidade de alimentação da 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 (permeado da microfiltração do Experimento C2-MF, denominado amostra composta C2-MF) 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 (item 4.3.4), enquanto a pressão de operação do Experimento C2-OI, foi adotada. Dessa forma, as pressões de

operação foram mantidas constantes nos experimentos com as membranas de MF, NF e OI em 0,30, 5,0 e 7,5 bar, respectivamente. 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 da água: turbidez, pH, cor aparente, DIU e DCF, conforme apresentado na Tabela 12. A unidade de filtração da IPFM foi operada em modo automático por um tempo total de 5 horas em todos os experimentos.

Tabela 12 – Parâmetros e frequência de monitoramento

Parâmetros		Frequência
Operacional	Pressão (bar)	A cada 15 min na alimentação, permeado e concentrado
	Fluxo ( $L h^{-1} m^{-2}$ )	
	Temperatura ( $^{\circ}C$ )	
Qualidade	Turbidez (uT)	Primeiros 15 min e posteriormente a cada 30 min no permeado;
	pH	
	Cor Aparente (uH)	Nos tempos de 15 min, 2h30min e 5h na alimentação e concentrado
	DIU ( $\mu g L^{-1}$ )	
	DCF ( $\mu g L^{-1}$ )	

Fonte: a autora (2019)

Após coleta de amostras do permeado do Experimento C2-MF segundo a programação estabelecida (Tabela 12) foram aliqüotados volumes proporcionais à defasagem entre os tempos de coleta no decorrer do experimento. Assim, considerando que a coleta do permeado foi realizado nos primeiros 15 min e posteriormente a cada 30 min até o final do experimento de 5 h de duração e que o volume necessário da amostra composta C2-MF para caracterização é de 1 L, adotou-se a composição apresentada na Tabela 13.

Tabela 13 - Volume parcial aliqüotado para preparação da amostra composta C2-MF com volume final de 1 L

Tempo (horas)	0,25	0,5	1	1,5	2	2,5	3	3,5	4	4,5	5
Volume parcial aliqüotado (mL)	50	50	100	100	100	100	100	100	100	100	100

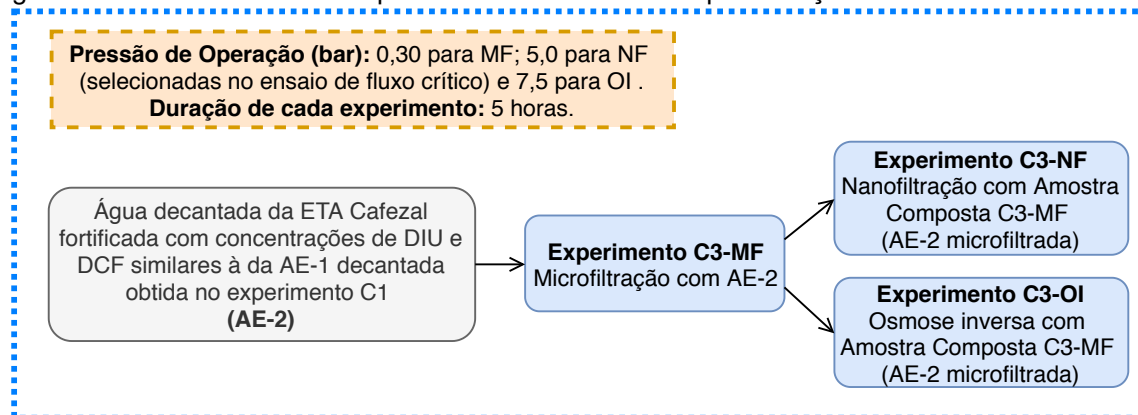
Também foram coletadas amostras do concentrado nos tempos de experimento de 15 min, 2h30m e 5,0 h, com o objetivo de avaliar qualitativa e quantitativamente os resíduos gerados ao longo dos tratamentos propostos. Todas

as amostras de concentrado foram caracterizadas em relação aos parâmetros turbidez, cor aparente, pH, DIU e DCF, enquanto somente as amostras finais coletadas no tempo de 5 horas foram caracterizadas em relação aos demais parâmetros da Tabela 10.

#### 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 DIU e DCF, presentes em água decantada, como alternativa à filtração em meio granular no tratamento por ciclo completo. O delineamento dos experimentos está apresentado na Figura 18.

Figura 18 - Delineamento dos experimentos de tratabilidade por Filtração em Membranas com AE-2



Fonte: a autora (2019)

De maneira semelhante ao ensaio C2-MF, foram transferidos 2000 L de água decantada, coletada conforme item 4.4.1, para o reservatório de armazenamento da IPFM. Em seguida, a água foi fortificada com o intuito de obter concentrações finais de DIU e DCF correspondentes às concentrações residuais obtidas na etapa de sedimentação do Experimento C1 (ciclo completo), compondo-se assim, a Água de Estudo 2 – AE-2.

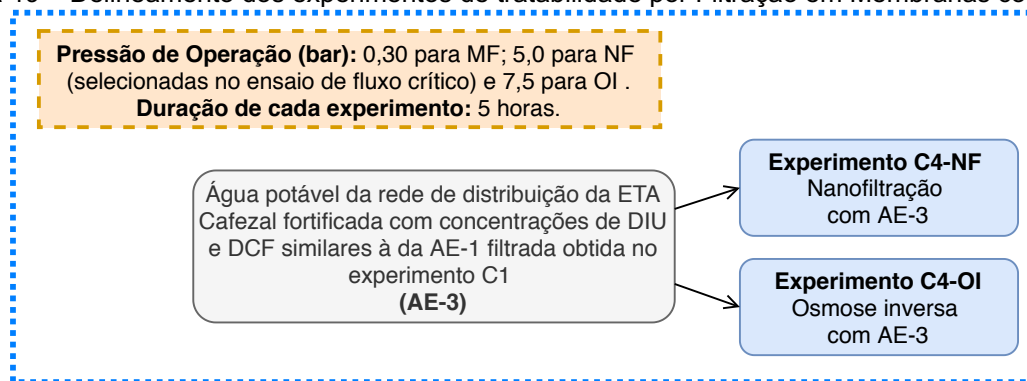
O Experimento C3-MF consistiu na passagem da AE-2 através da membrana de MF, enquanto os Experimentos C3-NF e C3-OI consistiram na passagem da AE-2 microfiltrada (permeado da microfiltração do Experimento C3-MF, denominado amostra composta C3-MF) nas membranas de NF e OI.

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 dos 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 DIU e DCF, presentes em água filtrada como alternativa de pós-tratamento. O delineamento dos experimentos está apresentado na Figura 19.

Figura 19 – Delineamento dos experimentos de tratabilidade por Filtração em Membranas com AE-3



Fonte: a autora (2019)

Para a realização dos Experimentos C4-NF e C4-OI, foram transferidos 2000 L de água filtrada para o reservatório de armazenamento da IPFM e fortificada com o intuito de obter concentrações finais de DIU e DCF 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).

## 5 RESULTADOS E DISCUSSÃO

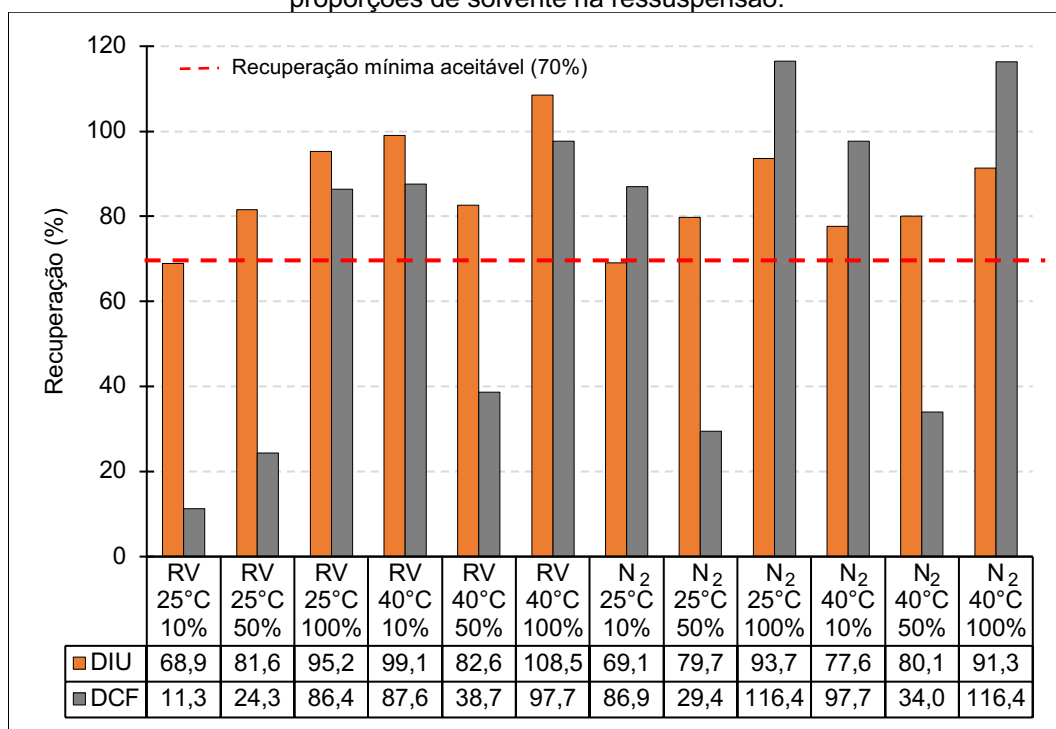
### 5.1 FASE EXPERIMENTAL A – IMPLEMENTAÇÃO E VALIDAÇÃO DO MÉTODO DE ANÁLISE QUALI-QUANTITATIVA DE DIU E DCF

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, vinculados ao Programa de Pós-graduação em Engenharia Civil da UEL.

#### 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 – N<sub>2</sub>) 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 20.

Figura 20 – Recuperação dos analitos DIU e DCF a partir de diferentes métodos de secagem e proporções de solvente na ressuspensão.



Quando comparado o comportamento dos compostos, verificou-se de maneira geral, que o DIU apresentou menor sensibilidade à alteração das condições, atendendo ao valor limite mínimo de 70% em quase todas as situações, com exceção apenas para a secagem a 25°C e ressuspensão em metanol 10% (RV 25°C 10% e N<sub>2</sub> 25°C 10%). Para o DCF, a sensibilidade foi maior, fato esse comprovado pelas baixas porcentagens de recuperação obtidas no experimento adotando temperatura de 25°C e ressuspensão em metanol 50% (RV 25°C 10%, RV 25°C 50%, RV 40°C 50%, N<sub>2</sub> 25°C 50%, N<sub>2</sub> 40°C 50%).

Os maiores percentuais de recuperação de DIU ocorreram para as amostras submetidas à secagem do eluato em rotavapor à 40°C com ressuspensão dos analitos em 100% metanol (RV 40°C 100%), seguida pela ressuspensão do analito com 10% metanol (RV 40°C 10%). Já para o DCF as maiores porcentagens de recuperação ocorreram na secagem do eluato por nitrogênio gasoso à 25 e 40°C com ressuspensão do analito em 100% de solvente (N<sub>2</sub> 25°C 100% e N<sub>2</sub> 40°C 100%), seguida pelas condições de secagem do eluato por rotavapor e nitrogênio gasoso a uma temperatura de 40°C com ressuspensão do analito em 100 e 10% (RV 40°C 100% e N<sub>2</sub> 40°C 10%), as quais apresentaram as mesmas porcentagens de recuperação.

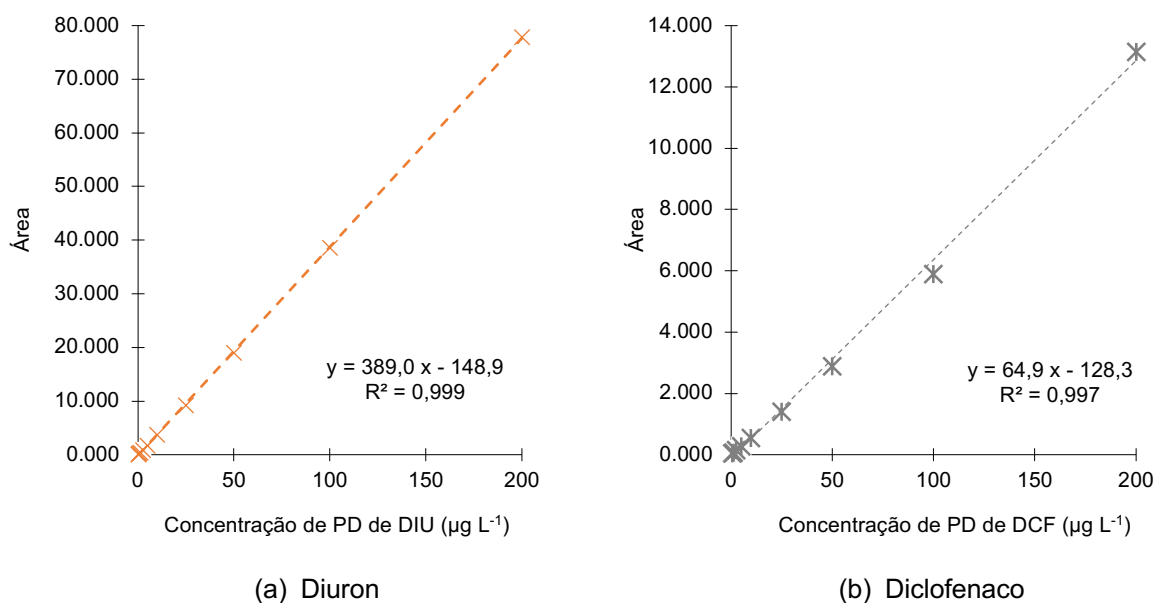
Assim, para preparo das amostras em todas as fases experimentais do trabalho adotou-se secagem do eluato em rotavapor à 40°C e ressuspensão dos analitos em 100% metanol (RV 40°C 100%), levando-se em consideração os custos associados à aquisição de nitrogênio gasoso, o tempo relativamente mais longo de secagem e os resultados de recuperação para ambos os compostos em estudo.

## **5.1.2 Validação do método de análise quali-quantitativa do DIU e DCF**

### **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<sup>2</sup> de DIU e DCF (Figura 21).

Figura 21 – Gráficos de Linearidade das curvas analíticas de DIU e DCF.



O coeficiente angular da reta (a) é uma representação indireta da sensibilidade do método. Conforme Inmetro (2011), o método é considerado mais sensível quando pequenas variações de concentração resultam em maior variação na resposta, ou seja, uma maior inclinação da reta. Assim, verificou-se que a curva analítica ajustada para o DIU ( $a = 389,0$ ) apresentou maior sensibilidade que o DCF ( $a = 64,9$ ).

A partir do coeficiente de determinação ( $R^2$ ), foram calculados os coeficientes de correlação linear ( $r$ ) resultando nos valores 0,999 e 0,998, para DIU e DCF respectivamente. Valores estes considerados satisfatórios por Anvisa (2003) para confirmar a linearidade do método, ou seja,  $r \geq 0,99$ .

Assim, pode-se dizer que o método apresenta linearidade satisfatória, indicando que os resultados obtidos das amostras são diretamente proporcionais às respectivas concentrações dos analitos presentes nas curvas analíticas, com intervalo variando de 0,16 a 200  $\mu\text{g L}^{-1}$ .

### 5.1.2.2 Limites de Detecção - LD e de Quantificação - LQ

O método de preparo das amostras pode variar os valores de LD e LQ. Os dados da própria curva de calibração são utilizados para amostras que foram analisadas sem extração em SPE, e para as amostras que foram extraídas por SPE, os valores devem ser divididos pelo Fator de Concentração – FC aplicado em cada amostra, resultando em valores inferiores ao LD da curva, pois é inversamente

proporcional ao FC. Ou seja, quanto maior o fator de concentração, menor é o LD (Tabela 14 e Tabela 15).

Tabela 14 – Limites de Detecção da curva analítica e do método de análise

Composto	LD curva ( $\mu\text{g L}^{-1}$ )	LD Método de análise ( $\text{ng L}^{-1}$ )			
		*FC = 500x	*FC = 250x	*FC = 150x	*FC = 50x
Diuron	2	3,32	6,64	11,07	33,20
Diclofenaco	8	14,98	29,96	49,04	149,80

\*FC – Fator de Concentração.

Pode-se observar que os valores de LD da curva analítica para o DIU ( $2 \mu\text{g L}^{-1}$ ) foram inferiores aos do DCF ( $8 \mu\text{g L}^{-1}$ ). Levando-se em consideração os valores de FCs, os menores valores obtidos para DIU e DCF foram 3,32 e 14,98  $\text{ng L}^{-1}$ , respectivamente, para FC de 500 vezes. Reafirmando assim, o observado no item 5.1.2.1, que o método apresenta maior sensibilidade para o DIU do que para o DCF.

Tabela 15 – Limites de Quantificação da curva analítica e do método de análise

Composto	LQ curva ( $\mu\text{g L}^{-1}$ )	LQ Método de análise ( $\text{ng L}^{-1}$ )			
		*FC = 500x	*FC = 250x	*FC = 150x	*FC = 50x
Diuron	6	11,04	22,08	36,80	110,40
Diclofenaco	24	47,14	94,28	157,13	471,40

\*FC – Fator de Concentração.

Similarmente ao LD, o valor de LQ da curva analítica para o DIU ( $6 \mu\text{g L}^{-1}$ ) apresentou maior sensibilidade que o DCF ( $24 \mu\text{g L}^{-1}$ ), apresentando valores para FC de 500 vezes para DIU e DCF de 11,04 e 47,14  $\text{ng L}^{-1}$ , respectivamente.

Considerando que as quantificações requeridas ao longo do estudo são em geral inferiores ao valor máximo permitido estabelecido no Anexo XX da Portaria de Consolidação nº 5 do MS-GM de 2017 (Brasil, 2017) para o DIU ( $90 \mu\text{g L}^{-1}$ ) e superiores ao LQ, os resultados de LD e LQ obtidos nesse estudo são considerados satisfatórios.

Comparando os resultados obtidos com dados da literatura, há coerência com estudos realizados por Jurkevicz (2017) e Wille (2010), que obtiveram, a partir de seus métodos de quantificação, LQ da curva de  $1,5 \mu\text{g L}^{-1}$  para DIU e  $13,75 \mu\text{g L}^{-1}$  para DCF, respectivamente.

### 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, analisando no mesmo dia, e intercorrídas, em dias distintos. Foram verificadas também as precisões de três diferentes níveis de concentração (200, 500 e 1000 ng L<sup>-1</sup>) de amostras preparadas com Padrão – PD e Produto Comercial – PC de DIU e DCF e extraídas em SPE, conforme Tabela 16.

Tabela 16 – Valores de DPR das curvas analíticas de DIU e DCF 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 <sup>-1</sup>		500 ng L <sup>-1</sup>		1000 ng L <sup>-1</sup>		200 ng L <sup>-1</sup>		500 ng L <sup>-1</sup>		1000 ng L <sup>-1</sup>			
	intra	inter	intra	inter	intra	inter	intra	inter	intra	inter	intra	inter	intra	inter
DIU	8,8	12,7	1,8	10,6	0,4	0,5	0,5	0,7	15,6	17,6	3,7	4,4	4,5	5,0
DCF	7,5	11,0	10,0	10,7	3,34	19,4	7,4	7,7	6,4	12,2	2,8	10,8	13,9	15,8

Os valores médios de DPR para a curva analítica intracorrída e intercorrída foram respectivamente de 8,8 e 12,7% para DIU e de 7,5 e 11% para o DCF, ou seja, superiores ao recomendado pela Anvisa (2003) de 5%. Entretanto, conforme USEPA (2003), a precisão é influenciada pelo nível de concentração da amostra, sendo aceitos valores de DPR maiores para baixas concentrações, como é o caso do presente estudo, que possui curva analítica com ponto mínimo de 0,16 µg L<sup>-1</sup>.

O cálculo do valor máximo do DPR aceitável em função da concentração do analito pode ser feito a partir da equação adaptada de Horwitz (HSE, 2002; Montagner et al., 2014), como segue a Equação 11.

$$DPR < 2^{(1-0,5 \times \log C)} \times 0,67 \quad \text{Equação 11}$$

Em que:

C = concentração do analito expressa em fração decimal ( $1,6 \times 10^{-7}$  g L<sup>-1</sup>).

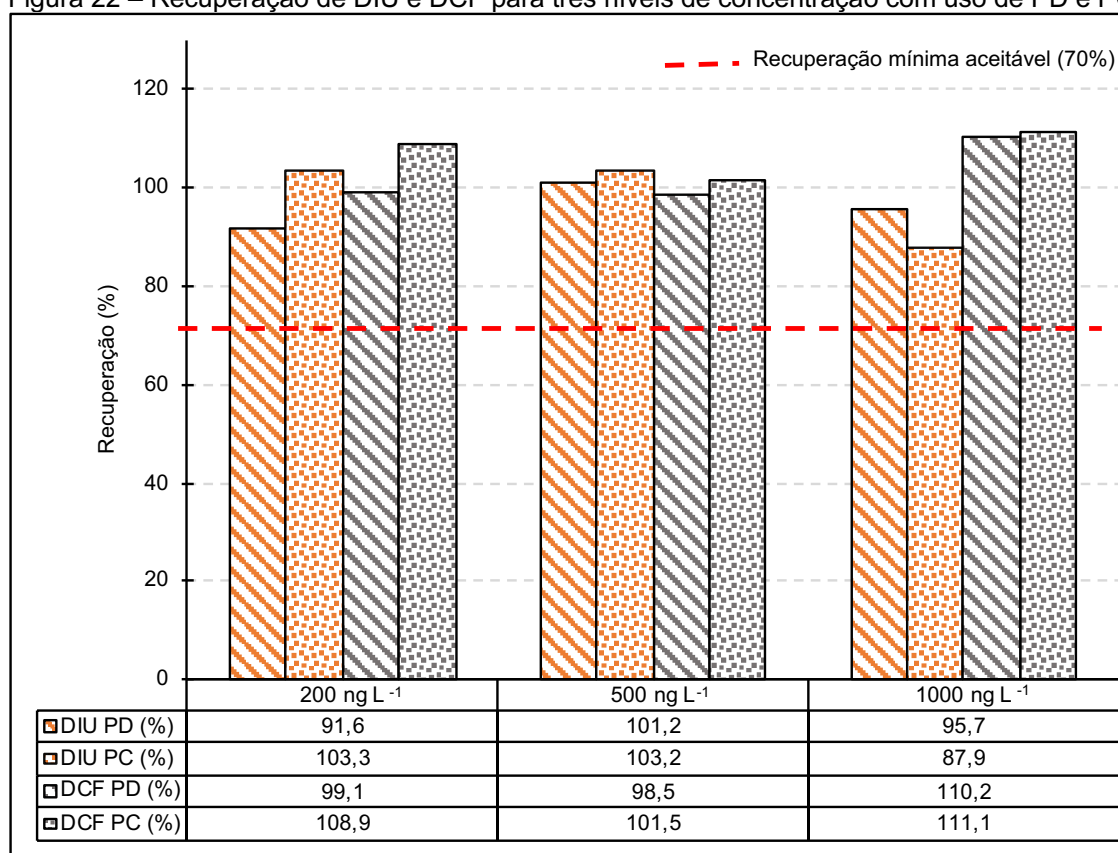
A partir da equação de Horwitz, os valores de DPR das curvas analíticas de DIU e DCF poderiam atingir até 14,12%. Assim, a precisão intracorrída e intercorrída para DIU e DCF indicam que o método cromatográfico apresenta precisão adequada. Tais dados corroboram com os resultados obtidos por Montagner et al.

(2014), que realizou a validação de um método cromatográfico para contaminantes em águas e obteve valores de DPR intracorrída de até 23%.

Com relação aos DPRs das amostras extraídas em SPE, todos os níveis de DIU se apresentaram menores que 5%, com exceção da amostra de 200 ng L<sup>-1</sup> preparada com PC. Já as amostras de DCF, em sua maioria, não atenderam aos requisitos estipulados por Anvisa (2003), porém, a maioria de seus valores foram menores que o determinado pela equação de Horwitz, indicando que o método de DIU e DCF pode ser considerado de precisão adequada para as 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 e produto comercial de DIU e DCF em três níveis de concentração (200, 500 e 1000 ng L<sup>-1</sup>), conforme Figura 22.

Figura 22 – Recuperação de DIU e DCF 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 foram satisfatórias. Para o DIU, os maiores valores de recuperação com o uso de PD e de PC foram as amostras com concentração de 500 ng L<sup>-1</sup> (101,2% de recuperação) e 200 ng L<sup>-1</sup> (103,3% de recuperação), respectivamente. E para o DCF as maiores porcentagens de recuperação para PD e PC foram 110,2 e 111,1%, respectivamente, correspondentes à concentração de 1000 ng L<sup>-1</sup>.

Os resultados obtidos têm como respaldo dados da literatura. Köck-Schulmeyer (2019), tendo como base o mesmo processo de extração de amostra. Para o desenvolvimento de um método para determinação de agroquímicos em águas marinhas, obteve uma recuperação de 95% para o DIU.

Caldas et al. (2016), desenvolveu um método cromatográfico para a determinação de pesticidas e fármacos em águas e obteve recuperação média de 114% para DIU e 116% para DCF. Vicente (2011) também desenvolveu um método analítico para determinação de fármacos em águas superficiais e obteve uma recuperação de 100,55% para DCF.

Considerando 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 as porcentagens de recuperação obtidas foram todas superiores a 70% e inferiores a 130%, conforme Anvisa (2003), a precisão e exatidão do método cromatográfico implementado neste trabalho foi satisfatória.

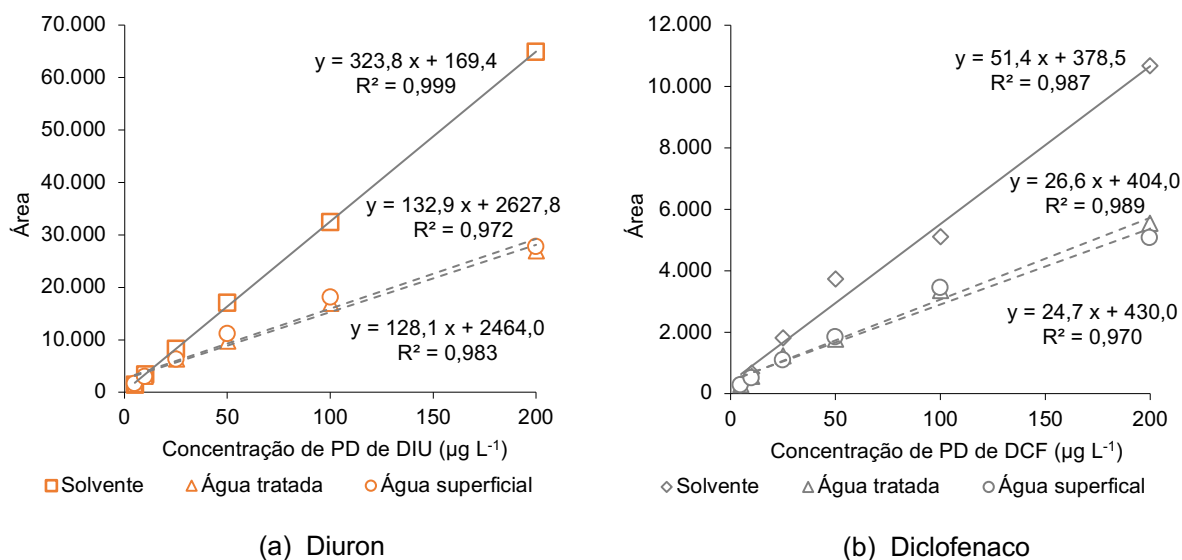
#### **5.1.2.4 Efeito Matriz**

O efeito matriz - EM foi verificado para as matrizes de água tratada e água superficial (Tabela 17 e Figura 23). Para ambas as matrizes, observou-se a ocorrência de supressão do sinal dos dois compostos, ou seja, as áreas dos picos dos pontos das curvas analisadas foram reduzidas em comparação com a curva elaborada somente com solvente, no caso, metanol. Os valores de supressão para águas tratada e superficial foram de -60% e -59% para DIU, e de -48% e -52% para DCF.

Tabela 17 – Efeito Matriz da água tratada e superficial para DIU e DCF

Composto	Efeito Matriz (%)	
	Água tratada	Água superficial
Diuron	-60	-59
Diclofenaco	-48	-52

Figura 23 – Curvas analíticas de DIU e DCF em diferentes matrizes



O efeito matriz de supressão obtido no presente estudo para os compostos DIU e DCF foi maior que o encontrado na literatura. Jurkevicz (2017) em seus resultados de EM obteve valores de supressão menores para DIU, apresentando valores de -39% para água superficial e -15% para água tratada. A ocorrência de uma supressão menor pode estar relacionada com a curva elaborada com solvente, uma vez que a mesma era composta por água/metanol na proporção de 90:10. O emprego de metanol puro, como o empregado neste estudo, pode acarretar no aumento da intensidade dos picos, pois os compostos apresentam uma maior solubilidade no solvente puro.

Caldas et al. (2016) obtiveram porcentagens de EM de -5% e -16% para DIU e DCF, respectivamente, para água de rio. Gaffneya (2013) avaliou o EM de DCF em diversas matrizes e obteve valores de supressão de -35% para água tratada, -71% para água superficial e -12% para água subterrânea. Ambos os trabalhos de citados acima foram obtidos comparando com curva analítica composta por solvente puro, 100% metanol.

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 recomendado por Montagner et al (2014). Esta etapa adicional poderia remover possíveis interferentes presentes no cartucho.

#### **5.1.2.5 Especificidade/Seletividade**

A Figura 24 e a Figura 25 apresentam os cromatogramas típicos de PD de DIU e DCF para amostras com concentração de  $200 \mu\text{g L}^{-1}$  em solvente puro (100% metanol) e em água bruta do Ribeirão Cafezal.

Devido ao fato de o método possuir detecção por espectrometria de massas e utilizar transições/quebras das moléculas para quantificação e confirmação, apenas a comparação entre os picos dos compostos já confirma a especificidade/seletividade, uma vez que o detector não permite a detecção de picos coincidentes nas análises.

Os brancos das amostras não indicaram a presença de picos cromatográficos expressivos nos tempos de DIU – 3,44 minutos e de DCF – 4,25 minutos. Além disso, 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. Assim, o método obteve especificidade/seletividade satisfatória para os compostos DIU e DCF.

Figura 24 – Cromatograma típico de PD de DIU e DCF para amostra com concentração de  $200 \mu\text{g L}^{-1}$  em solvente puro (100% metanol)

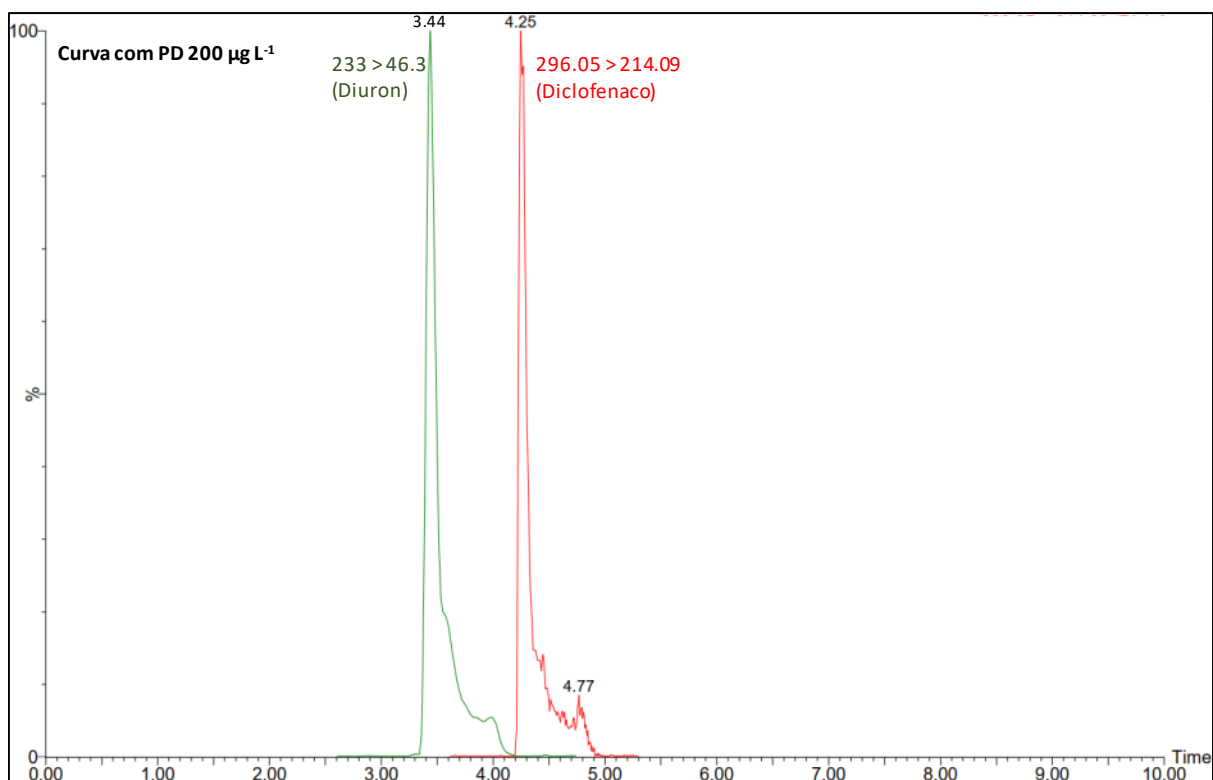
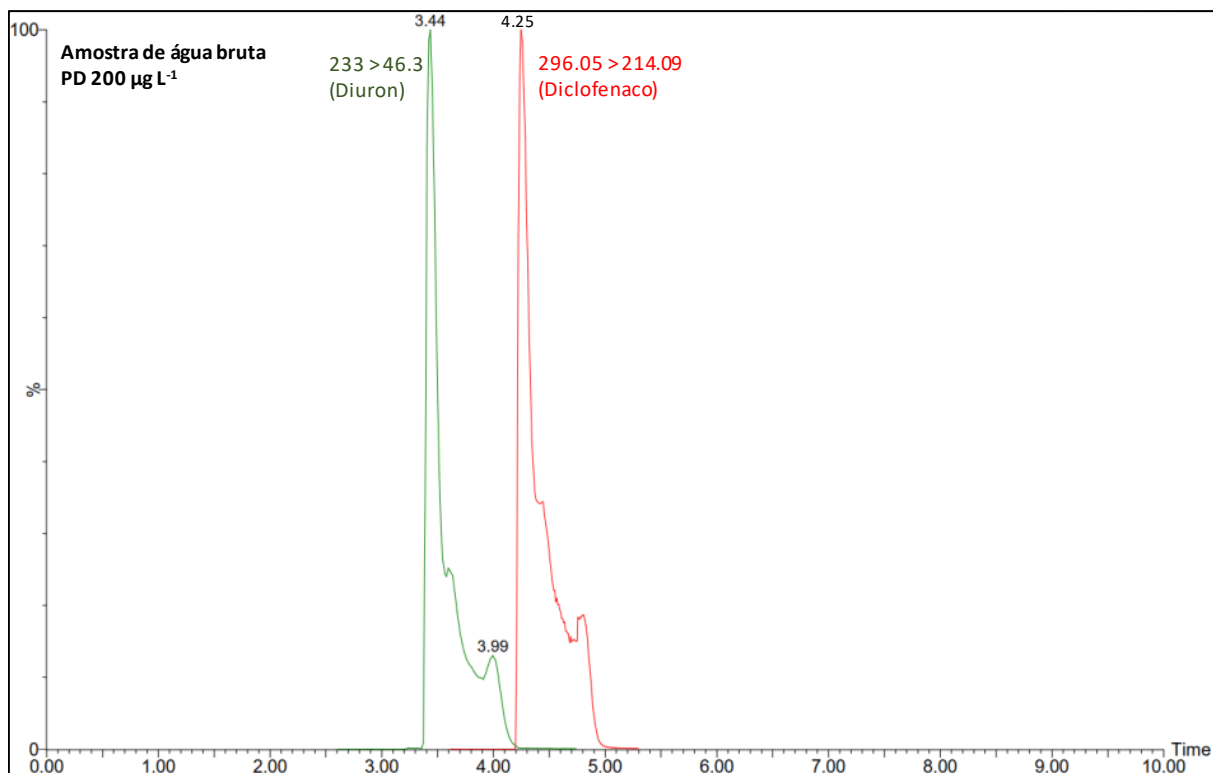


Figura 25 – Cromatograma típico de PD de DIU e DCF para amostra com concentração de  $200 \mu\text{g L}^{-1}$  em água bruta do Ribeirão Cafezal

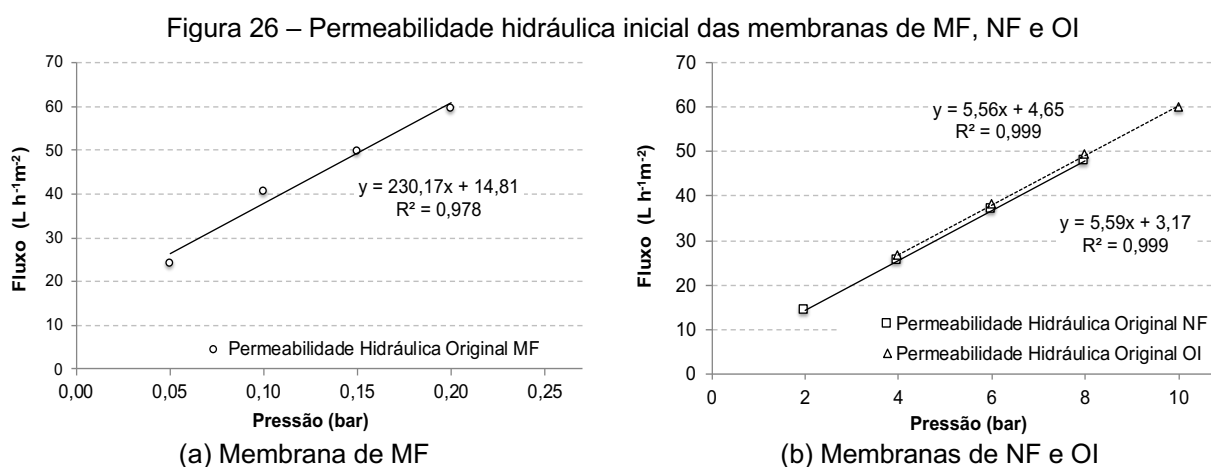


De acordo com os resultados da Fase Experimental A apresentados, pode-se considerar que o método implementado foi validado, atendendo aos requisitos da Anvisa (2003) e Inmetro (2011) de modo satisfatório para aplicação neste trabalho.

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

### 5.2.1 Permeabilidade hidráulica das membranas

A permeabilidade hidráulica avalia o fluxo de permeado das membranas em função da pressão exercida e é um parâmetro importante de caracterização, uma vez que o parâmetro está diretamente ligado à capacidade de operação (vazão permeada) e conseqüentemente, à produtividade dos sistemas de filtração em membranas. Deste modo, determinou-se a permeabilidade hidráulica inicial das membranas de MF, NF e OI, antes da execução de quaisquer experimentos, adotadas como referência, cujas curvas podem ser visualizadas na Figura 26.



A regressão linear é utilizada para relacionar a pressão aplicada em função do fluxo de permeado produzido pela membrana e o coeficiente angular da reta obtido corresponde à permeabilidade hidráulica. Pode-se observar que a permeabilidade inicial obtida para a membrana de MF foi de 230,17 L h<sup>-1</sup> m<sup>-2</sup>, e para as de NF e OR foram de 5,59 e de 5,56 L h<sup>-1</sup> m<sup>-2</sup>, respectivamente.

De acordo com o fabricante da membrana de OI (TW30-2521, Dow Filmtec) a permeabilidade hidráulica da membrana em água pura é 2,8 L h<sup>-1</sup> m<sup>-2</sup> bar<sup>-1</sup>.

Entretanto, o valor inicial obtido foi de  $5,56 \text{ L h}^{-1} \text{ m}^{-2} \text{ bar}^{-1}$ , valor este, superior ao esperado.

Conforme Mulder (1991), os valores típicos de permeabilidade hidráulica para a MF são superiores a  $50 \text{ L h}^{-1} \text{ m}^{-2} \text{ bar}^{-1}$  e para a NF consiste no intervalo de 1,4 a  $12,5 \text{ L h}^{-1} \text{ m}^{-2} \text{ bar}^{-1}$ . Assim, as permeabilidades obtidas no estudo para MF e NF estão condizentes com a literatura.

### 5.2.2 Fluxo Crítico e Pressão de Operação

O fluxo crítico é definido como aquele em que a relação entre a pressão e o fluxo de permeado deixa de ser linear, ou seja, a partir da qual se observa o *fouling* da membrana. 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 27 e na Figura 28 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 27 – Fluxo de permeado e pressão aplicada para determinação de fluxo crítico no processo de MF

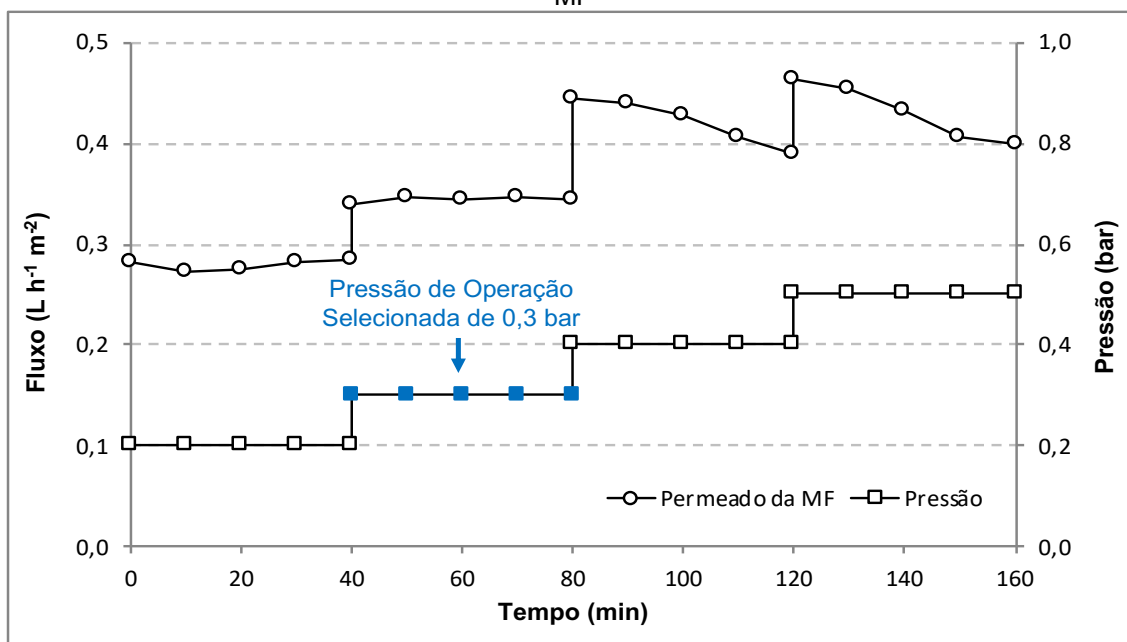
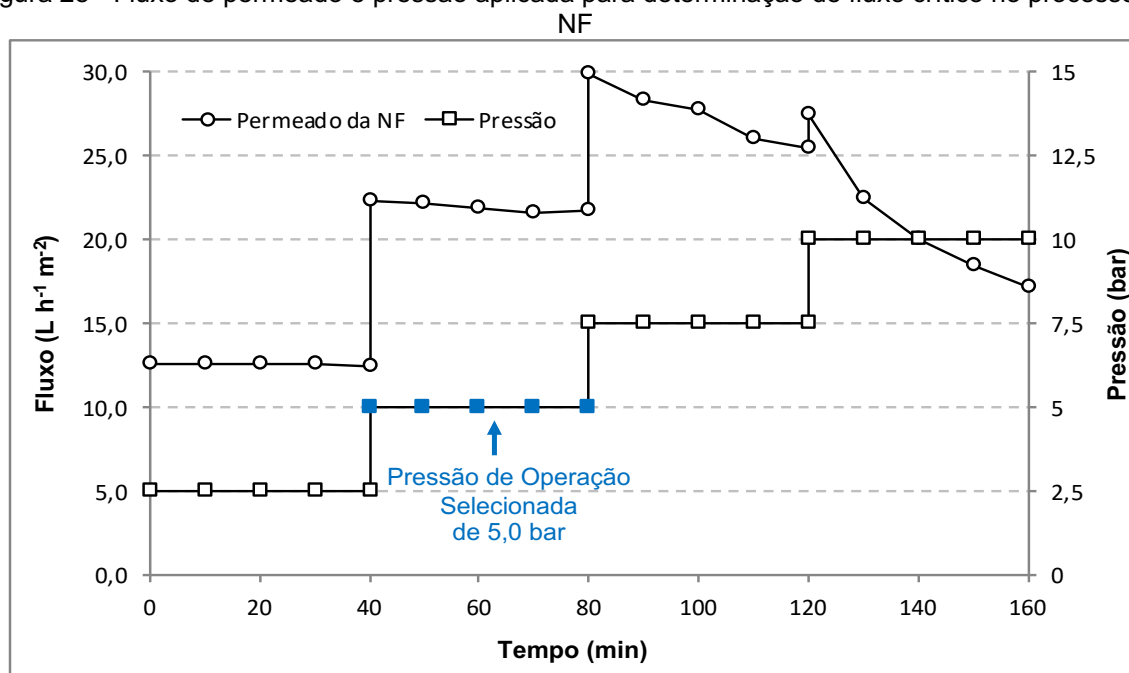


Figura 28 - Fluxo de permeado e pressão aplicada para determinação de fluxo crítico no processo de



Para a membrana de MF (Figura 27), pode-se constatar considerável decaimento do fluxo a partir do patamar de 0,4 bar, variando de 0,44 a 0,39 L h<sup>-1</sup> m<sup>-2</sup> (redução de 11,4%), indicando potencial de incrustação 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, pressão anterior àquela em que se observou notável decaimento do fluxo de permeado.

Da mesma forma, para a NF (Figura 28), observou-se o decaimento do fluxo a partir do patamar de 7,5 bar, variando de 29,85 a 25,45 L h<sup>-1</sup> m<sup>-2</sup> (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 a de 5,0 bar. Vale destacar que para a pressão de 10 bar o fluxo apresentou uma queda mais acentuada quando comparada com a pressão anterior de 7,5 bar, apresentando uma variação de 27,41 a 17,19 L h<sup>-1</sup> m<sup>-2</sup> (redução de 37,3%).

Como o ensaio de fluxo crítico não é usual para selecionar a pressão mais adequada para operar a unidade de filtração com membrana de OI, 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. 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. 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, resultando em altos custos de operação, foi adotado o valor de 7,5 bar 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**

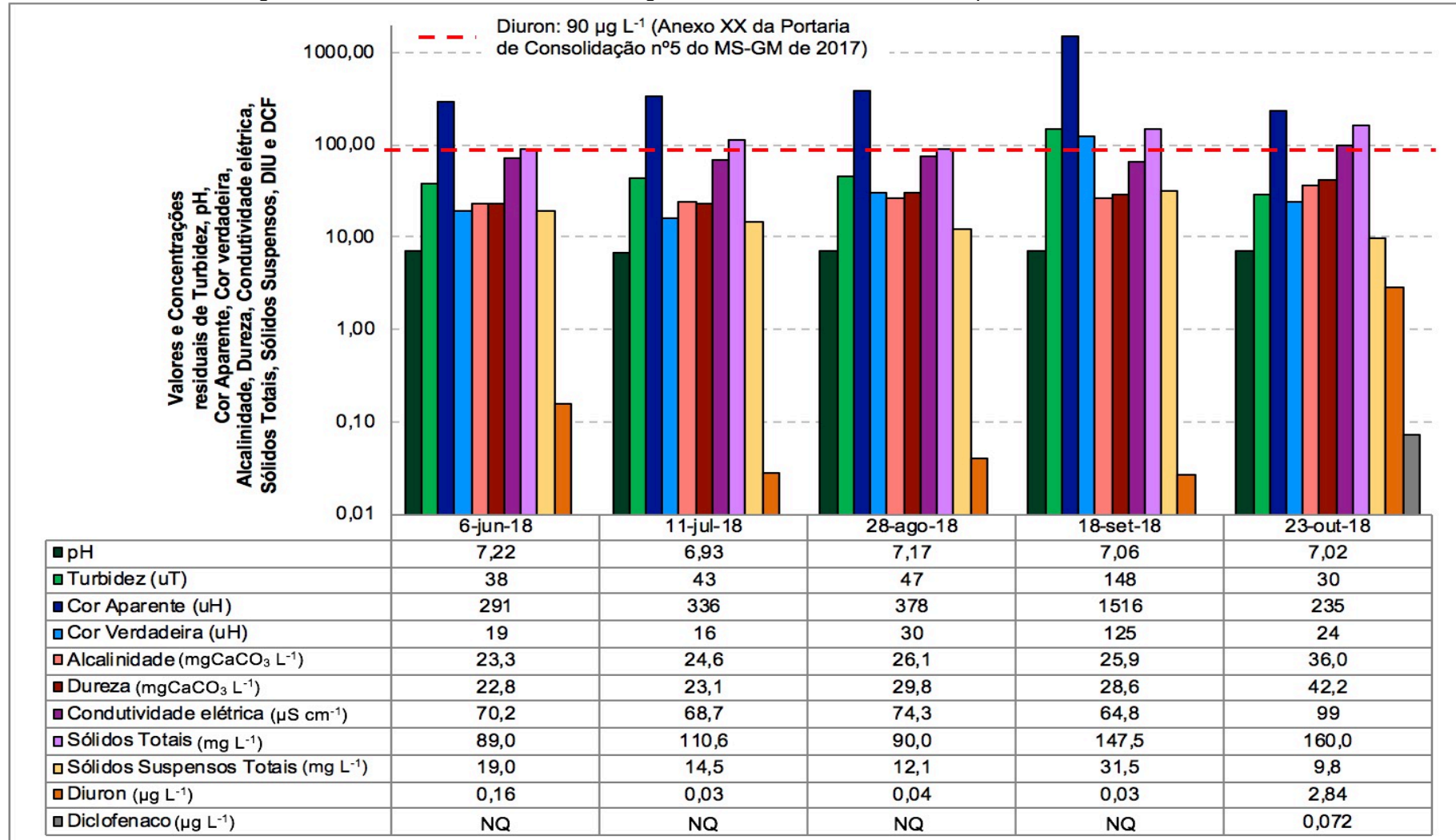
#### **5.3.1 Avaliação da qualidade da água do Ribeirão Cafezal**

Os resultados da avaliação prévia da qualidade da água do Ribeirão Cafezal estão apresentados na Figura 29. Os parâmetros analisados nas amostras das 5 coletas foram: pH, turbidez, cor aparente e verdadeira, alcalinidade, dureza, condutividade elétrica, sólidos totais e suspensos, DIU e DCF.

Observa-se que os valores de pH de todas as coletas estão compreendidos no intervalo de 6,0 a 8,5, considerado adequado para águas naturais e manutenção da vida aquática (LIBÂNIO, 2008).

Com relação à turbidez e sólidos suspensos, parâmetros estes que se referem à concentração das partículas suspensas e coloidais na massa líquida, pode-se perceber um aumento dos valores na coleta do mês de setembro. Tal fato pode ser explicado pela ocorrência de precipitação dias antes da coleta, ocasionando o carreamento de partículas de argila, silte e/ou areia na água do Ribeirão Cafezal. Libânio (2008) afirma que a turbidez natural das águas superficiais está, geralmente, compreendida na faixa de 3 a 500 uT. Os valores obtidos nas coletas se enquadram na faixa mencionada, apresentando valores de 30 a 148 uT. Nos meses de junho, julho e agosto os valores de turbidez e sólidos totais e suspensos foram similares, visto que estes meses são caracteristicamente mais secos, com baixos índices pluviométricos.

Figura 29 – Parâmetros de Qualidade da água do Ribeirão Cafezal avaliados para as coletas realizadas



NQ = detectado, porém não quantificável.

Os valores de cor aparente e verdadeira para os meses de junho, julho, agosto e outubro variaram de 235 a 378 uH e de 16 a 30 uH, respectivamente. Para o mês de setembro, obteve-se os valores de 1516 uH e de 125 uH para cor aparente e verdadeira, respectivamente. Tais valores de cor verdadeira também se enquadram nas características de águas naturais de acordo com Libânio (2008), que em geral variam de 0 a 200 uH.

A cor verdadeira constitui-se em um importante indicador da concentração de matéria orgânica dissolvida presente nas águas naturais, embora não haja menção deste parâmetro no Anexo XX da Portaria de Consolidação nº 5 do MS-GM de 2017 (BRASIL, 2017).

A precipitação ocorrida em dias próximos que antecederam a coleta do mês de setembro acarretou no incremento de alguns parâmetros relacionados à matéria em suspensão e dissolvida (turbidez, cor aparente e cor verdadeira, sólidos totais e sólidos suspensos totais), quando comparado com os resultados das demais coletas.

Em relação à alcalinidade, para todas as coletas realizadas, as águas brutas podem ser classificadas como moles ou brandas, com valores inferiores a 50 mgCaCO<sub>3</sub> L<sup>-1</sup>, conforme Von Sperling (2014). Para alcalinidade e condutividade elétrica os valores obtidos variaram de 23,3 a 36,0 mg L<sup>-1</sup> de CaCO<sub>3</sub> e de 64,8 a 99,0 μS cm<sup>-1</sup>, respectivamente. Libanio (2008) afirma que águas superficiais no Brasil apresentam alcalinidade comumente inferior a 100 mg L<sup>-1</sup> de CaCO<sub>3</sub> e condutividade elétrica inferior a 100 μS cm<sup>-1</sup>.

No que se refere à qualidade da água do Ribeirão Cafezal em relação à presença dos contaminantes DIU e DCF, pode-se verificar que a coleta do mês de outubro apresentou as maiores concentrações de DIU (2,84 μg L<sup>-1</sup>) e de DCF (0,072 μg L<sup>-1</sup>). Essa concentração elevada de DIU no mês de outubro, pode ser explicada baseando-se na baixa tendência de adsorção do herbicida DIU em sedimentos de corpos hídricos, bem como no solo das culturas nas quais é aplicado. Ou seja, a dinâmica do DIU no meio ambiente pode resultar no seu carreamento e consequente aumento de sua concentração em águas superficiais mesmo após muito tempo de sua utilização.

As principais culturas responsáveis pelo emprego de DIU como herbicida são soja, milho e trigo, culturas cujo manejo são mais usuais no último trimestre do ano,

ou seja, outubro, novembro e dezembro. Mello (2017) e Jurkevicz (2017) identificaram a presença de DIU em maiores concentrações na água do rio Tibagi no mês de dezembro, com  $5,2 \text{ ng L}^{-1}$ .

Nos demais meses analisados, foi possível fazer a detecção e quantificação do DIU, porém em concentrações bem menores que a do mês de outubro, mas maiores que as obtidas por Mello (2017) e Jurkevicz (2017), com concentrações de 0,16, 0,03, 0,04 e  $0,03 \text{ } \mu\text{g L}^{-1}$  para os meses de junho, julho, agosto e setembro, respectivamente.

No que se refere ao DCF, detectou-se a presença do contaminante em todas as coletas realizadas. No entanto, com exceção do mês de outubro, não foi possível quantificar o composto, uma vez que as concentrações obtidas foram menores que o LQ do método validado. Como comentado, em outubro foi quantificado uma concentração de DCF de  $0,072 \text{ } \mu\text{g L}^{-1}$ , valor compatível com trabalhos da literatura.

Kramer (2015), realizou um trabalho de determinação de anti-inflamatórios em águas superficiais e identificou a presença de DCF, em concentrações de até  $258 \text{ ng L}^{-1}$  no rio Iguaçu. O autor atribui a variação das concentrações de DCF em águas superficiais conforme as condições socioeconômicas da população, o nível de consumo de anti-inflamatórios e a localização do ponto de coleta da amostra, devido ao possível lançamento de efluentes de ETEs.

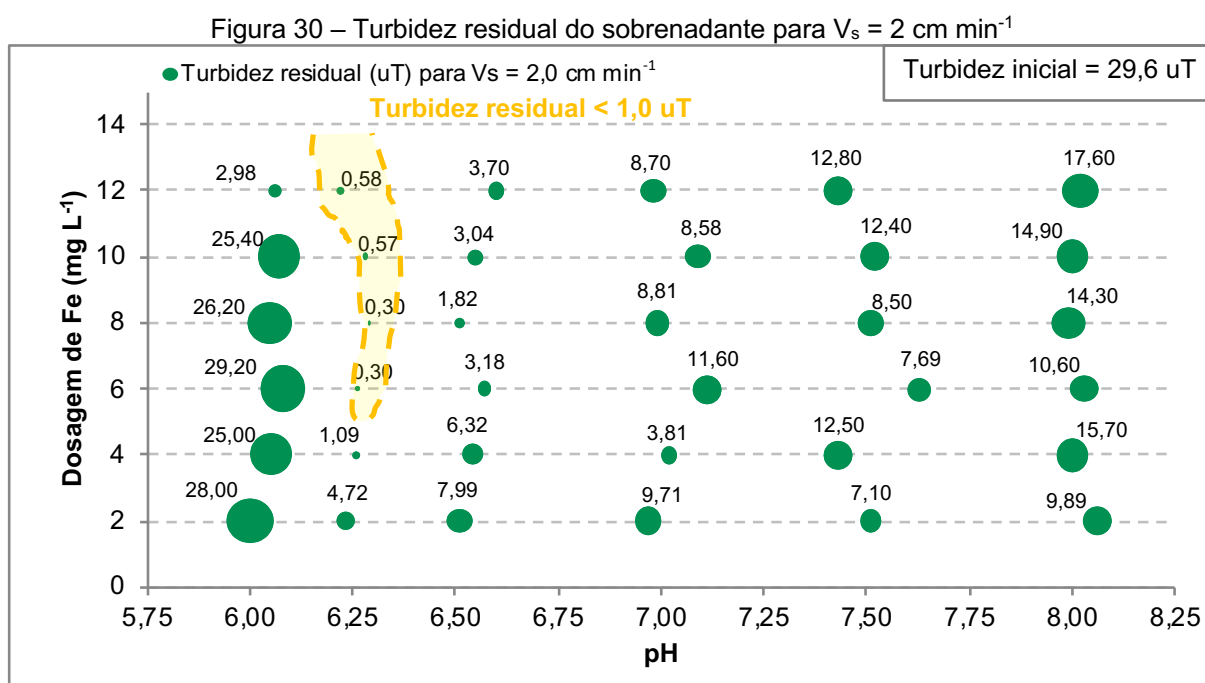
Embora as concentrações de DIU detectadas sejam menores que o VMP estipulado pelo Anexo XX da Portaria de Consolidação nº5 do MS-GM de 2017 (BRASIL, 2017), e não haja regulamentação específica no país em relação ao DCF, seus efeitos a longo prazo na dinâmica do meio ambiente e principalmente na saúde pública são preocupantes e não podem ser negligenciados, devido principalmente, às características destes compostos, como: elevada estabilidade, riscos toxicológicos, efeitos acumulativos e sinérgicos.

Pode-se observar que as características da água bruta coletada (23 out 2018) para a realização da parte experimental do trabalho foram representativas deste manancial (Ribeirão Cafezal) nos meses de estiagem (junho, julho e agosto) do ano de 2018.

### 5.3.2 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 avaliação da turbidez e cor aparente residuais do sobrenadante, obtidas para as velocidades de sedimentação de 1,0 e 2,0  $\text{cm min}^{-1}$  (tempos de sedimentação de 7 e 3,5 min, respectivamente). A caracterização da água utilizada para a determinação das condições de coagulação está apresentada na Figura 29.

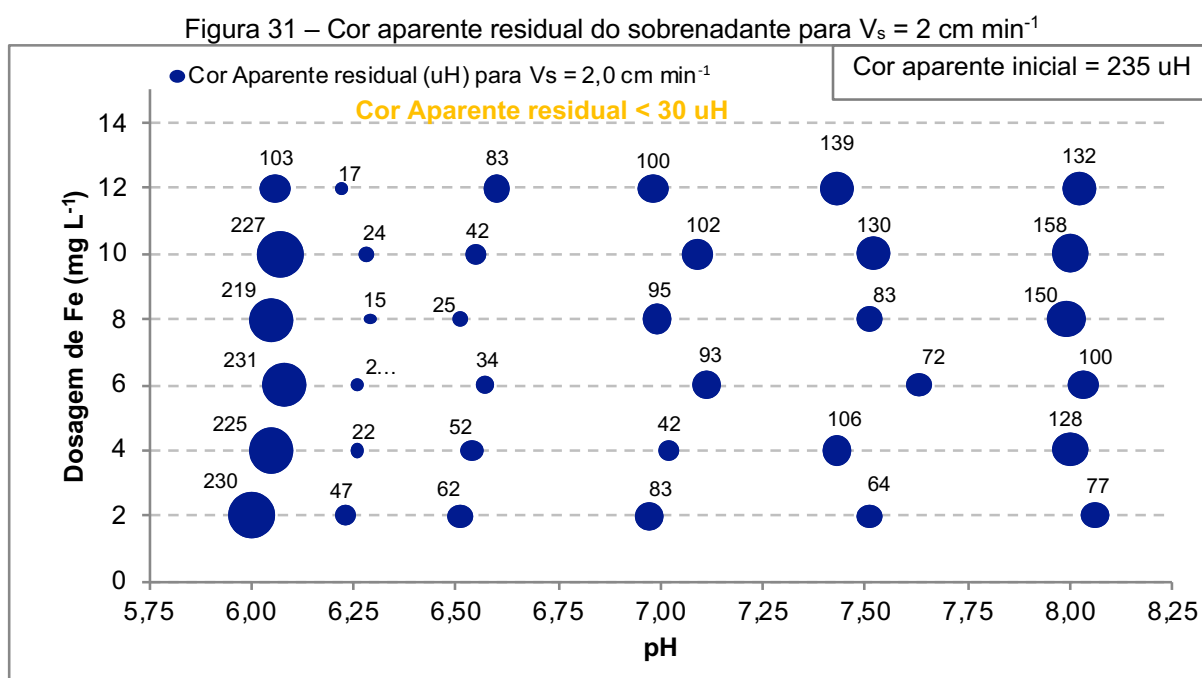
A Figura 30 e a Figura 31 apresentam os diagramas de coagulação para os parâmetros turbidez e cor aparente, respectivamente, do sobrenadante para a velocidade de sedimentação de 2  $\text{cm min}^{-1}$ . A região de maior eficiência foi delimitada para valores de 1 uT para turbidez e de 30 uH para cor aparente, dobro dos valores máximos permitidos - VMP do Anexo XX da Portaria de Consolidação nº 5 do MS-GM de 2017 (BRASIL, 2017), considerando que se trata do sobrenadante, restando ainda a etapa complementar de tratamento por filtração.



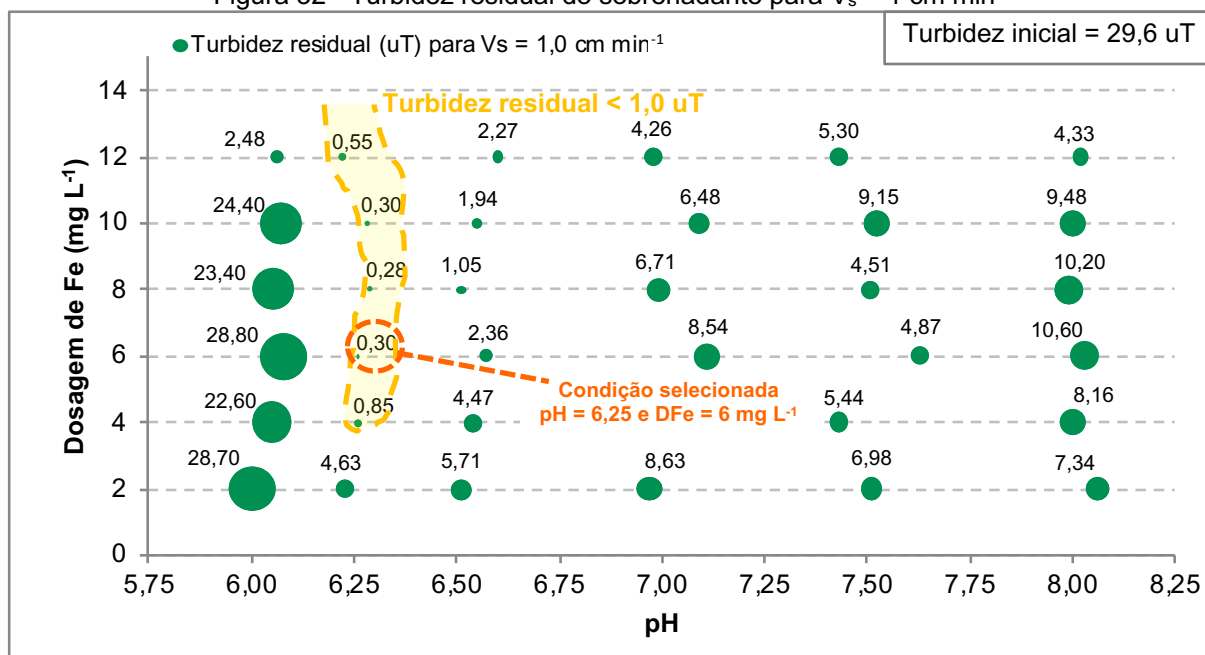
Analisando a Figura 30, pode-se verificar que, para a velocidade de sedimentação de 2  $\text{cm min}^{-1}$ , os valores residuais de turbidez variaram entre 0,30 e

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<sup>-1</sup> em valores de pH próximos de 6,25.

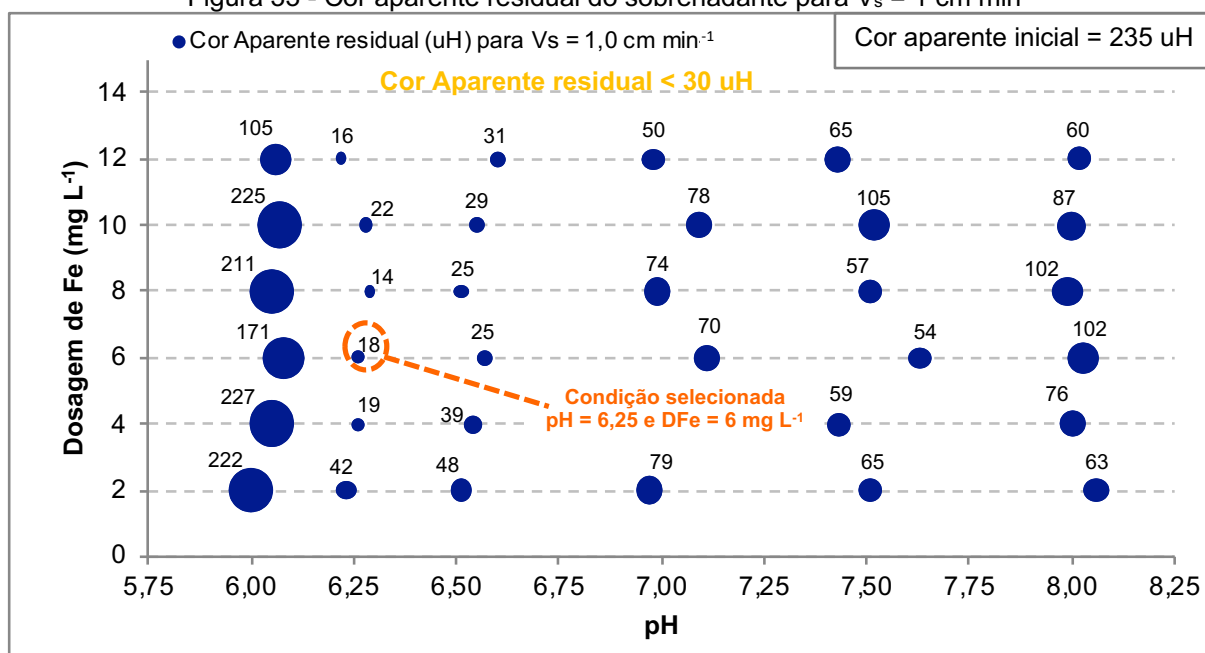
Em relação à cor aparente, conforme observa-se na Figura 31, os valores residuais variaram entre 15 e 231 uH, com porcentagens de remoção entre 93,62 e 1,70%. A região delimitada engloba as condições que apresentaram valores de cor aparente inferiores a 30 uH (remoções superiores a 87,2%), abrangendo as condições de  $D_{Fe}$  de 4 a 12 mg L<sup>-1</sup> para o pH próximo de 6,25 e a  $D_{Fe}$  de 8 mg L<sup>-1</sup> para o pH próximo de 6,5.



Na Figura 32 e Figura 33 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<sup>-1</sup>.

Figura 32 - Turbidez residual do sobrenadante para  $V_s = 1 \text{ cm min}^{-1}$ 

Através da Figura 32, nota-se que, para a velocidade de sedimentação de  $1 \text{ cm min}^{-1}$ , 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, foi aumentada com a inclusão da condição  $D_{Fe}$  de  $4 \text{ mg L}^{-1}$  e pH próximo de 6,25.

Figura 33 - Cor aparente residual do sobrenadante para  $V_s = 1 \text{ cm min}^{-1}$ 

Quanto a cor aparente (Figura 33), 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 25 uH, por sua vez, passou a incluir a condição  $D_{Fe}$  6 mg L<sup>-1</sup> e pH próximo de 6,50.

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

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<sup>-1</sup>. E a dosagem de Fe de 2 mg L<sup>-1</sup> foi insuficiente para todos os pHs testados, resultando em valores fora da área delimitada como de eficiência satisfatória. Para o caso da água de estudo, percebe-se que o aumento do pH da água influencia diretamente na CFS, resultando em uma 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<sup>-1</sup> e pH 6,25, 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<sup>-1</sup> e pH 6,29 (residual de 0,28 uT, com 99,05% de remoção), quando se considera a relação custo x benefício a pequena melhora na eficiência não justifica o aumento de 2 mg L<sup>-1</sup> na dosagem de coagulante.

Além da questão financeira, Chaturvedi e Dave (2012) comentam a importância de se evitar 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) e estéticas (aparecimento de gosto, odor e coloração na água).

### **5.3.3 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<sup>-1</sup> e pH de coagulação de 6,25) foi reproduzida. Nesse experimento a AE-1 foi preparada pela fortificação da água bruta com DIU e DCF (visando obter concentrações finais da ordem de

1000 e  $50 \mu\text{g L}^{-1}$ , respectivamente) e resultou em concentrações finais de  $960,98 \mu\text{g L}^{-1}$  e  $58,04 \mu\text{g L}^{-1}$  de DIU e DCF, respectivamente.

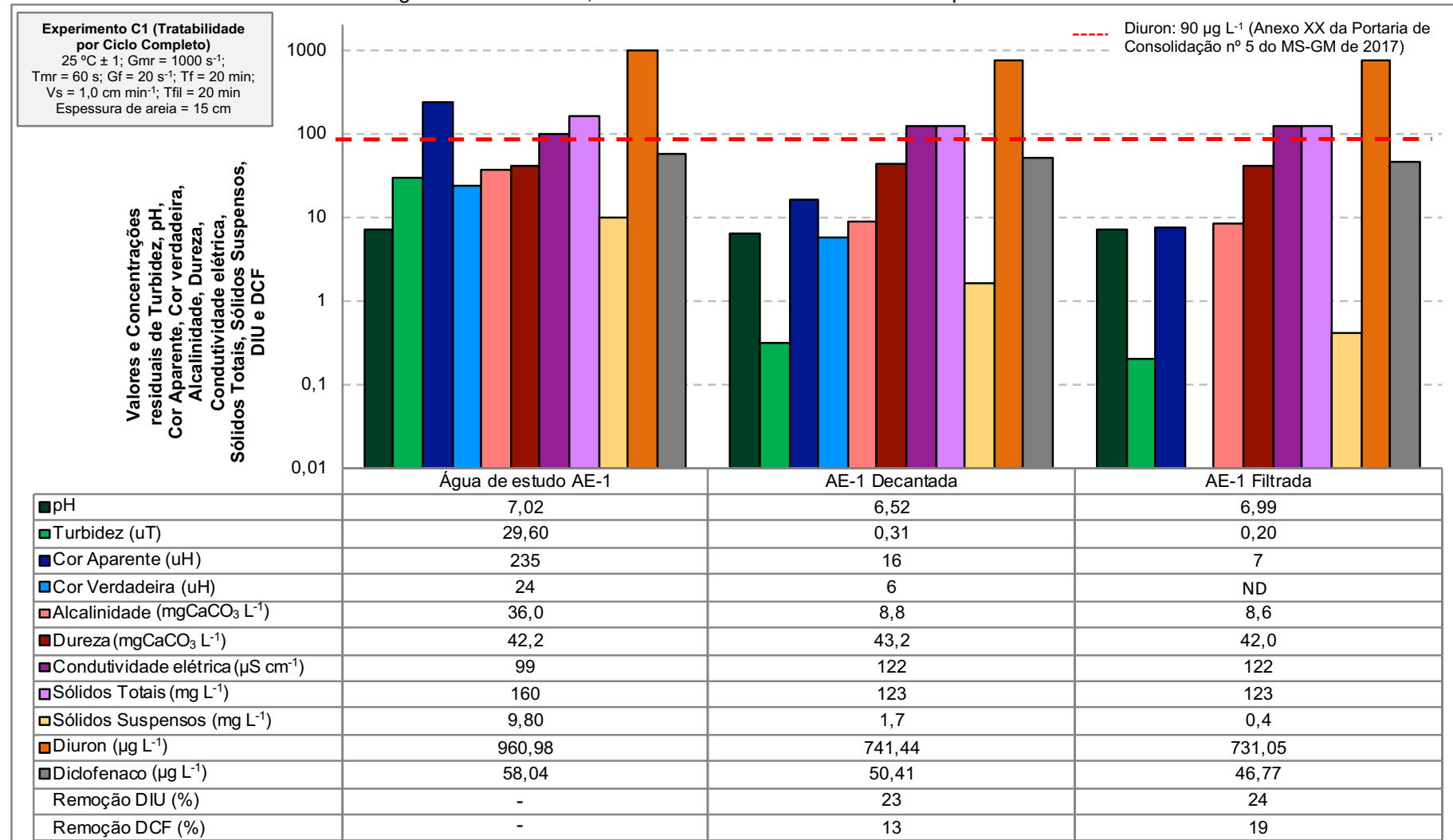
Para avaliar a eficiência do tratamento por ciclo completo, foram caracterizadas as amostras de AE-1 decantada (após sedimentação) e AE-1 filtrada (após filtração) (Figura 34). Além disso, as concentrações residuais dos contaminantes de interesse destas amostras foram utilizadas como referência na preparação 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.

A partir da Figura 34, 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  $0,4 \text{ mg L}^{-1}$ , 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.

O Anexo XX da Portaria de Consolidação nº 5 do MS-GM de 2017 (BRASIL, 2017) 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 9,5. 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 DIU e DCF para a AE-1 decantada foram de 741,44 e  $50,41 \mu\text{g L}^{-1}$ , respectivamente, correspondendo a remoções de 23 e 13%. Para a AE-1 filtrada, as concentrações residuais foram de 731,05 e  $46,77 \mu\text{g L}^{-1}$ , respectivamente, correspondendo a remoções de 24 e 19%. Assim, pode-se constatar que a etapa de filtração em areia pouco contribuiu para o aumento na remoção dos contaminantes DIU e DCF, uma vez que ao final das etapas de coagulação-floculação-sedimentação foram obtidas porcentagens de remoção ligeiramente inferiores aos obtidos após a filtração.

Figura 34 – Valor e concentração residual de pH, turbidez, cor aparente e verdadeira, alcalinidade, dureza, condutividade elétrica, sólidos, DIU e DCF da água de estudo AE-1, AE-1 decantado e AE-1 filtrada do Experimento C1



ND = Não Detectável

Como esperado, o valor residual de DIU da água filtrada não atendeu ao VMP de  $90 \mu\text{g L}^{-1}$  estabelecido pelo Anexo XX da Portaria nº 5 do MS-GM de 2017 (BRASIL, 2017). As baixas porcentagens de remoção corroboram os dados da literatura. Voltan (2014), utilizando em seu trabalho água de estudo fortificada com  $23,4 \text{ mg L}^{-1}$  de diuron, obteve eficiência de remoção de 29%. O autor complementa que a remoção do DIU pela técnica de ciclo completo ocorre provavelmente devido a adsorção do mesmo em compostos presentes na água bruta, como matéria orgânica e argila, que ao serem removidos, conseqüentemente removem o contaminante.

Agnesini (2015), com concentração inicial de  $0,5 \text{ mg L}^{-1}$  de DIU em sua água de estudo, atingiu remoções de 18,6 e 20,5% em duas diferentes condições de coagulação. Oliveira (2015) verificou a influência da concentração inicial de diuron na remoção do mesmo por ciclo completo. Nas concentrações testadas de 0,5, 2,0 e  $5,0 \text{ mg L}^{-1}$  de DIU em água sintética, o autor concluiu que a técnica de tratamento por ciclo completo apresentou remoção do herbicida entre 16 e 27%.

No presente estudo, a remoção de DCF foi ainda menor que a de DIU. Dessa maneira, uma vez que a remoção de DIU pela técnica de tratamento por ciclo completo foi limitada, tal conclusão se estende para o contaminante DCF. Os dados estão em concordância com Rigobello (2012) que realizou experimento de ciclo completo com água subterrânea com concentração inicial de  $1024,32 \mu\text{g L}^{-1}$  de DCF, obtendo remoção de apenas 0,6% com o emprego da técnica de ciclo completo.

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

#### **5.3.4 Tratabilidade por Filtração em Membranas com AE-1**

##### **5.3.4.1 Experimento C2-MF – Tratabilidade por Microfiltração com AE-1**

O Experimento C2-MF de microfiltração na IPFM foi realizado com AE-1 (a mesma do Experimento C1), com pressão de alimentação/operação constante e fluxo de permeado variável ao longo do tempo em função do grau de colmatação da membrana. Dessa forma, a IPMF foi operada com pressão de alimentação de AE-1 programada e selecionada no item 5.2.2 de 0,3 bar 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 foi também variável em função do fluxo e da qualidade do concentrado, podendo provavelmente, ter contribuído para acelerar a formação de torta devido ao aumento da concentração de particulados na água de alimentação ao longo do tempo.

Na Figura 35 são representados os dados de monitoramento do Experimento C2-MF com os valores pontuais dos fluxos de alimentação/operação, de recirculação do concentrado e de permeado, além da pressão transmembrana resultante ao longo do tempo e a Tabela 18 apresenta os valores mínimos, máximos, médios, desvio padrão e coeficiente de variação dos parâmetros operacionais correspondentes.

Figura 35 – Valores de pressão transmembrana, dos fluxos de alimentação, concentrado e permeado ao longo do Experimento C2-MF

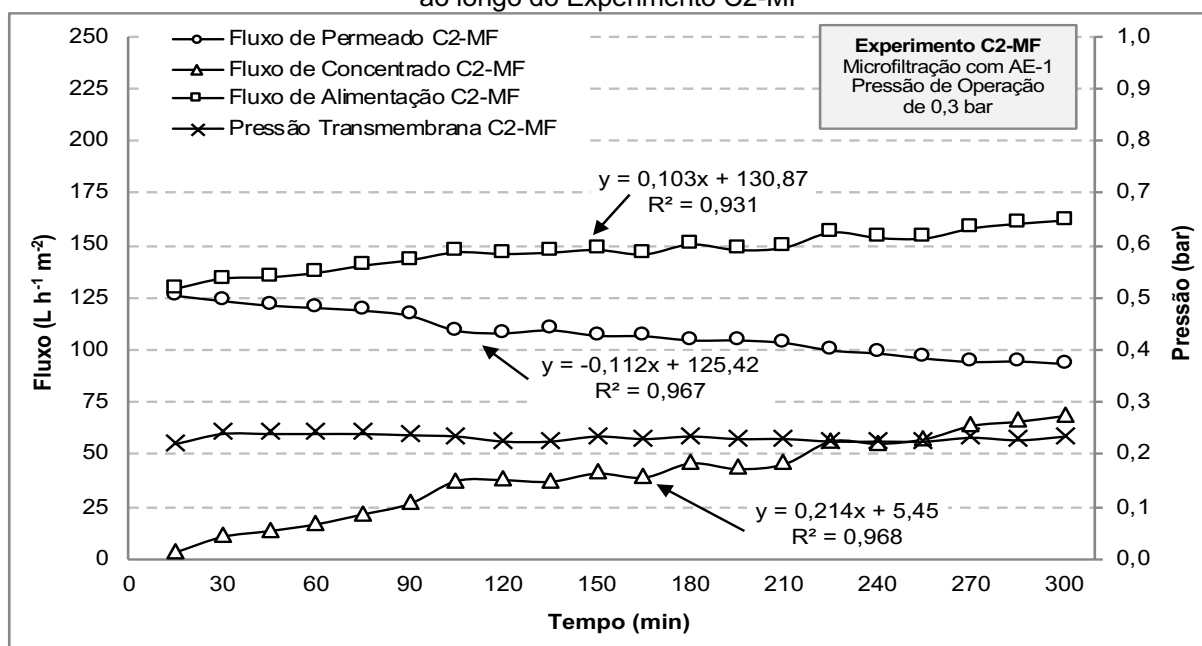


Tabela 18 – Valores mínimos, médios, máximos e desvio padrão dos parâmetros operacionais do Experimento C2-MF

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 <sup>-1</sup> m <sup>-2</sup> )	126,1	162,2	146,2	9,9	6,8
Fluxo de Permeado (L h <sup>-1</sup> m <sup>-2</sup> )	93,5	126,3	108,8	10,6	9,7
Fluxo de Concentrado (L h <sup>-1</sup> m <sup>-2</sup> )	3,0	68,8	37,6	20,3	54,0

n = número de amostras

A partir da Figura 35 e Tabela 18, pode-se confirmar 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%).

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, representando 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 neste caso com o volume total de concentrado na 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), com valor médio de  $37,6 \pm 20,3 \text{ L h}^{-1} \text{ m}^{-2}$  e elevada variabilidade (CV de 54,0%), representando um acréscimo de 95,6%.

Ressalta-se que no modo operacional adotado, ao final do experimento, o fluxo de concentrado correspondeu a 25,7% 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.

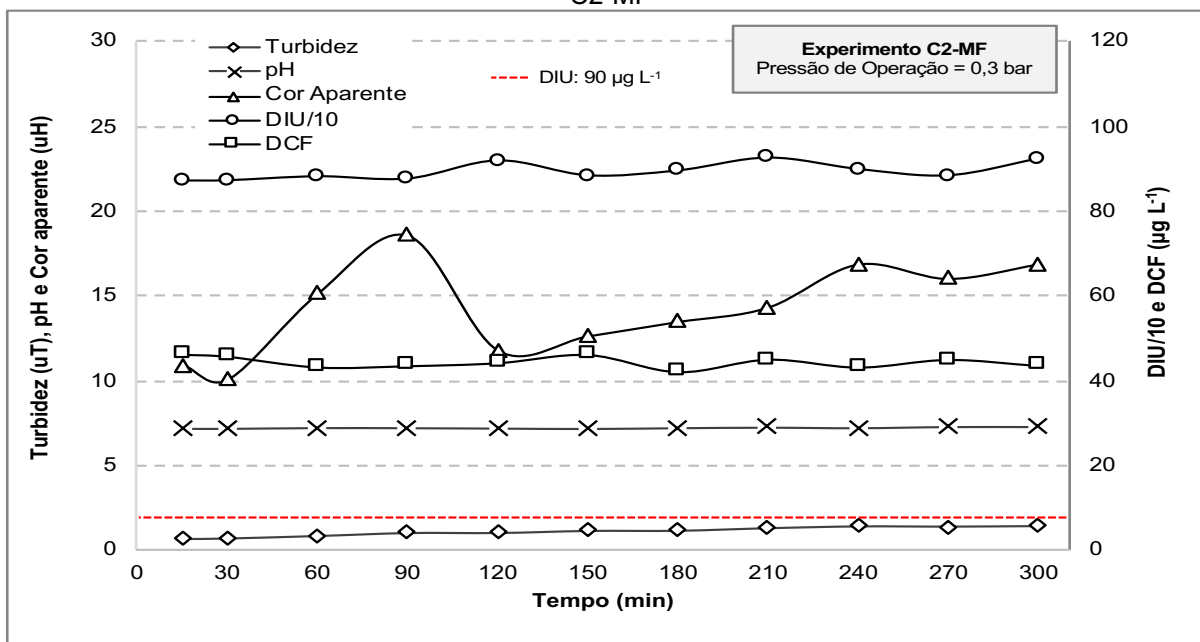
Ao ajustar os valores dos fluxos de permeado e de concentrado à uma reta de regressão, pode-se perceber que a taxa de variação (coeficiente angular) dos mesmos difere significativamente. O fluxo de permeado decai a uma taxa de  $0,112 \text{ L h}^{-1} \text{ m}^{-2}$  por minuto ( $R^2 = 0,967$ ), enquanto o 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 aumentada à taxa de  $0,103 \text{ L h}^{-1} \text{ m}^{-2}$  por minuto.

Com relação aos parâmetros de qualidade do permeado produzido, os valores pontuais dos mesmos parâmetros ao longo do tempo estão representados na Figura 36 e os valores mínimos, máximos, médios, desvios padrão e remoção média (em relação às características iniciais da AE-1) estão apresentados na Tabela 19.

Analisando a Figura 36 e a Tabela 19, 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  $14 \pm 3$  uH (CV de 21,4%) e porcentagem de remoção média de 94,0%.

Figura 36 – Valores de turbidez, pH, cor aparente, DIU e DCF do permeado ao longo do Experimento C2-MF



DIU/10: Valores de concentração de DIU divididos por 10.

Tabela 19 - Valores mínimos, médios, máximos e desvio padrão dos parâmetros de qualidade do permeado referente ao Experimento C2-MF

Parâmetros de Qualidade do Permeado	AE-1	Valor Mínimo	Valor Máximo	Valor Médio (n = 12)	Desvio Padrão	Coefficiente de Variação (%)	Remoção média (%)
Turbidez (uT)	29,6	0,71	1,40	1,08	0,25	23,1	96,4
pH	7,02	7,14	7,29	7,20	0,05	0,7	-
Cor Aparente (uH)	235	10	19	14	3	21,4	94,0
DIU ( $\mu\text{g L}^{-1}$ )	960,98	655	924	874	71,5	8,2	9,1
DCF ( $\mu\text{g L}^{-1}$ )	58,04	33	46	44	3,4	7,8	24,2

n = número de amostras

Com relação ao contaminante DIU, houve uma variação de 655 a 924  $\mu\text{g L}^{-1}$  (porcentagens de remoção entre 31,8 e 3,9%), do início ao final do experimento, com valor médio de  $874 \pm 71,5 \mu\text{g L}^{-1}$  (CV de 8,2%) e porcentagem de remoção média de 9,1%. Já para o contaminante DCF, a variação foi de 33 a 46  $\mu\text{g L}^{-1}$  (porcentagens de remoção entre 43,1 e 20,7%) com valor médio de  $44 \pm 3,4 \mu\text{g L}^{-1}$  (CV de 7,8%) e porcentagem de remoção média maior que o obtido para o DIU, com 24,2%.

A ineficiência do tratamento no Experimento C2-MF na remoção dos contaminantes DIU e DCF, está relacionado principalmente com a porosidade da membrana, que possui poros na faixa entre 0,1 e 10  $\mu\text{m}$ , 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 233,1  $\text{g mol}^{-1}$  para o DIU e de 296,15  $\text{g mol}^{-1}$  para o DCF, já era esperado que a membrana de MF não seria capaz de reter tais contaminantes.

De maneira geral, o permeado produzido pelo Experimento C2-MF não atendeu aos padrões de potabilidade estipulados pelo Anexo XX da Portaria de Consolidação nº 5 do MS-GM de 2017 (BRASIL, 2017), uma vez que a turbidez obtida foi maior que 0,5 uT e a concentração de DIU ultrapassou sobremaneira o VMP de 90  $\mu\text{g L}^{-1}$ . Com relação ao padrão organoléptico, a cor aparente média se enquadrou ao VMP de 15 uH.

Para avaliação da qualidade do concentrado produzido no Experimento C2-MF, também foram monitorados os mesmos parâmetros do permeado para os tempos de 15 minutos, 2h30m e 5,0 h de operação, cujos valores estão apresentados na Tabela 20.

Tabela 20 – Valores de turbidez, pH e cor aparente do concentrado nos tempos de 15 min, 2h30min e 5h do Experimento C2-MF

Parâmetros	AE-1	Valor coleta 15 min	Valor coleta 2h30min	Valor coleta 5h	Valor médio (n = 3)	Desvio Padrão	Coefficiente de Variação (%)
Turbidez (uT)	29,6	19,97	25,20	26,50	23,90	3,46	14,0
pH	7,02	7,31	7,28	7,33	7,31	0,03	0,4
Cor Aparente (uH)	235	204	227	233	221	16	7,2

n = número de amostras

A partir da Tabela 20, 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  $221 \pm 16$  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% para a turbidez e 14,2% para a cor aparente.

Infelizmente, não foi possível analisar as concentrações de DIU e DCF dos concentrados coletados ao longo deste experimento.

Como esperado, a qualidade do permeado produzido pela MF de água bruta fortificada AE-1 (Experimento C2-MF) não atendeu aos padrões estabelecidos pelo Anexo XX da Portaria de Consolidação nº 5 do MS-GM de 2017 (Brasil, 2017), 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 5.3.4.2 e 5.3.4.3, com os Experimentos C2-NF e C2-OI, respectivamente.

#### **5.3.4.2 Experimento C2-NF – Tratabilidade por Nanofiltração com Amostra Composta C2-MF (AE-1 microfiltrada)**

O Experimento C2-NF de nanofiltração foi realizado com a AE-1 microfiltrada (permeado da microfiltração do Experimento C2-MF, denominado amostra composta C2-MF) na IPFM, com pressão de alimentação/operação constante de 5 bar,

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 37 são representados os dados de monitoramento do Experimento C2-NF com os valores pontuais dos fluxos de alimentação/operação, de recirculação do concentrado e de permeado, além da pressão transmembrana resultante ao longo do tempo e a

Tabela 21 apresenta os valores mínimos, máximos, médios, desvio padrão e coeficiente de variação dos parâmetros operacionais correspondentes.

A partir da Figura 37, pode-se observar que a pressão transmembrana permaneceu praticamente constante ao longo de todo o Experimento C2-NF, com um valor médio de  $5,0 \pm 0,01$  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 de 17,7 a 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 de 112,1 a 128,4  $L h^{-1} m^{-2}$  e teve valor médio de  $117,6 \pm 4,7 L h^{-1} m^{-2}$  (CV de 4,0%). Já o fluxo de concentrado, variou de 94,3 a 107,3  $L h^{-1} m^{-2}$  e teve valor médio de  $98,2 \pm 3,7 L h^{-1} m^{-2}$  (CV de 3,8%).

Figura 37 – Valores de pressão transmembrana, dos fluxos de alimentação, concentrado e permeado ao longo do Experimento C2-NF

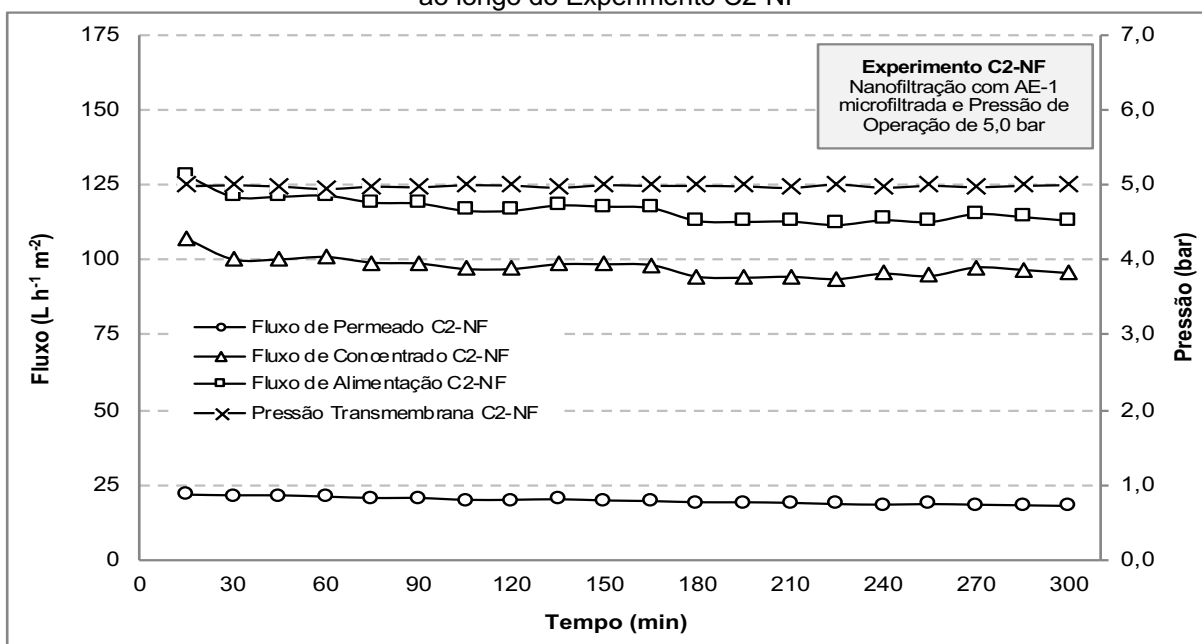


Tabela 21 - Valores mínimos, médios, máximos e desvio padrão dos parâmetros operacionais do Experimento C2-NF

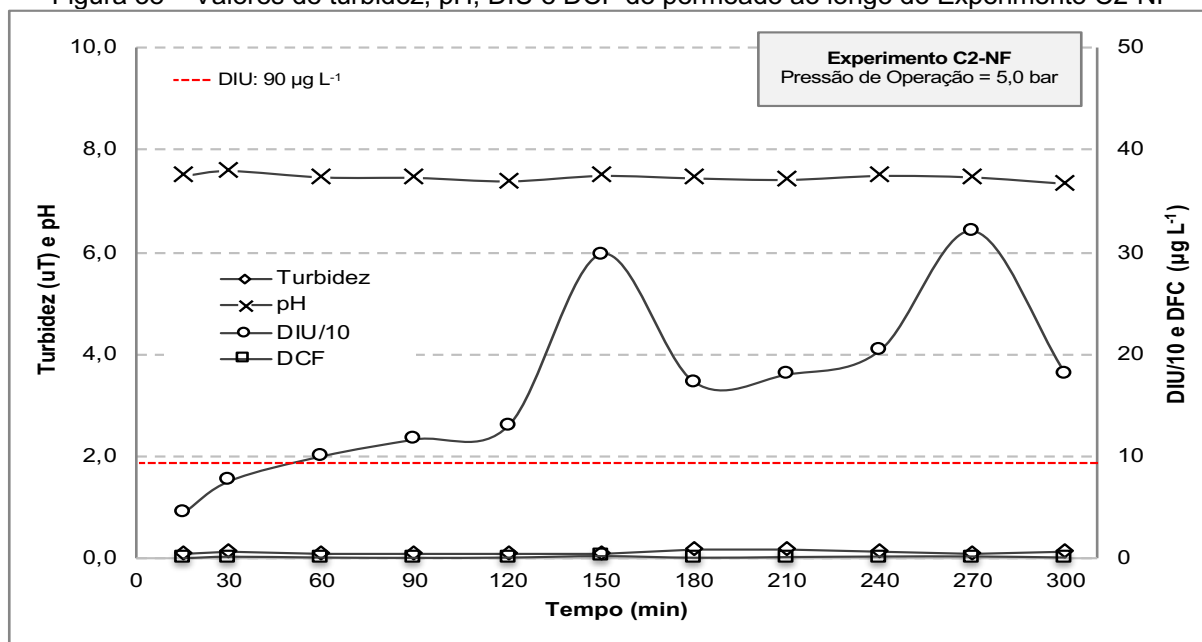
Parâmetros Operacionais	Valor Mínimo	Valor Máximo	Valor Médio (n=21)	Desvio Padrão	Coefficiente de Variação (%)
Pressão de Alimentação (bar)	4,98	5,13	5,04	0,03	0,6
Pressão de Concentrado (bar)	4,87	5,01	4,97	0,03	0,6
Pressão Transmembrana (bar)	4,97	5,02	5,00	0,01	0,2
Fluxo de Alimentação (L h <sup>-1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

n = número de amostras

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.

Com relação aos parâmetros de qualidade do permeado produzido, os valores pontuais dos mesmos parâmetros ao longo do tempo estão representados na Figura 38 e os valores mínimos, máximos, médios, desvios padrão e porcentagens de remoção (em relação às características iniciais da AE-1) estão apresentados na Tabela 22.

Figura 38 – Valores de turbidez, pH, DIU e DCF do permeado ao longo do Experimento C2-NF



DIU/10: Valores de concentração de DIU divididos por 10.

Tabela 22 - Valores mínimos, médios, máximos e desvio padrão dos parâmetros de qualidade do permeado referente ao Experimento C2-NF

Parâmetros de Qualidade do Permeado	AE-1	Valor Mínimo	Valor Máximo	Valor médio (n=12)	Desvio padrão	Coefficiente de Variação (%)	Remoção média (%)
Turbidez (uT)	29,6	0,08	0,15	0,11	0,02	18,2	99,6
pH	7,02	7,34	7,60	7,47	0,06	0,8	-
Cor Aparente (uH)	235	ND*	4	ND*	-	-	98,3
DIU ( $\mu\text{g L}^{-1}$ )	960,98	11,44	320,43	152,65	93,37	61,2	84,1
DCF ( $\mu\text{g L}^{-1}$ )	58,04	0,03	0,10	0,07	0,02	28,6	99,9

ND\* = Não detectável; n = número de amostras

Considerando os dados da Figura 38 e da Tabela 22, não foram observadas notáveis variações nos valores de pH ao longo do tempo, tendo apresentado valor médio de  $7,47 \pm 0,06$  e CV de apenas 0,8%. Para turbidez, os valores variaram de 0,08 a 0,15 uT, seu valor médio foi de  $0,11 \pm 0,02$  uT (CV de 18,2%) com porcentagem de remoção média de 99,6. Já para cor aparente, o máximo valor observado foi de 3 uH, que corresponde justamente ao limite de detecção do método, apresentando assim uma remoção superior a 98,3%.

No decorrer do Experimento C2-NF, foi observada uma grande variação na concentração de DIU no permeado, de 11,44 a  $320,43 \mu\text{g L}^{-1}$  (porcentagens de remoção entre 98,9 e 66,7%), com valor médio de  $152,65 \pm 93,37 \mu\text{g L}^{-1}$  (CV de 61,2%) e porcentagem de remoção média de 84,1%. Já para o contaminante DCF, a variação foi de 0,03 a  $0,10 \mu\text{g L}^{-1}$  (porcentagens de remoção entre 100 e 99,8%), com valor médio de  $0,07 \pm 0,02 \mu\text{g L}^{-1}$  (CV de 28,6%) e porcentagem de remoção média de 99,9%.

É importante ressaltar que a porcentagem de remoção média apresentada na Tabela 22 representa a remoção global, pois já passou pela microfiltração. Além disso, a concentração de entrada da segunda etapa de tratamento (C2-NF), no caso a nanofiltração, afeta consequentemente sua eficiência como processo isolado.

A partir da Figura 38 percebe-se que houve dois picos do herbicida DIU com concentrações elevadas nos tempos de 2h30min e 4h30min, devido à ocorrência de possíveis desprendimentos dos contaminantes aderidos na membrana ao longo do experimento (BOUSSAHEL et al., 2002).

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 o Anexo XX da Portaria de Consolidação nº 5 do MS-GM de 2017 (BRASIL, 2017), apenas com

exceção do contaminante DIU, uma vez que o valor residual de DIU não atendeu ao VMP de  $90 \mu\text{g L}^{-1}$  já no início do experimento após 1 h de operação.

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 23.

Tabela 23 - Valores de turbidez, pH, cor aparente, DIU e DCF do concentrado nos tempos de 15 min, 2h30min e 5h do Experimento C2-NF

Parâmetros	Amostra Composta C2-MF	Valor coleta 15 min	Valor coleta 2h30min	Valor coleta 5h	Valor médio (n=3)	Desvio Padrão	Coefficiente de Variação (%)
Turbidez (uT)	1,39	1,85	1,71	2,06	1,87	0,18	9,6
pH	7,15	7,12	7,16	7,00	7,09	0,08	1,1
Cor Aparente (uH)	20	47	58	78	61	16,0	26,2
DIU ( $\mu\text{g L}^{-1}$ )	882,96	990,50	2267,67	3394,40	2217,52	1202,7	54,2
DCF ( $\mu\text{g L}^{-1}$ )	46,31	75,72	153,67	232,10	153,83	78,2	50,8

n = número de amostras

A partir da Tabela 23, 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  $7,09 \pm 0,08$  e CV de 1,1%. 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 9,6%, porém sem relevância devido à faixa de medida utilizada).

Para os demais parâmetros (cor aparente, DIU e DCF), pode-se constatar 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 no permeado.

Nesse experimento, o valor médio de cor aparente no concentrado foi de  $61 \pm 16$  uH (CV de 26,2%), com uma amplitude de 47 a 78 uH, resultando em concentração de 305%, a partir do valor obtido na caracterização da água de alimentação (AE-1 microfiltrada) denominada como amostra composta C2-MF apresentada na Tabela 23.

A concentração de DIU no concentrado foi aumentada com o tempo, passando de 990,50 a 3394,40  $\mu\text{g L}^{-1}$  (porcentagens de concentração de 12,1 e 284,4%) em 5 horas de experimento, com valor médio de  $2217,52 \pm 1202,7$   $\mu\text{g L}^{-1}$  (CV de 54,2%). O mesmo ocorreu para o DCF, com valores de 75,7 a 232,1  $\mu\text{g L}^{-1}$  (porcentagens de

concentração de 164,1 e 500,9%), valor médio de  $153,8 \pm 78,2 \mu\text{g L}^{-1}$  (CV de 50,8%). Considerando os valores médios de DIU e de DCF, estes corresponderam a fatores de concentração médio de 251% e 332%, respectivamente.

Como resultado do Experimento C2-NF, pode-se constatar que para alimentação com AE-1 microfiltrada, com exceção do contaminante DIU, que apresentou concentrações residuais superiores a  $90 \mu\text{g L}^{-1}$ , o tratamento sequencial por filtração em membrana de NF produziu um permeado com qualidade compatível, para os parâmetros avaliados, aos padrões de potabilidade conforme o Anexo XX da Portaria de Consolidação nº 5 do MS-GM de 2017 (BRASIL, 2017). No entanto, também resultou na obtenção de um concentrado com elevada carga de contaminantes que deve ser corretamente tratado e disposto adequadamente no meio ambiente.

#### **5.3.4.3 Experimento C2-OI – Tratabilidade por Osmose Inversa com Amostra Composta C2-MF (AE-1 microfiltrada)**

Assim como no Experimento C2-NF, o Experimento C2-OI de osmose inversa foi realizado com a AE-1 microfiltrada (permeado da microfiltração do Experimento C2-MF denominada amostra composta C2-MF) na IPFM, foi operado com pressão de alimentação/operação constante de 7,5 bar, 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 concentrado variou de 27,5 a 32,5°C.

Na Figura 39 são representados os dados de monitoramento do Experimento C2-OI com os valores pontuais dos fluxos de alimentação/operação, de recirculação do concentrado e de permeado, além da pressão transmembrana resultante ao longo do tempo e a

Tabela 24, apresenta os valores mínimos, médios, máximos, desvio padrão e coeficiente de variação dos parâmetros operacionais correspondentes.

Figura 39 – Valores de pressão transmembrana, dos fluxos de alimentação, concentrado e permeado ao longo do Experimento C2-OI

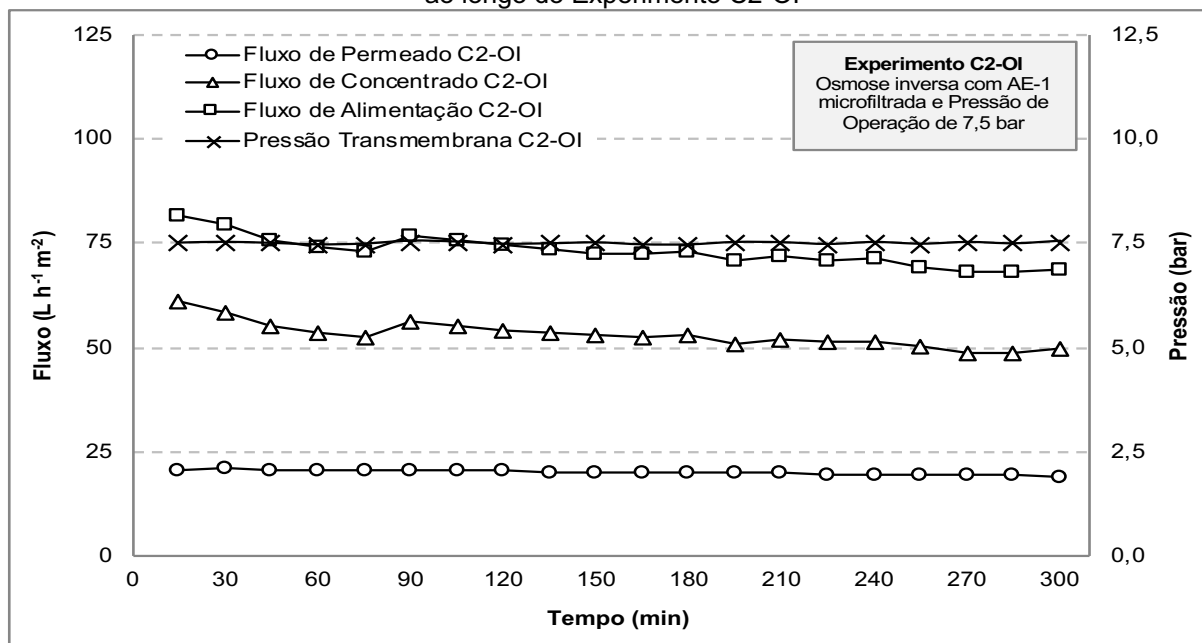


Tabela 24 - Valores mínimos, médios, máximos e desvio padrão dos parâmetros operacionais do Experimento C2-OI

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 <sup>-1</sup> m <sup>-2</sup> )	68,1	86,3	73,7	4,5	6,1
Fluxo de Permeado (L h <sup>-1</sup> m <sup>-2</sup> )	18,9	20,9	20,1	0,6	3,0
Fluxo de Concentrado (L h <sup>-1</sup> m <sup>-2</sup> )	48,9	65,5	53,7	4,0	7,4

n = número de amostras

Nota-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 perceber uma queda significativa do fluxo de permeado, cujos valores variaram de 18,9 a 20,9 L h<sup>-1</sup> m<sup>-2</sup>, com valor médio de  $20,1 \pm 0,6$  e CV de 3,0%.

De acordo com o manual técnico e o *datasheet* da fabricante da membrana de OI (TW30-2521, DOW), a mesma deve apresentar um fluxo de permeado de 42,7 L h<sup>-1</sup> m<sup>-2</sup> a uma pressão de 15,5 bar. Visto que a pressão aplicada ao experimento foi de 7,5 bar e obteve um fluxo médio de permeado de  $20,1 \pm$

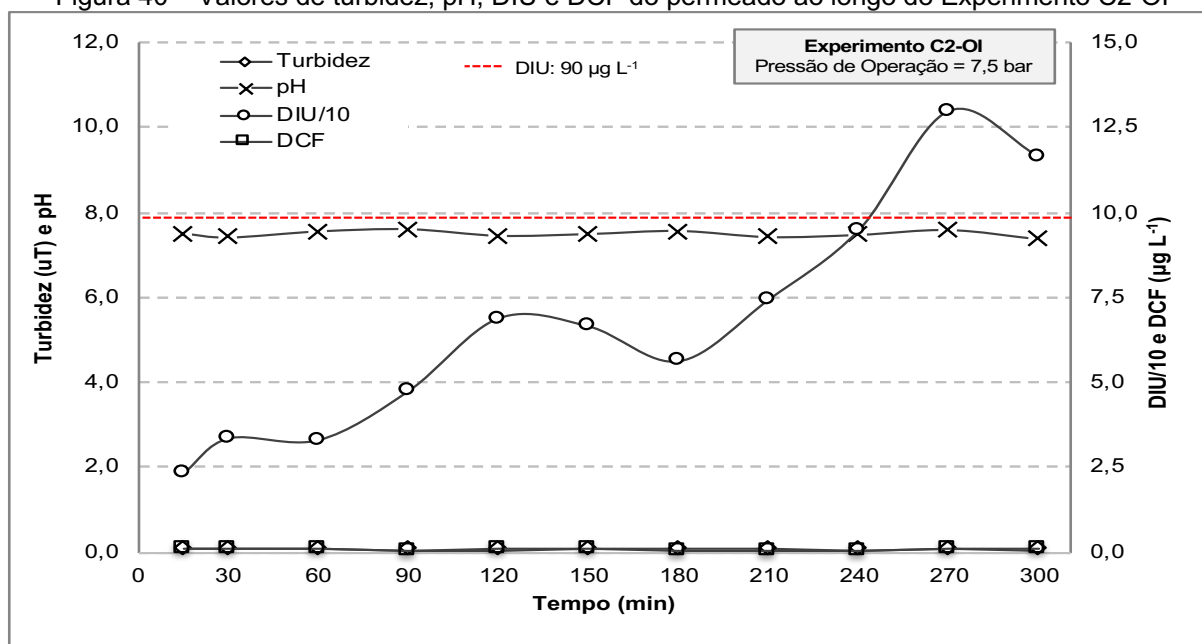
0,6 L h<sup>-1</sup> m<sup>-2</sup>, pode-se considerar que a membrana de OI apresentou performance coerente com os dados técnicos do fabricante.

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

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 (Amostra composta C2-MF), 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.

Com relação aos parâmetros de qualidade do permeado produzido, os valores pontuais dos parâmetros de qualidade (turbidez, pH, cor aparente, DIU e DCF) ao longo do tempo estão representados na Figura 40 e os valores mínimos, máximos, médios, desvios padrão e remoção média (em relação às características iniciais da AE-1) estão apresentados na Tabela 25.

Figura 40 – Valores de turbidez, pH, DIU e DCF do permeado ao longo do Experimento C2-OI



DIU/10: Valores de concentração de DIU divididos por 10.

Tabela 25 - Valores mínimos, médios, máximos e desvio padrão dos parâmetros de qualidade do permeado referente ao Experimento C2-OI

Parâmetros de Qualidade do Permeado	AE-1	Valor Mínimo	Valor Máximo	Valor médio (n=12)	Desvio padrão	Coefficiente de Variação (%)	Remoção média (%)
Turbidez (uT)	29,6	0,07	0,11	0,09	0,01	11,1	99,7
pH	7,02	7,36	7,59	7,49	0,07	0,9	-
Cor Aparente (uH)	235	ND*	ND*	-	-	-	-
DIU ( $\mu\text{g L}^{-1}$ )	960,98	2,30	129,74	62,23	37,9	60,9	93,5
DCF ( $\mu\text{g L}^{-1}$ )	58,04	0,02	0,13	0,09	0,03	33,3	99,8

ND\* = Não detectável; n = número de amostras

Considerando os dados da Figura 40 e da Tabela 25, não foram observadas notáveis variações nos valores de pH do permeado ao longo do tempo, tendo apresentado valor médio de  $7,49 \pm 0,07$  e CV de apenas 0,9%. Para turbidez, os valores variaram de 0,07 a 0,11 uT, seu valor médio foi de  $0,09 \pm 0,01$  uT (CV de 11,1%) com 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.

Em relação ao herbicida DIU no permeado, este apresentou valor médio de  $62,23 \pm 37,9 \mu\text{g L}^{-1}$ , variando de 2,30 a  $129,74 \mu\text{g L}^{-1}$  (porcentagens de remoção entre 99,8 e 86,5%), CV de 60,9% e remoção média de 93,5%. Embora o valor médio tenha se enquadrado no VMP do DIU de  $90 \mu\text{g L}^{-1}$ , determinado pelo Anexo XX da Portaria de Consolidação nº 5 do MS-GM de 2017 (Brasil, 2017), a partir de 4h de experimento, o permeado apresentou concentrações sempre superiores a este valor, não atendendo assim, à legislação vigente.

Para o DCF, sua concentração residual média no permeado foi de apenas  $0,09 \pm 0,03 \mu\text{g L}^{-1}$  (remoção média de 99,8%), com variação de 0,02 a 0,13 (porcentagens de remoção entre 100 e 99,8%) e CV de 33,3%. Assim, a filtração com membrana de OI foi capaz de produzir água com elevada qualidade em relação ao fármaco DCF.

Tais dados corroboram o estudo em escala de bancada realizado por Licon et al. (2008), no qual os autores obtiveram uma remoção de 90% de DCF utilizando membrana de nanofiltração da marca DOW NF90, e remoção de 98% utilizando membrana de osmose inversa BW30, com água superficial como água de alimentação.

Considerando os valores médios do experimento, diferentemente do Experimento C2-NF, o permeado C2-OI se enquadrou aos padrões de potabilidade

da água, no que diz respeito aos parâmetros analisados, tendo apresentado valores médios de turbidez de 0,09 uT, pH de 7,49, cor aparente não detectável e concentrações de DIU e DCF de 62,23 e 0,09  $\mu\text{g L}^{-1}$ , respectivamente.

Para avaliação da qualidade do concentrado produzido no Experimento C2-IO, foram monitorados os mesmos parâmetros do permeado para os tempos de 15 min, 2h30min e 5h de operação, cujos valores estão apresentados na Tabela 26.

Tabela 26 - Valores de turbidez, pH, cor aparente, DIU e DCF do concentrado nos tempos de 15 min, 2h30min e 5h do Experimento C2-OI

Parâmetros	Amostra Composta C2-MF	Valor coleta 15 min	Valor coleta 2h30min	Valor coleta 5h	Valor médio (n=3)	Desvio Padrão	Coefficiente de Variação (%)
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	4,5
Cor Aparente (uH)	20	70	100	116	95	23,4	24,6
DIU ( $\mu\text{g L}^{-1}$ )	882,96	2117,24	3663,15	6040,44	3940,28	1976,2	50,2
DCF ( $\mu\text{g L}^{-1}$ )	46,31	76,08	165,92	302,97	181,66	114,3	62,9

n = número de amostras

A partir da Tabela 26, 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 4,5%. Para os demais parâmetros (turbidez, cor aparente, DIU e DCF), comportamento similar ao observado no Experimento C2-NF foi obtido, ou seja, a tendência de aumento de concentração com o decorrer do tempo devido à capacidade da membrana de OI de reter materiais dissolvidos e moléculas de pequena massa molecular.

O valor médio de turbidez foi de  $3,05 \pm 0,40$  uT (CV de 13,1%), com valores que variaram de 2,60 a 3,17 uT, e o de cor aparente foi de  $95 \pm 23$  uH (CV de 24,6%), com uma amplitude de 70 a 116 uH, ou seja, uma concentração de 219% para a turbidez e 475% para cor aparente, a partir dos valores da água de alimentação (AE-1 microfiltrada) denominada como amostra composta C2-MF apresentada na Tabela 26.

Para os contaminantes DIU e DCF percebe-se que houve uma grande variabilidade nos valores do concentrado ao longo das 5 horas de experimento. O DIU apresentou valores que variaram de 2117,24 a 6040,44  $\mu\text{g L}^{-1}$  e valor médio de  $3940,28 \pm 1976,2$   $\mu\text{g L}^{-1}$  (CV de 50,2%), Já o DCF apresentou valores de 76,08 a 302,97  $\mu\text{g L}^{-1}$  e valor médio de  $181,66 \pm 114,3$   $\mu\text{g L}^{-1}$  (CV de 62,9%). Considerando

os valores médios de DIU e DCF, estes corresponderam a fatores de concentração médio de 446% e 392%, respectivamente.

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 o Anexo XX da Portaria de Consolidação nº 5 do MS-GM de 2017 (BRASIL, 2017) 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 disposto adequadamente no meio ambiente.

### **5.3.5 Tratabilidade por Filtração em Membranas com AE-2**

#### **5.3.5.1 Experimento C3-MF – Tratabilidade por Microfiltração com AE-2**

Neste experimento, a AE-2 foi preparada pela fortificação da água decantada com DIU e DCF (visando obter concentrações finais similares às obtidas para AE-1 decantada no Experimento C1 de 741,44 e 50,41  $\mu\text{g L}^{-1}$ , respectivamente) e resultou em concentrações finais de 790,66 e 36,91  $\mu\text{g L}^{-1}$ , 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 em função do grau de colmatação da membrana. Dessa forma, a IPMF foi operada com pressão de alimentação de AE-2 programada e selecionada no item 5.2.2 de 0,3 bar 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 25,5 e 26°C.

Na Figura 41 são representados os dados de monitoramento do Experimento C3-MF com os valores pontuais dos fluxos de alimentação/operação, de recirculação do concentrado e de permeado, além da pressão transmembrana resultante ao longo do tempo e a

Tabela 27 são apresentados os valores mínimos, máximos, médios, desvio padrão e coeficiente de variação dos parâmetros operacionais correspondentes.

Figura 41 – Valores de pressão transmembrana, dos fluxos de alimentação, concentrado e permeado ao longo do Experimento C3-MF

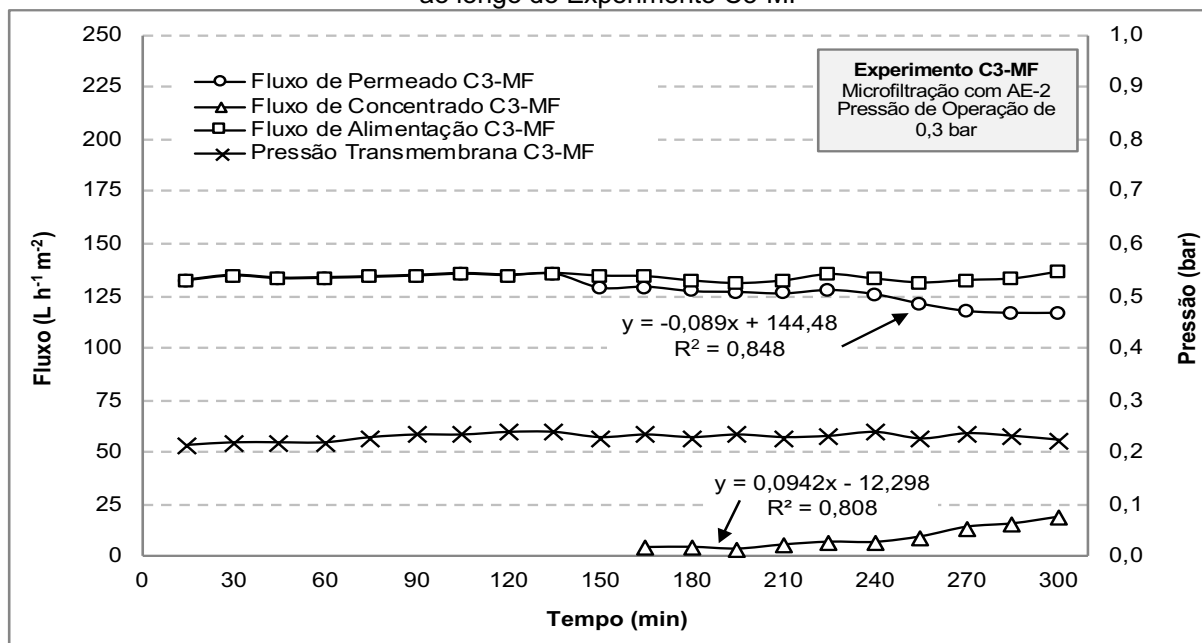


Tabela 27 - Valores mínimos, médios, máximos e desvio padrão dos parâmetros operacionais do Experimento C3-MF

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 <sup>-1</sup> m <sup>-2</sup> )	127,8	136,3	133,6	2,0	1,5
Fluxo de Permeado (L h <sup>-1</sup> m <sup>-2</sup> )	117,2	135,7	128,9	6,2	4,8
Fluxo de Concentrado (L h <sup>-1</sup> m <sup>-2</sup> )	3,9	19,1	8,9	5,2	58,4

n = número de amostras

A partir da Figura 41 e

Tabela 27, pode-se confirmar 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, com considerável menor concentração de sólidos suspensos, até a metade do Experimento C3-MF (2h30min) não houve diminuição do fluxo de permeado e a necessidade de fluxo de concentrado, conforme Figura 41.

Essa 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<sup>-1</sup> m<sup>-2</sup>, variando de 127,80 a 135,69 L h<sup>-1</sup> m<sup>-2</sup> 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 respondeu de forma oposta, iniciando o seu fluxo, uma vez que, se há redução na produção de água permeada, a água remanescente no sistema foi retornada à alimentação.

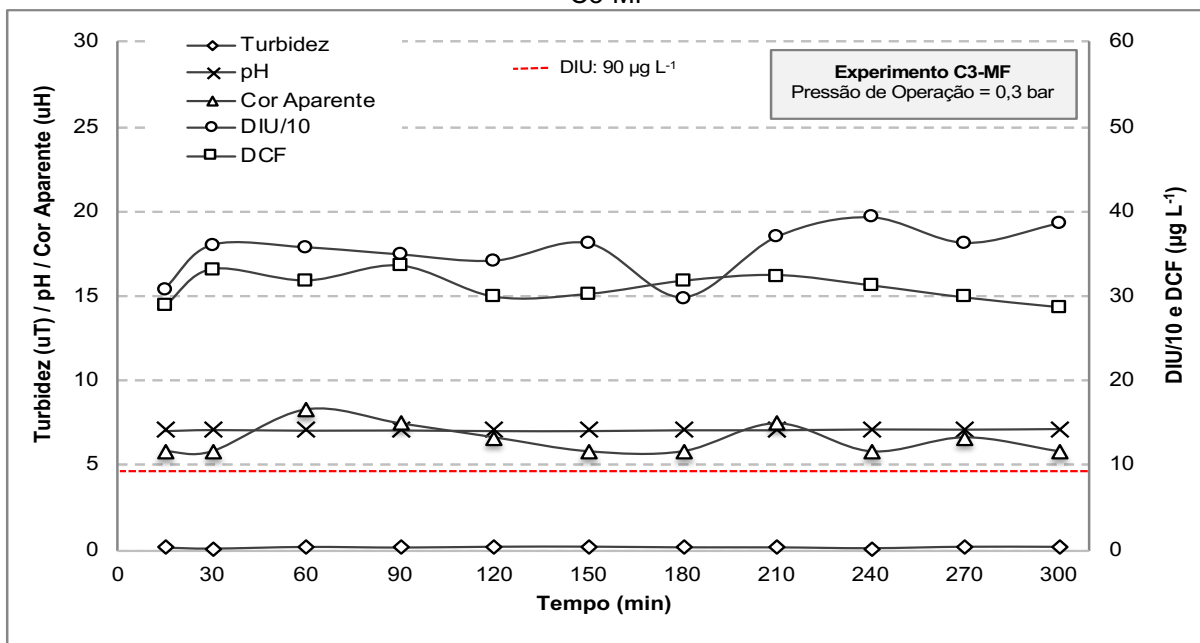
Em conseqüência do comportamento do fluxo de permeado, o fluxo de concentrado médio do Experimento C3-MF foi de apenas  $8,9 \pm 5,2 \text{ L h}^{-1} \text{ m}^{-2}$ , variando entre 3,9 e  $19,1 \text{ L h}^{-1} \text{ m}^{-2}$  com CV de 58,4%.

O fluxo de permeado, foi sendo reduzido a partir da metade do experimento, de seu valor máximo de  $135,6 \text{ L h}^{-1} \text{ m}^{-2}$  obtido aos 150 minutos até seu valor mínimo de  $117,22 \text{ L h}^{-1} \text{ m}^{-2}$  às 5h de operação, representando uma perda de 13,61% da capacidade de produção de água microfiltrada. 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  $128,9 \pm 6,2 \text{ L h}^{-1} \text{ m}^{-2}$ , com CV de 4,8%.

Assim, 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  $0,214 \text{ L h}^{-1} \text{ m}^{-2}$ .

Com relação aos parâmetros de qualidade do permeado produzido, os valores pontuais dos mesmos parâmetros ao longo do tempo estão representados na Figura 42 e os valores mínimos, máximos, médios, desvios padrão e remoção média (em relação às características iniciais da AE-2) estão apresentados na Tabela 28.

Figura 42 – Valores de turbidez, pH, cor aparente, DIU e DCF do permeado ao longo do Experimento C3-MF



DIU/10: Valores de concentração de DIU divididos por 10.

Tabela 28 - Valores mínimos, médios, máximos e desvio padrão dos parâmetros de qualidade do permeado referente ao Experimento C3-MF

Parâmetros de Qualidade do Permeado	AE-2	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	11,8	92,0
pH	6,94	6,99	7,19	7,12	0,05	0,7	-
Cor Aparente (uH)	38	6	9	7	1,2	17,1	82,3
DIU ( $\mu\text{g L}^{-1}$ )	790,66	298	394	352	28,6	8,1	55,5
DCF ( $\mu\text{g L}^{-1}$ )	36,91	27	34	31	1,9	6,2	16,0

n = número de amostras

Analisando a Figura 42 e a Tabela 28, nota-se que o valor de pH do permeado apresentou-se aproximadamente constante ao longo do experimento, com valor médio de  $7,12 \pm 0,05$  e CV de apenas 0,7%. 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 11,8%) e porcentagem de remoção média de 92,0%. O mesmo pode ser notado para a cor aparente, cujos valores variaram entre 6 e 9 uH (porcentagens de remoção entre 84,2 e 76,3%), com valor médio de  $7 \pm 1,2$  uH (CV de 17,1%) e porcentagem de remoção média de 82,3%.

Com relação à remoção do contaminante DIU, houve uma variação de 298 a  $394 \mu\text{g L}^{-1}$  (porcentagens de remoção entre 62,3 e 50,2%), do início ao final do experimento, com valor médio de  $352 \pm 28,6 \mu\text{g L}^{-1}$  (CV de 8,1%) e porcentagem de

remoção de média de 55,5%. Já para o contaminante DCF, a porcentagem de remoção média foi de 16,0%, com valor médio de  $31 \pm 1,9 \mu\text{g L}^{-1}$  (CV de 6,2%) e variação de 27 a  $34 \mu\text{g L}^{-1}$  (porcentagens de remoção entre 26,8 e 7,9%).

Os menores valores de eficiência de remoção dos parâmetros turbidez e cor aparente observados, 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. Já para o contaminante DIU, percebeu-se que a menor presença de sólidos suspensos na água de alimentação, favoreceu a sua remoção, sendo que para C3-MF houve uma remoção média do mesmo de 55,5%, enquanto que para o experimento C2-MF, a remoção foi de apenas 9,1%.

Para avaliação da qualidade do concentrado produzido no concentrado C3-MF, 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 29.

Tabela 29 - Valores de turbidez, pH, cor aparente, DIU e DCF do concentrado nos tempos de 15 min, 2h30min e 5h do Experimento C3-MF

Parâmetros	AE-2	Valor coleta 15 min	Valor coleta 2h30min	Valor coleta 5h	Valor médio (n=2)	Desvio Padrão	Coefficiente de Variação (%)
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	2,4	5,9
DIU ( $\mu\text{g L}^{-1}$ )	790,66	-	546	556	551	7,1	1,3
DCF ( $\mu\text{g L}^{-1}$ )	36,91	-	35	38	37	2,2	5,9

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 ao do Experimento C2-MF. O pH durante as 2h30min de experimento apresentou um valor médio de  $7,16 \pm 0,11$  e CV de 1,5%. 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. Assim, pode-se verificar que os valores médios de turbidez e cor aparente, foram de  $2,29 \pm 0,35 \text{ uT}$  (CV de 15,3%), e de  $41 \pm 2,4 \text{ uH}$  (CV de 5,9%), respectivamente. Quando comparado os tempos de 15 minutos e 5 horas para tais parâmetros, observa-se que houve um acréscimo de 24,5% para turbidez e 7,7% para cor aparente.

Partindo do pressuposto e da constatação de que a MF não é eficiente na remoção dos contaminantes de estudo, esperava-se que não ocorresse acúmulo significativo dos contaminantes DIU e DCF no concentrado. É importante considerar ainda, que parte dos analitos que não são eliminados com o permeado, pode também ficar aderido na superfície da membrana e não retornar para o tanque de alimentação como concentrado.

A partir destas considerações, a concentração de DIU no concentrado, ao longo das 5 horas de experimento, não apresentou grande variação, passando de  $546 \mu\text{g L}^{-1}$  em 2h30min a  $556 \mu\text{g L}^{-1}$  em 5,0 horas de experimento, com valor médio de  $550 \pm 7,1 \mu\text{g L}^{-1}$  (CV de 1,3%). O contaminante DCF também não apresentou grande variabilidade no concentrado, apresentando um valor médio de  $37 \pm 2,2 \mu\text{g L}^{-1}$  (CV de 5,9%) com valores que variaram de 35 a  $38 \mu\text{g L}^{-1}$ .

Partindo do pressuposto e da constatação de que a MF não é eficiente na remoção dos contaminantes de estudo, esperava-se que não ocorresse acúmulo significativo dos contaminantes DIU e DCF no concentrado. É importante considerar ainda, que parte dos analitos que não são eliminados com o permeado, pode também ficar aderido na superfície da membrana e não retornar para o tanque de alimentação como concentrado.

Como esperado, a qualidade do permeado produzido pela MF de água decantada fortificada (AE-2) (Experimento C3-MF) atendeu aos padrões de potabilidade estipulados pelo Anexo XX da Portaria de Consolidação nº 5 do MS-GM de 2017, com exceção apenas do contaminante DIU, uma vez que a concentração obtida de DIU ultrapassou o VMP de  $90 \mu\text{g L}^{-1}$  (BRASIL, 2017), sendo necessária a associação de outro tipo de membrana, NF ou OI, como será apresentado nos itens 5.3.5.2 e 5.3.5.3, com os Experimentos C3-NF e C3-OI, respectivamente.

#### **5.3.5.2 Experimento C3-NF – Tratabilidade por Nanofiltração com Amostra Composta C3-MF (AE-2 microfiltrada)**

O Experimento C3-NF de nanofiltração foi realizado com a AE-2 microfiltrada (permeado da microfiltração do Experimento C3-MF, denominado amostra composta C3-MF) na IPFM, com pressão de alimentação/operação constante de 5 bar, 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 43 são representados os dados de monitoramento do Experimento C3-NF com os valores pontuais dos fluxos de alimentação/operação, de recirculação do concentrado e de permeado, além da pressão transmembrana resultante ao longo do tempo e a Tabela 30, apresenta os valores mínimos, médios, máximos, desvio padrão e coeficiente de variação dos parâmetros operacionais correspondentes.

Figura 43 – Valores de pressão transmembrana, dos fluxos de alimentação, concentrado e permeado ao longo do Experimento C3-NF

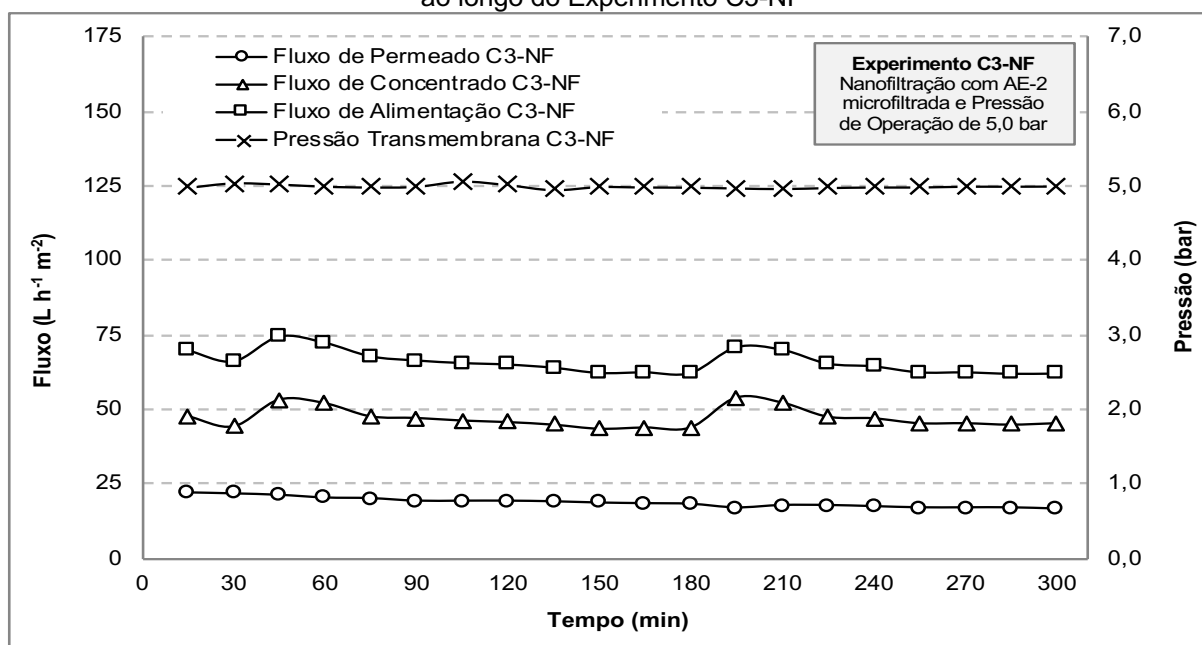


Tabela 30 - Valores mínimos, médios, máximos e desvio padrão dos parâmetros operacionais do Experimento C3-NF

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 <sup>-1</sup> m <sup>-2</sup> )	62,1	73,7	66,2	3,9	5,9
Fluxo de Permeado (L h <sup>-1</sup> m <sup>-2</sup> )	16,7	22,5	18,9	1,7	9,0
Fluxo de Concentrado (L h <sup>-1</sup> m <sup>-2</sup> )	44,1	53,0	47,4	3,2	6,7

n = número de amostras

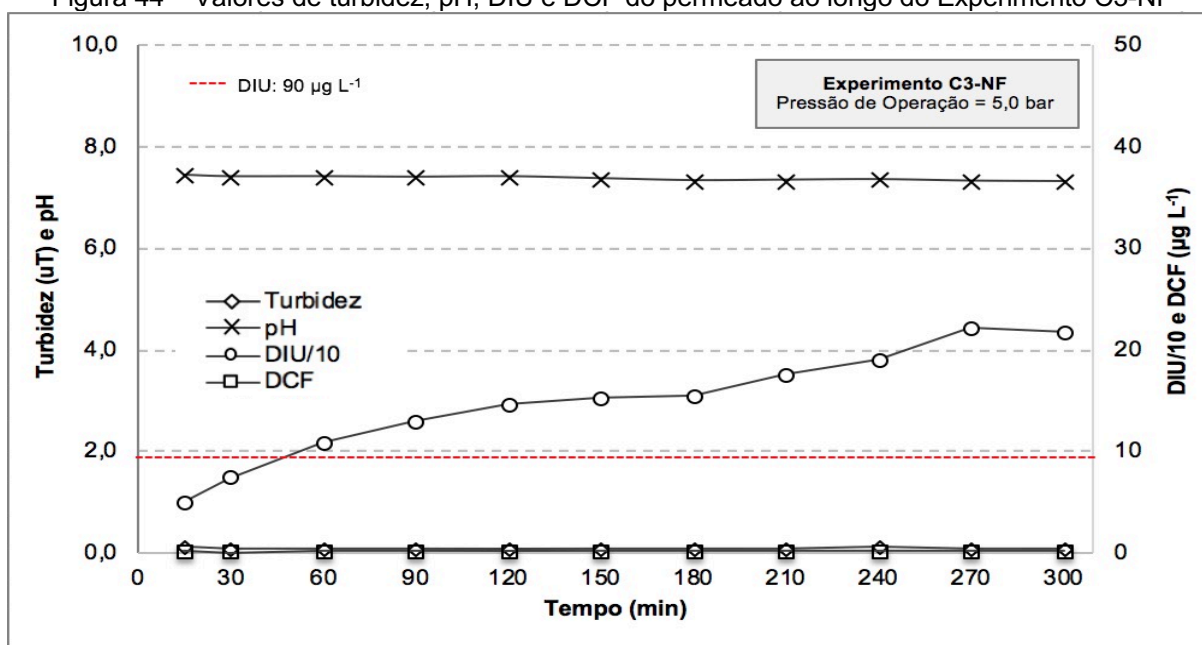
A partir da Figura 43 e da Tabela 30, pode-se confirmar que a pressão transmembrana permaneceu praticamente constante ao longo de todo o Experimento C3-NF, com um valor médio de  $5,00 \pm 0,03$  bar e CV de 0,6%.

Não foi observada uma redução notável de fluxo de permeado, variando de 16,7 a 22,5 L h<sup>-1</sup> m<sup>-2</sup>, com uma média de 18,9 ± 1,7 L h<sup>-1</sup> m<sup>-2</sup> (CV de 9,0%), embora essa redução tenha sido levemente mais acentuada que para o Experimento C2-NF (19,5 ± 1,2 L h<sup>-1</sup> m<sup>-2</sup>), representa uma queda de apenas 3%, que, levando em conta as 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 62,09 a 73,71 L h<sup>-1</sup> m<sup>-2</sup>, com valor médio de 66,2 ± 3,9 L h<sup>-1</sup> m<sup>-2</sup> (CV de 5,9%). Já o fluxo de concentrado, variou de 44,1 a 53,0 L h<sup>-1</sup> m<sup>-2</sup> e apresentou um valor médio de 47,4 ± 3,2 L h<sup>-1</sup> m<sup>-2</sup> (CV de 6,7%).

Com relação aos parâmetros de qualidade do permeado produzido, os valores pontuais dos mesmos parâmetros ao longo do tempo estão representados na Figura 44 e os valores mínimos, máximos, médios, desvios padrão e porcentagens de remoção (em relação às características iniciais da AE-2) estão apresentados na Tabela 31.

Figura 44 – Valores de turbidez, pH, DIU e DCF do permeado ao longo do Experimento C3-NF



DIU/10: Valores de concentração de DIU divididos por 10.

Tabela 31 - Valores mínimos, médios, máximos e desvio padrão dos parâmetros de qualidade do permeado referente ao Experimento C3-NF

Parâmetros de Qualidade do Permeado	AE-2	Valor Mínimo	Valor Máximo	Valor Médio (n=12)	Desvio Padrão	Coefficiente de Variação (%)	Remoção média (%)
Turbidez (uT)	2,13	0,07	0,13	0,10	0,02	20,0	95,3
pH	6,94	7,31	7,44	7,37	0,04	0,5	-
Cor Aparente (uH)	38	ND*	6	ND*	-	-	-
DIU ( $\mu\text{g L}^{-1}$ )	790,66	2,58	221,26	135,29	66,7	49,3	82,9
DCF ( $\mu\text{g L}^{-1}$ )	36,91	0,06	0,26	0,18	0,05	27,8	99,5

ND\* = Não detectável; n = número de amostras

Analisando a Figura 44 e a Tabela 31, 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 0,5%. A turbidez, por sua vez, apresentou valores de 0,07 a 0,13 uT (porcentagens de remoção entre 96,7 e 93,9%, com variações de aumento e decréscimo ao longo do experimento), com valor médio de  $0,10 \pm 0,02$  uT (CV de 20,0%) e porcentagem de remoção média de 95,3%. 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.

No decorrer do Experimento C3-NF, foi possível verificar uma grande variação na concentração de DIU no permeado, de 2,58 a 221,26  $\mu\text{g L}^{-1}$  (porcentagens de remoção entre 99,7 e 72,0%), com valor médio de  $135,29 \pm 66,7$   $\mu\text{g L}^{-1}$  (CV de 49,3%) e porcentagem de remoção média de 82,9%. Já para o contaminante DCF, as concentrações residuais variaram de 0,06 a 0,26  $\mu\text{g L}^{-1}$  (porcentagens de remoção entre 99,8 e 99,3%), com valor residual médio de  $0,18 \pm 0,05$   $\mu\text{g L}^{-1}$  (CV de 27,8%) e porcentagem de remoção média de 99,5%, consideravelmente maior.

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 o Anexo XX da Portaria de Consolidação nº 5 do MS-GM de 2017 (BRASIL, 2017), apenas com exceção do contaminante DIU, que apresentou concentrações residuais superiores a 90  $\mu\text{g L}^{-1}$  já no início do experimento após 1 h de operação.

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 32.

A partir da Tabela 32, nota-se que assim como para o permeado, o concentrado também não apresentou grande variabilidade de pH durante as 5 horas de monitoramento, com valor médio de  $6,77 \pm 0,2$  e CV de 2,9%. Para os demais parâmetros, como turbidez, cor aparente, DIU e DCF, pode-se observar que o comportamento foi de aumento no decorrer do tempo, fato esperado, visto que o mesmo recircula a água concentrada de material particulado e dissolvido no sistema.

Tabela 32 - Valores de turbidez, pH, cor aparente, DIU e DCF do concentrado nos tempos de 15 min, 2h30min e 5h do Experimento C3-NF

Parâmetros	Amostra Composta C3-MF	Valor coleta 15 min	Valor coleta 2h30min	Valor coleta 5h	Valor médio (n=3)	Desvio Padrão	Coefficiente de Variação (%)
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
DIU ( $\mu\text{g L}^{-1}$ )	381,53	669,93	1421,15	1622,65	1237,58	502,7	40,6
DCF ( $\mu\text{g L}^{-1}$ )	30,2	22,91	82,10	132,05	79,02	54,7	69,2

n = número de amostras

O valor médio de turbidez no concentrado C3-NF foi de  $2,92 \pm 0,9$  uT (CV de 30,8%), com valores que variaram de 1,93 a 3,62 uT, e de cor aparente foi de  $56 \pm 4$  uH (CV de 7,7%), com variação de 52 a 60 uH, ou seja, uma concentração de 1390% para a turbidez e 622% para cor aparente, a partir dos valores da água de alimentação (AE-2 microfiltrada) denominada como amostra composta C3-MF.

Para os contaminantes DIU e DCF, percebe-se que os valores residuais no concentrado foram aumentando ao longo do experimento. A concentração de DIU no concentrado foi aumentada com o tempo, passando de 669,93 a 1622,65  $\mu\text{g L}^{-1}$ , com valor médio de  $1237,58 \pm 502,7$   $\mu\text{g L}^{-1}$  (CV de 40,6%). O mesmo ocorreu para o DCF, com valores de 22,91 a 132,05  $\mu\text{g L}^{-1}$  e valor médio de  $79,02 \pm 54,7$   $\mu\text{g L}^{-1}$  (CV de 69,2%). Considerando os valores médios de DIU e DCF, estes corresponderam a fatores de concentração médio de 324% e 261%, respectivamente.

Como resultado do Experimento C3-NF, pode-se constatar que para alimentação com AE-2 microfiltrada, com exceção do contaminante DIU, que apresentou concentrações residuais superiores a 90  $\mu\text{g L}^{-1}$ , o tratamento sequencial por filtração em membrana de NF produziu um permeado com qualidade compatível, para os parâmetros avaliados, aos padrões de potabilidade conforme o Anexo XX da Portaria de Consolidação nº 5 do MS-GM de 2017 (BRASIL, 2017). No entanto,

também resultou na obtenção de um concentrado com elevada carga de contaminantes que deve ser corretamente tratado e disposto no meio ambiente.

### 5.3.5.3 Experimento C3-OI – Tratabilidade por Osmose Inversa com Amostra Composta C3-MF (AE-2 microfiltrada)

O Experimento C3-OI de osmose inversa foi realizado com a AE-2 microfiltrada (permeado da microfiltração do Experimento C2-MF denominado amostra composta C2-MF) na IPFM, com pressão de alimentação/operação constante de 7,5 bar, programada e seleccionada 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 concentrado variou de 26 a 31°C.

Na Figura 45 são representados os dados de monitoramento do Experimento C3-OI com os valores pontuais dos fluxos de alimentação/operação, de recirculação do concentrado e de permeado, além da pressão transmembrana resultante ao longo do tempo e a Tabela 33 apresenta os valores mínimos, médios, máximos, desvio padrão e coeficiente de variação dos parâmetros operacionais correspondentes.

Figura 45 – Valores de pressão transmembrana, dos fluxos de alimentação, concentrado e permeado ao longo do Experimento C3-OI

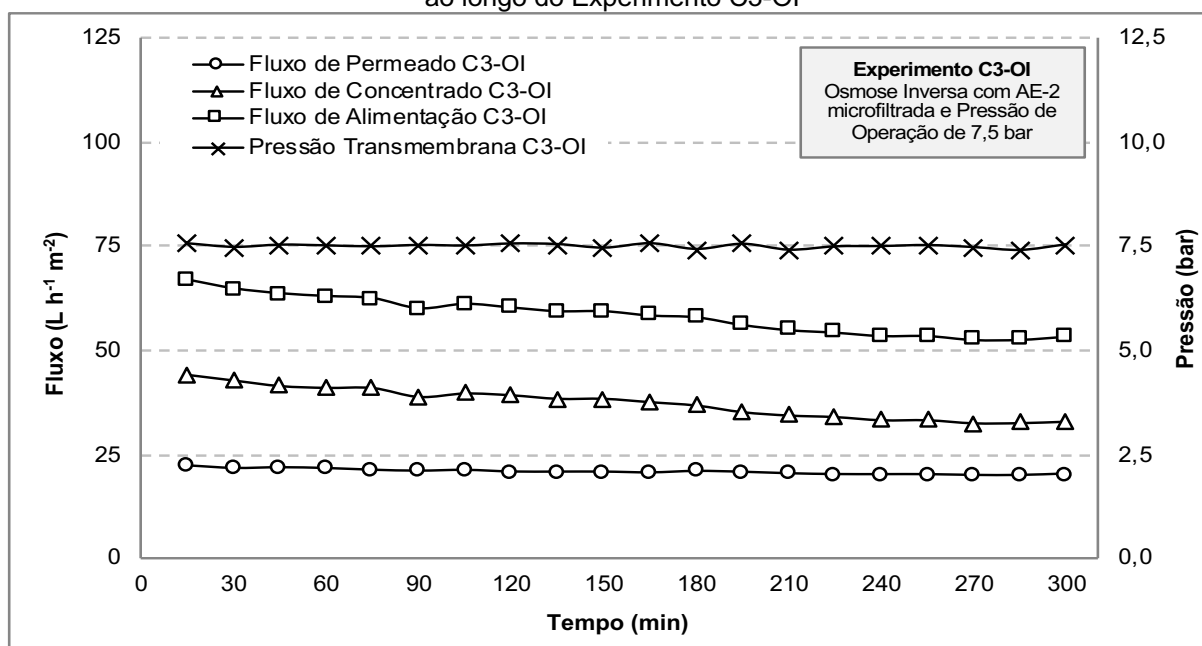


Tabela 33 - Valores mínimos, médios, máximos e desvio padrão dos parâmetros operacionais do Experimento C3-OI

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 <sup>-1</sup> m <sup>-2</sup> )	52,8	71,2	59,1	5,0	8,5
Fluxo de Permeado (L h <sup>-1</sup> m <sup>-2</sup> )	20,0	22,6	21,1	0,8	3,8
Fluxo de Concentrado (L h <sup>-1</sup> m <sup>-2</sup> )	32,8	48,6	38,1	2,1	5,5

n = número de amostras

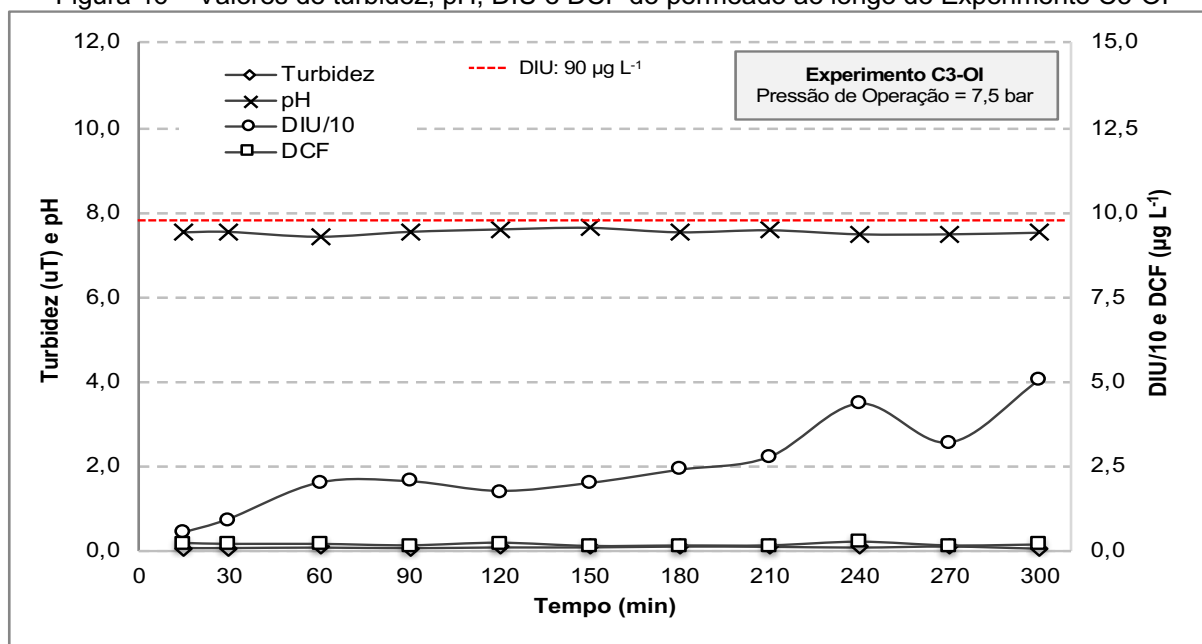
A partir da Figura 45 e da Tabela 33, pode-se confirmar a condição operacional adotada, com a pressão transmembrana permanecendo constante ao longo do tempo em um valor médio de  $7,50 \pm 0,05$  bar (CV de 0,7%).

Em relação ao fluxo de permeado, a duração de 5 horas de experimento não foi suficiente para perceber uma queda significativa de fluxo de permeado, variando de 20,0 a 22,6 L h<sup>-1</sup> m<sup>-2</sup>. O valor médio do fluxo de permeado para C3-OI ( $21,1 \pm 0,8$  L h<sup>-1</sup> m<sup>-2</sup> - CV de 3,8%) foi bastante similar ao obtido no Experimento C2-OI ( $20,1 \pm 0,6$  L h<sup>-1</sup> m<sup>-2</sup>). 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.

Percebe-se que o fluxo de concentrado ao longo do experimento não permaneceu constante. Como consequência, o comportamento do fluxo de alimentação seguiu o mesmo padrão. O fluxo de concentrado variou de 32,8 a 48,6 L h<sup>-1</sup> m<sup>-2</sup> e teve um valor médio de  $38,1 \pm 4,3$  L h<sup>-1</sup> m<sup>-2</sup> (CV de 11,2%). Já o fluxo de alimentação variou de 52,8 a 71,2 L h<sup>-1</sup> m<sup>-2</sup> e teve uma média de  $59,1 \pm 5,0$  L h<sup>-1</sup> m<sup>-2</sup> (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 ( $73,7 \pm 4,5$  L h<sup>-1</sup> m<sup>-2</sup> e  $53,7 \pm 4,0$  L h<sup>-1</sup> m<sup>-2</sup>, respectivamente) foram maiores que os do Experimento C3-OI, devido à pior qualidade da amostra C2-MF.

Com relação aos parâmetros de qualidade do permeado produzido, os valores pontuais dos parâmetros de qualidade (turbidez, pH, cor aparente, DIU e DCF) ao longo do tempo estão representados na Figura 46 e os valores mínimos, médios, máximos, desvio padrão, coeficiente de variação e remoção média (em relação às características iniciais da AE-2) estão apresentados na Tabela 34.

Figura 46 – Valores de turbidez, pH, DIU e DCF do permeado ao longo do Experimento C3-OI



DIU/10: Valores de concentração de DIU divididos por 10.

Tabela 34 - Valores mínimos, médios, máximos e desvio padrão dos parâmetros de qualidade do permeado referente ao Experimento C3-OI

Parâmetros de Qualidade do Permeado	AE-2	Valor Mínimo	Valor Máximo	Valor Médio (n=12)	Desvio Padrão	Coefficiente de Variação (%)	Remoção média (%)
Turbidez (uT)	2,13	0,08	0,13	0,11	0,02	18,2	94,8
pH	6,94	7,41	7,62	7,54	0,07	0,9	-
Cor Aparente (uH)	38	ND*	6	ND*	-	-	-
DIU (µg L <sup>-1</sup> )	790,66	1,99	50,90	22,96	14,45	62,9	97,1
DCF (µg L <sup>-1</sup> )	36,91	0,03	0,25	0,20	0,06	30,0	99,5

ND\* = Não detectável; n = número de amostras

Analisando a Figura 46 e a Tabela 34, nota-se que não foram observadas notáveis variações nos valores de pH do permeado ao longo do tempo, tendo apresentado valor médio de  $7,54 \pm 0,07$  e CV de apenas 0,9%. 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 18,2%) e porcentagem de remoção média de 94,8%. Já para cor aparente, o máximo valor observado foi de 6 uH, correspondendo a uma remoção mínima de 84,2%, e os valores mínimo e médio ficaram abaixo do limite de detecção do método.

Em relação ao DIU, o herbicida apresentou valor médio residual no permeado de  $22,96 \pm 14,45 \mu\text{g L}^{-1}$  (remoção média de 97,1%), variando de 1,99 a  $50,90 \mu\text{g L}^{-1}$  (porcentagens de remoção entre 99,7 e 93,6%), CV de 62,93%. Para o DCF, sua concentração residual média no permeado foi de apenas  $0,20 \pm 0,06 \mu\text{g L}^{-1}$

(remoção média de 99,5%), com variação de 0,03 a 0,25 (porcentagens de remoção entre 99,9 e 99,3%) e CV de 30,0%. Assim, a filtração com membrana de OI foi capaz de produzir água com elevada qualidade em relação ao fármaco DCF.

De modo geral, o permeado obtido pelo Experimento C3-OI se enquadrou completamente, no que diz respeito aos parâmetros analisados, aos padrões de potabilidade da água determinados pelo Anexo XX da Portaria de Consolidação nº 5 do MS-GM de 2017 (Brasil, 2017), e quando comparado com os permeados dos Experimentos C2-OI e C3-NF, a qualidade obtida foi similar para os parâmetros turbidez, pH, cor aparente e DCF, e consideravelmente melhor para remoção de DIU.

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 35.

Tabela 35 - Valores de turbidez, pH, cor aparente, DIU e DCF do concentrado nos tempos de 15 min, 2h30min e 5h do Experimento C3-OI

Parâmetros	Amostra Composta C3-MF	Valor coleta 15 min	Valor coleta 2h30min	Valor coleta 5h	Valor médio (n=3)	Desvio Padrão	Coefficiente de Variação (%)
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
DIU ( $\mu\text{g L}^{-1}$ )	381,53	1227,74	2028,10	2155,27	1803,58	503,1	27,9
DCF ( $\mu\text{g L}^{-1}$ )	30,2	92,67	136,17	154,31	127,72	31,7	24,8

n = número de amostras

A partir da Tabela 35, 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, DIU e DCF, nota-se que houve um aumento gradativo ao longo do experimento, fato já esperado como comentado no item 5.3.4.3.

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  $40 \pm 11$  uH (CV de 27,8%), com uma amplitude de 29 a 51 uH, ou seja, uma concentração média de 795% para a turbidez e 444% para cor aparente em relação aos valores da água de alimentação denominada como amostra composta C3-MF(AE-2 microfiltrada).

Em relação aos contaminantes, o concentrado apresentou valores de DIU que variaram de 1227,74 a 2155,27  $\mu\text{g L}^{-1}$  e valor médio de  $1803,58 \pm 503,1$   $\mu\text{g L}^{-1}$  (CV

de 27,5%). O DCF, por sua vez, apresentou valores de 92,67 a 154,31  $\mu\text{g L}^{-1}$ , com valor médio de  $127,72 \pm 31,7 \mu\text{g L}^{-1}$  (CV de 24,8%). Considerando os valores médios de DIU e DCF, estes corresponderam a fatores de concentração médio de 472% e 423%, respectivamente.

Como resultado do Experimento C3-OI, pode-se constatar que para alimentação com água AE-2 microfiltrada (Amostra composta C3-MF), o tratamento sequencial por filtração em membrana de OI produziu um permeado com qualidade compatível aos padrões de potabilidade conforme o Anexo XX da Portaria de Consolidação nº 5 do MS-GM de 2017 (BRASIL, 2017) 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 disposto adequadamente no meio ambiente.

### **5.3.6 Tratabilidade por Filtração em Membranas com AE-3**

#### **5.3.6.1 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 DIU e DCF (visando obter concentrações finais similares às obtidas para AE-1 filtrada no Experimento C1 de 731,05 e 46,77  $\mu\text{g L}^{-1}$ , respectivamente) e resultou em concentrações finais de 603,77 e 31,83  $\mu\text{g L}^{-1}$ , respectivamente.

O Experimento C4-NF de nanofiltração com a AE-3 na IPFM foi operado com pressão de alimentação/operação constante de 5 bar, 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.

Na Figura 47 são representados os dados de monitoramento do Experimento C4-NF com os valores pontuais dos fluxos de alimentação/operação, de recirculação do concentrado e de permeado, além da pressão transmembrana resultante ao longo do tempo, e a Tabela 36, apresenta os valores mínimos, médios e máximos, desvio padrão e coeficiente de variação dos parâmetros operacionais correspondentes.

Figura 47 - Valores de pressão transmembrana, dos fluxos de alimentação, concentrado e permeado ao longo do Experimento C4-NF

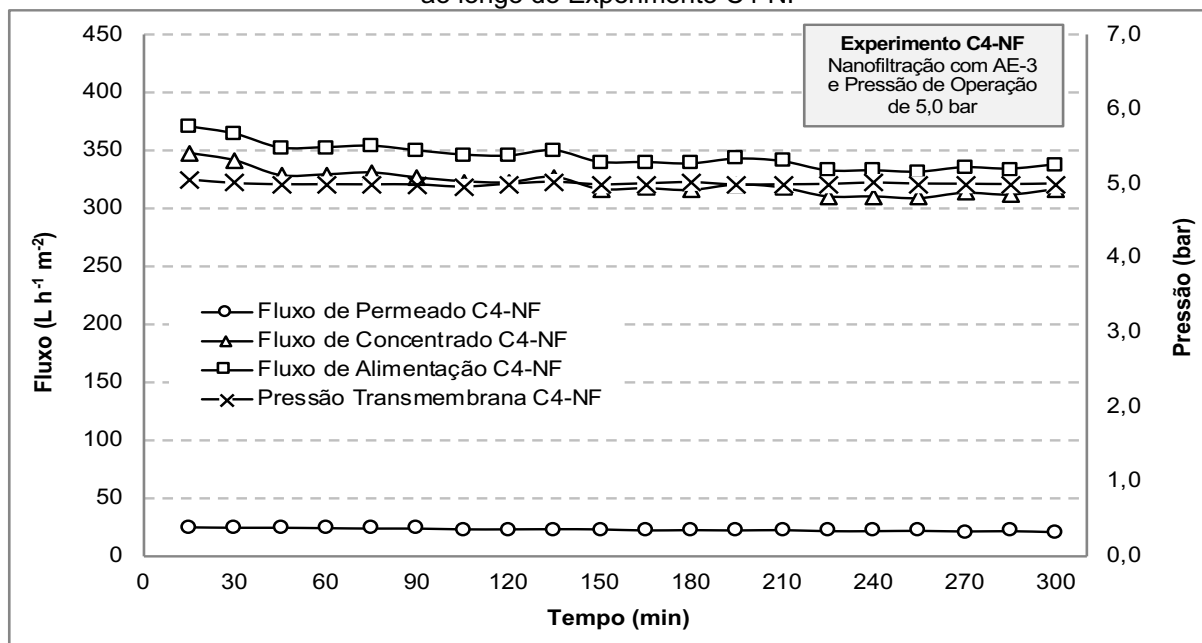


Tabela 36 - Valores mínimos, médios, máximos e desvio padrão dos parâmetros operacionais do Experimento C4-NF

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 <sup>-1</sup> m <sup>-2</sup> )	331,5	371,5	346,1	12,0	4,7
Fluxo de Permeado (L h <sup>-1</sup> m <sup>-2</sup> )	20,7	24,3	22,6	1,1	3,4
Fluxo de Concentrado (L h <sup>-1</sup> m <sup>-2</sup> )	309,7	347,2	323,5	11,0	3,5

n = número de amostras

A partir da Figura 47 e da Tabela 36, 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%.

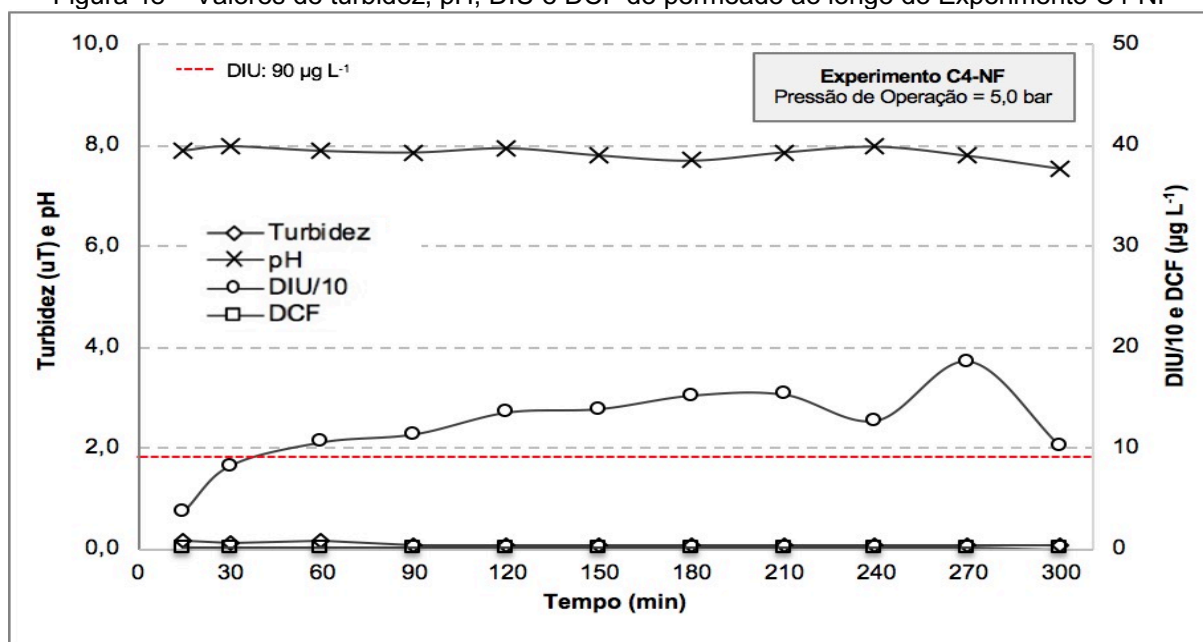
Após finalização dos Experimentos da série C3, a bomba de pressurização foi danificada e precisou ser substituída por outra de mesmo modelo e marca. No entanto, o fluxo de permeado, variou de 20,7 a 24,3 L h<sup>-1</sup> m<sup>-2</sup>, com valor médio de  $22,6 \pm 1,1$  L h<sup>-1</sup> m<sup>-2</sup>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

Já os fluxos de alimentação e de concentrado apresentaram valores bem mais elevados que os observados nos Experimentos C2-NF e C3-NF. O fluxo de alimentação variou de 331,5 a 371,5 L h<sup>-1</sup> m<sup>-2</sup>, com valor médio de  $346,1 \pm$

12,0 L h<sup>-1</sup> m<sup>-2</sup> (CV de 4,7%). Já o fluxo de concentrado, variou de 309,7 a 347,2 L h<sup>-1</sup> m<sup>-2</sup> e apresentou um valor médio de 323,5 ± 11,0 L h<sup>-1</sup> m<sup>-2</sup> (CV de 3,5%).

Com relação aos parâmetros de qualidade do permeado produzido, os valores pontuais dos mesmos parâmetros ao longo do tempo estão representados na Figura 48 e os valores mínimos, máximos, médios, desvios padrão e porcentagens de remoção (em relação às características iniciais da AE-3) estão apresentados na Tabela 37.

Figura 48 – Valores de turbidez, pH, DIU e DCF do permeado ao longo do Experimento C4-NF



DIU/10: Valores de concentração de DIU divididos por 10.

Tabela 37 - Valores mínimos, médios, máximos e desvio padrão dos parâmetros de qualidade do permeado referente ao Experimento C4-NF

Parâmetros de Qualidade do Permeado	AE-3	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	25,3	73,2
pH	6,28	7,53	7,97	7,83	0,12	1,6	-
Cor Aparente (uH)	ND*	ND*	ND*	ND*	-	-	-
DIU (µg L <sup>-1</sup> )	603,77	9,97	186,5	112,57	49,82	44,3	81,4
DCF (µg L <sup>-1</sup> )	31,83	0,07	0,24	0,16	0,06	37,3	99,5

ND\* = Não detectável; n = número de amostras

Analisando a Figura 48 e a Tabela 37, nota-se que o pH do permeado apresentou valor médio de 7,83 ± 0,12 e CV de 1,6%. A turbidez, por sua vez, apresentou valores de 0,08 a 0,16 uT (porcentagens de remoção entre 80,5 e 61,0%), com valor médio de 0,11 ± 0,03 uT (CV de 25,3%) e porcentagem de remoção média de 73,2%. Já para cor aparente, como a própria AE-3 já apresentava

valores abaixo do limite de detecção do método e conseqüentemente os valores mínimo, máximo e médio não foram detectados.

No decorrer do Experimento C4-NF, houve variação na concentração residual de DIU no permeado de 9,97 a 186,5  $\mu\text{g L}^{-1}$  (porcentagens de remoção entre 98,3 e 69,1%), com valor médio de  $112,57 \pm 49,82 \mu\text{g L}^{-1}$  (CV de 44,3%) e porcentagem de remoção média de 81,4%. Já para o contaminante DCF, a porcentagem de remoção média foi de 99,5%, com valor médio de  $0,16 \pm 0,06 \mu\text{g L}^{-1}$  (CV de 37,3%) e variação de 0,07 a 0,24  $\mu\text{g L}^{-1}$  (porcentagens de remoção entre 99,8 e 99,2%).

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 38.

Tabela 38 - Valores de turbidez, pH, cor aparente, DIU e DCF do concentrado nos tempos de 15 min, 2h30min e 5h do Experimento C4-NF

Parâmetros	AE-3	Valor coleta 15 min	Valor coleta 2h30min	Valor coleta 5h	Valor médio (n=3)	Desvio Padrão	Coefficiente de Variação (%)
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	1,8	14,7
DIU ( $\mu\text{g L}^{-1}$ )	603,77	756,31	1965,94	2610,68	1777,64	941,41	53,0
DCF ( $\mu\text{g L}^{-1}$ )	31,83	56,20	121,35	147,37	108,31	46,96	43,4

n = número de amostras

A partir da Tabela 38, nota-se que assim como para o permeado, 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, como turbidez, cor aparente, DIU e DCF, pode-se observar que o comportamento foi de aumento no decorrer do tempo, fato esperado, visto que há recirculação da água concentrada em material particulado e dissolvido no sistema.

O valor médio de cor aparente foi de  $12 \pm 1,8$  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, ou seja, uma concentração de 109%.

Para os contaminantes DIU e DCF, percebe-se que os valores residuais no concentrado foram aumentando ao longo do experimento. A concentração de DIU no concentrado passou de 756,31 a 2610,68  $\mu\text{g L}^{-1}$ , com valor médio de  $1777,64 \pm 941,41 \mu\text{g L}^{-1}$  (CV de 53%). O mesmo ocorreu para o DCF, com valores de 56,20 a

147,37  $\mu\text{g L}^{-1}$  e valor médio de  $108,31 \pm 46,96 \mu\text{g L}^{-1}$  (CV de 43,4%). Considerando os valores médios de DIU e DCF da AE-3, estes corresponderam a fatores de concentração médios de 294,4 e 340,3%, respectivamente, em relação aos valores iniciais da água de alimentação AE-3.

Como resultado do Experimento C4-NF, que simula uma etapa de pós-tratamento de águas para abastecimento em IPFM, pode-se constatar que a avaliação conjunta dos parâmetros operacionais e de qualidade do permeado demonstrou que apesar da boa qualidade do afluente AE-3, atendendo aos demais padrões de potabilidade (BRASIL, 2017) avaliados, a nanofiltração não foi capaz de remover o contaminante DIU, que apresentou concentrações residuais superiores ao VMP de  $90 \mu\text{g L}^{-1}$  já no início do experimento após 1 h de operação, comportamento também observado nos Experimentos C3-NF e C2-NF, mesmo com variação das características da água de alimentação.

#### **5.3.6.2 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, programada e 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 concentrado variou de 17 a 24°C.

Na Figura 49 são representados os dados de monitoramento do Experimento C4-OI com os valores pontuais dos fluxos de alimentação/operação, de recirculação do concentrado e de permeado, além da pressão transmembrana resultante ao longo do tempo e a Tabela 39 apresenta os valores mínimos, médios e máximos, desvio padrão e coeficiente de variação dos parâmetros operacionais correspondentes.

Figura 49 – Valores de pressão transmembrana, dos fluxos de alimentação, concentrado e permeado ao longo do Experimento C4-OI

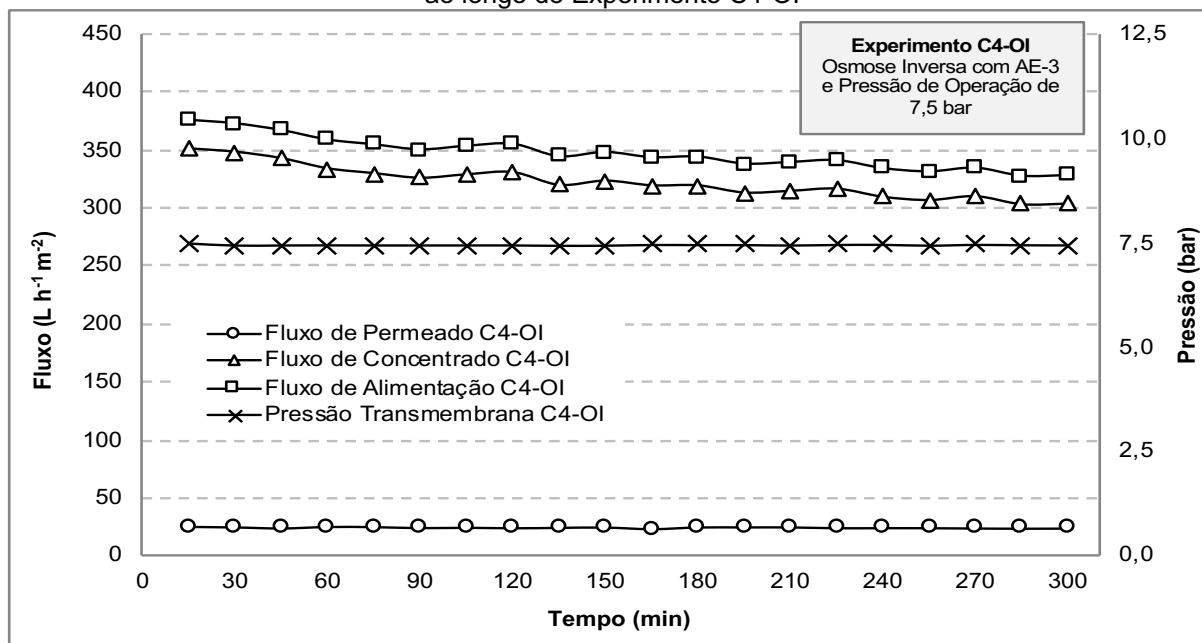


Tabela 39 - Valores mínimos, médios, máximos e desvio padrão dos parâmetros operacionais do Experimento C4-OI

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 <sup>-1</sup> m <sup>-2</sup> )	327,6	380,5	348,8	15,5	4,4
Fluxo de Permeado (L h <sup>-1</sup> m <sup>-2</sup> )	24,1	24,9	24,5	0,2	0,9
Fluxo de Concentrado (L h <sup>-1</sup> m <sup>-2</sup> )	303,4	355,7	324,3	15,4	4,7

n = número de amostras

A partir da Figura 49 e da Tabela 39, pode-se confirmar a condição operacional adotada, com a pressão transmembrana permanecendo 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<sup>-1</sup> m<sup>-2</sup>, com valor médio de  $24,5 \pm 0,2$  L h<sup>-1</sup> m<sup>-2</sup> (CV de 0,9%), ligeiramente maior do que os valores observados nos Experimentos C2-OI ( $20,1$  L h<sup>-1</sup> m<sup>-2</sup>) e C3-OI ( $21,1$  L h<sup>-1</sup> m<sup>-2</sup>), mostrando-se operacionalmente eficiente.

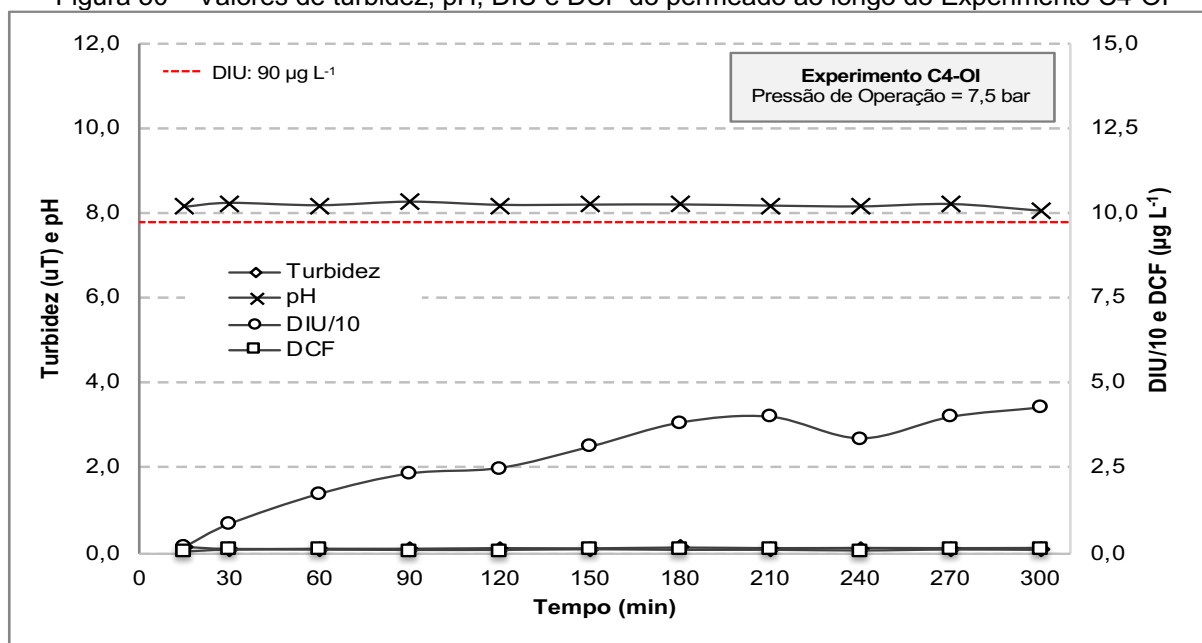
Percebe-se que o fluxo de concentrado ao longo do experimento não permaneceu constante. Como consequência, o comportamento do fluxo de alimentação seguiu o mesmo padrão. O fluxo de concentrado variou de  $303,4$  a  $355,7$  L h<sup>-1</sup> m<sup>-2</sup>, com um valor médio de  $324,3 \pm 15,4$  L h<sup>-1</sup> m<sup>-2</sup> (CV de 4,7%). Já o

fluxo de alimentação variou de 327,6 a 380,5 L h<sup>-1</sup> m<sup>-2</sup>, com uma média de 348,8 ± 15,5 L h<sup>-1</sup> m<sup>-2</sup> (CV de 4,4%).

Assim como no Experimento C4-NF, em consequência da substituição da bomba de pressurização, os fluxos de alimentação e de concentrado apresentaram valores bem maiores que os dos Experimentos C2-OI e C3-OI.

Com relação aos parâmetros de qualidade do permeado produzido, os valores pontuais dos parâmetros de qualidade (turbidez, pH, cor aparente, DIU e DCF) ao longo do tempo estão representados na Figura 50 e os valores mínimos, médios, máximos, desvio padrão, coeficiente de variação e remoção média (em relação às características iniciais da AE-3) estão apresentados na Tabela 40.

Figura 50 – Valores de turbidez, pH, DIU e DCF do permeado ao longo do Experimento C4-OI



DIU/10: Valores de concentração de DIU divididos por 10.

Tabela 40 - Valores mínimos, médios, máximos e desvio padrão dos parâmetros de qualidade do permeado referente ao Experimento C4-OI

Parâmetros de Qualidade do Permeado	AE-3	Valor Mínimo	Valor Máximo	Valor Médio (n=12)	Desvio Padrão	Coefficiente de Variação (%)	Remoção média (%)
Turbidez (uT)	0,41	0,09	0,12	0,10	0,01	10,0	75,6
pH	6,28	8,02	8,27	8,17	0,07	0,9	-
Cor Aparente (uH)	ND*	ND*	ND*	ND*	-	-	-
DIU (µg L <sup>-1</sup> )	603,77	1,76	42,65	25,40	14,71	57,9	95,8
DCF (µg L <sup>-1</sup> )	31,83	0,02	0,09	0,07	0,02	30,2	99,8

ND\* = Não detectável; n = número de amostras

Analisando a Figura 50 e a Tabela 40, nota-se que não foram observadas notáveis variações nos valores de pH do permeado ao longo do tempo, tendo

apresentado valor médio de  $8,17 \pm 0,07$  e CV de apenas 0,9%. A turbidez variou de 0,09 a 0,12 uT (porcentagens de remoção entre 78,0 e 70,7%), com valor médio de  $0,10 \pm 0,01$  uT (CV de 10,0%) e porcentagem de remoção média de 75,6%.

Em relação ao DIU, o mesmo apresentou valor médio residual no permeado de  $25,40 \pm 14,71 \mu\text{g L}^{-1}$  (remoção média de 95,8%), variando de 1,76 a  $42,65 \mu\text{g L}^{-1}$  (porcentagens de remoção entre 99,7 e 92,9%), CV de 57,9%. Assim, a concentração residual de DIU ao longo de todo o Experimento C4-OI atendeu ao VMP de  $90 \mu\text{g L}^{-1}$  determinado pelo Anexo XX da Portaria de Consolidação nº 5 do MS-GM de 2017 (Brasil, 2017).

Para o DCF, a concentração residual média no permeado foi de apenas  $0,07 \pm 0,02 \mu\text{g L}^{-1}$  (remoção média de 99,8%), com variação de 0,02 a 0,09 (porcentagens de remoção entre 99,9 e 99,7%) e CV de 30,2%. Deste modo, a filtração com membrana de OI, simulando o pós-tratamento, foi capaz de produzir água com elevada qualidade tanto em relação ao fármaco DCF quanto ao herbicida DIU.

Para 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 41.

Tabela 41 - Valores de turbidez, pH, cor aparente, DIU e DCF do concentrado nos tempos de 15 min, 2h30min e 5h do Experimento C4-OI

Parâmetros	AE-3	Valor coleta 15 min	Valor coleta 2h30min	Valor coleta 5h	Valor médio (n=3)	Desvio Padrão	Coefficiente de Variação (%)
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
DIU ( $\mu\text{g L}^{-1}$ )	603,77	754,19	1973,82	2759,33	1829,11	1010,37	55,2
DCF ( $\mu\text{g L}^{-1}$ )	31,83	41,47	80,55	137,56	86,53	48,32	55,8

n = número de amostras

A partir da Tabela 41, observa-se que o concentrado não apresentou grande variabilidade de pH durante o experimento, com valor médio de  $7,04 \pm 0,36$  e CV de 5,1%. Para os demais parâmetros, turbidez, cor aparente, DIU e DCF, nota-se que houve um aumento de todos no concentrado ao longo do experimento, fato já esperado como comentado no item 5.3.4.3.

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, ou seja, uma concentração média de 119%. Já a cor

aparente apresentou um valor médio de  $12 \pm 2$  uH (CV de 16,4%), com uma amplitude de 11 a 14 uH.

Em relação aos contaminantes, o concentrado apresentou valores de DIU que variaram de 754,19 a 2759,33  $\mu\text{g L}^{-1}$  e valor médio de  $1829,11 \pm 1010,37$   $\mu\text{g L}^{-1}$  (CV de 55,2%). O DCF, por sua vez, apresentou valores de 41,47 a 137,56  $\mu\text{g L}^{-1}$ , com valor médio de  $86,53 \pm 48,32$   $\mu\text{g L}^{-1}$  (CV de 55,8%). Considerando os valores médios de DIU e DCF, estes corresponderam a fatores de concentração médio de 303% e 272%, respectivamente, em relação aos valores iniciais da água de alimentação AE-3.

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 DIU e DCF no decorrer das 5 horas de experimento.

### **5.3.7 Considerações finais e Avaliação comparativa da tratabilidade por Ciclo completo e Filtração em membranas de MF com e sem associação de NF**

Para avaliação comparativa das alternativas técnicas de tratamento foram utilizados os resultados de caracterização em relação aos parâmetros de qualidade apresentados na Tabela 10 das amostras:

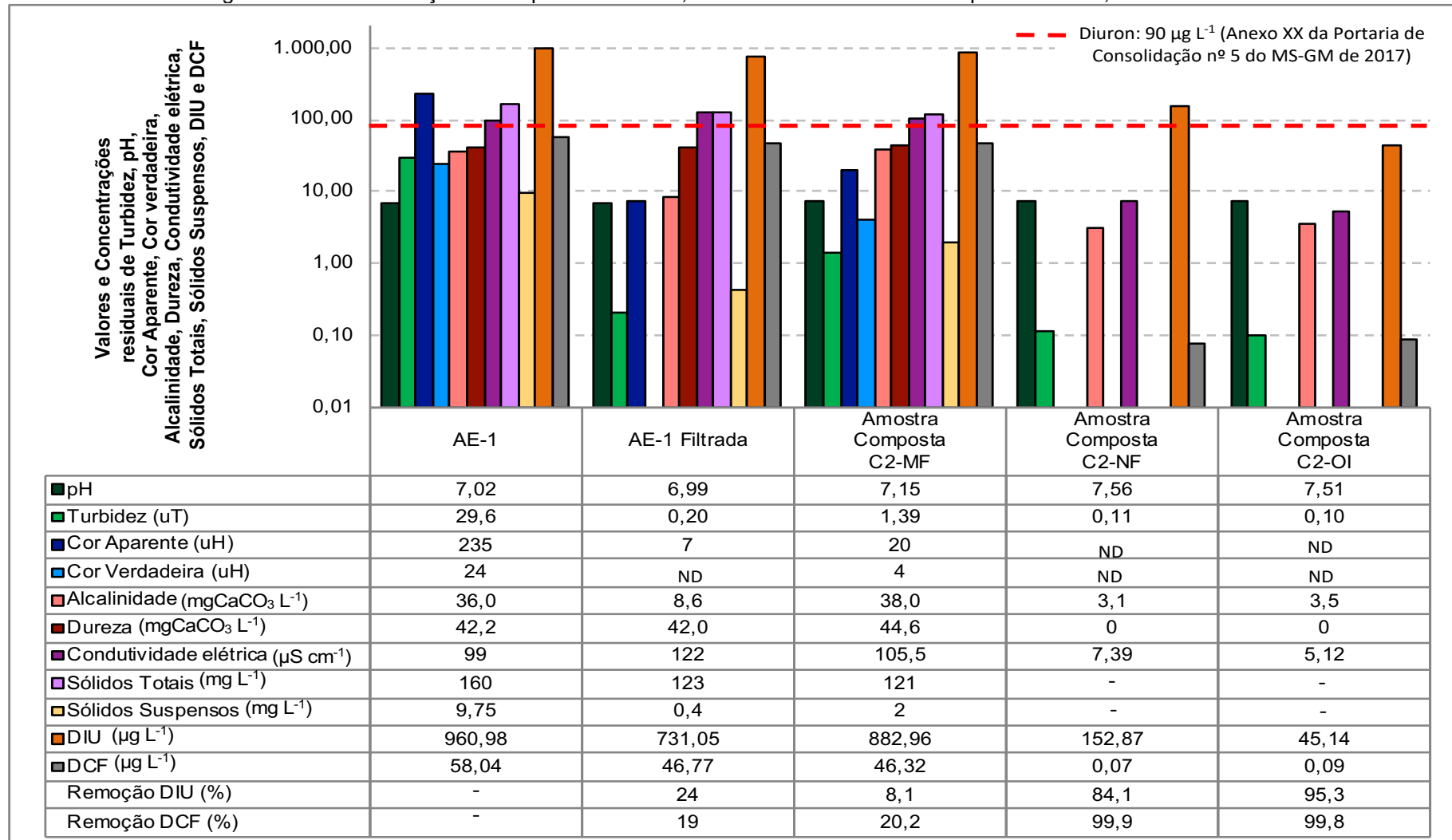
- AE-1, AE-1 filtrada (após tratamento por ciclo completo no Experimento C1) e das amostras compostas dos permeados C2-MF, C2-NF e C2-OI, para avaliar a eficiência da filtração em membranas como alternativa ao tratamento por ciclo completo, como pode ser observado na Tabela 42 e Figura 51;
- AE-1 decantada (após sedimentação no Experimento C1), AE-2 e das amostras compostas dos permeados C3-MF, C3-NF e C3-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 à filtração em meio granular, como pode ser observado na Tabela 42 e Figura 52;
- AE-1 filtrada (após filtração no Experimento C1), AE-3 e das 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 42 e Figura 53.

Comparando-se os valores dos parâmetros avaliados das amostras compostas dos permeados com os valores médios obtidos no monitoramento dos experimentos correspondentes (Tabela 19, Tabela 22 e Tabela 25), foi possível confirmar a representatividade das amostras compostas de cada (etapa do) tratamento, uma vez que, de forma geral, os valores resultaram aproximados.

Tabela 42 – Resumo das concentrações residuais de DIU e DCF 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

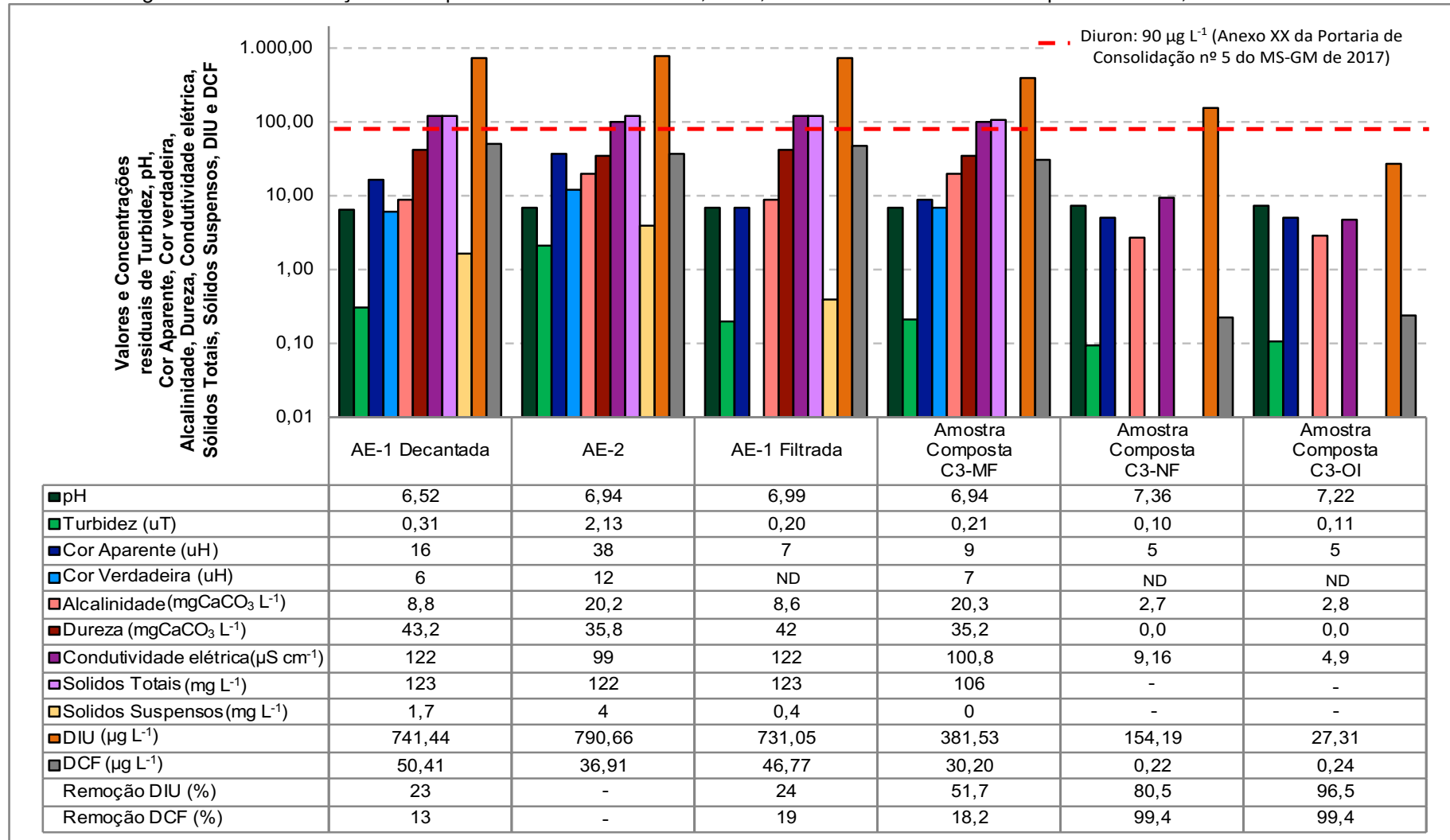
		DIU ( $\mu\text{g L}^{-1}$ )	DIU (Remoção %)	DCF ( $\mu\text{g L}^{-1}$ )	DCF (Remoção %)
Alternativa ao Ciclo completo	AE-1	960,98	-	58,04	-
	AE-1 Filtrada	731,05	24	46,77	19
	Amostra Composta C2-MF	882,96	8,1	46,32	20,2
	Amostra Composta C2-NF	152,87	84,1	0,07	99,9
	Amostra Composta C2-OI	45,14	95,3	0,09	99,8
Alternativa à filtração em meio granula	AE-1 Decantada	741,44	23	50,41	13
	AE-2	790,66	-	36,91	-
	AE-1 Filtrada	731,05	24	46,77	19
	Amostra Composta C3-MF	381,53	51,7	30,2	18,2
	Amostra Composta C3-NF	154,19	80,5	0,22	99,4
	Amostra Composta C3-OI	27,31	96,5	0,24	99,4
Alternativa de pós-tratamento	AE-3	603,77	-	31,83	-
	Amostra Composta C4-NF	153,07	74,6	0,16	99,5
	Amostra Composta C4-OI	31,47	94,8	0,07	99,8

Figura 51 – Caracterização físico-química da AE-1, AE-1 filtrada e Amostras compostas C2-MF, C2-NF e C2-OI



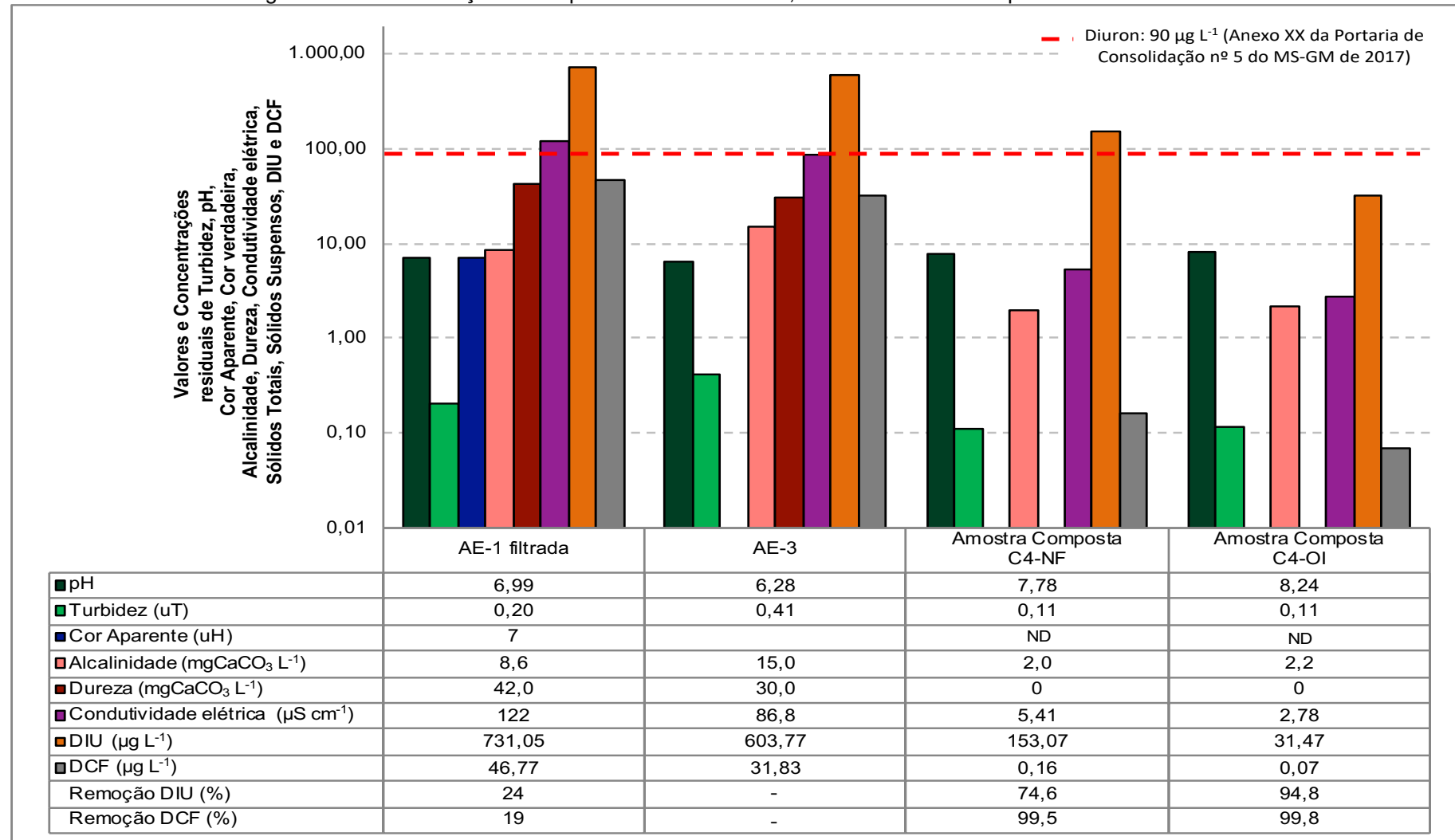
ND = Não detectável

Figura 52 - Caracterização físico-química da AE-1 decantada, AE-2, AE-1 filtrada e Amostras compostas C3-MF, C3-NF e C3-OI



ND = Não detectável

Figura 53 - Caracterização físico-química da AE-1 filtrada, AE-3 e Amostras compostas C4-NF e C4-OI



ND = Não detectável

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

- De forma geral, o tratamento por ciclo completo (Experimento C1) foi mais eficiente do que o tratamento por filtração em membrana de MF (Experimento C2-MF) em relação à qualidade final da água produzida para todos os parâmetros avaliados. No entanto, ambas as técnicas não foram capazes de produzir efluentes com qualidade compatível aos padrões de potabilidade estipulados pelo Anexo XX da Portaria de Consolidação nº 5 do MS-GM de 2017 (BRASIL, 2017) em relação a todos os parâmetros avaliados neste trabalho.
- O tratamento por filtração em membranas de MF, seguida de NF (Experimentos C2-MF e C2-NF) foi substancialmente mais eficiente do que o tratamento por ciclo completo (Experimento C1) em relação à qualidade final da água produzida. Para os contaminantes DIU e DCF, foram obtidas remoções de 84,1 e 99,9% (concentrações residuais de 152,87 e 0,07  $\mu\text{g L}^{-1}$ ) após NF e de 24 e 19% (concentrações residuais de 731,05 e 46,77  $\mu\text{g L}^{-1}$ ), respectivamente, após Ciclo completo;
- 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 parâmetros avaliados, especialmente para os contaminantes DIU e DCF, tendo resultado em remoções de 95,3 e 99,9% (concentrações residuais de 45,14 e 0,09  $\mu\text{g L}^{-1}$ ) após OI, respectivamente.
- Vale ressaltar que embora a aplicação da filtração em membranas como alternativa ao ciclo completo composto por C2-MF seguido de C2-OI, tenha se mostrado eficiente na remoção dos contaminantes de interesse, de acordo com a Figura 40, esta mostrou-se limitada em relação à remoção de DIU, excedendo o VMP de 90  $\mu\text{g L}^{-1}$  da legislação (Brasil, 2017) a partir de 4 horas de monitoramento no Experimento C2-OI.
- Deve-se considerar ainda que a concentração de DIU adotada neste trabalho simula uma condição extrema de contaminação da água superficial, em uma escala aproximadamente 11 vezes maior que o VMP estabelecido pelo Anexo XX da Portaria de Consolidação nº5 do MS-GM de 2017 (BRASIL, 2017).

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

- Contrariando o observado quando alimentado com água bruta fortificada (AE-1), a filtração em membrana de MF (Experimento C3-MF) de água decantada fortificada (AE-2) mostrou ser mais eficiente do que a filtração em meio granular do Experimento C1, especialmente em relação à remoção dos contaminantes DIU e DCF, com remoções de 51,7 e 18,2% (concentrações residuais de 381,53 e 30,20  $\mu\text{g L}^{-1}$ ) após MF e de 24 e 19% (concentrações residuais de 731,05 e 46,77  $\mu\text{g L}^{-1}$ ) após filtração em meio granular, respectivamente;
- Concordando com o observado quando alimentado com água bruta fortificada (AE-1), o tratamento por filtração em membranas de MF, seguida de NF (Experimentos C3-MF e C3-NF com AE-2) foi substancialmente mais eficiente do que a filtração em meio granular do Experimento C1 em relação à qualidade final da água produzida. Para os contaminantes DIU e DCF, foram observadas remoções de 80,5 e 99,4% (concentrações residuais de 154,19 e 0,22  $\mu\text{g L}^{-1}$ ), respectivamente, após NF;
- 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 parâmetros avaliados, especialmente para os contaminantes DIU e DCF, tendo resultado em remoções de 96,5 e 99,4% (concentrações residuais de 27,31 e 0,24  $\mu\text{g L}^{-1}$ ), respectivamente, após OI.

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

- Ananofiltração aplicada como forma de pós-tratamento, com água filtrada fortificada (AE-3) no Experimento C4-NF, apresentou remoções de 74,6 e 94,8% (concentrações residuais de 153,07 e 31,47  $\mu\text{g L}^{-1}$ ) de DIU e DCF, respectivamente, valores da mesma ordem de grandeza do observado nos Experimentos C2-NF e C3-NF, comprovando que a qualidade da água de alimentação não influenciou na remoção dos contaminantes de interesse.
- De acordo com os resultados já obtidos, o pós-tratamento com OI no Experimento C4-OI, mostrou elevada eficiência para ambos os compostos DIU e

DCF, tendo apresentado remoções de 94,8 e 99,8% (concentrações residuais de 31,47 e 0,07  $\mu\text{g L}^{-1}$ ), respectivamente.

## 6 CONCLUSÕES

Em relação ao método de análise quali-quantitativa dos contaminantes DIU e DCF 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 0,999 para o DIU e 0,998 para o DCF;
- O método apresentou sensibilidade satisfatória, com valores de LQ de  $5,5 \mu\text{g L}^{-1}$  para DIU e  $23,6 \mu\text{g L}^{-1}$  para DCF;
- A exatidão e precisão atingida foram consideradas adequadas, com DPRs entre as medidas sempre inferiores ao determinado pela equação de Horwitz de 28,6%;
- O Efeito Matriz foi considerado satisfatório, assim como o método cromatográfico, que foi considerado específico/seletivo para os contaminantes DIU e DCF;

Em relação aos ensaios de tratabilidade de águas para abastecimento contendo DIU e DCF pode-se concluir que:

- As porcentagens de remoção obtidas pela técnica de ciclo completo foram de apenas 24 e 19%, para DIU e DCF, com concentrações residuais de  $731,05$  e  $46,77 \mu\text{g L}^{-1}$ , respectivamente, o que comprova a limitada eficiência do tratamento e a necessidade de tratamento complementar para a produção de água potável e segura ao consumo humano;
- Somente a técnica de filtração em membranas de MF seguida por OI foi eficiente como alternativa tanto ao ciclo completo como para a filtração em meio granular, uma vez que para a MF seguida de NF as concentrações residuais de DIU ultrapassaram o VMP ( $90 \mu\text{g L}^{-1}$ ), estipulado pelo Anexo XX da Portaria de consolidação nº 5 do MS-GM de 2017 (Brasil, 2017), a partir de 60 minutos de experimento, resultando em concentrações residuais de DIU e DCF no permeado de  $152,87$  e  $0,07 \mu\text{g L}^{-1}$  para o Experimento C2-NF (alternativa ao ciclo completo)

e de 154,19 e 0,22  $\mu\text{g L}^{-1}$  para o Experimento C3-NF (alternativa à filtração em meio granular);

- A filtração em membrana de OI foi a única alternativa técnica de pós-tratamento eficiente para produção de água potável em relação aos parâmetros avaliados apresentando concentrações residuais de 31,47  $\mu\text{g L}^{-1}$  para DIU e 0,07  $\mu\text{g L}^{-1}$  para DCF.

## 7 RECOMENDAÇÕES

A partir dos resultados obtidos neste trabalho, verifica-se a necessidade de estudos complementares em relação:

- À viabilidade econômica da aplicação de sistema de filtração em membranas;
- Às diferenças na qualidade do permeado produzido com mudanças nas condições de operação do sistema de filtração em membranas, como por exemplo, a aplicação de retrolavagens;
- Ao concentrado gerado, ou seja, o tipo de tratamento que poderia ser aplicado a esse resíduo, a forma de descarte e legislações pertinentes.

## BIBLIOGRAFIA

ABRAFARMA – Associação Brasileira do Atacado Farmacêutico. Disponível em: <[https://www.assistenciafarmaceutica.far.br/wp-content/uploads/2017/12/Revista\\_Excelencia\\_Abrafarma\\_2017.pdf](https://www.assistenciafarmaceutica.far.br/wp-content/uploads/2017/12/Revista_Excelencia_Abrafarma_2017.pdf)>. Acesso em: 25 fev. 2019.

AGNESINI, M. V. Avaliação da remoção de diuron em águas superficiais com uso de tratamento em ciclo completo associado a tecnologias complementares – Processo oxidativo avançado H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>/UV e adsorção em carvão ativado granular. 2015. 140 p. **Dissertação (Mestrado em tecnologia Ambiental)** – Universidade de Ribeirão Preto, Ribeirão Preto, 2015.

AL-QAIM, Fouad Fadhil et al. Development of analytical method for detection of some pharmaceuticals in surface water. **Tropical Journal of Pharmaceutical Research**, v. 12, n. 4, p. 609-616, 2013.

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%9ABLICA+N+262+GGTOX.pdf/e01d7f65-5f83-482e-b1e3-685560a029fd>>. Acesso em: 15 out. 2018.

ANVISA. Agência Nacional de Vigilância Sanitária. **Índice Monográfico D-25 Diuron**. Brasília, DF. Disponível em: <<http://portal.anvisa.gov.br/wps/wcm/connect/1145da0047458fc598e0dc3fbc4c6735/d25.pdf?MOD=AJPERES>>. Acesso em: 12 jul. 2018.

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. 22 ed. Washington, DC: **American Public Health Association**, American Water Works Association, Water Environment Federation 2012. 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.

BAKER, R. W. **Membrane Technology and Applications**. 2° ed. England: John Wiley & Sons, 2004.

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.

BOUSSAHEL, R.; MONTIELB, A.; BAUDU, M. Effects of organic and inorganic matter on pesticide rejection by nanofiltration. *Desalination*, v. 145, p. 109-114, 2002.

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. 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**. Disponível em: <[http://www.planalto.gov.br/ccivil\\_03/decreto/2002/d4074.htm](http://www.planalto.gov.br/ccivil_03/decreto/2002/d4074.htm)>. Acesso em: 01 jul. 2018.

BRASIL. MINISTÉRIO DA SAÚDE. GABINETE DO MINISTRO. **Portaria de consolidação nº 5, de 03 de outubro de 2017**. Consolidação das normas sobre as ações e os serviços de saúde do Sistema Único de Saúde. Brasília: Ministério da Saúde, 2017.

BRITTO, Fábio Brandão et al. Herbicidas no alto Rio Poxim, Sergipe e os riscos de contaminação dos recursos hídricos. *Revista ciência agrônômica*, v. 43, n. 2, p. 390-398, 2012.

BUARQUE, FILIPE S. ; SOARES, C. M. F. ; MARQUES, M. N. ; CAVALCANTI, E. B. ; SOUZA, R. L. ; LIMA, A. S. . Monitoramento de Diuron e Atrazina na Bacia Hidrográfica do Rio Japarutuba. In: **3º Congresso Internacional da Água - RESAG**, 2018, Belo Horizonte. Contaminantes Ambientais, v. 1. p. 1-12, 2017.

BUENO, M.Z. Nanofiltração e osmose inversa aplicadas à remoção de agrotóxicos (carbamatos) em águas de abastecimento: Avaliação em escola de Bancada. **Dissertação (Mestrado em Engenharia Ambiental)** - Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis, 2013.

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.

CÁMARA, Fontecha M. A.; RAMÓN, López M.V.; MARTÍNEZ, Pastrana L. M.; CASTILLA, Moreno C. Kinetics of diuron and amitrole adsorption from aqueous solution on activated carbons. **Science Direct, Elsevier Ltd.** p.472-477, 2008.

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.

CHATURVEDI, S.; DAVE, P. N. Removal of iron for safe drinking water. **Desalination**, v. 303, p. 1-11, 2012.

CRITTENDEN, J.C; TRUSSELL, R.R.; HAND, D.W.; HOWE, K.J.; TCHOBANOGLOUS, G. **MWH's Water Treatment: Principles and Design**. John Wiley & Sons, 3rd ed. USA, 190 p. 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.

DAUGHTON, C. G.; TERNES, T. A. Pharmaceuticals and personal care products in the environment: agents of subtle change? **Environ. Health Perspect.**, v. 107, p. 907-938, Dec. 1999. Supplement 6.

DAVIS, M.L. **Water and Wastewater Engineering: Design Principles and Practice**. Mac Graw Hill Companies, Inc. USA, 2010.

DI BERNADO, Luiz; SABOGAL, Lyda Paz. **Seleção de Tecnologias de Tratamento de Água**. São Carlos: Ldibe Ltda, 2008. 878 p. (Vol. 1).

DI BERNARDO, L. Remoção e transformação de agrotóxicos. In: PÁDUA, V. L. (coord.). **Remoção de microrganismos emergentes e contaminantes orgânicos no tratamento de água para consumo humano**. Programa de Pesquisa em Saneamento Básico – PROSAB. Rio de Janeiro: ABES, 392p, 2009.

DI BERNARDO, L.; DANTAS, A. D.; VOLTAN, P. E. N. **Métodos e técnicas de tratamento de água**. 3. ed. São Carlos: LDiBe Editora, 2017.

DÍAZ, A.S. Aplicación de la tecnología de membranas de nanofiltración y ósmosis inversa para el tratamiento de disoluciones acuosas de compuestos fenólicos y ácidos carboxílicos. 2008, p. 258. **(Tese de Doutorado)** - Universidad Rey Juan Carlos. Escuela Superior de Ciencias Experimentales y Tecnología, 2008.

DOLAR, D.; VUKOVIĆ, A.; AŠPERGER, D.; KOŠUTIĆ, K. Effect of water matrices on removal of veterinary pharmaceuticals by nanofiltration and reverse osmosis membranes. **Journal of Environmental Sciences**, v. 23, n. 8, p. 1299-1307, 2011.

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](http://msdssearch.dow.com/PublishedLiteratureDOWCOM/dh_095b/0901b8038095b91d.pdf?filepath=liquidseps/pdfs/noreg/609-00071.pdf)>. Acesso em: 14 nov. 2018.

DROSTE, R. L. **Theory and practice of water and wastewater treatment**. John Wiley & Sons, Inc, 1997.

EICKHOFF, P.; HEINECK, I.; SEIXAS, L. J. Gerenciamento e destinação final de medicamentos: uma discussão sobre o problema. **Rev. Bras. Farmácia**, v. 90, n. 1, p. 64-68, 2009.

EMERENCIANO, D. P.; SILVA, H. F. O.; CARVALHO, G. C.; SOUZA, J. M.; CRUZ, M. F. C.; RIBEIRO, L. P. D.; MOURA, F. V. Controle de qualidade de medicamentos contendo diclofenaco sódico e potássico utilizando a espectroscopia no Infravermelho próximo NIR. In: **CONGRESSO BRASILEIRO DE QUÍMICA**, 48., 2008, Rio de Janeiro. Anais... [S.l.: s.n.], 2008.

EOHP. **Maximum Exposure Guidelines (MEGs) for drinking water**. Maine: **Center for Disease Control and Prevention, Environmental and Occupational Health Program**. 2008. Disponível em:

<<http://www.maine.gov/dhhs/eohp/wells/documents/megtable.pdf>>. Acesso em: 25 set. 2018.

ERIKSSON, J.; SVANFELT, J.; KRONBERG, L. A photochemical study of diclofenac and its major transformation products. **Photochemistry and Photobiology**, v. 86, n. 3, p. 528-532, 2010.

FATTA-KASSINOS, D.; MERIC, S.; NIKOLAOU, A. Pharmaceutical residues in environmental waters and wastewater: current state of knowledge and future research. **Anal. Bioanal. Chem.**, v. 399, n. 1, p. 251-275, 2011.

FIELD, R. W. et al. Critical flux concept for microfiltration *fouling*. **Journal of Membrane Science**, v. 100, p. 259-272, 1995.

FOUREAUX, Ana Flávia Souza et al. Rejection of pharmaceutical compounds from surface water by nanofiltration and reverse osmosis. **Separation and Purification Technology**, v. 212, p. 171-179, 2019.

GAFFNEYA, Vanessa et al. Análise de fármacos em águas por SPE-UPLC-ESI-MS/MS. **Quim. Nova**, v. 37, n. 1, p. S1-S5, 2014.

GANNARRA, J. S.; GODOI, A. F. L.; VASCONCELOS, E. C.; SOUZA, K. M. T.; OLIVEIRA, C. M. R. Environmental Risk Assessment (ERA) of diclofenac and ibuprofen: a public health perspective. **Chemosphere**, v. 120, p. 462-469, 2015.

GARCIA-IVANS, J.; IBORRA-CLAR, M. I.; MASSELLA, M.; CARBONELLI-ALCAINA, C.; MIRANDA, M. I. A. Removal of pharmaceutically active compounds using low-pressure membrane processes. **Desalination and Water Treatment**, v. 69, p. 252-260, 2017.

GEBLER, L.; SPADOTTO, C.A. **Comportamento ambiental dos herbicidas**. In: VARGAS, L.; ROMAN, E.S. (Ed.) Manual de manejo e controle de plantas daninhas. Bento Gonçalves: Embrapa Uva e Vinho, 2004, p.57-87.

GIACOMAZZI, S.; COCHET, N. Environmental impact of diuron transformation: a review. **Chemosphere**, France, n. 56, p. 1021-1032, 2004.

GIMENES, D. T.; CUNHA, R. R.; RIBEIRO, M. M. A. C.; PEREIRA, P. F.; MUNÕZ, R. A. A.; RICHTER, E. M. Two new electrochemical methods for fast and simultaneous determination of codeine and diclofenac. **Talanta**, v. 116, p. 1026-1032, 2013.

GRACIA-LOR, E.; SANCHO, J. V.; SERRRANO, R.; HERNÁNDEZ, F. Occurrence and removal of pharmaceuticals in wastewater treatment plants at the Spanish Mediterranean area of Valencia. **Chemosphere**, v. 87, n. 5, p. 453-462, 2012.

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.

HAOUICHE, R.; INNOCENT, C.; AKRETCHE, D. E. Concentration of Diclofenac Sodium using the nanofiltration combined with Laccase degradation from *Trametes Versicolor*. **Chemical Engineering**, v. 43, p. 6182-6190, 2018.

HARDMAN, J. G.; LIMBIRD, L. E.; GILMAN, A. G. Goodman & Gilman, As bases farmacológicas da terapêutica. Rio de Janeiro: McGraw-Hill, 2005.

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](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.

HEBERER, T. Occurrence, fate, and removal of pharmaceutical residues in the aquatic environment: a review of recent research data. **Toxicology Letters**, v. 131, p. 5-7, 2002.

HEN, W.; YOUNG, T.M. NDMA formation during chlorination and chloramination of aqueous diuron solutions. **Environ. Sci. Technol.**, v. 42, p. 1072-1077, 2008.

HERRERA, B. B. Qualidade da água e uso e cobertura do solo da microbacia hidrográfica do Ribeirão Cafezal em Londrina – PR. 2017. 24 p. **Especialização (Pós-graduação em Gestão Ambiental)** – Universidade Federal do Paraná, Curitiba, 2017.

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.

IBAMA - INSTITUTO BRASILEIRO DO MEIO AMBIENTE E DOS RECURSOS NATURAIS RENOVÁVEIS. **Relatórios de comercialização de agrotóxicos**. 2014. Disponível em: <<http://www.ibama.gov.br/agrotoxicos/relatorios-de-comercializacao-de-agrotoxicos-boletins-anoais>>. Acesso em: 16 nov. 2018.

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.

INOUE, L. A.; FERNANDEZ, L. M.; CARNEIRO, L. F.; GERMANO, J. J.; CRISCI, A. R. Avaliação Morfológica do Fígado e do Pulmão Pós Intoxicação por Organofosforado, em Ratos Wistar. **Uniciências**, v. 18, n. 2, p. 103-109, 2014.

INSTITUTO AMBIENTAL DO PARANÁ – IAP. **Monitoramento da qualidade das águas de microbacias urbanas na região metropolitana de Londrina, norte do estado do Paraná, no período de 2005 a 2009**. Curitiba: IAP, 2010.

IPARDES – INSTITUTO PARANAENSE DE DESENVOLVIMENTO ECONÔMICO E SOCIAL. **Paraná em números**. 2014. Disponível em: <[www.ipardes.gov.br/index.php?pg\\_conteudo=1&cod\\_conteudo=1](http://www.ipardes.gov.br/index.php?pg_conteudo=1&cod_conteudo=1)>. Acesso em: 05 mar. 2017.

JURKEVICZ, S. S. Remoção de diuron e metolaclo 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.

KANAKARAJU, Devagi; GLASS, Beverley D.; OELGEMÖLLER, Michael. Advanced oxidation process-mediated removal of pharmaceuticals from water: A review. **Journal of environmental management**, v. 219, p. 189-207, 2018.

KASPRZYK-HORDERN, B. Pharmacologically active compounds in the environment and their chirality. **Chem. Soc. Rev.**, v. 39, n. 11, p. 4466-4503, 2010.

KASPRZYK-HORDERN, B.; DINSDALE, R. M.; GUWY, A. J. Illicit drugs and pharmaceuticals in the environment – Forensic applications of environmental data. Part 1: Estimation of the usage of drugs in local communities. **Environ. Pollut.**, v. 157, n. 6, p. 1773-1777, 2009.

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.

KÖCK-SCHULMEYER, Marianne et al. Medium to highly polar pesticides in seawater: Analysis and fate in coastal areas of Catalonia (NE Spain). **Chemosphere**, v. 215, p. 515-523, 2019.

KRAMER, R. D. et al. Determinação de anti-inflamatórios na água e sedimento e suas relações com a qualidade da água na bacia do Alto Iguaçu, Curitiba-PR. **Revista Brasileira de Recursos Hídricos**, v. 20, n. 3, p. 657-667, 2015.

KÜMMERER, K. Pharmaceuticals in the Environment. **Rev. Environ. Resour.**, v. 35, p. 57-75, 2010.

KÜMMERER, K.; HELMERS, E. Hospital effluents as a source of gadolinium in the aquatic environment. **Environmental science & technology**, v.34, n 4, p. 573-577, 2000.

LA FARRE, M.; PEREZ, S.; KANTIANI, L.; BARCELO, D. Fate and toxicity of emerging pollutants, their metabolites and transformation products in the aquatic environment. **Trends Anal. Chem.**, v. 27, n. 11, p. 991-1007, 2008.

LI, N.N.; FANE, A.G.; HO, W.S.W.; MATSUURA, T. **Advanced Membrane Technology and Applications**. John Wiley & Sons, Inc., Publication. USA. 2008.

LIBÂNIO, M. **Fundamentos de qualidade e tratamento de água**. ed. 3. Campinas – SP: Editora Átomo, 2008.

LICONA, K. P. M.; GEAQUINTO, L. R. DE. O.; NICOLINI, J. V.; FIGUEIREDO, N. G.; CHIAPETTA, S.C.; HABERT, A. C.; YOKOYAMA, L. Assessing potential of nanofiltration and reverse osmosis for removal of toxic pharmaceuticals from water. **Journal of Water Process Engineering**, v. 25, p. 195-204, 2018.

LIMA, H.C. ANJOS M. N. F. Anti-inflamatório não-esteroides e o uso indiscriminado: Um estudo em drogarias no município Pimenta Bueno-RO. **Uningá Review**, v.3, n.4, p.13-20, 2010.

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.

LONDRINA. Prefeitura de Londrina. **Plano Municipal de Saneamento Básico de Londrina – PR: Renovação do PMSB 2015**. Londrina: DRZ Consultoria, 2015.

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. 2017. 164 páginas. **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.

METCALF, L.; EDDY, H. P. **Tratamento De Efluentes E Recuperação De Recursos**. 5ª edição. Tradução: Ivanildo Hespagnol, 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.

MITCH, W.A. *et al.* (2003). Nitrosodimethylamine (NDMA) as a drinking water contaminant: a review. **Environmental Engineering Science**, v. 20, n. 5, p. 389-404, 2003.

MOHAMMAD, A. W.; TEOW, Y. H.; ANG, W. L.; CHUNG, Y. T.; OATLEY-RADCLIFFE, D. L.; HILAL, N. Nanofiltration membranes review: Recent advances and future prospects. **Desalination**, v.356, p.226-254, 2015.

MONCADA, A. ENVIRONMENTAL FATE OF DIURON. **Environmental Monitoring Branch Department of Pesticide Regulation**. Disponível em:<  
<http://citeseerx.ist.psu.edu/viewdoc/download?doi=10.1.1.433.9676&rep=rep1&type=pdf>>. Acesso em: 20 set. 2018.

MONTAGNER, C. C. R.; JARDIM, W. F. Spatial and Seasonal variations of pharmaceuticals and endocrine disruptors in the Atibaia River, São Paulo State (Brazil). **Journal of Brazilian Chemical Society**, v. 22, n. 8, p. 1452-1462, 2011.

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. 1094-110, 2017.

MONTAGNER, C. C.; VIDAL, C.; ACAYABA, R. D.; JARDIM, W. F.; JARDIM, I. C.S.F.; UMBUZEIRO, G.A. Trace analysis of pesticides and an assessment of their occurrence in surface and drinking waters from the State of São Paulo (Brazil). **Analytical Methods**, v. 6, p. 6668-6677, 2014.

MORAIS, M. L. R. de. Uso e Ocupação do Solo e sua relação com as características limnológicas da Bacia do Ribeirão Cafezal – Londrina/PR. 2015. **Trabalho de conclusão de Curso (Graduação em Engenharia Ambiental)** – Universidade Tecnológica Federal do Paraná. Londrina, 2015.

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.

MULDER, M. **Basic principles of membrane technology**. Kluwer Academic Publishers, Dordrecht, Netherlands, 564p, 1991.

NRMMC. Natural Resource Management Ministerial Council: National Water Quality Management Strategy – **Australian Drinking Water Guidelines 6**. 2011.

NZMH. **New Zealand drinking-water standards**. New Zealand: Ministry of Health, 2008. Disponível em: <[http://www.moh.govt.nz/moh.nsf/pagesmh/8534/\\$File/drinking-water-standards-2008.pdf](http://www.moh.govt.nz/moh.nsf/pagesmh/8534/$File/drinking-water-standards-2008.pdf)>. Acesso em: 09 set. 2018.

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 process of drinking water production. **Chemosphere**, v. 71, p. 97-106, 2008.

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.

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.

PROSAB - PROGRAMA DE PESQUISAS EM SANEAMENTO BÁSICO. Volume 5. Água, remoção de microrganismos emergentes e microcontaminantes orgânicos no tratamento de água para consumo humano. **Rede cooperativa de pesquisas**, Belo Horizonte, v.1, p. 20 - 25, 2009.

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.

RANG, H.P.; DALE, M.M. **Farmacologia**. 6th. ed. Rio de Janeiro: Guanabara Koogan, 2007.

RICHARD, J.; BOERGER, A.; VON EYRES, C.; BESTER, K.; TUERK, J. Toxicity of the micropollutants Bisphenol A, Ciprofloxacin, Metrodolol and Sulfamethoxazole in water samples before and after the oxidative treatment. **International Journal of Hygiene and Environmental Health**, v. 217, n. 4, p. 506-514, 2013.

RIGOBELLO, E. S. Avaliação da Remoção de Diclofenaco e Formação de Subprodutos em Tratamento de Água. 2012. p. 259. **Tese (Doutorado em Ciências)** - Instituto de Química de São Carlos. Universidade de São Paulo, São Carlos, 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.

SAVASER, A.; OZKAN, Y.; ISIMER A. Preparation and in vitro evaluation of sustained release tablet formulations of diclofenac sodium. **PubMed**, v. 60, n.2, p.171-177, 2005.

SAVOY, V.L.T. Classificação dos agrotóxicos. **Biológico**, v.73, p.91-92, 2011.

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.

SCHNELL, S.; BOLS, N. C.; BARATA, C.; PORTE, C. Single and combined toxicity of pharmaceuticals and personal care products (PPCPs) on the rainbow trout liver cell line RTL-W1. **Aquat. Toxicol.**, v. 93, n. 4, p. 244-252, 2009.

SCOTT, K. **Handbook of industrial membranes**. Elsevier Advanced Technology, 1. ed., 912 p. 1997.

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.

SHIN, H.; OH, J. Simultaneous determination of non-steroidal anti-inflammatory drugs in river water by gas chromatography-mass spectrometry. **J. Sep. Sci.**, v. 35, n. 4, p. 541-547, 2012.

SIAGRO. **Curitiba: ADAPAR/SEAB, 2012**. Disponível em: <<http://www.siagro.seab.pr.gov.br/siagro/>>. Acesso em: 14 jan. 2019.

SILVA, C.L. Análise da vulnerabilidade ambiental aos principais pesticidas recomendados para os sistemas de produção de algodão, arroz, café, cana-de-açúcar, citros, milho e soja. 2004, p. 135. **Dissertação (Mestrado em Engenharia Agrícola)** - Faculdade de Engenharia Agrícola, Universidade Estadual de Campinas, 2004.

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

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.

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.

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.

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.

TIWARI, Bhagyashree et al. Review on fate and mechanism of removal of pharmaceutical pollutants from wastewater using biological approach. **Bioresource technology**, v. 224, p. 1-12, 2017.

TODESCHINI, Bruno Henrique et al. Avaliação da presença de agrotóxicos por cromatografia líquida acoplada à espectrometria de massas em águas superficiais e na rede pública de abastecimento de água no Rio Grande do Sul. 2013. 110 p. **Dissertação (Pós-Graduação em Perícia Criminal ambiental)** – Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis, 2013.

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.

US DEPARTMENT OF HEALTH AND HUMAN SERVICES et al. Healthy people 2000: National health promotion and disease prevention objectives. In: **Healthy people 2000: National health promotion and disease prevention objectives**. US Government Printing Office, 1991.

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.

USEPA. United States Environmental Protection Agency. **Reregistration Eligibility Decision (RED) for Diuron**. 2003. Disponível em: <[https://archive.epa.gov/pesticides/reregistration/web/pdf/diuron\\_red-2.pdf](https://archive.epa.gov/pesticides/reregistration/web/pdf/diuron_red-2.pdf)>. Acesso em: 02 nov. 2018.

VALCÁRCEL, Y. et al. Analysis of the presence of cardiovascular and analgesic/anti-inflammatory/antipyretic pharmaceuticals in river-and drinking-water of the Madrid Region in Spain. **Chemosphere**, v. 82, n. 7, p. 1062-1071, 2011.

VERGILI, I. Application of nanofiltration for the removal of carbamazepine, diclofenac and ibuprofen from drinking water sources. **Journal of Environmental Management**, v. 127, p. 177-187, 2013.

VICENTE, G. H. L. Desenvolvimento e validação de um método analítico para determinação dos fármacos Diclofenaco, Nimesulida e Paracetamol em águas superficiais da cidade de São Carlos – SP. 2011. 67 páginas. **Dissertação (Mestrado em Química Analítica)** – Universidade de São Paulo, 2011.

VOLTAN, P. E. N. Remoção de diuron e hexazinona por meio de adsorção em carvão ativado, oxidação e tratamento em ciclo completo. 2014, p. 286. **Tese (Doutorado) – Programa de Pós-Graduação e Área de Concentração em Hidráulica e Saneamento** – Escolha de Engenharia de São Carlos. Universidade de São Paulo, São Carlos, 2014.

VON SPERLING, M. **Introdução à qualidade das águas e ao tratamento de esgotos**. Editora UFMG, 2014.

WHO (WORLD HEALTH ORGANIZATION). Atrazine in **Drinking-water: Background document for development of WHO Guidelines for Drinking-water Quality**. Genebra: World Health Organization, 2003.

WILLE, K.; NOPPE, H.; VERHEYDEN, J. B.; DE WULF, E.; VAN CAETER, P.; JANSSEN, C. R.; DE BRABANDER, H. F.; VACHAECKE, L. Validation and application of an LC-MS/MS method for the simultaneous quantification of 13 pharmaceuticals in seawater. **Analytical and cioanalytical chemistry**, v. 397 n. 5, p. 1797-1808, 2010.

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.

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.