

Marcelo Zawadzki Bueno

**NANOFILTRAÇÃO E OSMOSE INVERSA APLICADAS À
REMOÇÃO DE AGROTÓXICOS (CARBAMATOS) EM ÁGUAS DE
ABASTECIMENTO: AVALIAÇÃO EM ESCALA DE BANCADA**

Dissertação submetida ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia Ambiental da Universidade Federal de Santa Catarina para a obtenção do Grau de Mestre em Engenharia Ambiental.

Orientador: Prof. Dr. Flávio Rubens Lapolli

Coorientador: Prof. Dr. Mauricio Luiz Sens

Florianópolis
2013

Ficha de identificação da obra elaborada pelo autor,
através do Programa de Geração Automática da Biblioteca Universitária da UFSC.

Bueno, Marcelo Zawadzki

NANOFILTRAÇÃO E OSMOSE INVERSA APLICADAS À REMOÇÃO DE
AGROTÓXICOS (CARBAMATOS) EM ÁGUAS DE ABASTECIMENTO :
AVALIAÇÃO EM ESCALA DE BANCADA / Marcelo Zawadzki Bueno ;
orientador, Flávio Rubens Lapolli ; co-orientador,
Maurício Luiz Sens. - Florianópolis, SC, 2013.
194 p.

Dissertação (mestrado) - Universidade Federal de Santa
Catarina, Centro Tecnológico. Programa de Pós-Graduação em
Engenharia Ambiental.

Inclui referências

1. Engenharia Ambiental. 2. Nanofiltração. 3. Osmose
Inversa. 4. Carbamatos. 5. Águas de abastecimento. I.
Lapolli, Flávio Rubens . II. Sens, Mauricio Luiz. III.
Universidade Federal de Santa Catarina. Programa de Pós-
Graduação em Engenharia Ambiental. IV. Título.

Marcelo Zawadzki Bueno

**NANOFILTRAÇÃO E OSMOSE INVERSA APLICADAS À
REMOÇÃO DE AGROTÓXICOS (CARBAMATOS) EM ÁGUAS DE
ABASTECIMENTO: AVALIAÇÃO EM ESCALA DE BANCADA**

Esta Dissertação foi julgada adequada para obtenção do Título de Mestre em Engenharia Ambiental, e aprovada em sua forma final pelo Programa de Pós-Graduação em Engenharia Ambiental.

Local, 02 de setembro de 2013.

Prof. William Gerson Matias, Dr.
Coordenador do Curso

Prof. Flávio Rubens Lapolli, Dr.
Orientador
Universidade Federal de Santa Catarina

Prof. Mauricio Luiz Sens, Dr.
Orientador
Universidade Federal de Santa Catarina

Banca Examinadora:

Prof^ª. Rosângela Bergamasco, Dr^ª.
Universidade Estadual de Maringá

Prof^ª. Maria Ángeles Lobo Recio, Dr^ª.
Universidade Federal
de Santa Catarina

Prof. Henry Xavier Corseuil, Dr.
Universidade Federal
de Santa Catarina

Prof^ª. Maria Eliza Nagel Hassemer, Dr^ª.
Universidade Federal
de Santa Catarina

Este trabalho é dedicado à minha família e especialmente à minha mãe (*in memoriam*).

AGRADECIMENTOS

Ao professor Dr. Flávio Rubens Lapolli, orientador desta dissertação, por todo empenho, sabedoria, compreensão e, acima de tudo, exigência. Gostaria de ratificar a sua competência, participação com discussões, correções, sugestões que fizeram com que concluíssemos este trabalho.

Ao professor Dr. Maurício Luiz Sens, coorientador desta dissertação, pela oportunidade e confiança que me foi depositada para que eu pudesse participar deste projeto. Por sua ajuda, interesse e sábias ideias.

Aos coordenadores do Programa de Pós-Graduação em Engenharia Ambiental, pela oportunidade de crescimento, aprendizado, realização profissional e pessoal.

Aos membros da banca, Professores Henry Xavier Corseuil, Maria Ángeles Lobo Recio, Rosangela Bergamasco e Maria Eliza Nagel Hassemer por aceitarem participar da banca de defesa desta dissertação, proporcionando discussões e sugestões que servirão para o crescimento, aprendizado e incentivo à pesquisa.

À Lucila pela ajuda incondicional, pela paciência e pelo incentivo. Sem suas contribuições este trabalho não alcançaria o nível desejado.

Aos irmãos e companheiros de república Ronaldo, Victor, Victória, Eduardo, Edimar e Guilherme pelo tempo que convivemos juntos, compartilhando momentos bons e também de dificuldades.

À minha família manezinha, Tiago Vitor, Daniele, Isabela, Letícia, Nayara, Hugo, Raquel, que sempre estiveram presentes me aconselhando e incentivando com carinho e dedicação. Eu tenho muito que agradecer vocês por tudo de bom que passamos juntos. Vocês são muito especiais pra mim!

Aos amigos do LaRA, Tiago Belli, Cristiane, Marie, Jossy, Maria Eliza, Pauline, Tiago Guedes, Raphael, Caroline, Fernanda e Damaris e do LaPOÁ, Bruno (e a pequena Cissa), Marina, Juliana e Aloísio pelo companheirismo e amizade.

Aos membros do Laboratório de Toxicologia Ambiental (LABTOX), principalmente a Silvia e Cristiane pela paciência e apoio no desenvolvimento inicial deste trabalho.

À Universidade do Extremo Sul Catarinense (UNESC) e em especial à Maria da Glória da Silva Santos pelo empréstimo do derivatizador e pela ajuda concedida durante o período de validação do método analítico utilizado para a quantificação dos agrotóxicos.

Aos professores e funcionários do Programa de Pós-graduação em Engenharia Ambiental, especialmente ao Vitor Weiss e à Dona Eliane, pelo

apoio técnico e pela amizade e ao secretário Lucas pela atenção nos momentos burocráticos.

Ao Departamento de Física da UFSC e ao Laboratório de Sistemas Anisotrópicos e em especial à Prof^a. Marta Elisa Rosso Dotto pelo fornecimento de equipamentos para análise de microscopia e pelo auxílio prestado durante as análises.

Ao Centro de Referência de Reuso de Águas (CIRRA) da USP em especial ao Raphael Rodrigues pela colaboração na realização dos ensaios de ângulo de contato.

À Fernanda, Luiza e Joana pela ajuda prestada durante os experimentos e principalmente pela amizade.

Ao Juliano Anderson Pacheco pela competência, sugestões, busca de resultados e empenho durante as análises estatísticas no intuito de chegar ao objetivo proposto.

Ao Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico (CNPq) pelo apoio financeiro através da bolsa concedida. Também à Financiadora de Estudos e Projetos (FINEP), por também financiar este projeto.

E por fim, ao meu pai, Roberto, meus irmãos Roberta e Arthur, a Jô e especialmente a minha namorada Fran, pela compreensão, incentivo e amor. Sem a força de vocês eu não teria chegado até aqui.

"When the well's dry, we know the worth of water."
Benjamin Franklin, (1706-1790),
Poor Richard's Almanac.

RESUMO

O aumento exponencial da atividade humana nas áreas de agricultura e o uso intensivo de agrotóxicos tem provocado impacto negativo na qualidade das águas subterrâneas e superficiais. É crescente o número de casos de detecção de resíduos de agrotóxicos em amostras de água coletadas próximas a áreas agrícolas e até mesmo em mananciais utilizados para a captação de água para consumo humano. A pressão por parte da regulamentação legal, a escassez e o aumento da demanda por água de qualidade tem incentivado a busca por tecnologias efetivas quanto à remoção de agrotóxicos em águas de abastecimento. O objetivo deste trabalho foi avaliar a retenção dos agrotóxicos metomil, carbofurano e carbaril por membranas comerciais de nanofiltração e osmose inversa. Neste estudo foram utilizadas três membranas comerciais de nanofiltração (NF90-DowFilmtec[®], NF270-DowFilmtec[®] e CK-GEOsmonics[®]) e três membranas de osmose inversa (SG-GEOsmonics[®], HR-Koch Membrane System[®] e CE-GEOsmonics[®]) sendo compostas de poliamida e acetato de celulose. Foram levadas em consideração diferentes pressões de trabalho (entre 8 e 30 bar) e qualidade de água de alimentação (superficial com e sem pré-tratamento) com concentração inicial de 50 µg.L⁻¹ para cada agrotóxico. Os melhores resultados de remoção dos agrotóxicos foram obtidos para o carbofurano, tanto para os ensaios de nanofiltração quanto para a osmose inversa. Para as membranas de nanofiltração as remoções médias do carbofurano foram de 94,3%, 88,5% e 29,6% para NF90, NF270 e CK, respectivamente. Quanto às membranas de osmose inversa, remoções médias de 93,2%, 95,1% e 75,2% para SG, HR e CE, respectivamente. Para os agrotóxicos metomil e carbaril as membranas NF90 de nanofiltração e HR de osmose inversa foram as que apresentaram as maiores remoções com eficiências de 63,3% (NF) e 92,7% (OI) para o metomil e 78,6% (NF) e 94,7% (OI) para o carbaril. A composição das membranas foi determinante no desempenho das mesmas, com menores rendimentos para as membranas compostas por acetato de celulose em comparação às membranas de poliamida. De forma geral, concluiu-se que as membranas de poliamida de osmose inversa (SG e HR) foram mais efetivas quanto à retenção dos agrotóxicos do que as membranas de poliamida de nanofiltração (NF90 e NF270). Porém, considerando uma escala comercial, a membrana NF90 poderia ser considerada uma alternativa viável visto as elevadas retenções dos agrotóxicos e produção de fluxo de permeado.

Palavras-chave: agrotóxicos, nanofiltração, osmose inversa.

ABSTRACT

The exponential increase of human activity in agriculture and the intensive use of pesticides have caused a negative impact on the quality of groundwater and surface water. Is growing the number of cases of detection of pesticide residues in water samples collected near agricultural areas and even fountains used for the abstraction of water for human consumption. The pressure from legal regulations, shortages and increased demand for quality water has encouraged the search for effective technologies in the removal of pesticides in drinking water. The aim of this study was to evaluate the retention of the pesticides methomyl, carbofuran and carbaryl by commercial membranes of nanofiltration and reverse osmosis. In this study we used three commercial nanofiltration membranes (DowFilmtec®-NF90, and NF270-DowFilmtec® CK-GEOsmonics®) and three reverse osmosis membranes (SG-GEOsmonics®, HR-Koch Membrane System® and CE-GEOsmonics®) composed of polyamide and cellulose acetate. Were considered different pressures (between 8 and 30 bar) and quality of feedwaters (surface with and without pre-treatment) with initial concentration of $50 \mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ for each pesticide. The best results for removal of pesticides carbofuran were obtained for both assays to nanofiltration and for reverse osmosis. For nanofiltration membranes average removals of carbofuran were 94.3%, 88.5% and 29.6% for NF90, NF270 and CK, respectively. Regarding reverse osmosis membranes, averages removal were 93.2%, 95.1% and 75.2% for SG, HR and CE, respectively. For the pesticides methomyl and carbaryl the membranes NF90 of nanofiltration and HR of reverse osmosis were those that showed the highest removal efficiencies of 63.3% (NF) and 92.7% (RO) for methomyl and 78.6% (NF) and 94.7% (RO) for carbaryl. The membrane composition was determinant in the performance of membranes with lower efficiency for cellulose acetate membranes compared to membranes made of polyamide. Overall, it was concluded that the polyamide membranes of reverse osmosis (SG and SR) were more effective for pesticides retention than polyamide membranes of nanofiltration (NF90, and NF270). However, considering a commercial scale, the NF90 membrane could be considered a viable alternative because of the high retention of pesticides and production of permeate flux.

Keywords: pesticides, nanofiltration, reverse osmosis.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1. Valores percentuais dos municípios, indicados por fontes de poluição ou contaminação.	36
Figura 2. Valores percentuais dos municípios, indicados por existência de poluição por agrotóxicos segundo a origem de captação de água.	37
Figura 3. Previsíveis atuações dos agrotóxicos no ambiente natural e na presença humana.....	38
Figura 4. Estrutura molecular do metomil. (a) estrutura plana; (b) estrutura espacial (FAO, 2002; JMOL, 2013).	41
Figura 5. Estrutura molecular do carbofurano. (a) estrutura plana; (b) estrutura espacial.	43
Figura 6. Fórmula estrutural do carbaril. (a) estrutura plana; (b) estrutura espacial.	45
Figura 7. Tecnologias de tratamento de água com inserção de etapas específicas para a remoção de agrotóxicos.	49
Figura 8. Balanço do fluxo e da concentração em uma unidade de membrana.	51
Figura 9. Classificação da aplicabilidade de diferentes PSM baseada nos tamanhos da partícula ou molécula.....	52
Figura 10. Processos de osmose e osmose inversa. (a) fluxo osmótico, (b) equilíbrio osmótico e (c) osmose inversa.	55
Figura 11. Representação esquemática da seção transversal dos diferentes tipos de morfologia de membranas sintéticas.	59
Figura 12. Esquema representativo do transporte molecular convectivo através de membranas porosas (a) e difusivo através de membranas densas (b).	59
Figura 13. Estrutura química do acetato de celulose utilizado na fabricação de membranas de osmose inversa.	61
Figura 14. Ilustração da seção transversal de uma membrana assimétrica de acetato de celulose.	62
Figura 15. Estrutura química da camada ativa de poliamida aromática composta.	63
Figura 16. Ilustração da seção transversal de uma membrana composta (TFC).	64
Figura 17. Esquema demonstrativo dos modos de filtração tangencial e perpendicular.	65
Figura 18. Princípio físico da medida do ângulo de contato. (a) Esquema representativo; (b) exemplo de imagem da gota séssil por microscopia.	74

Figura 19. Unidade de filtração de bancada. (a) <i>LabCell</i> CF-1 (Koch Membrane Systems®); (b) suporte para a membrana plana.	82
Figura 20. Descritivo do funcionamento do sistema de filtração em bancada.	83
Figura 21. Imagens do sistema de microfiltração utilizado para o pré-tratamento da água bruta (AB): (a) Módulo MF; (b) Sistema de MF; (c) Módulo de MF submerso.	89
Figura 22. Sistema piloto para a determinação do SDI. (a) descrição do sistema; (b) suporte para a membrana.	90
Figura 23. Representação esquemática do sistema utilizado para o teste de <i>SDI</i>	97
Figura 24. Imagem da instrumentação analítica utilizada para a separação e quantificação dos agrotóxicos. (1) Computador responsável pela conversão do sinal eletrônico em sinal analítico; (2) CLAE; (3) derivatizador pós-coluna; (4) detector de fluorescência.	91
Figura 25. Cromatograma representativo dos picos do metomil, carbofurano e carbaril com seus respectivos tempos de retenção.	103
Figura 26. Seletividade para as águas de alimentação. (a) AUP, (b) AB e (c) ABM. Cromatograma da água de alimentação (linha vermelha) sobreposto ao cromatograma da água de alimentação fortificada com 50 µg.L ⁻¹ (linha azul).	104
Figura 27. Curvas analíticas dos agrotóxicos. (a) Curva de calibração para o metomil; (b) Curva de calibração para o carbofurano; (c) Curva de calibração para o carbaril.	105
Figura 28. Fotomicrografias das membranas de nanofiltração NF90, NF270 e CK. (a) superfície (MEV); (b) superfície (MFA); (c) seção transversal (MEV).	111
Figura 29. Fotomicrografias das membranas de osmose inversa SG, HR e CE. (a) superfície (MEV); (b) superfície (MFA); (c) seção transversal (MEV).	113
Figura 30. Medidas do ângulo de contato e seus respectivos desvios padrão das membranas comerciais de nanofiltração e osmose inversa selecionadas.	115
Figura 31. Eficiências de remoção salina (NaCl e MgSO ₄) para as membranas de nanofiltração e osmose inversa.	117
Figura 32. Evolução temporal do fluxo da solução salina de NaCl para as membranas de nanofiltração (a) e osmose inversa (b).	119
Figura 33. Permeabilidade hidráulica para as membranas de nanofiltração de acordo com a faixa de pressão aplicada.	121

Figura 34. Permeabilidade hidráulica para as membranas de osmose inversa de acordo com a faixa de pressão aplicada.	121
Figura 35. Fluxo médio de compactação das membranas de nanofiltração em água ultrapura para pressões de 8 e 15 bar a 25°C.	126
Figura 36. Fluxo médio de compactação das membranas de osmose inversa em água ultrapura para pressões de 15 e 30 bar a 25°C.	127
Figura 37. Valores dos fluxos para as membranas de nanofiltração de acordo com a água de alimentação e pressão aplicadas.	128
Figura 38. Valores dos fluxos para as membranas de osmose inversa de acordo com a água de alimentação e pressão aplicadas.	131
Figura 39. Eficiências de remoção do metomil, carbofurano e carbaril para as membranas de nanofiltração NF90 (a), NF270 (b) e CK (c). Barra de erros com desvio padrão para n=3.	134
Figura 40. Eficiências de remoção do metomil, carbofurano e carbaril para as membranas de osmose inversa SG (a), HR (b) e CE (c). Barra de erros com desvio padrão para n=3.	138
Figura 41. Desempenho geral das membranas quanto à remoção dos agrotóxicos de acordo com o material de fabricação.	142
Figura 42. Relação entre as eficiências de remoção e os pesos moleculares dos agrotóxicos para as membranas de nanofiltração.	147
Figura 43. Regressão linear entre as remoções médias das membranas de NF e o peso molecular dos agrotóxicos.	148
Figura 44. Relação entre as eficiências de remoção e os pesos moleculares dos agrotóxicos para as membranas de osmose inversa.	149
Figura 45. Regressão linear entre as remoções médias das membranas de osmose inversa e o peso molecular dos agrotóxicos.	150
Figura 46. Relação entre a capacidade de adsorção das membranas e a hidrofobicidade dos agrotóxicos.	152
Figura 47. Remoções médias da alcalinidade e dureza para as membranas de nanofiltração de acordo com a água de alimentação.	192
Figura 48. Percentagens médias de remoção da condutividade para as membranas de nanofiltração (a) e osmose inversa (b).	193
Figura 49. Resultado das remoções médias de íons cloreto e sulfato pelas membranas de nanofiltração (a) e osmose inversa (b).	193

LISTA DE QUADROS

Quadro 1. Graduação das classes, potencial toxicológico e cor indicativa dos agrotóxicos.....	39
Quadro 2. Toxicidade em função da DL_{50}	40
Quadro 3. Etapas de tratamento de água recomendadas para diferentes condições de qualidade da água.....	47
Quadro 4. Comparação das capacidades de remoção de compostos orgânicos por processos convencionais e avançados de tratamento de água.	47
Quadro 5. Exemplos de processos de separação por membranas e força motriz utilizada.....	51
Quadro 6. Comparação entre os processos de filtração e osmose inversa. .	54
Quadro 7. Estudos de caso do emprego de sistemas de nanofiltração/osmose inversa em plantas de tratamento de água.	58
Quadro 8. Padrões aceitáveis de qualidade da água de alimentação para sistemas de nanofiltração e osmose inversa.....	69
Quadro 9. Faixas de valores de <i>SDI</i> e as prováveis condições de operação.	70
Quadro 10. Especificações técnicas do <i>LabCell CF-1</i>	82
Quadro 11. Características das membranas de nanofiltração e osmose inversa.....	85
Quadro 12. Informações químicas e comerciais dos agrotóxicos utilizados.	87
Quadro 13. Relação dos parâmetros analíticos avaliados, métodos e respectivos equipamentos utilizados.....	88
Quadro 14. Características do módulo de microfiltração.	89

LISTA DE TABELAS

Tabela 1. Dados de equação da reta, coeficientes de determinação (R^2) e faixas de trabalho para os três agrotóxicos utilizados neste estudo.	106
Tabela 2. Resultados da etapa de precisão.....	106
Tabela 3. Resultados da etapa de exatidão.	107
Tabela 4. Limites de detecção (LD) e de quantificação (LQ).....	108
Tabela 5. Medidas da rugosidade <i>RMS</i> e rugosidade média (R_a) das membranas de nanofiltração em função da área escaneada.	112
Tabela 6. Medidas da rugosidade <i>RMS</i> e rugosidade média (R_a) das membranas de osmose inversa capturadas por MFA em função da área escaneada.....	114
Tabela 7. Valores de permeabilidade média, desvio padrão e coeficiente de variação para as membranas de nanofiltração e osmose inversa.	122
Tabela 8. Valores médios referentes à caracterização das águas de alimentação dos ensaios de nanofiltração e osmose inversa. À esquerda constam os valores dos parâmetros da água de manancial ou bruta (AB) e à direita os valores dos parâmetros da água pré-tratada por microfiltração (ABM). Média para n=3.	124
Tabela 9. Índices de <i>SDI</i> da água pré-tratada (ABM) determinados para cada coleta realizada.....	125
Tabela 10. Valores médios de fluxo permeado durante a etapa de compactação para as membranas de nanofiltração e osmose inversa.	127
Tabela 11. Teste de Tukey para os fluxos entre as membranas de nanofiltração ($p<0,05$).	130
Tabela 12. Teste de Tukey para os fluxos de permeado entre as membranas de osmose inversa ($p<0,05$).	131
Tabela 13. Teste de Tukey para os fluxos entre as membranas de nanofiltração e osmose inversa ($p<0,05$).	132
Tabela 14. Teste de <i>Tukey</i> para as relações entre as remoções do metomil, carbofurano e carbaril para as membranas de nanofiltração e osmose inversa.....	140
Tabela 15. Capacidade de adsorção das membranas.	151
Tabela 16. Regressão linear entre a capacidade de adsorção das membranas de nanofiltração e osmose inversa e o coeficiente de partição K_{ow} dos agrotóxicos.....	152
Tabela 17. Resultados comparativos entre as remoções obtidas para as membranas de nanofiltração e osmose inversa para as mesmas condições de operação (água AUP e 15 bar de pressão).	154

Tabela 18. Relação das eficiências de remoção e das concentrações dos agrotóxicos nos permeados de acordo com as membranas, pressões e águas de alimentação. Os valores em negrito correspondem aos valores abaixo da legislação Portaria nº 2914 de 2011 do Ministério da Saúde ($7\mu\text{g.L}^{-1}$). Valores médios para n=3.	189
Tabela 19. Valores de pH dos permeados para os ensaios de nanofiltração e osmose inversa.	191

LISTA DE SÍMBOLOS, ABREVIATURAS E SIGLAS

AC – Acetato de celulose
Ach – Acetilcolina
AchE – Enzima acetilcolinesterase
ANVISA – Agência Nacional de Vigilância Sanitária
CAG – Carvão ativado granular
CAP – Carvão ativado em pó
CAS - *Chemical Abstracts Service*
CODNP – Carbono orgânico dissolvido não purgável
COS – Compostos orgânicos sintéticos
COV – Carbono orgânico volátil
COT – Carbono orgânico total
CV – Coeficiente de variação
Da – Dalton
DPR – Desvio padrão relativo
DL₅₀ – Dose letal 50
FAO – Organização das Nações Unidas para Alimentação e Agricultura
HPA – Hidrocarbonetos poliaromáticos
IBAMA – Instituto Brasileiro do Meio Ambiente e dos Recursos Naturais Renováveis
IBGE – Instituto Brasileiro de Geografia e Estatística
IDA – ingestão diária aceitável
INMETRO – Instituto Nacional de Metrologia, Qualidade e Tecnologia
IUPAC – União Internacional de Química Pura e Aplicada
K_{oc} – Coeficiente de adsorção orgânica
K_{ow} ou P – Coeficiente de partição octanol-água
LaPOÁ – Laboratório de Polabilização das Águas
LaRA – Laboratório de Reuso de Água
LIMA – Laboratório Integrado de Meio Ambiente
MEV – Microscopia eletrônica de varredura
MF – Microfiltração
mg.L⁻¹ – Miligramas por litro (10⁻⁶)
MON – Matéria orgânica natural
NF – Nanofiltração
ng.L⁻¹ – Nanogramas por litro (10⁻⁹)
NMC – *N*-Metilcarbamatos
OI – Osmose inversa
OMS – Organização Mundial de Saúde
OPAS – Organização Pan-Americana da Saúde

PA – poliamida aromática
PCB – Bifenilpoliclorado
pg.L⁻¹ – picogramas por litro (10⁻¹²)
PI – Poliimida
pKa – Constante de acidez
PM – Peso molecular
POA – Processos oxidativos avançados
PSM – Processo de separação por membranas
Ra – Rugosidade média (nm)
RDS – Desvio padrão relativo
RMS – Rugosidade quadrática média (nm)
SDI – *Silt Density Index*
SPM – *Scanning Probe Microscope*
STD – sólidos totais dissolvidos
STS – Sólidos totais suspensos
TFC – *Thin Film Composite*
UF – Ultrafiltração
UFPR – Universidade Federal do Paraná
UFSC – Universidade Federal de Santa Catarina
ULPRO – *Ultra-low pressure reverse osmosis*
 ΔC – Diferencial (gradiente) de concentração
 ΔP – Diferencial (gradiente) de pressão
 ΔT – Diferencial (gradiente) de temperatura
 ΔV – Diferencial (gradiente) de potencial elétrico
 $\Delta \pi$ – Diferença de pressão osmótica

SUMÁRIO

1. INTRODUÇÃO	29
1.1 OBJETIVOS	33
1.1.1 Objetivo Geral	33
1.1.2 Objetivos Específicos	33
2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	35
2.1 AGROTÓXICOS EM ÁGUAS DESTINADAS AO CONSUMO HUMANO	35
2.2 CLASSIFICAÇÃO DOS AGROTÓXICOS	38
2.2.1 Carbamatos	40
2.2.1.1 Metomil	41
2.2.1.2 Carbofurano	43
2.2.1.3 Carbaril	45
2.3 TECNOLOGIAS DE TRATAMENTO DE ÁGUA VOLTADAS PARA A REMOÇÃO DE AGROTÓXICOS	46
2.4 PROCESSOS DE SEPARAÇÃO POR MEMBRANAS (PSM)	49
2.4.1 Definição	50
2.4.2 Osmose Inversa	54
2.4.3 Nanofiltração	56
2.4.4 Estrutura física das membranas	58
2.4.5 Composição química das membranas	60
2.4.6 Configuração e modos de operação	64
2.4.7 Seletividade	66
2.4.8 Polarização por concentração e <i>fouling</i>	67
2.4.9 Formas de pré-tratamento	68
2.4.10 Indicadores da qualidade da água de alimentação	70
2.5 TÉCNICAS DE CARACTERIZAÇÃO DAS MEMBRANAS	71
2.5.1 Técnicas de microscopia	71
2.5.2 Ângulo de contato	73
2.5.3 Grau de rejeição de sais	74

2.6	REMOÇÃO DE AGROTÓXICOS POR PROCESSOS DE SEPARAÇÃO POR MEMBRANAS	75
3.	MATERIAIS E MÉTODOS	81
3.1	MATERIAIS	81
3.1.1	Unidade de filtração	81
3.1.2	Membranas comerciais de nanofiltração e osmose inversa	83
3.1.3	Agrotóxicos	87
3.1.4	Águas de alimentação	87
3.1.5	Unidade de pré-tratamento por microfiltração	89
3.1.6	Unidade de <i>SDI (Silt Density Index)</i>	90
3.1.7	Instrumentação analítica para a quantificação dos agrotóxicos	90
3.2	DESENVOLVIMENTO EXPERIMENTAL	92
3.2.1	Determinação das condições experimentais de filtração	92
3.2.2	Caracterização físico-química e hidrodinâmica das membranas	93
3.2.2.1	Microscopia eletrônica de varredura (MEV) e microscopia de força atômica (AFM)	93
3.2.2.2	Ângulo de contato	93
3.2.2.3	Ensaio de remoção de sais	94
3.2.2.4	Permeabilidade hidráulica	95
3.2.3	Caracterização das águas de alimentação	96
3.2.4	Determinação do índice de densidade de sedimentos (<i>SDI</i>)	97
3.2.5	Preparação das águas de alimentação	98
3.2.6	Procedimentos de filtração	98
3.2.7	Determinação da remoção dos agrotóxicos	99
3.2.8	Ensaio de adsorção	99
3.2.9	Análise estatística dos dados	100
3.2.10	Procedimentos para a validação do método analítico	100
3.2.11	Validação do método analítico	103
3.2.11.1	Seletividade	104
3.2.11.2	Linearidade	105
3.2.11.3	Precisão	106
3.2.11.4	Exatidão	107
3.2.11.5	Limites de detecção (LD) e quantificação (LQ)	107

4.	RESULTADOS E DISCUSSÃO	109
4.1	CARACTERIZAÇÃO FÍSICO-QUÍMICA E HIDRODINÂMICA DAS MEMBRANAS	109
4.1.1	Morfologia e rugosidade superficial	110
4.1.2	Ângulo de contato	115
4.1.3	Remoção de sais	117
4.1.4	Permeabilidade hidráulica	120
4.2	CARACTERIZAÇÃO DAS ÁGUAS DE ALIMENTAÇÃO	123
4.3	DETERMINAÇÃO DOS FLUXOS DE PERMEADO DAS MEMBRANAS DE NANOFILTRAÇÃO E OSMOSE INVERSA	125
4.4	REMOÇÃO DOS AGROTÓXICOS POR NANOFILTRAÇÃO E OSMOSE INVERSA	133
4.4.1	Membranas de nanofiltração	133
4.4.2	Membranas de osmose inversa	137
4.4.3	Influência da composição das membranas nas remoções dos agrotóxicos	141
4.4.4	Influência das condições de operação	144
4.4.5	Influência do peso molecular dos agrotóxicos nas remoções	146
4.4.6	Relação entre a capacidade de adsorção das membranas e a hidrofobicidade dos agrotóxicos	151
4.4.7	Estudo comparativo entre as membranas de nanofiltração e osmose inversa para as mesmas condições de operação	153
5.	CONCLUSÕES E RECOMENDAÇÕES	157
5.1	CONCLUSÕES	157
5.2	RECOMENDAÇÕES	160
6.	REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	163
	APÊNDICE A	185
	APÊNDICE B	189

1. INTRODUÇÃO

O uso intensivo de agentes químicos na agricultura vem contribuindo de forma expressiva para o desequilíbrio ambiental. Dentre estes agentes estão os agrotóxicos. Um dos maiores prejuízos causados pelo seu uso indiscriminado tem sido a poluição das águas superficiais e subterrâneas.

Até o final da década de setenta as águas subterrâneas eram consideradas imunes à contaminação por agrotóxicos, pois se acreditava que os agrotóxicos se degradariam em partículas inofensivas ou ficariam retidos no ambiente natural antes de contaminá-las. Recentemente, com o avanço das tecnologias analíticas, tornou-se possível a detecção de resíduos de agrotóxicos em águas superficiais e subterrâneas (VEIGA *et al.*, 2006).

Quando se considera que lagos e rios são utilizados como fontes superficiais de água para consumo humano, o contato destes resíduos agrícolas com mananciais de abastecimento passa a trazer preocupação do ponto de vista dos riscos potenciais que os mesmos podem trazer ao meio ambiente e aos seres humanos. Diante desta situação, é indispensável que a qualidade dos recursos hídricos destinados ao abastecimento da população atenda aos padrões de potabilidade.

Quanto às normas internacionais, a Diretiva Europeia 80/778/EEC, de 1989, inclui um limite individual de $0,1 \mu\text{g.L}^{-1}$ para qualquer agrotóxico e um limite total de agrotóxicos e seus metabólicos, de $0,5 \mu\text{g.L}^{-1}$ em água para consumo humano. Do ponto de vista da legislação nacional, a Portaria nº 2914 de 12 de dezembro de 2011 do Ministério da Saúde dispõe sobre a concentração máxima permitida para 36 espécies de agrotóxicos em água para consumo humano. A característica mais permissiva por parte da lei nacional abrange concentrações entre 0,03 (aldrin e dieldrin) até $500 \mu\text{g.L}^{-1}$ (glifosato e AMPA).

A eficiência dos processos convencionais de tratamento de água utilizados amplamente em estações de tratamento é limitada quanto à remoção de compostos orgânicos dissolvidos de baixo peso molecular (KISO, 2000). A presença destes poluentes em mananciais pode trazer dificuldades para o tratamento da água, em virtude da eventual necessidade de tecnologias mais complexas do que aquelas normalmente aplicadas à potabilização (FERNANDES NETO; SARCINELLI, 2009).

Dessa forma, tem-se verificado a importância em se desenvolver pesquisas a respeito de tecnologias alternativas e que sejam capazes de otimizar a remoção de agrotóxicos, em meio aos limites cada vez mais restritivos impostos pelos órgãos controladores da qualidade da água para o consumo humano.

Segundo a literatura, a filtração por membranas tem se tornado uma técnica promissora na remoção de agrotóxicos e outros micropoluentes orgânicos presentes em água (BERG *et al.*, 1997; VAN DER BRUGGEN *et al.*, 1998; KISO *et al.*, 2000; VAN DER BRUGGEN e VENDECASTEELE, 2003; CHEN *et al.*, 2004; CAUSSERAND *et al.*, 2005; PLAKAS *et al.*, 2006; SEE, 2007; AHMAD *et al.*, 2008; TEPUS *et al.*, 2009; YANGALI-QUINTANILLA *et al.*, 2010; PLAKAS E KARABELAS, 2011b).

Levando-se em consideração que a maioria dos agrotóxicos possui peso molecular superior a 200 Da e tamanho iônico em torno de 1 nm, a atenção dos pesquisadores volta-se para o uso de membranas de alta pressão como a nanofiltração e a osmose inversa. Alguns estudos consideram essas tecnologias mais apropriadas como processo de separação para a remoção de agrotóxicos a partir de fontes de águas contaminadas (KISO *et al.*, 2000; PLAKAS; KARABELAS, 2011a).

Atualmente, os agrotóxicos mais utilizados pertencem ao grupo dos carbamatos, os quais possuem uma atividade inseticida de alta eficiência (VEIGA *et al.*, 2006; IBAMA, 2010). Entre os carbamatos controlados estão alguns da classe *N*-metilcarbamatos (NMC), a exemplo do carbofurano, o carbaril e o metomil. Os carbamatos são um dos grupos de inseticidas mais utilizados no Brasil e que também colaboram bastante com os índices de intoxicações por agrotóxicos no país (OPAS, 1997).

Seguindo a tendência atual de alternativas ao tratamento de água, o presente trabalho tem por objetivo avaliar os processos de nanofiltração e osmose inversa na remoção de agrotóxicos, mais especificamente metomil, carbofurano e carbaril, em diferentes águas de alimentação e pressões de operação. A partir disso, foi verificada a eficiência de remoção dos agrotóxicos para as diferentes membranas comerciais utilizadas.

O presente trabalho insere-se na linha de pesquisa que vem sido desenvolvida junto ao Laboratório de Reuso de Águas (LaRA) o qual vem desenvolvendo pesquisas com tecnologias de membranas aplicadas ao tratamento de efluentes domésticos e águas de abastecimento (LAPOLLI, 1998; ANDRADE, 2001; PELEGRIN, 2004; PROVENZI, 2005; CAMPELLO, 2008; MAESTRI, 2007; CORAL, 2009; AMARAL, 2011; BELL, 2011) e ao Laboratório de Potabilização de Águas (LaPOÁ) no desenvolvimento de pesquisas voltadas também para a potabilização de águas para abastecimento. A linha de pesquisa na qual este trabalho se insere corresponde ao aperfeiçoamento de técnicas de filtração de água para a remoção de microcontaminantes através de tecnologias inovativas de tratamento.

1.1 OBJETIVOS

1.1.1 Objetivo Geral

Avaliar, em nível de bancada, o desempenho de diferentes membranas comerciais de nanofiltração e osmose inversa quanto à remoção de agrotóxicos, mais especificamente carbamatos (metomil, carbofurano e carbaril) no tratamento de água de abastecimento.

1.1.2 Objetivos Específicos

- ✓ Comparar o desempenho entre as técnicas de nanofiltração e osmose inversa na remoção dos agrotóxicos metomil, carbofurano e carbaril;
- ✓ Relacionar as remoções dos agrotóxicos promovidas pelas diferentes membranas comerciais de nanofiltração e osmose inversa de acordo com as propriedades físicas e hidrodinâmicas das membranas através de ensaios de caracterização;
- ✓ Avaliar a influência da qualidade da água de alimentação (ultrapura, superficial e pré-tratada) e das pressões de operação na remoção dos agrotóxicos pelas membranas de nanofiltração e osmose inversa;
- ✓ Avaliar a influência da composição química das membranas de nanofiltração e osmose inversa (poliamida composta - *TFC* e acetato de celulose) quanto à remoção dos agrotóxicos.

2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2.1 AGROTÓXICOS EM ÁGUAS DESTINADAS AO CONSUMO HUMANO

Atualmente, um dos principais problemas ambientais envolve a presença de contaminantes orgânicos sintéticos em fontes de águas superficiais e subterrâneas localizadas principalmente próximas a áreas agricultáveis. Esta proximidade de mananciais com áreas de prática agrícola tem contribuído para a dispersão hídrica de elevadas cargas de compostos orgânicos a partir de fatores naturais como a infiltração e o escoamento superficial.

Ao contrário do que se refere à Lei nº 7.802, de 11 de julho de 1989, os recursos hídricos também vêm tendo sua composição alterada em virtude da presença de diversos contaminantes químicos.

Os agrotóxicos e afins são definidos como os produtos e os agentes de processos físicos, químicos ou biológicos, destinados ao uso nos setores de produção, no armazenamento e beneficiamento de produtos agrícolas, nas pastagens, na proteção de florestas, nativas ou implantadas, e de outros ecossistemas, e também de ambientes urbanos, hídricos e industriais, cuja finalidade seja alterar a composição da flora ou da fauna, a fim de preservá-las da ação danosa de seres vivos considerados nocivos (BRASIL, 1989).

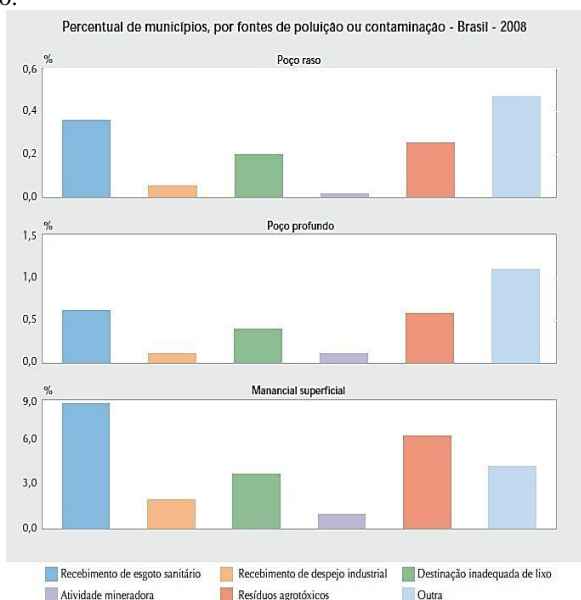
Desde a década de 1950, período da chamada Revolução Verde, o modo convencional de produção agrícola tem passado por severas mudanças em virtude da inserção de novas tecnologias objetivando a produção extensiva de *commodities* agrícolas. Como consequência, essas tecnologias vêm acompanhadas do uso extensivo de agrotóxicos, visando o controle de doenças e aumento da produtividade (BRASIL, 2013a).

O Brasil está no topo do *ranking* de consumo de agrotóxicos desde 2008, porém não ocupa a mesma posição em se tratando da capacidade de produção agrícola. Conforme dados disponibilizados pela Agência Nacional de Vigilância Sanitária (ANVISA) em parceria com o Observatório da Indústria dos Agrotóxicos da Universidade Federal do Paraná (UFPR), nos últimos dez anos houve um crescimento de 93% no comércio mundial de agrotóxicos sendo que no Brasil cresceu 190%. Como exemplo, a safra

entre o segundo semestre de 2010 e o primeiro semestre de 2011 foi responsável pela movimentação de 936 mil toneladas de agrotóxicos, sendo que destas, 833 mil toneladas foram produzidas no país e 246 mil toneladas foram importadas (ANVISA; UFPR, 2012).

Segundo dados fornecidos pelo Instituto Brasileiro de Geografia e Estatística (IBGE), por meio do “Atlas de Saneamento” publicado em 2011, o qual traz informações sobre a poluição ou contaminação na captação de água para o abastecimento nos municípios brasileiros, a contaminação de mananciais superficiais por agrotóxicos ficou atrás apenas da contaminação por recebimento de esgoto sanitário (IBGE, 2011). A Figura 1 faz referência a esses dados.

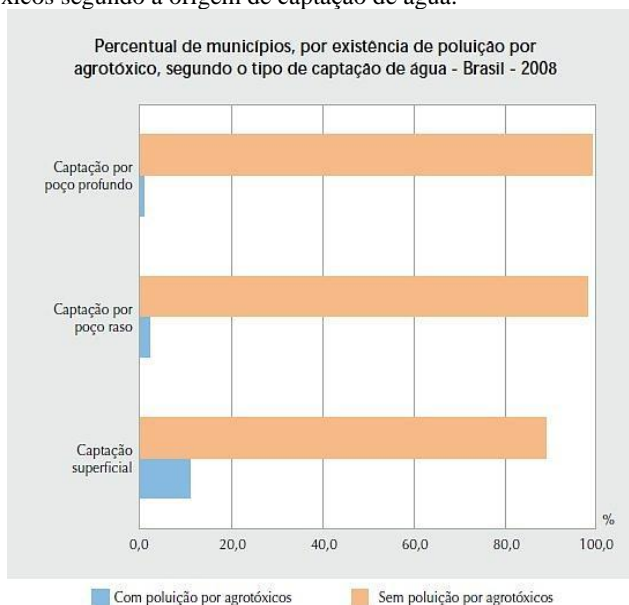
Figura 1. Valores percentuais dos municípios, indicados por fontes de poluição ou contaminação.



Fonte: IBGE (2011).

Além disso, em se tratando da captação superficial, mais de 10% dos municípios, por existência de poluição por agrotóxicos, apresentaram contaminações em seus mananciais, como pode ser observado na Figura 2.

Figura 2. Valores percentuais dos municípios, indicados por existência de poluição por agrotóxicos segundo a origem de captação de água.



Fonte: IBGE (2011).

O importante papel dos agrotóxicos no controle de pragas e doenças que interferem no crescimento, na colheita e na comercialização das culturas agrícolas tornou a indústria agroquímica em um importante agente econômico no mercado mundial. Porém, a frequente detecção de diversos tipos de resíduos de agrotóxicos em águas naturais tem se tornado de grande interesse público, de autoridades e de todos os envolvidos na produção de água potável, no tratamento de águas residuárias e na produção de água de reuso, devido aos efeitos potencialmente adversos à saúde, mesmo quando detectados em baixas concentrações (ng.L^{-1} e pg.L^{-1}) (KARABELAS; PLAKAS, 2011c).

Quanto aos padrões internacionais de qualidade de água potável, entre as normas de maior rigor na definição da concentração máxima de um agrotóxico em água potável está a Diretiva Europeia, a qual estabelece o limite de $0,1 \mu\text{g.L}^{-1}$ para qualquer agrotóxico ou $0,5 \mu\text{g.L}^{-1}$ para a soma de todos os compostos ativos individuais detectados e quantificados por meio de monitoramento, incluindo metabólitos ou produtos de degradação tóxicos, independente do perigo ou risco, presente em água potável (DIRECTIVE COUNCIL, 1998). No Brasil, a Portaria nº 2914 de 12 de

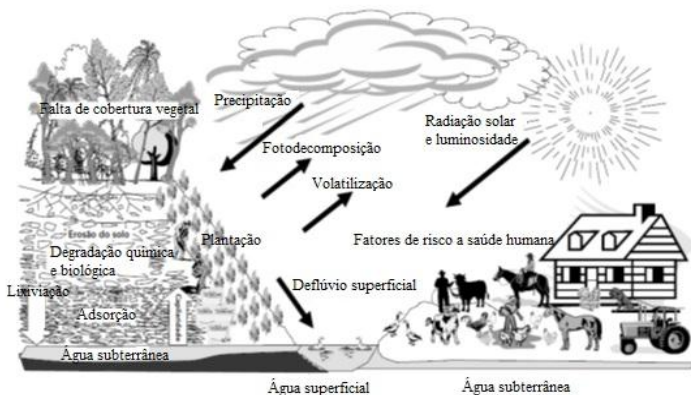
dezembro de 2011 do Ministério da Saúde (BRASIL, 2011) dispõe sobre a concentração máxima permitida para 36 agrotóxicos em água de abastecimento, incluso os carbamatos, tendo-se estabelecido valor igual a 7 $\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ para o carbofurano.

2.2 CLASSIFICAÇÃO DOS AGROTÓXICOS

A classificação dos agrotóxicos baseia-se no modo de ação no organismo alvo, na sua estrutura química, nos efeitos que podem causar à saúde humana e na avaliação de seu potencial toxicológico.

A ecotoxicidade dos agrotóxicos ou o potencial de afetar os ecossistemas é variável e depende das propriedades dos ingredientes ativos e inertes que compõem o produto. Os efeitos do uso de agrotóxicos podem ser agudos (imediatos), subcrônicos (médio prazo) e crônicos (longo prazo). Esses efeitos podem interferir na fisiologia, no comportamento, na expectativa de vida, na reprodução dos organismos, entre outros fatores (IBAMA, 2010). A Figura 3 representa as diversas vias de contato dos agrotóxicos com o ambiente natural.

Figura 3. Previsíveis atuações dos agrotóxicos no ambiente natural e na presença humana.



Fonte: Adaptado de Veiga *et al.* (2006).

A diversidade de uso dos produtos agrotóxicos deve-se aos seus diferentes modos de ação, que podem agir contra plantas (herbicidas), insetos (inseticidas), fungos (fungicidas), microrganismos de solo

(nematicidas), moluscos (molusquicidas), dentre outros (IBAMA, 2010). Em relação aos inseticidas, foco deste trabalho, os mesmos podem pertencer a quatro grupos químicos distintos (OPAS, 1997):

- ✓ Organofosforados: são inseticidas orgânicos sintéticos derivados do ácido fosfórico, do ácido tiosfosfórico ou do ácido ditiosfosfórico;
- ✓ Carbamatos: são inseticidas orgânicos derivados do ácido carbâmico;
- ✓ Organoclorados: são inseticidas orgânicos sintéticos à base de carbono, com radicais de cloro;
- ✓ Piretróides: são compostos naturais e sintéticos que apresentam estruturas semelhantes à piretrina, substância existente nas flores do *Chrysanthmum* (pyrethrum) *cinenariaefolium*.

Atualmente, os agrotóxicos mais utilizados na agricultura pertencem ao grupo dos organofosforados e carbamatos, os quais possuem atividade inseticida muito eficiente, devido a sua característica de inibidores da enzima acetilcolinesterase (AchE), atuando no sistema nervoso de insetos e mamíferos (VEIGA *et al.*, 2006; IBAMA, 2010).

Para efeito de classificação quanto ao potencial toxicológico de um agrotóxico, seus componentes e afins, são atribuídos níveis de toxicidade, que resultaram na graduação descrita no Quadro 1 (OPAS, 1997).

Quadro 1. Graduação das classes, potencial toxicológico e cor indicativa dos agrotóxicos.

Classe	Potencial toxicológico/Cor
I	Extremamente tóxico – faixa vermelha
II	Altamente tóxico – faixa amarela
III	Medianamente tóxico – faixa azul
IV	Pouco tóxico – faixa verde

Fonte: Adaptado de OPAS (1997).

Ainda segundo OPAS (1997), os agrotóxicos também são classificados pelo seu poder tóxico e seu conhecimento é fundamental do ponto de vista dos seus efeitos agudos. Esta classificação está diretamente

relacionada com a dose letal 50 (DL_{50}^1). O Quadro 2 relaciona as classes toxicológicas com a DL_{50} .

Quadro 2. Toxicidade em função da DL_{50} .

Toxicidade	DL_{50} (mg.kg ⁻¹)
Extremamente tóxico	≤5
Altamente tóxico	5-50
Medianamente tóxico	50-500
Pouco tóxico	500-5000
Muito pouco tóxico	5000 ou mais

Fonte: Adaptado de OPAS (1997).

2.2.1 Carbamatos

Os carbamatos estão em um dos grupos de inseticidas mais utilizados no país e que também colaboram para o aumento dos índices de intoxicação por agrotóxicos no Brasil (OPAS, 1997). No país, o seu uso na agricultura aumentou após a proibição dos organoclorados em todo território nacional pela Portaria nº 329 do Ministério da Agricultura, em 1985 (PARREIRA *et al.*, 2001).

Os inseticidas carbamatos são derivados do ácido carbâmico, sendo conhecidos como compostos extremamente tóxicos e agudos às pragas e ao ser humano. Bioquimicamente, os compostos carbamatos impedem a inativação da acetilcolina (Ach) que é o mediador químico necessário para transmissão do impulso nervoso entre os neurônios, a qual é inativada por hidrólise por ação da enzima acetilcolinesterase (AchE). Quando há a inibição da AchE, ocorre um acúmulo de Ach na fenda sináptica, levando a uma hiperestimulação colinérgica. Resultado disso seria a transferência contínua de impulsos nervosos e com isso, uma grande variedade de sintomas como fraqueza, sudorese, distúrbios intestinais, salivação, lacrimação e dilatação das pupilas (CALDAS, 2000; POST *et al.*, 2011; ZOLGHARNEIN *et al.*, 2011). Diferentemente dos organofosforados, os carbamatos são inibidores reversíveis das colinesterases, porém as intoxicações podem ser igualmente graves (OPAS, 1997).

Entre os carbamatos controlados estão alguns da classe *N*-metilcarbamatos (NMC), grupo de inseticidas a exemplo do metomil,

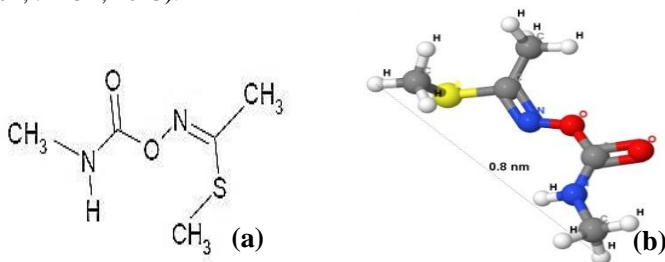
¹ Dose letal 50 - Quantidade ou dose de uma substância química capaz de provocar a morte de 50% de indivíduos de uma mesma espécie – neste caso para mamíferos e ingestão via oral.

carbofurano e do carbaril. O presente estudo faz referência a esses princípios ativos e por este motivo terão melhor detalhamento.

2.2.1.1 Metomil

O ingrediente ativo ou nome comum metomil (*methomyl*) pertence ao grupo químico metilcarbamato de oxima e é utilizado como inseticida e acaricida. Sua fórmula empírica é $C_5H_{10}N_2O_2S$, possui n° CAS² 16752-77-5, e nome químico segundo a IUPAC³ (*E, Z*)-methyl N-[[*(methylamino)carbonyl*]oxy]ethanimidothioate. O metomil possui massa molar de $162,21 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$, solubilidade em água de $55 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$ a 20°C , ponto de degradação de 192°C , coeficiente de partição octanol-água ($\log K_{ow}$) 1,24 em pH 7 a 20°C e $t_{1/2}$ ⁴ em fase aquosa de 2,9 dias. Quanto a sua toxicidade, o metomil pertence à classe toxicológica I, com DL_{50} de 30 mg kg^{-1} (PPDB, 2013). Sua modalidade de emprego envolve a aplicação foliar em culturas de algodão, batata, brócolis, couve, milho, repolho, soja, tomate e trigo (ANVISA, 2013a). A forma estrutural do metomil pode ser observada na Figura 4.

Figura 4. Estrutura molecular do metomil. (a) estrutura plana; (b) estrutura espacial (FAO, 2002; JMOL, 2013).



Fonte: (a) FAO (2002); (b) JMOL (2013).

A legislação brasileira referente aos padrões de potabilidade da água para consumo humano, a Portaria n° 2.914 (BRASIL, 2011), não contempla

² *Chemical Abstracts Service*. Registro único de compostos químicos do banco de dados da Sociedade Química Americana.

³ *International Union of Pure and Applied Chemistry*

⁴ A longevidade de um agrotóxico no ambiente é geralmente expressa em termos de meia-vida do composto que é o tempo requerido para que a metade da concentração do agrotóxico desapareça independente de sua concentração inicial no ambiente (LANNA *et al.*, 2005).

o metomil em sua lista de agrotóxicos e seus respectivos limites de concentração em água potável. Como referência, na Austrália é determinada a concentração máxima de $2 \mu\text{g.L}^{-1}$ de metomil em água de abastecimento (NHMRC; NRMCC, 2011).

Devido às diversas aplicações do metomil, o mesmo tem sido detectado em amostras de águas superficiais e subterrâneas pelo mundo, inclusive no Brasil. De acordo com Milhome *et al.* (2009), a alta solubilidade do metomil em água indica tendência do composto a ser transportado no solo. Portanto, compostos como o metomil possuem maior probabilidade de serem carregados pela chuva ou água de irrigação e atingirem os corpos d'água.

Segundo Chang *et al.* (2008), em Taiwan, o metomil é o agrotóxico mais utilizado e mantém o topo do ranking de vendas entre os carbamatos, declarando que o metomil possui alto potencial de ameaça ao ambiente. As áreas agrícolas de aplicação deste agrotóxico são o cultivo de vegetais, tabaco, algodão, pastagens, soja e milho.

Mendes *et al.* (2011) avaliaram a qualidade da água do Rio Marombas localizado no planalto serrano de Santa Catarina através de parâmetros físico-químicos e bioensaios. Os resultados das análises apontaram a presença de metomil em dois dos três pontos de coleta, com concentrações variando de $1,75$ a $3,08 \mu\text{g.L}^{-1}$. Os resultados permitiram sugerir que o Rio Marombas estava representando um risco potencial para a biota aquática e para as populações humanas que utilizavam suas águas para o consumo, principalmente devido à presença intensiva de atividades agrícolas na região.

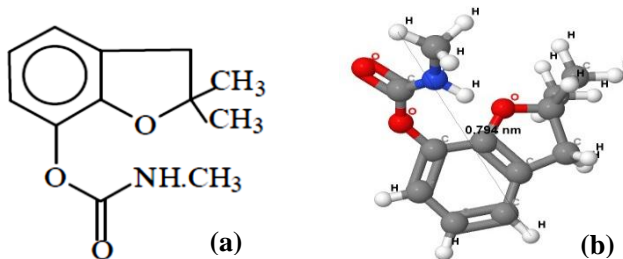
Dores e De-Lamonica-Freire (2001) realizaram uma análise preliminar da possível contaminação de águas superficiais e subterrâneas por agrotóxicos utilizados na área urbana de Primavera do Leste, no Mato Grosso. Neste estudo foram levados em consideração os princípios ativos dos agrotóxicos, que por meio de suas propriedades físico-químicas indicariam a possibilidade de contaminação das águas subterrâneas. Um dos princípios ativos avaliados foi o metomil. Os resultados revelaram que, embora a meia-vida do metomil em água fosse muito baixa (< 2 dias), ainda assim preferiu-se classificá-lo como provável contaminante, pois outras propriedades importantes como a solubilidade em água, K_{ow} e meia-vida no solo poderiam favorecer sua percolação. A análise dos dados revelou que, dentre os agrotóxicos utilizados nas áreas agrícolas próximas à cidade de Primavera do Leste, o metomil foi um dos que se mostrou com maior capacidade de mobilidade no ambiente.

2.2.1.2 Carbofurano

O ingrediente ativo ou nome comum carbofurano (*carbofuran*), pertence ao grupo químico metilcarbamato de benzofuranila, pertencendo à classe dos inseticidas, cupinicidas, acaricidas e nematicidas. Possui nº CAS 1563-66-2, nome químico (IUPAC) *2,2-dimethyl-2,3-dihydro-1-benzofuran-7-yl methylcarbamate* e fórmula empírica $C_{12}H_{15}NO_3$. O carbofurano possui massa molar de $221,26 \text{ g mol}^{-1}$. Sua solubilidade em água é de 322 mg L^{-1} a 20°C , ponto de degradação de 276°C , constante de $\log K_{ow}$ de 1,8 em pH 7 a 20°C e $t_{1/2}$ em fase aquosa de 6,1 dias (PPDB, 2013). Possui classe toxicológica I, com DL_{50} de 7 mg kg^{-1} (ANVISA, 2013a; PPDB, 2013).

O carbofurano é aplicado no solo em culturas de arroz, algodão, banana, batata, café, cana-de-açúcar, trigo, feijão, fumo, milho, tomate, arroz, feijão, milho e trigo (ANVISA, 2013b). A Figura 5 mostra a fórmula estrutural do carbofurano.

Figura 5. Estrutura molecular do carbofurano. (a) estrutura plana; (b) estrutura espacial.



Fonte: (a) FAO (1997); (b) JMOL (2013).

Entre 1958 e 1963 os padrões internacionais de qualidade da água potável impostos pela Organização Mundial da Saúde (OMS) não constava o carbofurano. Porém, em 1993 o carbofurano foi inserido nas diretrizes com um limite de $5 \mu\text{g.L}^{-1}$ com base em dados de saúde e observações com animais em laboratório. Em 1998, este limite foi alterado para $7 \mu\text{g.L}^{-1}$ em um aditivo da Diretriz, com base em índices de ingestão diária aceitáveis (IDA) estabelecidos pela OMS e pela Organização das Nações Unidas para a Alimentação e Agricultura (FAO) (OMS, 2006). Em 2011, a Portaria nº 2.914/2011 inseriu o carbofurano na listagem dos compostos orgânicos com seus devidos limites de concentração, estipulando em $7 \mu\text{g.L}^{-1}$ o seu limite máximo permitido em água (BRASIL, 2011). A agência de proteção

Ambiental dos Estados Unidos (U.S.EPA) padronizou como limite máximo de concentração do carbofurano o valor de $40 \mu\text{g.L}^{-1}$ (USEPA, 2013). O Canadá é o país que mantém o menor rigor com relação ao limite de concentração de carbofurano em água, sendo de $90 \mu\text{g.L}^{-1}$ a concentração máxima permitida (HEALTH CANADA, 2013).

A vasta utilidade agrícola do carbofurano o tem colocado entre um dos carbamatos mais detectados em águas naturais, inclusive em concentrações bastante elevadas. Chowdhury *et al.* (2012) avaliaram a presença de carbofurano em lavouras de arroz e vegetais em Bangladesh, na Ásia. Foram verificadas durante as amostragens, concentrações entre 105,2 e $198,7 \mu\text{g.L}^{-1}$ de carbofurano.

No Brasil, o uso do carbofurano está intimamente relacionado à cultura de arroz irrigado. Silva *et al.* (2009) monitoraram a ocorrência de agrotóxicos em águas superficiais de sete regiões do sul do Brasil, sendo uma em Santa Catarina (cidades de Meleiro e Araranguá), associada ao cultivo de arroz irrigado em três épocas, na safra 2007/2008. Os resultados indicaram a presença do carbofurano em todas as regiões monitoradas. Analisando amostras de águas superficiais coletadas na região catarinense foram obtidas concentrações médias de carbofurano de $0,085 \mu\text{g.L}^{-1}$, onde 22,2% das amostras analisadas estavam contaminadas com o agrotóxico. A maior concentração média observada foi na Planície Costeira Interna à Lagoa dos Patos, no RS, com $0,520 \mu\text{g.L}^{-1}$.

Santos (2007) realizou um estudo sobre a determinação de resíduos de carbofurano e do metabólito 3-hidroxi-carbofurano em águas de lavouras de arroz irrigado em Santa Catarina, mais precisamente em sub-bacias de rios pertencentes à Bacia do Rio Araranguá, em Forquilha, SC. Os resultados mostraram que resíduos de carbofurano, com origem da lavoura em uma das propriedades (no Rio Mãe Luzia) através dos canais de drenagens, foram detectados até 25 dias após a aplicação, sendo que o maior valor ocorreu 24 horas após a aplicação ($69,3 \mu\text{g.L}^{-1}$). Em um dos pontos de coleta localizado no Rio Mãe Luzia, foi detectada a concentração de $0,6 \mu\text{g.L}^{-1}$ durante uma das amostragens realizadas durante a safra. Sendo assim, o autor concluiu que a agricultura praticada na região, sobretudo a cultura de arroz irrigado, em função da utilização intensiva de água e uso de agrotóxicos é apontada por gerar efeitos danosos à qualidade da água da região.

Moreira *et al.* (2004), monitoraram a presença de carbofurano e seu metabólito 3-hidroxi-carbofurano em amostras de água de tabuleiros de arroz irrigado, nas várzeas sistematizadas da cultura, na desembocadura e no Rio Paraíba do Sul, no município de Taubaté, São Paulo. Neste trabalho

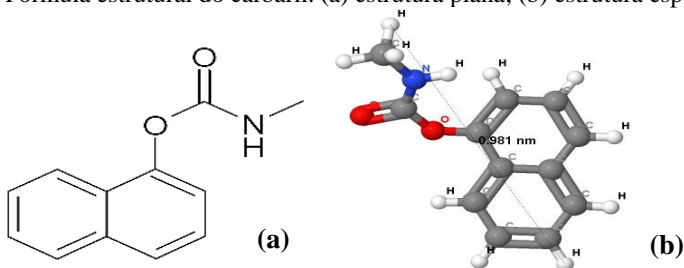
foram detectados resíduos de carbofurano em concentrações de até 20 $\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$.

2.2.1.3 Carbaril

O ingrediente ativo ou nome comum carbaril (*carbaryl*), possui CAS nº 63-25-2, nome químico (IUPAC) *1-naphthyl methylcarbamate*, fórmula empírica $\text{C}_{12}\text{H}_{11}\text{NO}_2$ e grupo químico metilcarbamato de naftila. O carbaril possui massa molar de 201,2 $\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$, solubilidade em água de 9,1 $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ a 20° C e $\log K_{\text{ow}}$ de 2,36 em pH 7 a 20°C. Seu ponto de degradação é de 254°C (FAO, 2007; PPDB, 2013). Pertence a classe toxicológica II com DL_{50} de 614 $\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ (ANVISA, 2013; PPDB, 2013).

As modalidades de emprego envolvem a aplicação foliar em culturas como abacaxi, algodão, alho, banana, batata, cebola, feijão, maçã, tomate e pastagem (ANVISA, 2013c; PPDB, 2013). A forma estrutural do carbaril pode ser vista na Figura 6.

Figura 6. Fórmula estrutural do carbaril. (a) estrutura plana; (b) estrutura espacial.



Fonte: (a) FAO (2007); (b) JMOL (2013).

O carbaril não se encontra na lista dos 36 agrotóxicos com valores máximos permitidos estabelecidos pela Portaria nº 2.914 (BRASIL, 2011). Porém, a resolução CONAMA nº 357, de 17 de março de 2005 (BRASIL, 2005), a qual 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, em seu capítulo II, das águas doces, de classe I, permite um limite máximo para o carbaril como padrão de qualidade da água de 0,02 $\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$. Por meio de um relatório publicado em 2006 pelo Serviço Geológico dos Estados Unidos, através do Programa Nacional de Avaliação da Qualidade da Água, verificou-se que o carbaril foi identificado com a segunda maior frequência em água, sendo detectado em cerca de 50% dos córregos urbanos

monitorados. Com base em estudos disponíveis, a agência de proteção ambiental americana (EPA) recomenda que a concentração máxima de carbaril em água doce, de acordo com os seus potenciais efeitos à fauna aquática, de forma aguda e crônica, seja de $2,1 \mu\text{L}^{-1}$ (USEPA, 2012).

Uma pesquisa realizada na bacia do Rio South Platte nos Estados Unidos indicou a presença de agrotóxicos em águas superficiais próximas a áreas agrícolas e urbanas nos estados de Denver, Colorado, North Platte e Nebraska. Na área urbana foram detectados vinte e oito agrotóxicos sendo que o carbaril foi um dos agrotóxicos encontrados com maior frequência, em concentrações acima de $1 \mu\text{g.L}^{-1}$ (KIMBROUGH e LITKE, 2013). Chowdhury *et al.* (2012) detectaram a presença de carbaril em lavouras de arroz e vegetais em Bangladesh, na Ásia. O carbaril esteve presente em concentrações de 14,1 a $18,1 \mu\text{g.L}^{-1}$, sendo este o agrotóxico detectado com maior frequência durante o período de coletas.

No Brasil também há indícios da presença do carbaril. Marques (2005) avaliou o impacto de agrotóxicos em áreas de proteção ambiental pertencentes à bacia hidrográfica do Rio Ribeira de Iguape, no estado de São Paulo. Nesta pesquisa também foi avaliada a presença do carbaril. Em amostras de água tratada foi possível verificar a ocorrência de carbaril em uma das localidades da região (Sete Barras), em concentração de $0,92 \mu\text{g.L}^{-1}$, no período entre março de 2002 a fevereiro de 2003 e janeiro de 2004. Das vinte amostras analisadas, doze apresentaram resíduos de carbaril.

2.3 TECNOLOGIAS DE TRATAMENTO DE ÁGUA VOLTADAS PARA A REMOÇÃO DE AGROTÓXICOS

Atualmente a forma mais comum de tratamento de águas superficiais para fins potáveis envolve a remoção físico-química de materiais particulados através da coagulação, floculação, sedimentação, filtração e desinfecção (USEPA, 2005). No Quadro 3 são indicados alguns exemplos de tratamentos convencionais passíveis de aplicação em decorrência da qualidade da água, incluindo-se nesta condição também a presença de poluentes orgânicos como os agrotóxicos.

Quadro 3. Etapas de tratamento de água recomendadas para diferentes condições de qualidade da água.

Qualidade da água	Etapas de tratamento
Limpa, não poluída	Desinfecção
Não poluída; presença de sólidos suspensos	Filtração → Desinfecção
Coloides em pequenas concentrações	Coagulação → Filtração → Desinfecção
Coloides em altas concentrações	Coagulação → Decantação → Filtração → Desinfecção
Poluentes orgânicos	Coagulação (adsorção, oxidação)* → Decantação (oxidação)* → Filtração (oxidação, adsorção)* → Desinfecção

* Técnicas alternativas ou auxiliares.

Fonte: Adaptado de SCOTT (1995).

Em muitos casos, os processos de clarificação convencionais são de confiança e eficiência limitadas com relação à remoção ou transformação de traços de orgânicos, a exemplo dos agrotóxicos (USEPA, 2001b; RIBEIRO, 2002; KARABELAS; PLAKAS, 2011c). A eficácia do processo depende da qualidade da fonte de água e das condições de operação da estação, isto é, das concentrações dos reagentes, pH, temperatura, tempo de contato e de parâmetros hidráulicos (RIBEIRO, 2002). No Quadro 4 têm-se apresentada uma visão geral do desempenho de alguns processos de tratamento de água para a remoção de compostos orgânicos encontrados em águas.

Quadro 4. Comparação das capacidades de remoção de compostos orgânicos por processos convencionais e avançados de tratamento de água.

Composto	Tratamento					
	Convencional	Troca iônica	CAG	Ozônio e CAG	Membrana	POA
MON	***	**	*	*	**	**
Agrotóxicos	*		**	***	**	***
Fármacos	*		*	**		**
Algas	***		*	*	**	*

***- excelente remoção; * - baixa remoção; MON – matéria orgânica natural; Convencional – coagulação, floculação, decantação e filtração; CAG – carvão ativado granular; POA – Processos oxidativos avançados.

Fonte: Adaptado de Parsons e Jefferson (2006).

Atualmente existem diferentes métodos físico-químicos considerados avançados utilizados para a remoção e principalmente para a degradação de agrotóxicos em água, inclusive carbamatos, como processos oxidativos avançados (POA), cloração e ozonização (MASON *et al.*, 1990), oxidação por Fenton (BENITEZ *et al.*, 2002; TAMIMI *et al.*, 2008; EL-FAKHARANY *et al.*, 2011), combinação foto-Fenton (TAMIMI *et al.*, 2008; EL-FAKHARANY *et al.*, 2011; LU *et al.*, 2011), peroxidação e oxidação por radiação ultravioleta (UV) (BENITEZ *et al.*, 1995; EL-FAKHARANY *et al.*, 2011), Fenton e peroxidação (BENITEZ *et al.*, 2002; EL-FAKHARANY *et al.*, 2011), oxidação por UV (BENITEZ *et al.*, 1995; BENITEZ *et al.*, 2002; EL-FAKHARANY *et al.*, 2011), ozonização e oxidação por UV (RAHMANI *et al.*, 2011). Porém a seleção da tecnologia de tratamento depende também de fatores específicos como a natureza dos contaminantes, concentração, volume a tratar e toxicidade.

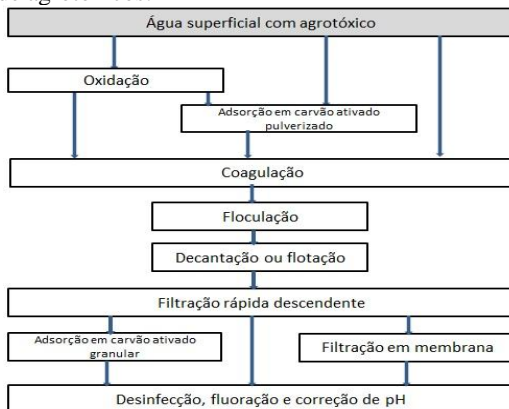
Em sistemas de tratamento de água, a tecnologia mais utilizada para a remoção de agrotóxicos é a adsorção por carvão ativado granular (CAG) ou em pó (CAP) (HAMEED *et al.*, 2009; FOO; HAMEED, 2010). No entanto, é comum ocorrer um desfavorecimento quanto à capacidade de adsorção dos agrotóxicos pelo carvão em função da concentração, das propriedades físico-químicas do contaminante bem como da taxa de adsorção e do tempo de troca do leito. Geralmente o carvão ativado tem afinidade com contaminantes que são hidrofóbicos (baixa solubilidade), de tal modo que para qualquer agrotóxico que exiba um alto coeficiente de adsorção orgânica (Koc) e baixa solubilidade, uma alta afinidade de ligação com o carvão ativado será observada (PARSONS; JEFFERSON, 2006).

A combinação da ozonização seguida da adsorção por carvão ativado granular também tem sido bastante utilizada para a remoção de agrotóxicos. O ozônio é um agente oxidante bastante forte, em virtude da geração de radical livre hidroxila (OH⁻) na água. Estes agentes quebram as moléculas de agrotóxicos em moléculas menores, as quais são facilmente adsorvidas pelo CAG/CAP, ou podem também ser metabolizadas por bactérias que crescem na superfície dos grânulos de carvão. A ozonização estende a vida útil do carvão ativado, porém ambos os processos exigem um capital e custos de operação elevados, fazendo-se necessária uma análise econômica cuidadosa. Embora a ozonização seja instalada especificamente para a remoção de agrotóxicos, ela também favorece a oxidação de compostos orgânicos como precursores de trihalometanos e subprodutos da desinfecção (PARSONS; JEFFERSON, 2006). A adição de etapas de tratamentos como o uso de agentes oxidantes (H₂O₂ e O₃) e adsorção em CAG, são geralmente considerados eficazes, embora ainda possam surgir problemas

como a formação de subprodutos tóxicos e a saturação do material adsorvente (PLAKAS; KARABELAS, 2011b).

A Figura 7 mostra o fluxograma com algumas alternativas de tratamento de água combinadas com etapas específicas para a remoção de agrotóxicos.

Figura 7. Tecnologias de tratamento de água com inserção de etapas específicas para a remoção de agrotóxicos.



Fonte: Adaptado de SENS *et al.* (2009).

Hoje, a filtração é uma das etapas que mais vem sofrendo modificações ao longo dos anos. Convencionalmente utilizam-se filtros de profundidade em meio granular. Embora estes possam produzir uma água de boa qualidade, eles não atuam como uma barreira absoluta, principalmente para contaminantes químicos e biológicos, os quais acabam passando pelo filtro e, conseqüentemente, geram riscos à saúde humana (USEPA, 2005).

2.4 PROCESSOS DE SEPARAÇÃO POR MEMBRANAS (PSM)

A tecnologia de membranas foi inicialmente comercializada para a dessalinização da água do mar, no início dos anos sessenta, na forma de sistemas de osmose inversa (SCHNEIDER; TSUTIYA, 2001). Segundo os autores, um dos principais fatores que impulsionaram a adoção de tecnologias de membranas pelas empresas de saneamento básico seria em relação à redução dos limites impostos pelas autoridades pertinentes, em se tratando da presença de patógenos e contaminantes químicos em águas para

consumo humano e em efluentes de estações de tratamento de esgotos. Os processos de separação por membranas (PSM) têm sido utilizados nos mais diferentes setores, como na indústria química, na área médica, passando pela biotecnologia, indústria alimentícia, farmacêutica e no tratamento de águas industriais e municipais (HABERT *et al.*, 2006).

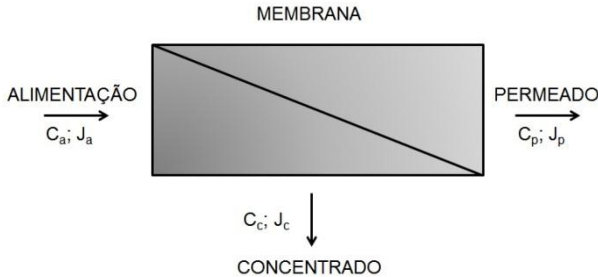
O crescente interesse no desenvolvimento de métodos eficazes na remoção de poluentes orgânicos presentes em água tem justificado o uso de PSM devido à qualidade e estabilidade da água produzida. Os PSM atingiram o status de processos comerciais devido a uma série de vantagens inerentes a esta tecnologia (HABERT *et al.*, 2006; LI *et al.*, 2008; KARABELAS e PLAKAS, 2011c):

- ✓ 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;
- ✓ Desenvolvimento de membranas de baixa pressão (menor gasto energético), menos propensas a incrustações e maior durabilidade.

2.4.1 Definição

Os processos de separação por membranas (PSM) são uma moderna técnica de separação físico-química que utiliza a diferença de permeabilidade entre os componentes da solução como mecanismo de separação. Durante o tratamento, a água é bombeada contra a superfície da membrana, produzindo assim uma corrente de produto e outra de rejeito. A membrana, tipicamente constituída por material sintético, com menos de 1 mm de espessura, é semipermeável, o que permite que a mesma possa ser permeável para alguns componentes específicos da corrente de alimentação, em virtude de certas características, e menos permeável para outros. Os componentes impermeáveis são retidos e permanecem no lado da corrente de alimentação, formando o que se denomina como concentrado ou rejeito (CRITTENDEN *et al.*, 2012). Na Figura 8 tem-se ilustrado esquematicamente o funcionamento das membranas.

Figura 8. Balanço do fluxo e da concentração em uma unidade de membrana.



Fonte: Adaptado de Mulder (1996).

Visualizando a Figura 8, tem-se a concentração C_a e o fluxo J_a da corrente de alimentação sendo dividida em duas outras correntes, sendo uma delas a que foi rejeitada pela membrana com concentração C_c e fluxo J_c chamada de concentrado e a que atravessa a estrutura semipermeável da membrana com concentração C_p e fluxo J_p chamada de permeado.

Para que se realize o transporte de uma substância através da membrana, é preciso que seja exercida uma força impulsora sobre a solução de alimentação. Para isso existem diferentes forças motrizes capazes de exercer esta função como gradiente de pressão (ΔP), concentração (ΔC), temperatura (ΔT) e de potencial elétrico (ΔV). No Quadro 5 tem-se relacionados alguns exemplos de processos de separação por membranas e a força motriz utilizada.

Quadro 5. Exemplos de processos de separação por membranas e força motriz utilizada.

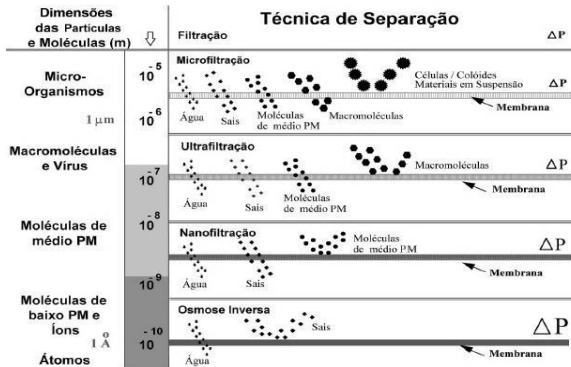
Força motriz	Exemplo de processos por membranas
Gradiente de temperatura	Termoosmose, destilação
Gradiente de concentração	Diálise, pervaporação
Gradiente de pressão	Microfiltração, ultrafiltração, nanofiltração e osmose inversa
Potencial elétrico	Eletrodiálise, eletroosmose

Fonte: Adaptado de Taylor e Wiesner (1999); Duranceau e Taylor (2011).

Entre estes processos, os que utilizam a pressão como força motriz como a microfiltração (MF), ultrafiltração (UF), nanofiltração (NF) e a osmose inversa (OI) são os mais utilizados em sistemas de tratamento de água (CRITTENDEN *et al.*, 2012). A Figura 9 mostra a classificação das

técnicas de separação citadas acima baseada nas dimensões das partículas e moléculas a serem separadas.

Figura 9. Classificação da aplicabilidade de diferentes PSM baseada nos tamanhos da partícula ou molécula.



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

A literatura atual propõe que para o tratamento de água as membranas sejam classificadas em duas grandes categorias (DAVIS, 2010; CRITTENDEN *et al.*, 2012):

- ✓ **Filtração:** aquelas utilizadas para a separação de partículas suspensas na água. Ex.: microfiltração e ultrafiltração;
- ✓ **Osmose inversa:** aquelas utilizadas para a separação de íons dissolvidos e compostos específicos com tamanhos moleculares reduzidos contidos na solução. Ex.: nanofiltração e osmose inversa.

A diferença entre as membranas de filtração e as de osmose inversa são substanciais. O mecanismo de remoção das membranas de filtração se faz por exclusão por tamanho de modo que o processo pode teoricamente alcançar a perfeita exclusão de partículas, independentemente dos parâmetros operacionais tais como a concentração da solução de alimentação e a pressão. A transferência de massa na osmose inversa, no entanto, envolve um mecanismo difusivo, de modo que a eficiência de separação é dependente na concentração de soluto afluente, da pressão e da vazão de alimentação (CRITTENDEN *et al.*, 2012).

A dimensão dos poros e a pressão utilizada são outras variáveis que distinguem os dois tipos de categorias de membranas. A MF abrange tamanho de poros de 0,1µm ou mais. A principal aplicação deste processo de membrana está na remoção de partículas e microrganismos. A UF utiliza-se de membranas com ampla faixa de $MWCO$ ⁵ e tamanho de poros. A pressão utilizada varia entre 70 a 700 kPa, dependendo da aplicação. Membranas “fechadas” de UF ($MWCO < 1000$ Da) podem ser aplicadas na remoção de alguns materiais orgânicos presentes em água, enquanto que o objetivo das membranas “abertas” ($MWCO > 50000$ Da) está na separação entre líquidos e sólidos (ex.: partículas e microrganismos). A OI e a NF são processos que utilizam a diferença de permeabilidade entre os componentes da água como técnica de separação. O Quadro 6 traz uma relação comparativa entre o processo de filtração por membranas e a osmose inversa.

⁵ As membranas são geralmente caracterizadas pelo peso molecular de corte ($MWCO$) que seria o peso molecular de um composto retido em 90%. Porém este parâmetro fornece uma estimativa aproximada das características de retenção de uma membrana para moléculas não carregadas (VAN DER BRUGGEN *et al.*, 1999).

Quadro 6. Comparação entre os processos de filtração e osmose inversa.

Características do processo	Filtração por membrana	Osmose Inversa
Objetivos	Remoção de partículas e microrganismos	Dessalinização da água do mar, água salobra, abrandamento, remoção MON em virtude da formação de subprodutos da desinfecção e remoção de contaminantes específicos
Contaminante alvo	Partículas	Solutos dissolvidos
Tipos de membrana	Microfiltração e ultrafiltração	Nanofiltração e osmose inversa
Fonte de água	Água superficial (STD < 1000 mg.L ⁻¹)	Água do mar e águas subterrâneas
Estrutura da membrana	Homogênea ou assimétrica	Assimétricas ou TFC
Configuração de membrana mais comum	Fibra oca	Espiral
Mecanismo de exclusão dominante	Exclusão por tamanho	Diferenças de solubilidade e difusividade
Eficiência de remoção	99,99% ou mais	50-99% dependendo dos objetivos
Modo de fluxo mais comum	Perpendicular	Tangencial
Operação incluindo etapas de retrolavagem	Sim	Não
Influência da pressão osmótica	Não	Sim
Polarização por concentração	Não	Sim
Questões regulamentares	Avaliação e testes de integridade do sistema	Disposição do concentrado
Pressão transmembrana típica	0,2 a 1 bar	5 a 85 bar
Fluxo de permeado típico	30 a 170 L.m ⁻² .h ⁻¹	1 a 50 L.m ⁻² .h ⁻¹
Taxa de recuperação típica	>95%	50% para a água do mar a 90% para águas subterrâneas
Processos concorrentes	Filtração granular	Adsorção em carvão, troca iônica, precipitação, destilação

Fonte: Adaptado de Crittenden *et al.*, (2012).

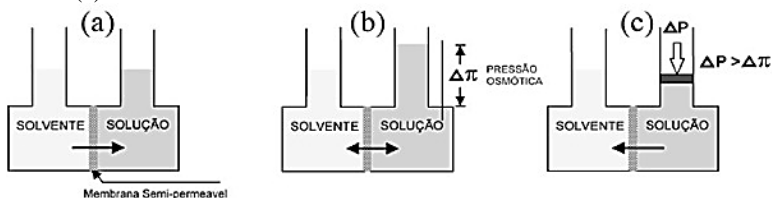
2.4.2 Osmose Inversa

A osmose inversa é um processo de separação por membrana (PSM) utilizada quando se deseja reter solutos de baixa massa molar, tais como sais orgânicos ou pequenas moléculas orgânicas. As membranas para esse processo são mais “fechadas” (poros menores) apresentando, portanto, uma maior resistência à permeação e, conseqüentemente, pressões de operação mais elevadas do que as utilizadas na microfiltração, ultrafiltração e

nanofiltração (HABERT *et al.*, 2006). O primeiro sistema de osmose inversa foi originalmente apresentado por Reid em 1953 e a primeira membrana de osmose inversa utilizada a nível industrial era composta a base de acetato de celulose (AC), criada por Loeb e Sourirajan em 1960 (LI *et al.*, 2008). Além disso, a osmose inversa vem sendo empregada na remoção de contaminantes dissolvidos específicos, como agrotóxicos, arsênicos, nitratos e radionuclídeos (CRITTENDEN *et al.*, 2012).

A osmose é definida como um movimento espontâneo quando uma membrana semipermeável ideal é usada para impedir a passagem de soluto (íons) e permitir o fluxo de solvente. O sistema atingirá o equilíbrio quando a pressão hidrostática ou pressão osmótica ($\Delta\pi$) presente no lado da solução salina entrar em equilíbrio com a força de movimento da água através da membrana. Através da aplicação de uma pressão no lado da solução contendo o soluto ($\Delta P > \Delta\pi$), o fluxo de água através da membrana pode ser detido e, se a pressão excede a pressão osmótica, o fluxo é revertido. Esse processo é denominado de osmose inversa ou hiperfiltração em que a concentração de sal é aumentada pelo fluxo de água a partir de uma solução mais concentrada para uma solução mais diluída (SCOTT, 1995; DAVIS, 2010). A Figura 10 exemplifica os fenômenos de osmose e osmose inversa.

Figura 10. Processos de osmose e osmose inversa. (a) fluxo osmótico, (b) equilíbrio osmótico e (c) osmose inversa.



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

A Equação 1 descreve o princípio da pressão osmótica, a qual assume o comportamento de uma solução ideal e incompressível:

$$\pi = i \cdot \phi \cdot C \cdot R \cdot T \quad \text{Equação (1)}$$

onde π é a pressão osmótica, i o número de íons produzidos durante a dissociação do soluto, ϕ o coeficiente osmótico, C a concentração de todos os solutos (mol.L^{-1}), R a constante universal dos gases ($8,314 \text{ kPa.m}^3.\text{kg}^{-1}.\text{mol.K}$) e T a temperatura absoluta (em Kelvin).

A força motriz para o fluxo de soluto é o gradiente de concentração. O fluxo de soluto é descrito pela Equação 2:

$$J_s = k_s \cdot (\Delta C) \quad \text{Equação (2)}$$

onde J_s é o fluxo de massa do soluto ($\text{kg} \cdot \text{dia}^{-1} \cdot \text{m}^{-2}$), k_s o coeficiente de transferência de massa para o fluxo de soluto ($\text{m}^3 \cdot \text{dia}^{-1} \cdot \text{m}^{-2}$) e ΔC o gradiente de concentração através da membrana ($\text{kg} \cdot \text{m}^{-3}$). O fluxo de soluto através da membrana é descrito pela Equação 3:

$$J_s = C_p \cdot J_w \quad \text{Equação (3)}$$

onde C_p é a concentração de soluto no permeado, em $\text{kg} \cdot \text{m}^{-3}$ e J_w o fluxo de água ($\text{m}^3 \cdot \text{dia}^{-1} \cdot \text{m}^{-2}$).

Hoje, a osmose inversa oferece a mais fina forma de filtração disponível, com rejeição da maioria dos sólidos dissolvidos bem como sólidos em suspensão. A osmose inversa pode ser utilizada tanto para a purificação quanto para a concentração e recuperação de sólidos dissolvidos em água. Aplicações comuns da osmose inversa incluem (LI *et al.* 2008; KUCERA, 2010):

- ✓ Dessalinização da água do mar e água salobra para fins potáveis;
- ✓ Geração de água ultrapura para a indústria microeletrônica e farmacêutica;
- ✓ Produção de água para indústria de bebidas;
- ✓ Processamentos de produtos lácteos;
- ✓ Tratamento de efluentes de indústrias metalúrgicas e têxteis;
- ✓ Tratamento de águas residuárias domésticas e industriais.

2.4.3 Nanofiltração

A partir da década de setenta investiu-se no estudo de membranas de osmose inversa capazes de produzir fluxos de permeado relativamente altos a menores pressões. Os altos custos gerados pelas membranas de osmose inversa devido às altas pressões requeridas e com rejeições em níveis demasiadamente altos proporcionaram a adoção de membranas que obtivessem rejeições razoavelmente menores, mas que ao mesmo tempo permitissem maior permeabilidade (LI *et al.*, 2008). A partir disso, as

chamadas membranas de osmose inversa de baixa pressão acabaram sendo chamadas de membranas de nanofiltração. As primeiras membranas de nanofiltração foram projetadas pela Filmtec Corporation® por volta de 1983 com o objetivo de remover compostos iônicos em sistemas de tratamento de água do mar em indústrias de petróleo (CRITTENDEN *et al.*, 2012).

As características específicas das membranas de nanofiltração estão relacionadas com as altas rejeições de sais polivalentes (99%), com moderadas rejeições de sais monovalentes (0 a 70%) e elevada rejeição de compostos orgânicos com peso molecular superior ao peso molecular de corte da membrana (*MWCO*), geralmente na faixa entre 150-300 Da⁶ (LI *et al.*, 2008). A limitação por parte das membranas de nanofiltração devido à baixa eficiência na remoção de íons monovalentes fez com que seu uso fosse direcionado para a remoção de precursores da dureza, como Ca⁺² e Mg⁺² (íons bivalentes) e de matéria orgânica natural. Desde então, diversos fabricantes vêm desenvolvendo membranas de diferentes composições, capacidades de permeação e rejeição (CRITTENDEN *et al.*, 2012).

Muitas membranas de osmose inversa estão surgindo no mercado com características semelhantes às membranas de nanofiltração, as chamadas membranas “abertas” de osmose inversa (*loose reverse osmosis membranes*), membranas para o abrandamento de águas (*softening membranes*) e as membranas de baixa pressão (*low-pressure reverse osmosis*). Cada vez mais as empresas especializadas procuram o desenvolvimento de membranas para tratamentos específicos, como foi o caso das membranas de nanofiltração (CRITTENDEN *et al.*, 2012).

A nanofiltração vem substituindo os tratamentos convencionais de abrandamento e desinfecção, bem como a remoção de traços de compostos orgânicos em substituição a sistemas adsortivos ou de troca iônica (SCOTT, 1995; MUKIIBI; FEATHERS, 2009). Como citado anteriormente, a nanofiltração tem se tornado uma alternativa economicamente atrativa, podendo substituir processos de tratamento convencionais. O Quadro 7 traz outros exemplos de plantas de tratamento de água compostas por sistemas de nanofiltração e osmose inversa.

⁶ Dalton – unidade de medida de massa equivalente a 1/12 da massa de um átomo de carbono no seu estado fundamental (IUPAC). 1 Da = 1,66x10⁻²⁷ kg ou 1g.mol⁻¹.

Quadro 7. Estudos de caso do emprego de sistemas de nanofiltração/osmose inversa em plantas de tratamento de água.

Localização	Capacidade (m ³ .d ⁻¹)	Aplicação
Boca Raton, Flórida, EUA	152.000	Abrandamento água subterrânea
Méry-sur-Oise, Paris, França	140.000	Remoção de agrotóxicos em águas superficiais para abastecimento
Heemskerk, Holanda	~57.000	Tratamento de água superficial para abastecimento
Bajo Almanzora, Andaluzia, Espanha	30.000	Abrandamento de água subterrânea
Debden Road, Saffron Walden, Inglaterra	3.000	Remoção de agrotóxico em água de abastecimento

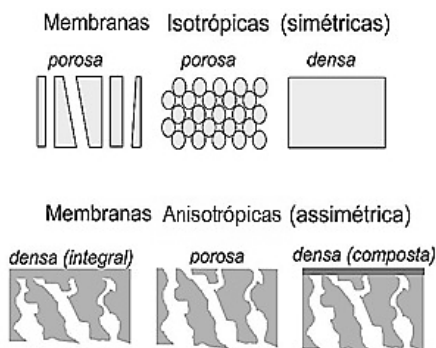
Fonte: adaptado de Karabelas e Plakas (2011c).

Um exemplo notável foi à aplicação da nanofiltração em escala industrial no caso da planta de Méry-sur-Oise, próximo a Paris, na França. O objetivo principal da estação é promover a remoção de matéria orgânica e agrotóxicos da água (VENTRESQUE *et al.*, 2000).

2.4.4 Estrutura física das membranas

A função da membrana é dependente da sua estrutura, pois esta determina o mecanismo de separação e com isso sua aplicação. Diante disso, as membranas podem ser classificadas em duas grandes categorias: densas e porosas. Tanto as membranas densas como as porosas podem ser simétricas ou isotrópicas, ou assimétricas ou anisotrópicas, ou seja, podem ou não apresentar as mesmas características morfológicas ao longo de sua espessura. Além disso, se a membrana é composta pelo mesmo material é dita integral, caso contrário, denomina-se composta (SCOTT, 1995; HABERT *et al.*, 2006). A Figura 11 apresenta as morfologias mais comuns observadas nas seções transversais de membranas comerciais.

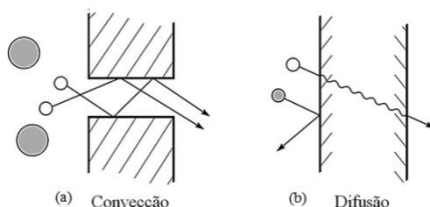
Figura 11. Representação esquemática da seção transversal dos diferentes tipos de morfologia de membranas sintéticas.



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

Em função da morfologia da membrana e do tipo de força motriz empregada, o transporte das diferentes espécies através da membrana pode ocorrer tanto pelo mecanismo de convecção, conforme ocorre em membranas porosas, como pelo mecanismo de difusão, como no caso das membranas densas (HABERT *et al.* 2006). A função da força motriz e os mecanismos de transferência de massa podem ser visualizados no esquema mostrado na Figura 12.

Figura 12. Esquema representativo do transporte molecular convectivo através de membranas porosas (a) e difusivo através de membranas densas (b).



Fonte: Adaptado de Baker (2004).

Como forma de explicar estes mecanismos de transferência de massa que ocorrem através da estrutura das membranas, foram desenvolvidos alguns modelos a fim de descrever o fluxo de água e de solutos através das membranas de osmose inversa. Estes modelos são definidos por meio de

dois princípios básicos. O primeiro envolve princípios da termodinâmica e que não dependem da descrição física da membrana. Já o segundo princípio utiliza-se da descrição física e química da membrana (espessura e porosidade) e da solução de alimentação. São três os modelos mais utilizados (CRITTENDEN *et al.* 2012):

- ✓ **Modelo da solução-difusão:** o permeado é obtido a partir da passagem da solução de alimentação através de uma membrana densa (não porosa). É no interior desta estrutura densa que ocorre a dissolução dos solutos e da água. A separação ocorre devido à diferença entre os fluxos da água e do soluto. Este modelo não leva em consideração o fluxo convectivo através da membrana;
- ✓ **Modelo do fluxo através dos poros:** neste modelo é assumido que a membrana é composta por espaços vazios (poros) por onde a água percola. Considera-se também que os fluxos de água e de soluto mantêm-se acoplados em um mesmo fluxo convectivo através da membrana. Como as moléculas da água e do soluto são semelhantes em tamanho, o mecanismo de rejeição não ocorre de maneira física, mas sim devido a mecanismos químicos como repulsão eletrostática entre os íons e o material da membrana;
- ✓ **Modelo de fluxo por sorção-capilar preferencial:** neste modelo é assumido que a membrana é constituída por poros. A separação ocorre quando os componentes da solução (água e soluto) são preferencialmente adsorvidos pelas paredes dos poros e transportados através da membrana pela superfície de difusão.

2.4.5 Composição química das membranas

Além das características físicas da membrana, o transporte de massa através das membranas depende da sua composição química. Os materiais utilizados para a fabricação das membranas são classificados sob três tipos: polímeros sintéticos (ex.: polipropileno, perfluoropolímeros, elastômeros, poliamidas e polisulfonas), produtos naturais modificados à base de celulose (ex.: acetato de celulose, diacetato/triacetato de celulose) e materiais inorgânicos (ex.: cerâmicos, metálicos, líquidos) (SCOTT, 1995).

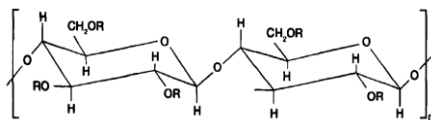
A maioria das membranas poliméricas tem limitações em uma ou mais condições de operação como pH, temperatura, pressão e tolerância a agentes oxidantes (ex.: cloro livre). As membranas inorgânicas possuem algumas vantagens como alta resistência térmica e mecânica, e maior estabilidade química quando comparadas às membranas poliméricas

convencionais. Além disso, elas suportam largos limites de temperatura, pH, pressão e apresentam vida útil prolongada. No entanto, uma de suas desvantagens está relacionada à sensibilidade de sua estrutura física, podendo sofrer danos a partir do momento que existam vibrações no sistema (CUI; MURALIDHARA, 2010).

A camada ativa da membrana é um polímero ou uma combinação de polímeros que formam uma camada composta de uma variedade de filmes finos ou uma camada de filme fino simples. Estes polímeros geralmente estão na forma de cadeia linear como o acetato de celulose (AC) ou compostos aromáticos como a poliamida (PA) e a poliimida (PI). Diferentes interações ocorrem entre os polímeros que formam a camada ativa da membrana e, conseqüentemente, entre a membrana e os solutos que atravessam por ela (TAYLOR; WIESNER, 1999; DURANCEAU; TAYLOR, 2011).

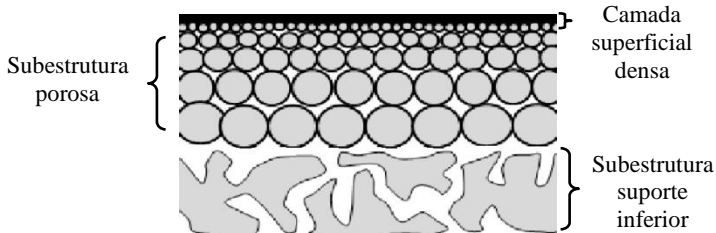
Os derivados de celulose possuem propriedades importantes para as membranas como a cristalinidade e a hidrofiliicidade, as quais aumentam a resistência e a capacidade de transporte de água pela membrana. A desvantagem das membranas de AC está relacionada com a sua degradação química por hidrólise e a degradação biológica por oxidação. Além disso, elas devem ser operadas em temperatura ambiente (20 a 30° C), pH entre 4,0 e 6,5 e na presença de biocida para evitar a degradação (TAYLOR; WIESNER, 1999). Comparadas às membranas de PA, a superfície das membranas de AC é lisa e tem pouca carga superficial (OSMONICS, 2001). As Figuras 13 e 14 representam a estrutura química do AC utilizado na fabricação das membranas e a seção transversal de uma membrana de AC, respectivamente.

Figura 13. Estrutura química do acetato de celulose utilizado na fabricação de membranas de osmose inversa.



Fonte: Kucera (2010).

Figura 14. Ilustração da seção transversal de uma membrana assimétrica de acetato de celulose.



O advento das membranas compostas de poliamida ou *TFC* (*thin film composite membrane crosslinked*) no final de 1970 representou um grande avanço na tecnologia de membranas. Este tipo de material exige muito menos energia para induzir a passagem de fluidos comparada a outros materiais, sendo mais econômico para uso em larga escala. As membranas de poliamida também possuem uma camada ativa bastante eficaz. As poliamidas aromáticas geralmente têm preferência sobre as poliamidas alifáticas (característica porosa) devido a sua estabilidade mecânica, térmica, química e hidrolítica além de suas propriedades permoseletivas (TAYLOR; WIESNER, 1999).

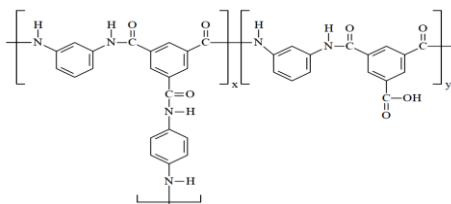
As membranas chamadas *TFC* são consideradas membranas de poliamida hidrofílicas e consistem de uma camada ultrafina e densa com aproximadamente 0,2 mm de espessura localizada no topo da membrana e suportada por uma camada espessa e microporosa, geralmente fabricada a partir de polisulfona (Figura 16). A vantagem destas membranas está na produção de altos fluxos à baixa pressão, boa estabilidade química, elevadas rejeições de sais, não são biodegradáveis e permitem altas rejeições de diversos materiais como derivados de sílica, nitratos e compostos orgânicos. As faixas de operação se enquadram em pH entre 2 e 12 e temperaturas entre 0 e 40°C. Como citado anteriormente, as membranas de poliamida não permitem o ataque biológico, no entanto são altamente suscetíveis a colmatção biológica. Isto é devido a duas características (SCOTT, 1995):

- ✓ **Carga de superfície:** as membranas de poliamida apresentam moderada a forte carga de superfície e por esta razão possuem alta afinidade por compostos orgânicos e bactérias;
- ✓ **Morfologia superficial:** por microscopia eletrônica de varredura (MEV) é possível verificar que as membranas de poliamida

possuem uma superfície altamente irregular permitindo que diversos compostos orgânicos e bactérias acabem aderindo-se a esta superfície, dificultando a sua remoção e requerendo frequentes limpezas. A tolerância a colmatação é menor para as membranas compostas comparadas as de AC. Outra desvantagem está relacionada à sua carga superficial e a textura, as quais exigem frequentes e rigorosas limpezas. Como forma de garantir um bom desempenho das membranas de poliamida é preciso promover uma eficiente etapa de pré-tratamento da água de alimentação, diminuindo com isso os custos com limpezas e aumento da vida útil das membranas. Elas são preferíveis em se tratando de altas taxas de rejeição e purificação.

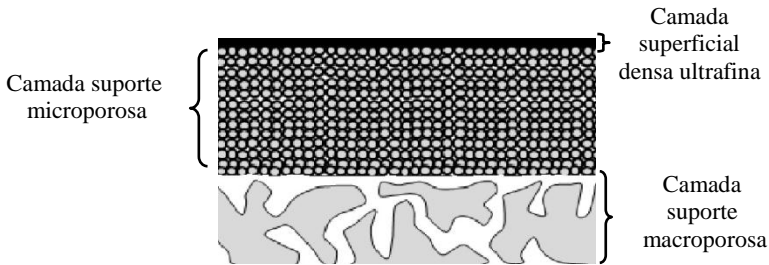
Segundo Díaz (2008), a espessura da camada ativa é o fator primário no funcionamento das membranas. Geralmente as membranas compostas de poliamida apresentam uma espessura da camada ativa entre 0,05 e 0,1 μm . Já as membranas de acetato de celulose apresentam uma camada ativa com espessura média de 0,2 μm . As Figuras 15 e 16 mostram a estrutura química da poliamida utilizada para a fabricação das membranas e a seção transversal de uma membrana *TFC*, respectivamente. Na Figura 16 é possível distinguir com clareza as camadas que compõe uma membrana composta de poliamida.

Figura 15. Estrutura química da camada ativa de poliamida aromática composta.



Fonte: Boussu (2007).

Figura 16. Ilustração da seção transversal de uma membrana composta (*TFC*).



Quanto aos materiais, entre os mais empregados na fabricação de membranas de nanofiltração e osmose inversa estão os derivados de celulose e poliamida (MUKIIBI; FEATHERS, 2009).

O acetato de celulose é o material mais comercializado e possui algumas características como a superfície lisa, o que oferece uma proteção contra incrustações e possui carga superficial neutra que também minimiza o potencial de incrustação. Pressões mais altas são exigidas devido à espessa camada densa da membrana. A sua susceptibilidade à degradação biológica e química também a compromete (SCOTT, 1995; KUCERA, 2010; CRITTENDEN *et al.*, 2012).

As membranas de poliamida possuem maior estabilidade física e química, o que é considerado importante para sistemas que utilizam elevadas pressões. Sob as mesmas condições de temperatura e pressão, as membranas de poliamida podem produzir maiores fluxos e elevadas rejeições de sais, comparadas as de acetato de celulose. Porém, as membranas de poliamida são mais hidrofóbicas, além de possuir uma superfície mais áspera, favorecendo assim a formação de *fouling*. Geralmente a poliamida é utilizada na construção da camada ativa das membranas *TFC* de nanofiltração e osmose inversa, sendo suportadas por uma camada espessa de polietersulfona (SCOTT, 1995; CRITTENDEN *et al.*, 2012).

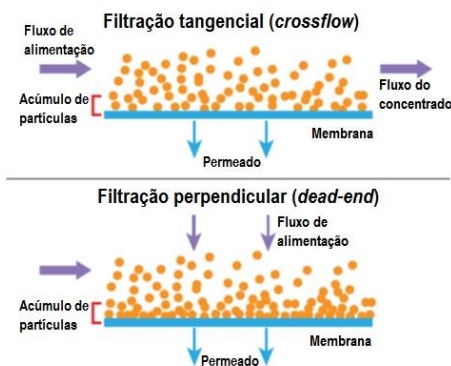
2.4.6 Configuração e modos de operação

Dentre as principais configurações ou módulos de membranas comercialmente disponíveis estão os módulos com placas, tubulares, espirais, fibras ocas e discos rotatórios (SCHNEIDER; TSUTIYA, 2001). Geralmente em sistemas de tratamento de água por osmose inversa e nanofiltração são adotados módulos em espiral e fibra oca (MUKIIBI;

FEATHERS, 2009). O módulo em espiral é bastante utilizado pela considerável resistência desse tipo de configuração em se tratando de incrustações provenientes de sistemas de membrana com baixa porosidade. Já os módulos de fibra oca são comumente utilizados para a dessalinização da água do mar, como é o caso do Oriente Médio (TAYLOR; WIESNER, 1999).

Os processos de membranas por gradiente de pressão podem ser operados de dois modos diferentes: frontal ou perpendicular (*dead-end*) e cruzado ou tangencial (*crossflow*). No modo frontal ou perpendicular, uma corrente de alimentação entra no módulo de membrana e flui verticalmente sobre a superfície da membrana e apenas um fluxo deixa o módulo. Em modo tangencial, o fluxo de alimentação flui tangencialmente pela superfície da membrana e duas correntes saem do módulo de membrana, uma de concentrado e outra de permeado (USEPA, 2005; CUI; MURALIDHARA, 2010). Os modos de filtração podem ser visualizados na Figura 17.

Figura 17. Esquema demonstrativo dos modos de filtração tangencial e perpendicular.



Fonte: Adaptado de Mukiibi e Feathers (2009).

O modo de filtração frontal ou perpendicular é um sistema mais simples de filtração em que os contaminantes da corrente de alimentação se acumulam na superfície da membrana e são mantidos no lugar por forças hidráulicas que atuam perpendicularmente a membrana, formando uma camada de torta (*cake*). Neste sistema, a concentração dos componentes rejeitados na alimentação ou na região anterior à membrana aumenta com o tempo e, conseqüentemente, há a perda da qualidade do permeado e o

entupimento mais rápido da membrana comparado ao sistema tangencial (SCOTT, 1995; USEPA, 2005).

2.4.7 Seletividade

A remoção de contaminantes em meio líquido é a maior aplicação das membranas. Um contaminante é definido como uma matéria presente em um fluido e que pode ser removido ou controlado por condições químicas, físicas ou biológicas. No entanto, os contaminantes podem ser espécies que estão completamente miscíveis ou misturados com a fase transportadora, como por exemplo, a contaminação de águas por combustíveis, presença de gases ácidos (SO_2 , CO_2 e H_2S) naturais ou residuais e a contaminação por compostos orgânicos, como é o caso dos agrotóxicos (SCOTT, 1995).

A seletividade das membranas depende da composição da água de alimentação (matéria orgânica natural, COD, pH, temperatura), das propriedades do composto a ser removido (solubilidade, K_{ow} , polaridade, peso molecular, efeito estérico) e das características físico-químicas da membrana ($MWCO$, porosidade, material, permeabilidade, hidrofobicidade) (SCOTT, 1995). Sendo assim, a remoção de contaminantes por PSM pode ser explicado pelos seguintes fatores (SCOTT, 1995; SAVAGE *et al.*, 2009; DAVIS, 2010):

- ✓ **Distribuição de tamanho dos poros e das espécies contaminantes:** a capacidade de retenção das membranas para a molécula de um contaminante é medido através da fração de poros da membrana que são menores que a molécula;
- ✓ **A carga de superfície da membrana juntamente com o momento dipolo do contaminante:** moléculas com dipolo podem facilmente orientar-se para ter uma interação de carga favorável entre a membrana e a molécula que conduz sua permeação. Entretanto a capacidade de retenção da membrana é seriamente comprometida no caso da presença de contaminantes polares competindo com a água;
- ✓ **Capacidade de adsorção de compostos orgânicos na superfície da membrana:** as características de adsorção da matéria orgânica na superfície da membrana são regidas por uma variedade de fatores: concentração de matéria orgânica, sua natureza e

distribuição em massa, concentração de íons de cálcio e propriedades físicas e químicas da membrana.

Várias interações diferentes ocorrem entre os polímeros que formam a camada ativa da membrana, e, conseqüentemente, entre a membrana e solutos que passam através dele. Os três tipos de forças secundárias são forças de dipolo, forças de dispersão e forças de pontes de hidrogênio. Forças covalentes e iônicas são forças primárias, com efeitos mais fortes do que aqueles das forças secundárias na camada ativa da membrana. Estas forças podem interagir com as forças correspondentes associadas aos solutos, possivelmente promovido por grupos funcionais a exemplo dos agrotóxicos (DURANCEAU; TAYLOR, 2011).

2.4.8 Polarização por concentração e *fouling*

Os fluxos obtidos com água pura pelas membranas são geralmente diferentes daqueles obtidos com soluções de alimentação reais. Dependendo da composição da solução de alimentação, o fluxo pode variar de uma percentagem mínima até a uma completa perda de fluxo (VAN DER BRUGGEN *et al.*, 2002). O desempenho das membranas é fortemente influenciado por suas propriedades físicas e químicas. Uma membrana ideal seria aquela que produz altos fluxos sem promover a presença de incrustações, sejam fisicamente duráveis, quimicamente estáveis, não biodegradáveis, quimicamente resistentes e de baixo custo (SCOTT, 1995).

A redução do fluxo de permeado em sistemas de membranas é causada principalmente por dois fenômenos: a polarização por concentração e a incrustação propriamente dita, também chamada de *fouling*, que pode ser o resultado da formação de uma camada gel ou torta (*cake*), além de outros solutos adsorvidos à superfície das membranas. Estes fenômenos são considerados os principais responsáveis pela perda da qualidade do produto em sistemas de membranas.

A polarização por concentração é o resultado da concentração de materiais sobre a superfície da membrana e este acúmulo acaba proporcionando a formação de uma camada mais concentrada na superfície da membrana. Com isso a solução de alimentação torna-se polarizada e menos concentrada. A polarização por concentração causa diversos efeitos adversos ao desempenho da membrana, como queda do fluxo de água devido ao aumento do gradiente de pressão osmótica causado pelo acúmulo de solutos próximo a superfície da membrana, aumento do transporte de soluto em função do aumento do gradiente de concentração ocasionando em

perda de fluxo, e capacidade de rejeição da membrana e ocorrência de precipitação devido ao limite de solubilidade dos solutos (VAN DER BRUGGEN; VANDECASTEELE, 2001; CRITTENDEN *et al.*, 2012).

Em geral, o impacto da colmatação na remoção de micropoluentes é dependente da água de alimentação e das propriedades da membrana bem como das características dos compostos orgânicos presentes na solução (XU *et al.*, 2006; COMERTON *et al.*, 2008; HUANG *et al.*, 2011). Os principais métodos empregados na prevenção do aparecimento de incrustações são a inclusão de etapas de pré-tratamento da solução de alimentação, alterações nas propriedades da membrana, modificações no módulo ou nas condições de processo e limpeza do sistema por meio de processos hidráulicos, mecânicos e químicos.

2.4.9 Formas de pré-tratamento

As membranas de nanofiltração e osmose inversa estão suscetíveis a incrustações devido a uma série de mecanismos. Dentre os principais causadores deste fenômeno estão os materiais particulados, sais inorgânicos precipitados, metais oxidados e matéria orgânica. Tanto a matéria orgânica quanto a inorgânica podem causar incrustações e com isso geram efeitos como o bloqueio dos poros (*plugging*) e a formação de uma camada gel na superfície da membrana (*cake*) devido ao acúmulo excessivo destes materiais. Resultado disso é o aumento da resistência ao fluxo e queda no desempenho do sistema. Uma forma de minimizar estes efeitos adversos é através do uso de técnicas de pré-tratamento (TAYLOR; WIESNER, 1999; CRITTENDEN *et al.*, 2012).

Águas superficiais e subterrâneas são compostas substancialmente por matéria particulada, compostos orgânicos e outros sólidos que não convêm para sistemas de nanofiltração e osmose inversa. O pré-tratamento assume um papel fundamental no desempenho, na vida útil e nos custos operacionais destes sistemas. O principal objetivo do pré-tratamento é tornar a água de alimentação compatível com o sistema de membrana, minimizando a presença de incrustações e degradação desta. Sem uma etapa de pré-tratamento efetiva, aumenta-se a frequência das limpezas, como forma de restaurar o fluxo de permeado e os níveis de rejeição salina. Etapas de limpeza excessivas causam aumentos nos custos de manutenção, aumentam o tempo de inatividade do sistema ou até mesmo a perda da capacidade de produção da membrana. O tipo de pré-tratamento vai depender do tipo da fonte de água (água subterrânea, água do mar, água superficial) (AMTA, 2007).

Alguns parâmetros de qualidade da água podem ser caracterizados como indicadores da condição da água de alimentação para sistemas de membranas. O Quadro 8 relaciona alguns desses parâmetros com seus respectivos limites máximos recomendáveis.

Quadro 8. Padrões aceitáveis de qualidade da água de alimentação para sistemas de nanofiltração e osmose inversa.

Parâmetros	Valores máximos recomendáveis
Turbidez	0,5 uT
COT*	2 mg.L ⁻¹
SDI	3

Fonte: Adaptado de AMTA (2007).

Na sua forma mais simples, o procedimento de pré-tratamento envolve o micropeneiramento sem a adição de reagentes químicos. Porém, dependendo da qualidade da água bruta a ser tratada, o processo de pré-tratamento pode ser muito mais complexo, incluindo etapas de ajuste de pH, cloração, adição de coagulantes, sedimentação, clarificação, descloração, adsorção em carvão ativado, adição de agentes complexantes e polimento final. Fatores como o material da membrana, a configuração dos módulos, a qualidade da água de alimentação, a taxa de recuperação e a qualidade da água final também contemplam a escolha da forma mais efetiva de pré-tratamento. Sistemas de pré-tratamento por membranas também são utilizados, a exemplo da microfiltração (MF). Em muitos destes sistemas há a combinação de processos por membranas como microfiltração e ultrafiltração (UF) para o pré-tratamento de sistemas de nanofiltração e osmose inversa (TAYLOR; WIESNER, 1999).

Em comparação com as águas subterrâneas, as águas superficiais quase sempre apresentam altas concentrações de sólidos em suspensão, coloides, compostos orgânicos dissolvidos e microrganismos. No passado, antes do advento dos sistemas de MF e UF, os sistemas convencionais de filtração ou filtração/abrandamento eram os sistemas mais utilizados de pré-tratamentos para nanofiltração e osmose inversa. No entanto, a MF e a UF estão se tornando a forma de pré-tratamento mais utilizada para a nanofiltração e osmose inversa no tratamento de águas de superfície devido à consistente produção de água de baixa turbidez (redução de materiais particulados) para a alimentação dos sistemas de nanofiltração e osmose inversa e com isso previnem a incidência de incrustações e permitem uma estável taxa de fluxo, ou, alternativamente, permitem uma taxa de fluxo

superior a uma dada frequência de limpeza das membranas (LI *et al*, 2008; MUKIIBI; FEATHERS, 2009).

2.4.10 Indicadores da qualidade da água de alimentação

A qualidade de uma água pode ser definida em termos da concentração de partículas suspensas. Os indicadores mais comuns da presença de partículas suspensas utilizados em sistemas de membranas são as medidas de turbidez e o Índice de Densidade de Sedimentos, ou *SDI* (*Silt Density Index*).

O *SDI* pode ser considerado como uma forma de triagem em relação à qualidade da água de alimentação do sistema de membranas. Um índice alto de *SDI* é um forte indicador de futuros problemas com incrustações em sistemas de nanofiltração e osmose inversa. Trata-se de um dos mais importantes parâmetros de qualidade da água para sistemas de membranas, principalmente para sistemas com membranas de baixa porosidade como a nanofiltração e osmose inversa (CRITTENDEN *et al.*, 2012).

O *SDI* é considerado também uma medida utilizada para se verificar a eficiência do pré-tratamento, porém não é uma medida absoluta, mas existe uma excelente correlação entre o *SDI* e o depósito coloidal nas membranas de osmose inversa (KRAEMER, 2009). Em módulos espirais são mantidos valores típicos de *SDI* entre 3 e 5, sendo que águas com índices acima de 5 não são recomendadas para alimentar os módulos de membrana, devido a grande probabilidade de ocorrer o aparecimento de incrustações. No quadro 9 estão indicadas as faixas típicas de *SDI* para sistemas de osmose inversa de acordo com suas condições de operação.

Quadro 9. Faixas de valores de *SDI* e as prováveis condições de operação.

Faixa de <i>SDI</i>	Condição
<1	As membranas podem ser utilizadas por vários anos sem a presença de incrustações.
1-3	As membranas podem ser utilizadas por vários meses entre etapas de limpeza.
3-5	As incrustações por partículas podem ser um problema frequente. Necessidade de limpeza regular.
>5	Necessidade de pré-tratamento.

Fonte: Adaptado de Baker (2004).

Em geral, fabricantes recomendam um índice *SDI*₁₅ abaixo de 5 para a água de alimentação de sistemas de osmose inversa.

2.5 TÉCNICAS DE CARACTERIZAÇÃO DAS MEMBRANAS

Segundo Crittenden *et al.* (2012) a distinção entre os tipos de membranas é um tanto quanto arbitrária e sujeita a diferentes interpretações. Normalmente os métodos de caracterização das membranas são direcionados para dois grupos: para os meios porosos e não porosos. A caracterização de meios porosos (ex.: microfiltração e ultrafiltração) envolve o estudo de suas estruturas e capacidade de produção (permeabilidade). Já os meios não porosos ou densos (ex.: nanofiltração e osmose inversa) envolve o estudo das propriedades e da morfologia do material, além das condições operacionais (SCOTT, 1995). As informações sobre a estrutura química, a hidrofobicidade e a carga são necessárias para uma melhor compreensão da estabilidade da membrana em diferentes condições. Os fabricantes costumam disponibilizar algumas informações a respeito das características operacionais da membrana, porém o uso de métodos auxiliares pode colaborar para sua caracterização (LI *et al.*, 2008).

Em adição a estas ferramentas, existem métodos de caracterização por imagem através da microscopia eletrônica que são comumente aplicáveis na caracterização morfológica das membranas, como a microscopia eletrônica de varredura (MEV) e a microscopia de força atômica (MFA) (LI *et al.*, 2008). A MEV tem sido utilizada para várias aplicações como, por exemplo, para a qualificação da natureza porosa das membranas para um mesmo *MWCO* e medidas de camadas de incrustação. A técnica de MFA proporciona uma alta resolução na representação da superfície da membrana (1 nm) além de fornecer informações como rugosidade, tamanho de poro, densidade e/ou distribuição dos tamanhos de poro (TAMIME *et al.*, 2011).

2.5.1 Técnicas de microscopia

A microscopia eletrônica de varredura (MEV) tem sido frequentemente utilizada na análise de subestruturas porosas em membranas assimétricas onde resoluções de até 10 nm podem ser obtidas dependendo da capacidade do equipamento utilizado. A MEV é uma técnica que proporciona a geração de imagens com alta resolução tanto de superfícies limpas quanto em presença de deposições de materiais.

A MEV permite uma visão geral da estrutura da membrana, assim como da superfície e de sua seção transversal, o que permite que qualquer assimetria possa ser observada (SCOTT, 1995; MULDER, 1996). Boussu (2007) utilizou a MEV para a obtenção de imagens superficiais e

transversais de membranas fabricadas em laboratório a partir de polietersulfona (PES)/dimetilformamida (DMF) e PES/N-metilpirrolidona (NMP) e de membranas comerciais no estudo da influência das características das membranas na queda do fluxo e na remoção de compostos orgânicos por nanofiltração.

Kwak *et al.* (1999) estudaram a morfologia superficial de membranas de poliamida aromáticas compostas (*TFC*) em conjunto com a natureza química. Os autores chegaram à conclusão que o entendimento quantitativo das características da superfície das membranas por microscopia é essencial para o controle da permeabilidade da água, desenvolvendo membranas com alto desempenho. Também foi verificado que a rugosidade e a área da superfície foram afetadas, principalmente, pela existência ou a inexistência de ligações cruzadas e/ou grupos amidas livres não pertinentes para a formação de ligações de hidrogênio, que por sua vez contribui para a permeabilidade da água.

Outra técnica de microscopia bastante utilizada no estudo das características morfológicas das membranas é a microscopia de força atômica (MFA). A MFA faz parte de uma das modalidades de microscopia de varredura por sonda (SPM - *Scanning Probe Microscope*) baseada na interação entre a sonda e a amostra. A SPM é definida como um tipo de microscopia que utiliza os princípios básicos da varredura de superfícies através de uma sonda posicionada na extremidade de um suporte (*cantilever*) na obtenção de imagens e medidas das propriedades do material, superfícies químicas e biológicas (OLIVEIRA, 2012). Existem três modos de operação em MFA: com contato, contato intermitente ou *tapping mode* e sem contato (WILSON e BULLEN, 2007). O objetivo principal desta técnica é realizar a detecção da superfície e reproduzir um mapa da topografia superficial da amostra. Uma das vantagens desta técnica é que ela não provoca a destruição da superfície das amostras (WILSON; BULLEN, 2007).

Conforme já foi salientado, a MFA é uma ferramenta que proporciona a obtenção de imagens que permitem caracterizar as condições físicas de uma superfície. Um desses fatores seria a rugosidade. A rugosidade é quantificada pelo espaçamento vertical de uma superfície real a partir de sua forma ideal. O conceito de rugosidade tem implicações estatísticas, uma vez que leva em consideração fatores como o tamanho da amostra e o intervalo de amostragem (OLIVEIRA, 2012).

Para a rugosidade, os parâmetros mais comumente utilizados são a rugosidade média aritmética (R_a) e a raiz média quadrada da rugosidade (RMR) ou do inglês *RMS* (*root mean squared roughness*). Para ambos,

quanto maior o valor, maior é a variação topográfica da imagem, havendo entre si uma correlação (EATON; WEST, 2010). A Ra refere-se à média aritmética dos valores absolutos das alturas da superfície, obtida por meio da Equação 5:

$$Ra = \sum_n^N = 1 \frac{|Z_n - \bar{Z}|}{N} \quad \text{Equação (5)}$$

$$RMS = \sqrt{\sum_n^N = 1 \frac{(Z_n - \bar{Z})^2}{N}} \quad \text{Equação (6)}$$

onde Z corresponde à altura da amostra, em nm e N é equivalente ao número de pontos na área da amostra. A rugosidade RMS , definida pela Equação 6, é mais sensível a picos e vales do que a Ra , devido à quadratura da amplitude no seu cálculo (OLIVEIRA, 2012).

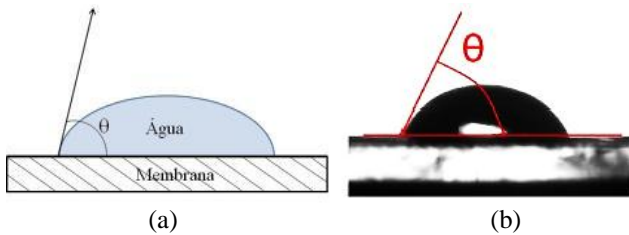
2.5.2 Ângulo de contato

Uma das características mais importantes que justificam a presença da colmatação é a hidrofobicidade das membranas. A hidrofobicidade é fortemente influenciada pela composição química do polímero utilizado na confecção da membrana. O aumento da hidrofobicidade da membrana, através da inserção de grupos hidrofílicos (ex.: grupos hidroxila), permite uma maior transferência de massa de compostos hidrofílicos através de sua estrutura, porém acabam por perderem sua resistência térmica e mecânica (CRITTENDEN *et al.*, 2012).

O método mais comum para a determinação da hidrofobicidade da membrana é através da medida do ângulo de contato (LI *et al.*, 2008). Com base nas características químicas do material das membranas, o ângulo de contato (θ) pode ser utilizado para se obter informações a respeito das propriedades energéticas da superfície da membrana. Existem duas técnicas utilizadas para a medição do ângulo de contato: o método da gota séssil ou o método da bolha cativa. O método da gota séssil é utilizado com o auxílio de um goniômetro. As informações que são recolhidas a partir da análise do ângulo de contato podem ser utilizadas para se calcular as propriedades da energia superficial específica da membrana, análises interfaciais detalhadas, bem como para avaliar qualitativamente a hidrofobicidade/hidrofobicidade da superfície da membrana. Esta última

talvez seja o parâmetro de caracterização de membranas mais utilizado por meio de medidas de ângulo de contato (EPA, 2012). O ângulo de contato é a medida do ângulo formado entre uma superfície sólida e a tangente traçada em um plano vertical na interface entre o plano da superfície sólida e a superfície de uma gota de líquido depositada sobre a superfície a ser analisada, conforme é verificado na Figura 18. A tensão de molhabilidade da superfície sólida é então determinada a partir de uma tabela de conversão (ISO, 2004).

Figura 18. Princípio físico da medida do ângulo de contato. (a) Esquema representativo; (b) exemplo de imagem da gota sêssil por microscopia.



Fonte: ISO (2004).

Quando uma gota de líquido é aplicada sobre a superfície da membrana, a gota terá uma forma específica resultando em um ângulo de contato específico com a membrana. O valor do ângulo de contato varia teoricamente de 0° a 180° . Quanto maior for a afinidade entre a gotícula de água e a superfície da membrana, menor o ângulo de contato, e quanto menor for a afinidade, maior o ângulo. Superfícies hidrofílicas apresentam um baixo valor para o ângulo de contato, enquanto que superfícies hidrofóbicas apresentam um ângulo de contato mais alto (BOUSSU, 2007).

2.5.3 Grau de rejeição de sais

Uma vez que o peso molecular de corte da membrana (*MWCO*) da membrana é geralmente divulgado pelo fabricante, a rejeição de sal (capacidade de dessalinização) pode ser um parâmetro útil para comparações entre membranas. O grau de dessalinização de uma membrana é geralmente descrito como a percentagem de rejeição salina de uma solução com concentração padronizada e em condições especificadas pelo fabricante e para cada tipo de membrana.

Para a padronização do teste deve ser especificado o tipo de sal utilizado. Para membranas de alta pressão como de nanofiltração e osmose inversa utiliza-se normalmente o NaCl (íon monovalente) enquanto que para membranas de nanofiltração e osmose inversa de baixa pressão, é comum o uso do MgSO₄ (íon bivalente) (CRITTENDEN *et al.*, 2012).

2.6 REMOÇÃO DE AGROTÓXICOS POR PROCESSOS DE SEPARAÇÃO POR MEMBRANAS

Plakas e Karabelas (2011a) citam que as investigações relacionadas ao uso de PSM no tratamento de água para a remoção de agrotóxicos começou por volta do final dos anos sessenta, quando Hindin *et al.*, (1969) estudaram a remoção de agrotóxicos clorados por osmose inversa através de membranas de acetato de celulose (AC). Os estudos iniciais mostraram que a filtração por osmose inversa utilizando-se membranas de AC era um processo de tratamento promissor na recuperação de água com baixas concentrações de substâncias orgânicas, incluindo os agrotóxicos.

O sucesso na remoção de agrotóxicos de águas para fins potáveis através de processos de separação por membranas (PSM) está intimamente relacionado com o tipo de membrana a ser utilizada. Importantes aspectos devem ser levados em consideração como o peso molecular de corte da membrana (*MWCO*), porosidade, grau de rejeição de espécies iônicas, rugosidade, carga superficial e composição química da membrana. Além disso, a significância de cada parâmetro na remoção dos agrotóxicos está diretamente relacionada com as propriedades do soluto, como seu peso molecular (*PM*), tamanho molecular, constante de dissociação ácida (*pKa*) e hidrofobicidade (*K_{ow}*). Estes parâmetros somados determinam a força de interação entre o composto e a membrana.

Muitas pesquisas têm mostrado que a nanofiltração e a osmose inversa são técnicas eficazes na remoção destes poluentes. Segundo Kiso *et al.*, (2000), levando-se em consideração que a maioria dos agrotóxicos possui peso molecular superior a 200 Da e tamanho iônico em torno de 1 nm, a atenção dos pesquisadores volta-se para o uso de membranas de alta pressão como a nanofiltração e a osmose inversa. Alguns estudos consideram essas tecnologias mais apropriadas como processo de separação para a remoção de agrotóxicos a partir de fontes de águas contaminadas.

No entanto, os mecanismos específicos de rejeição dos mesmos são em grande parte desconhecidos (DURANCEAU; TAYLOR, 2011). O conhecimento da relação entre a natureza química da membrana e do

agrotóxico irá resultar na criação de critérios úteis para a escolha de uma membrana de osmose inversa mais adequada para a remoção dos agrotóxicos (CHIAN *et al.*, 1975).

Teoricamente, os principais mecanismos que governam os processos de remoção de agrotóxicos por nanofiltração e osmose inversa são a repulsão (estérica e eletrostática) por parte da membrana, retenção física baseada nos reduzidos tamanhos de poros das membranas, propriedades químicas das moléculas a serem separadas e a interação química entre o soluto e a estrutura da membrana (KOŠUTIĆ e KUNST, 2002; XU *et al.*, 2005; PLAKAS E KARABELAS 2011b).

Segundo Chen *et al.* (2004), os agrotóxicos podem ser rejeitados tanto por exclusão por tamanho como por mecanismos controlados por difusão. Se a molécula é muito larga para atravessar a camada ativa da membrana, o mecanismo de exclusão por tamanho é dominante. Se a molécula está em uma faixa de tamanho próxima ao tamanho dos poros da membrana, força de Van der Waals ou outras interações com a superfície podem afetar a interação entre a superfície da membrana e a molécula durante a transferência de massa. Diante disso, o controle da difusão pode dominar e a concentração do permeado pode refletir na concentração da solução de alimentação, no fluxo e na taxa de recuperação. Por último, se o soluto for muito pequeno, nenhuma interação irá ocorrer com a superfície da membrana, onde a convecção irá prevalecer e nenhuma rejeição irá ocorrer.

A presença de grupos funcionais polares e pontes de hidrogênio aumentam a solubilidade de compostos polares a exemplo da água, proporcionando assim o maior fluxo de água através da membrana. Já para moléculas maiores, espera-se uma menor difusividade ou que sejam incapazes de atravessar a estrutura da membrana. Íons monovalentes como Na^+ e Cl^- possuem maior permeabilidade que íons divalentes a exemplo do Ca^{+2} e Mg^{+2} . Isto é causado pela maior repulsão eletrostática promovida pelos íons divalentes (CRITTENDEN *et al.*, 2012).

Para espécies orgânicas (não iônicas) a separação é determinada pela afinidade entre a superfície da membrana e o peso molecular do soluto. Muitas espécies não iônicas são adsorvidas pela membrana e a separação só é estabelecida devido à baixa mobilidade do soluto através da estrutura da membrana em comparação com a água. Desse modo, é possível ocorrer situações em que a remoção de espécies iônicas não alcança as mesmas proporções de remoção quanto às das espécies não iônicas (SCOTT, 1995).

A adsorção de espécies orgânicas no material da membrana é um aspecto importante na remoção de traços de compostos orgânicos por

nanofiltração e osmose inversa (KISO *et al.* 2001). Contaminantes orgânicos que podem ser adsorvidos pelas membranas geralmente são hidrofóbicos (alto K_{ow}) ou apresentam pontes de hidrogênio em suas ligações (KARABELAS; PLAKAS, 2011c).

A presença da matéria orgânica com elevado peso molecular como os ácidos húmicos também pode favorecer a remoção de agrotóxicos por nanofiltração (BOUSSAHEL *et al.*, 2002; CRITTENDEN *et al.*, 2012). Zhang *et al.* (2004) reportam que no caso da água de rio, os agrotóxicos podem associar-se com grupos funcionais (ex.: MON) e formar complexos macromoleculares, o que aumenta o efeito de exclusão por tamanho e a adsorção dos agrotóxicos na superfície externa ou no interior dos poros da membrana, o que é causado principalmente pela hidrofobicidade desses complexos.

Košutić e Kunst (2002) avaliaram a remoção de poluentes orgânicos, dentre eles agrotóxicos, por nanofiltração e osmose inversa. De acordo com os resultados foi verificado que a rejeição de moléculas orgânicas não ionizadas por membranas com tamanho de poro reduzido é influenciada tanto por parâmetros físicos (peneiramento) quanto por interações físico-químicas. Já para membranas com tamanho de poros maiores, a rejeição é influenciada por interações físico-químicas entre o material da membrana, o soluto e o solvente. É verificado também que a remoção de agrotóxicos é prevenida por mecanismos de retenção física baseado no tamanho molecular do soluto e no tamanho de poro da membrana.

Berg *et al.* (1997) estudaram a remoção de agrotóxicos por nanofiltração. Neste estudo verificou-se que a rejeição de traços orgânicos não carregados é influenciada principalmente pelo impedimento estérico enquanto que as altas rejeições de traços orgânicos polares podem ser explicadas por interações eletrostáticas com a carga superficial da membrana.

Segundo Plakas e Karabelas (2011b), a retenção de resíduos de agrotóxicos através de membranas varia de muito satisfatória, principalmente para membranas de nanofiltração e osmose inversa “*tight*” ou fechadas, a moderada ou baixa para outras membranas de nanofiltração, denominada “*loose*” ou abertas. Os autores observaram através de ensaios de nanofiltração a formação de uma camada densa de *fouling* na superfície da membrana (cálcio e ácidos húmicos) a qual serviu com uma barreira adicional para o aumento dos efeitos de retenção física (peneiramento). Na discussão do trabalho foi apontado que a formação desta camada densa provocou a mudança das características superficiais da membrana, inclusive em seu ângulo de contato e na sua capacidade de rejeição de sais. Por fim,

esse fenômeno pareceu ser mais acentuado no caso de membranas mais “fechadas” e carregadas negativamente.

Plakas e Karabelas (2008) estudaram a remoção de agrotóxicos por nanofiltração e osmose inversa. Em geral a exclusão por tamanho foi o mecanismo dominante para as membranas de nanofiltração e osmose inversa, principalmente no caso de membranas com tamanho de poro semelhante ao tamanho da molécula. Já as membranas mais “fechadas” foram as que apresentaram as melhores eficiências de remoção. Para as membranas mais “abertas” a remoção foi influenciada pela adsorção dos agrotóxicos na superfície da membrana. Experimentos de filtração contendo soluções salinas revelaram um efeito significativo dos cátions divalentes na remoção dos agrotóxicos, efeito este podendo ser positivo ou negativo, dependendo do tipo da membrana. Já o efeito do ambiente iônico contendo íons monovalentes (Na^{+1}) na remoção dos agrotóxicos pareceu ser menor. Para as membranas mais “fechadas” obtiveram-se remoções superiores a 95%. Já para as membranas com maior porosidade as remoções se situaram entre 75 e 90%, dependendo das características dos solutos.

Van der Bruggen *et al.* (1998) estudaram a nanofiltração como método para a remoção de agrotóxicos em águas subterrâneas. Foi concluído neste trabalho que o tamanho da molécula de agrotóxico foi o parâmetro mais importante na remoção, podendo ser representado pelo peso molecular ou mais precisamente pelo diâmetro molecular. Não foi verificado o efeito da concentração dos agrotóxicos nas eficiências de remoção, porém a matriz (água subterrânea) causou um aumento na remoção dos compostos e conseqüentemente, a queda no fluxo.

Van der Bruggen *et al.* (1999) estudaram a remoção de uma série de moléculas orgânicas por nanofiltração. Segundo os autores, além dos parâmetros de tamanho, outros dois parâmetros mostraram causar influência no processo, sendo eles a polaridade e a carga da molécula. Ainda segundo os autores, o comportamento de retenção de uma molécula orgânica também pode ser influenciado por efeitos de carga. Dependendo da natureza da membrana (carga), maiores ou menores retenções podem ser obtidas com base no peso molecular ou qualquer outro parâmetro de tamanho. Para este efeito existem diferenças importantes entre as membranas, sendo que a influência da carga é pequena para membranas com poros pequenos, mas pode ser importante quando os tamanhos dos poros são maiores.

Boussahel *et al.* (2000) estudaram a remoção de resíduos de agrotóxicos. Foram também investigadas a influência da matéria orgânica e inorgânica, sulfatos e cloretos na remoção e adsorção dos agrotóxicos. O

peso molecular também influenciou na remoção, sendo que os agrotóxicos com maiores pesos moleculares tiveram as maiores taxas de remoção. A influência da matéria inorgânica nas eficiências de remoção foi diferente para cada membrana. O aumento na eficiência deve-se principalmente ao bloqueio que a matéria inorgânica em altas concentrações proporciona nos poros das membranas. Este bloqueio provoca uma queda na permeabilidade da membrana, impedindo a passagem do soluto. Este fenômeno é comum em membranas com tamanho de poros elevados. Utilizando-se uma matriz real, as eficiências tiveram uma pequena queda em comparação com as outras matrizes devido a uma maior adsorção dos solutos na membrana.

3. MATERIAIS E MÉTODOS

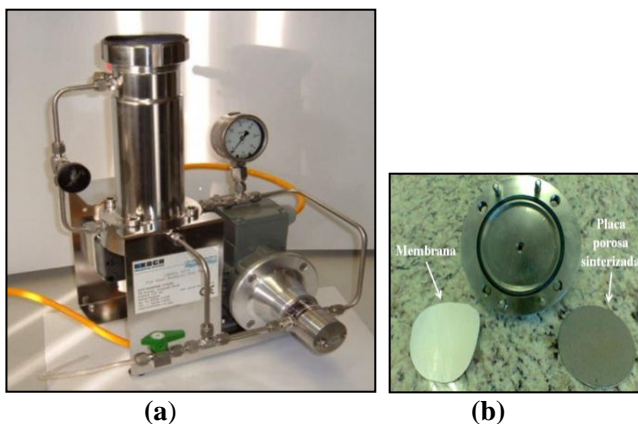
Este trabalho foi realizado nas dependências do Laboratório de Reuso de Águas (LaRA), no Laboratório de Potabilização das Águas (LaPOÁ) e no Laboratório Integrado de Meio Ambiente (LIMA), todos pertencentes ao Departamento de Engenharia Sanitária e Ambiental (ENS) da Universidade Federal de Santa Catarina (UFSC). O Laboratório Integrado de Meio Ambiente (LIMA), além de disponibilizar os equipamentos cromatográficos, também contribuiu com o fornecimento de materiais e apoio técnico durante o andamento desta pesquisa. As análises de microscopia de força atômica (AFM) foram realizadas no Laboratório de Sistemas Anisotrópicos do Departamento de Física (CFM) da UFSC. As análises de microscopia eletrônica de varredura (MEV) foram realizadas no Laboratório Central de Microscopia Eletrônica (LCME) também pertencente a UFSC. Os ensaios de ângulo de contato foram realizados no Centro de Referência de Reuso de Água (CIRRA), vinculado ao Departamento de Engenharia Hidráulica e Sanitária da Escola Politécnica da Universidade de São Paulo (USP).

3.1 MATERIAIS

3.1.1 Unidade de filtração

A unidade de filtração em bancada, *LabCell* CF-1, fornecida pela empresa Koch Membranes Systems[®], consiste em um equipamento de bancada para ensaios qualitativos de filtração por membranas de microfiltração, ultrafiltração, nanofiltração e osmose inversa em regime de batelada. A unidade de filtração pode ser visualizada na Figura 19.

Figura 19. Unidade de filtração de bancada. (a) *LabCell* CF-1 (Koch Membrane Systems®); (b) suporte para a membrana plana.



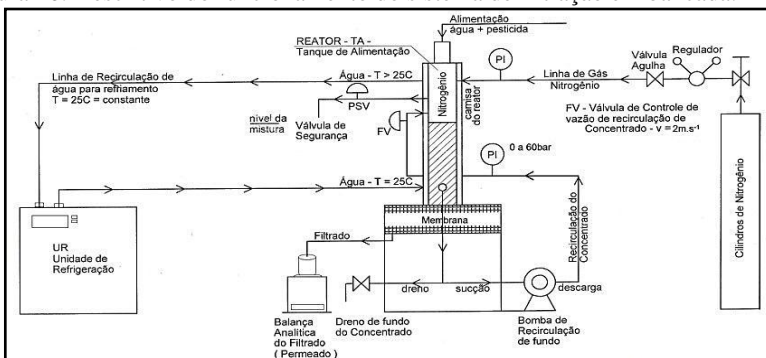
O dispositivo utiliza-se de membranas planas, com diâmetro de 75 mm e área efetiva de 0,0028 m², capacidade volumétrica de 0,5 L e uma bomba de alimentação/recirculação. As especificações gerais do equipamento estão dispostas no Quadro 10.

Quadro 10. Especificações técnicas do *LabCell* CF-1.

Propriedade	Classificação
Área efetiva de membrana (m ²)	0,0028
Diâmetro externo da membrana (mm)	75
Capacidade volumétrica (L)	0,5
Pressão máxima (bar)	35
Temperatura máxima de operação (°C)	90
Velocidade tangencial (m.s ⁻¹)	2
Vazão máxima da bomba de recirculação (L.min ⁻¹)	1,8
Material de fabricação	Aço inoxidável

Para garantir a pressão necessária para os ensaios de nanofiltração e osmose inversa, o sistema foi conectado a um cilindro de gás nitrogênio (N₂). A preferência pelo nitrogênio dá-se pela sua característica inerte, não havendo contato de impurezas com a amostra a ser filtrada. Na Figura 20 tem-se apresentado o esquema descritivo do sistema de filtração.

Figura 20. Descritivo do funcionamento do sistema de filtração em bancada.



Durante todos os experimentos de filtração, a temperatura foi mantida a 25°C com o auxílio de um banho termostatzado com recirculação. O permeado foi coletado e pesado em balança analítica e convertido em unidade volumétrica para a quantificação do fluxo permeado.

3.1.2 Membranas comerciais de nanofltração e osmose inversa

Para este trabalho foram selecionadas três membranas de nanofltração e três de osmose inversa fabricadas por dois tipos de materiais, acetato de celulose (AC) e poliamida composta (ou *TFC*). As membranas de AC foram escolhidas por serem fabricadas por um material tradicional e versátil, com matéria prima abundante, além de possuir maior resistência química e apresentar um custo menor do que as membranas de *TFC*. As membranas de *TFC* foram selecionadas devido aos bons resultados obtidos em diversas pesquisas em se tratando da remoção de compostos orgânicos presentes em água (FRONK *et al.*, 1990; HOFMAN *et al.*, 1997; CAUSSERAND *et al.*, 2005; XU *et al.*, 2005; SEE, 2007; AHMAD *et al.*, 2008; DÍAZ, 2008; YANGALI-QUINTANILLA *et al.*, 2010). Além disso, as membranas de *TFC* possuem faixas mais amplas de operação em termos de pH, temperatura, e pressão, além de proporcionar maiores taxas de fluxo. Para esta pesquisa foram adquiridas folhas planas (30 cm x 30 cm) de membranas de nanofltração e osmose inversa conforme configuração exigida pelo piloto utilizado durante os testes. Tanto para os ensaios de nanofltração como de osmose inversa, foram utilizadas três membranas planas comerciais, cujas características são indicadas no Quadro 11.

Quadro 11. Características das membranas de nanofiltração e osmose inversa.

Membrana	Nome comercial	Fabricante	Material	MWCO	Rejeição salina (%)	Máx. Pressão (bar)	Máx. Temp (°C)	Faixa ótima de pH
Nanofiltração	NF90	Dow Chemical Company®	TFC ⁷	150-300	>97 MgSO ₄	41	45	2-11
	NF270	Dow Chemical Company®	TFC	200-300	>97 MgSO ₄	41	45	3-10
	CK	GE Osmonics®	AC ⁸	2000	>97 MgSO ₄	31	30	5-6,5
Osmose inversa	SG	GE Osmonics®	TFC	-	98,5 NaCl	41	50	5,5-7
	HR	Koch Membrane Systems®	TFC	-	99,5 NaCl	41	45	4-11
	CE	GE Osmonics®	AC	-	97,5 NaCl	31	30	5-6,5

Fonte: Dados do fabricante.

⁷ Poliamida composta por filme fino (TFC)

⁸ Acetato de celulose

3.1.3 Agrotóxicos

A escolha dos agrotóxicos metomil, carbofurano e carbaril foi baseada em função da existência de métodos analíticos de detecção já estabelecidos (EPA 531.2), a presença histórica destes contaminantes em fontes de água devido a atividades agrícolas próximas a mananciais de abastecimento, e por representarem uma classe de inseticidas utilizados com frequência no combate a pragas em diversas culturas agrícolas e devido ao risco que estes compostos podem causar ao meio ambiente e a saúde humana (ANVISA, 2003). No Quadro 12 encontram-se as especificações dos agrotóxicos utilizados.

Quadro 12. Informações químicas e comerciais dos agrotóxicos utilizados.

Agrotóxico	Fórmula química	Fabricante	PM* (g.mol ⁻¹)	Pureza
Metomil	C ₅ H ₁₀ N ₂ O ₂ S	Sigma Aldrich	162,2	P.A**
Carbofurano	C ₁₂ H ₁₅ NO ₃	Sigma Aldrich	221,2	P.A
Carbaril	C ₁₂ H ₁₁ NO ₂	Sigma Aldrich	201, 2	P.A

*Peso Molecular; ** Padrão Analítico.

3.1.4 Águas de alimentação

Para os testes de filtração foram utilizadas três tipos de água de alimentação: água ultrapura (AUP), água de manancial ou bruta (AB) e água pré-tratada ou microfiltrada (ABM). Tanto para os ensaios de caracterização das membranas através de ensaios de permeabilidade, quanto para os ensaios de filtração foi utilizada a água AUP. Para estes último a água AUP serviu como forma de controle ou branco.

A água AUP foi produzida a partir da purificação de água destilada através de um sistema compacto de água ultrapura modelo *Easy Pure RI da Barnstead*[®]. Com o propósito de simular uma condição real de filtração de água de manancial por sistema de membrana, foram utilizadas amostras de água superficial coletadas em um manancial da região de Florianópolis,SC, o qual é utilizado para a captação de água para abastecimento. Esta fonte de água foi escolhida em função das suas características naturais preservadas e pelo mínimo contato com fontes de poluição. O terceiro e último tipo de água utilizada, a ABM teve a função de simular uma condição ideal ou pelo menos recomendável para o tratamento por membranas de nanofiltração e osmose inversa, onde são imprescindíveis etapas de pré-tratamento com o objetivo de remover partículas e materiais suspensos que possam

comprometer ou reduzir a eficiência das membranas de nanofiltração e osmose inversa.

Logo após as coletas, tanto a água AB como a água ABM eram armazenadas a uma temperatura de 4°C até o início dos ensaios. O pré-tratamento das águas brutas por microfiltração ocorreram imediatamente após a coleta. Para todas as coletas da AB, as amostras foram analisadas com base em parâmetros de qualidade de água, conforme especificados no Quadro 13. As mesmas análises foram realizadas para a água microfiltrada.

Quadro 13. Relação dos parâmetros analíticos avaliados, métodos e respectivos equipamentos utilizados.

Análise	Método	Equipamento
pH ^(*)	Potenciométrico	pHmetro Orion 210A
Cor aparente (uH) ^(*)	Redução da intensidade da luz ao atravessar a amostra	Espectrofotômetro HACH DR/2010
Cor verdadeira (uH) ^(**)	Redução da intensidade da luz ao atravessar a amostra	Espectrofotômetro HACH DR/2010
Turbidez (uT) ^(*)	Nefelométrico	Turbidímetro portátil HACH 2100P
Temperatura da água (°C) ^(*)	-	Termômetro acoplado ao condutivímetro digital/Instrutherm CDR-870
Alcalinidade (mg CaCO ₃ .L ⁻¹) ^(*)	Titulométrico (H ₂ SO ₄ – 0,02 N)	-
Dureza (mg CaCO ₃ .L ⁻¹)	Kit HACH - Método 8226/Titulométrico/EDTA	Espectrofotômetro HACH DR/2010
Condutividade (µS.cm ⁻¹) ^(*)	Condutância entre dois eletrodos inertes	Condutivímetro digital/Instrutherm CDR-870
SST ^I (mg.L ⁻¹) ^(*)	Método gravimétrico	-
SDT ^{II} (mg.L ⁻¹) ^(*)	Determinação a partir da condutividade elétrica (CE*fc)	-
Clorofila-a (µg.L ⁻¹)	Extração com etanol 80% e medição de absorbância em λ = 665nm e 750nm	Espectrofotômetro HACH DR/2010
Cloretos (mg.L ⁻¹)	Cromatografia iônica	Dionex ICS 5000
Sulfatos (mg.L ⁻¹)	Cromatografia iônica	Dionex ICS 5000
CODNP ^{III} (mg.L ⁻¹)	Combustão a 680 °C e detecção de CO ₂ em infravermelho	Analizador de carbono orgânico total/Shimadzu, modelo TOC LCSH

(*) análises realizadas empregando-se procedimentos recomendados pelo Standard Methods (APHA, AWWA, WPCF, 2005).^I – Sólidos Suspensos Totais; ^{II} – Sólidos Dissolvidos Totais (fc=0,67); ^{III} Carbono Orgânico Dissolvido Não Purgável.

3.1.5 Unidade de pré-tratamento por microfiltração

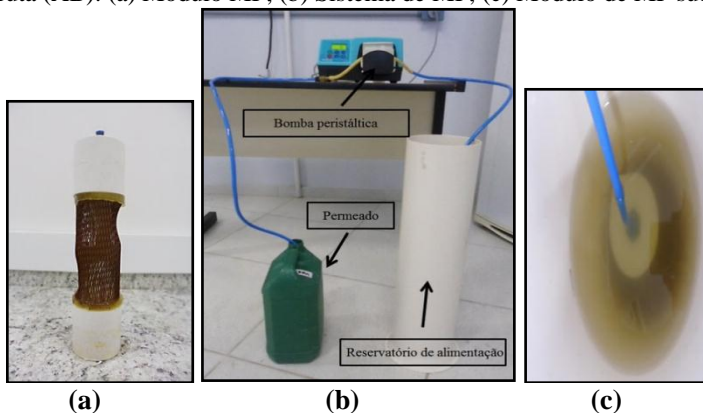
O Quadro 14 contém as especificações a respeito do módulo de microfiltração utilizado durante as etapas de pré-tratamento.

Quadro 14. Características do módulo de microfiltração.

Características da membrana de MF	
Material da Membrana	Polieterimida
Diâmetro dos poros	0,3 μm
Superfície filtrante	0,178 m^2
Configuração	Fibra Oca
Diâmetro do módulo	9 cm
Comprimento do módulo	32 cm
Fabricante	PAM Membranas Seletivas [®]

A configuração do sistema de microfiltração utilizado neste estudo pode ser visualizada na Figura 21.

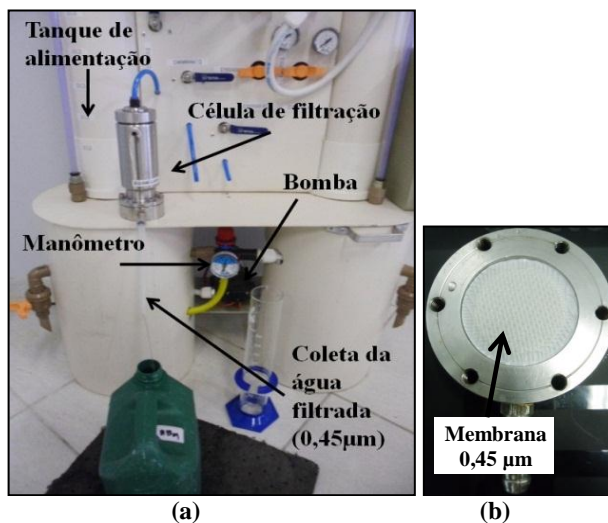
Figura 21. Imagens do sistema de microfiltração utilizado para o pré-tratamento da água bruta (AB): (a) Módulo MF; (b) Sistema de MF; (c) Módulo de MF submerso.



3.1.6 Unidade de SDI (*Silt Density Index*)

A Figura 22 mostra o sistema de SDI utilizado para o estudo da condição da água pré-tratada (ABM). A membrana utilizada durante os testes possuía diâmetro de 47 mm e 0,45 μm de porosidade.

Figura 22. Sistema piloto para a determinação do SDI. (a) descrição do sistema; (b) suporte para a membrana.

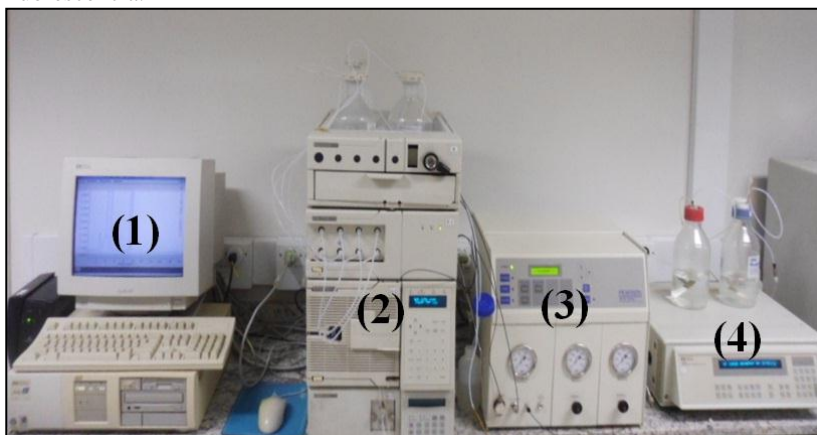


3.1.7 Instrumentação analítica para a quantificação dos agrotóxicos

Em geral, os N-metil-carbamatos são analisados por cromatografia líquida de alta eficiência (CLAE), por meio de métodos já publicados como o método da Agência de Proteção Ambiental Americana 531.2 (*Measurement of n-methylcarbamoyloximes and n-methylcarbamates in water by direct aqueous injection hplc with postcolumn derivatization*) (USEPA, 2001a) ou o método 6610B da Associação Americana de Saúde Pública (APHA, 2004). Para este trabalho foi adotado o método EPA 531.2, porém algumas modificações tiveram que ser realizadas em função da disponibilidade de equipamentos analíticos e materiais. Este método permite, dependendo da composição da matriz, a injeção direta da amostra sem a necessidade de etapas de pré-tratamento.

A quantificação dos agrotóxicos foi realizada por CLAE com derivatização pós-coluna e detector de fluorescência (DF). O cromatógrafo utilizado pertence a marca *Hawlett Packard*TM (HP), modelo HP 1050, e derivativador *Pickering* modelo PCX 5200. Uma coluna analítica de fase reversa de 250 x 4,6 mm e porosidade de 5 µm contendo octadecil C18, área superficial de 300 m²/g, carga de carbono de 15,5% e faixa de pH entre 1,8 e 11 foi utilizada para a separação dos carbamatos durante as análises cromatográficas. Na Figura 24 pode-se observar o aparato analítico utilizado.

Figura 23. Imagem da instrumentação analítica utilizada para a separação e quantificação dos agrotóxicos. (1) Computador responsável pela conversão do sinal eletrônico em sinal analítico; (2) CLAE; (3) derivativador pós-coluna; (4) detector de fluorescência.



Segue abaixo a descrição do funcionamento do CLAE-DF:

- ✓ **Fase móvel** – eluição da amostra em todo sistema utilizando água e acetonitrila, e gradiente linear na proporção de 30 % de acetonitrila e 70 % de água ultrapura filtrada em membrana orgânica de 0,22 µm, até alcançar 100 % de acetonitrila em 15 minutos.
- ✓ **Bomba quaternária** – proporciona o fluxo e o gradiente dos líquidos, permitindo melhor separação das substâncias analisadas programado com pressão máxima de 400 milibar e fluxo de 1 mL.min⁻¹.

- ✓ **“Loop” de injeção** – responsável pela precisão do volume da amostra a ser analisada – 223 µL. Para este volume foi realizada programação de 20 min.
- ✓ **Coluna analítica ou de separação** – coluna específica C18 de fase reversa para os carbamatos, composta (recheio) por sílica ultrapura e base desativada. A temperatura da coluna foi mantida a 30° C.
- ✓ **Detector de fluorescência** – detecção com excitação de 340 nm e emissão de 465 nm e fotomultiplicação de 12 vezes (*PMT gain* 12).
- ✓ **Integrador** – responsável pela integração das áreas dos picos dos carbamatos e, conseqüente quantificação do resíduo analisado.

3.2 DESENVOLVIMENTO EXPERIMENTAL

3.2.1 Determinação das condições experimentais de filtração

As condições de operação durante os ensaios de filtração, como temperatura e pressão, foram controladas. A temperatura foi monitorada através de um banho termostático, a qual foi mantida em 25°C. A pressão foi mantida constante ao longo do período de filtração.

De acordo com o volume de solução de alimentação utilizado durante os ensaios de filtração (300 mL) foi adotada uma taxa de recuperação de 70%. A Equação 9 apresenta a determinação desta taxa.

$$\% \text{ Recuperação} = \left(\frac{V_p}{V_a} \right) * 100 \quad \text{Equação (9)}$$

onde V_p é o volume de permeado produzido e V_a o volume da solução de alimentação.

A partir desta recuperação, foi produzido um volume de permeado de 0,210 L, volume este suficiente para a realização de todas as análises necessárias. Além da taxa de recuperação, que está intimamente ligada ao volume de permeado produzido, outra variável importante considerada nos ensaios de filtração foi o fator de concentração da solução de alimentação (F_c). Devido ao ensaio ser conduzido em modo de batelada, com produção contínua de permeado e recirculação total do concentrado há uma redução

do volume de alimentação com um consequente aumento de sua concentração. O fator de concentração foi determinado a partir da Equação 10.

$$F_c = \frac{V_a}{V_c} \quad \text{Equação (10)}$$

onde V_a é o volume de alimentação (em mL) e V_c o volume do concentrado (em mL).

Levando-se em conta uma recuperação de 70% de permeado, o F_c foi de aproximadamente 3,33.

3.2.2 Caracterização físico-química e hidrodinâmica das membranas

3.2.2.1 Microscopia eletrônica de varredura (MEV) e microscopia de força atômica (AFM)

O equipamento utilizado para a obtenção das imagens por MEV foi o microscópio JEOL JSM-6390LV *Scanning Electron Microscope*, sendo um microscópio de varredura convencional com filamento de tungstênio pertencente ao Laboratório Central de Microscopia Eletrônica (LCME) da UFSC. Para a obtenção das imagens de perfil das membranas, foi necessário fraturá-las. Para isso as membranas foram imersas em nitrogênio líquido a -196°C .

O microscópio de força atômica utilizado nesta pesquisa foi o modelo Nanosurf FlexAFM da Nanosurf, operado em modo *Tapping Mode*, ponta modelo TAP190, raio da ponta < 10 nm, frequência de ressonância de 190 kHz, constante de mola igual a 48 N/m e velocidade de varredura de 1 linha. s^{-1} . Todos os ensaios foram realizados no Laboratório de Sistemas Anisotrópicos do Departamento de Física (CFM) da UFSC.

3.2.2.2 Ângulo de contato

A hidrofobicidade das membranas foi analisada através das medidas do ângulo de contato por meio da técnica da gota sésil. Para tanto, foi utilizado um goniômetro modelo G10/DSA10, fabricante Krüss, pertencente ao Centro de Referência de Reuso de Água (CIRRA), vinculado ao Departamento de Engenharia Hidráulica e Sanitária da Escola Politécnica da Universidade de São Paulo (USP).

O procedimento de análise foi baseado na ISO 15989:2004. Para todas as membranas, os ensaios foram realizados em duplicata, com a deposição de no mínimo 10 gotas de água sob a superfície de cada amostra. A mensuração do ângulo foi realizada após 1 min.

3.2.2.3 Ensaio de remoção de sais

Em se tratando de condições distintas em relação à forma com que o teste é conduzido pelos fabricantes e a realidade diante desta pesquisa como dimensão (bancada) e operação (batelada), optou-se por realizar novos testes de remoção de sais sob as mesmas condições do fabricante, porém para uma situação em escala reduzida a exemplo da área da membrana (< 0,003 m²). Esta etapa teve o objetivo de caracterizar a capacidade ou nível de dessalinização de cada membrana em específico, tanto para sais monovalentes (NaCl) quanto bivalentes (MgSO₄). Os resultados obtidos neste ensaio foram comparados aos valores indicados pelos fabricantes e posteriormente relacionados com as capacidades de rejeição dos agrotóxicos.

Os ensaios consistiram na preparação de soluções de NaCl e MgSO₄, ambas em concentração igual a 2000 mg.L⁻¹ e volume de 0,5 L, tomando-se o cuidado de utilizar uma solução nova a cada membrana avaliada. Antes de iniciar os ensaios, as membranas foram compactadas com água ultrapura por aproximadamente uma hora. A eficiência quanto à remoção dos sais foi verificada por meio de medidas de condutividade elétrica (mS.cm⁻¹). A condutividade inicial foi mensurada com a solução dentro da célula de filtração como forma de contabilizar uma possível condutividade residual presente na célula de filtração. A temperatura foi mantida constante em 25^oC. Estes ensaios foram realizados com uma taxa de recuperação de permeado de 15%. Neste ensaio, foram adotadas pressões de 5 e 15 bar para nanofiltração e osmose inversa, respectivamente. O protocolo para a realização destes ensaios foi estabelecido segundo informações do fabricante.

A eficiência de remoção dos íons foi mensurada através da diferença entre a condutividade da solução de alimentação e a condutividade do permeado, representado por R (%) e determinado a partir da Equação 12.

$$R = \left(1 - \frac{C_p}{C_a} \right) \times 100 \quad \text{Equação (12)}$$

onde R é a capacidade de rejeição salina expressa em termos de percentagem (%), C_p a concentração de sal no permeado, expresso em termos de condutividade ($\mu\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$) e C_a a concentração de sal na água de alimentação ($\mu\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$).

3.2.2.4 Permeabilidade hidráulica

Um dos parâmetros mais importantes de caracterização das membranas é referente à sua capacidade de transporte. Esta medida é denominada de coeficiente de permeabilidade hidráulica (L_p) e é determinada através da equação de fluxo (Equação 13):

$$J_v = L_p(\Delta P - \Delta\pi) \quad \text{Equação (13)}$$

em que J_v é o fluxo volumétrico ($\text{L}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{h}^{-1}$), ΔP a variação da pressão (bar) e $\Delta\pi$ a diferença de pressão osmótica.

Na hipótese de não haver a presença de soluto, a pressão osmótica ($\Delta\pi$) torna-se nula e a Equação 13 adquire a forma (Equação 14):

$$J_{\text{água}} = L_p\Delta P \quad \text{Equação (14)}$$

Convencionalmente, a permeabilidade é exposta graficamente levando-se em conta os fluxos obtidos em função de um intervalo apropriado de pressões transmembrana. Com o auxílio de ferramentas como a regressão linear é possível calcular a equação da reta. Sendo assim, o coeficiente angular da reta corresponde ao valor da permeabilidade hidráulica.

É difícil estabelecer um procedimento padrão para a determinação da permeabilidade hidráulica das membranas. Vários fatores interferem na permeabilidade, como o grau de pureza da água de alimentação, temperatura, pressão e vazão de alimentação (velocidade tangencial). Para este estudo foi utilizada água ultrapura durante as filtrações em temperatura controlada de 25°C. A velocidade tangencial foi mantida em 2 $\text{m}\cdot\text{s}^{-1}$ de acordo com recomendações do equipamento.

Foram adotadas pressões de trabalho entre 5 e 20 bar para as membranas de nanofiltração e entre 10 e 30 bar para as membranas de osmose inversa, sendo os fluxos avaliados a cada 5 bar. Para todas as membranas foram coletados volumes de permeado para um período de 15 min. O fluxo permeado foi determinado conforme indicado na Equação 15.

Para a determinação dos fluxos volumétricos de permeado, foram coletadas amostras da água filtrada e imediatamente pesadas em balança analítica.

$$J_0 = \frac{V}{A.t} \quad \text{Equação (15)}$$

onde J_0 corresponde ao fluxo de permeado ($L/m^2.h$); V o volume coletado (L), inicialmente determinado em termos de massa; A a área efetiva da membrana (m^2) e t ao tempo de coleta.

3.2.3 Caracterização das águas de alimentação

Para este trabalho foram realizadas coletas de água de manancial ou água bruta (AB) durante um período de quatro meses (dez/2012 a mar/2013), totalizando seis coletas. Durante este período de coleta, realizou-se o monitoramento para a verificação das condições da água durante o período de estudo. As coletas foram realizadas de maneira alternada entre as amostras destinadas a nanofiltração e a osmose inversa, não havendo a possibilidade de serem realizados ensaios simultâneos entre as duas técnicas devido ao longo período de armazenamento da AB, sendo que poderiam ocorrer alterações indesejadas na qualidade da água. Além disso, as coletas foram realizadas em datas próximas a fim de se evitar tais variações nas características da AB.

Diferentes parâmetros analíticos foram avaliados para a caracterização das águas bruta proveniente do manancial de abastecimento. No local de coleta foram realizadas medidas de temperatura da água e posteriormente as coletas de amostras para a determinação de carbono orgânico dissolvido não purgável (CODNP), clorofila-a, cloretos e sulfatos, as quais eram armazenadas (resfriadas) de acordo com procedimentos padrões de preservação para posterior análise em laboratório. Os parâmetros pH, cor (aparente e verdadeira), turbidez, condutividade, alcalinidade total, dureza total, sólidos totais suspensos (STS) e sólidos totais dissolvidos (STD) foram determinados imediatamente após a chegada das amostras ao laboratório. Estes mesmos parâmetros foram utilizados para caracterizar a água microfiltrada (ABM) após a etapa de pré-tratamento.

3.2.4 Determinação do índice de densidade de sedimentos (*SDI*)

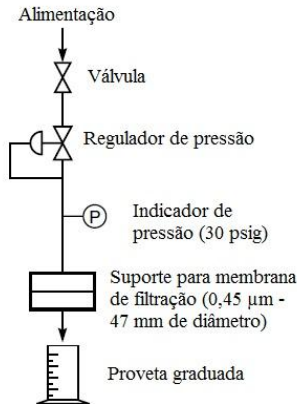
O índice de densidade de sedimentos (*SDI*) foi determinado a partir de um procedimento de filtração padrão, no qual se estabelece o tempo necessário para que sejam recolhidos os primeiros 500 mL do permeado. Empregando-se a mesma membrana, o mesmo volume é novamente recolhido após um intervalo de tempo t . O *SDI* pode então ser estimado a partir da relação entre os tempos de filtração, conforme a Equação 8 (ASTM, 2001).

$$SDI = \frac{100x \left[1 - \left(\frac{ti}{tf} \right) \right]}{t} \quad \text{Equação (8)}$$

onde ti é o tempo de coleta inicial da amostra de 500 mL, tf é o tempo da coleta final da amostra de 500 mL e t é o tempo de duração do teste.

Esse teste consistiu em uma filtração em modo perpendicular (*dead-end*) a 30 psi (2,1 bar) em uma membrana de 47 mm de diâmetro com tamanho de poro de 0,45 μm (ASTM, 2001), conforme a representação esquemática da Figura 23.

Figura 24. Representação esquemática do sistema utilizado para o teste de *SDI*.



Fonte: Adaptado de Baker (2004).

3.2.5 Preparação das águas de alimentação

Para este trabalho adotou-se uma concentração individual de cada agrotóxico, estabelecida em $50 \mu\text{g.L}^{-1}$. Esta concentração foi adotada a partir de dados encontrados na literatura em se tratando da concentração média destes agrotóxicos encontrados próximos a áreas agrícolas. Em função da solubilidade, os padrões analíticos de metomil, carbofurano e carbaril foram primeiro dissolvidos em acetonitrila (grau HPLC) e armazenados a uma temperatura de -10°C com concentração inicial de cada agrotóxico de 200mg.L^{-1} (solução estoque). Deve ser salientado que o efeito do cosolvente (acetonitrila) utilizado na preparação da solução estoque não foi estudado.

As águas de alimentação foram preparadas adicionando-se um volume pré-determinado de solução estoque contendo a mistura dos padrões de agrotóxico. Como forma de evitar a perda de agrotóxico por degradação, as soluções foram preparadas instantes antes a filtração, sendo que neste período as amostras ficaram armazenadas em geladeira e na ausência de luz.

A preparação das amostras de AUP, AB e ABM consistiram na fortificação de 0,3 L de cada água de alimentação com um volume de solução estoque de $75 \mu\text{L}$ contendo os três agrotóxicos. Vale ressaltar que foram realizadas análises preliminares das amostras de água de manancial (AB) para todas as coletas, onde verificou-se nas mesmas a ausência de metomil, carbofurano e carbaril.

3.2.6 Procedimentos de filtração

Um protocolo padrão foi utilizado para os ensaios de nanofiltração e osmose inversa, sendo este, composto por quatro etapas: primeiramente a membrana permaneceu submersa em água ultrapura por uma hora como forma de garantir sua hidratação, além de auxiliar na remoção de qualquer material preservante que pudesse estar aderido a membrana. Outra etapa importante foi a realização da compactação da membrana. A compactação é uma fase obrigatória do processo e tem como objetivo minimizar alterações na estrutura das membranas durante os ensaios. Durante a compactação foram medidos os fluxos de permeado utilizando-se a mesma pressão para o ensaio de filtração durante um período de 40 min, tempo considerado suficiente para o fluxo alcançar a estabilidade de acordo com ensaios preliminares.

A avaliação do fluxo foi realizada através de coletas da água filtrada a cada 10 min, considerando o tempo inicial a partir do início da produção

de permeado. Desta forma procurou-se evitar que ocorressem variações indesejadas durante os ensaios reais; a terceira etapa consistiu na retirada de toda a solução da água ultrapura utilizada na etapa de compactação com posterior preenchimento do tanque de alimentação da célula de filtração com a solução contendo os agrotóxicos. Os ensaios preliminares de compactação foram realizados utilizando-se as mesmas pressões dos ensaios de filtração, sendo de 8 e 15 bar para as membranas de nanofiltração e de 15 e 30 bar para as membranas de osmose inversa; a quarta e última etapa consistiu na retirada da membrana utilizada e limpeza da célula de filtração com enxágues de solução contendo 30% de acetonitrila para a remoção de resíduos de agrotóxico que porventura estivessem adsorvidos no equipamento, e ácido clorídrico 0,1N para auxiliar na remoção de matéria orgânica aderida a célula pelo uso das águas bruta e microfiltrada. Para cada ensaio uma nova membrana foi utilizada.

3.2.7 Determinação da remoção dos agrotóxicos

Outro fator importante avaliado foi a capacidade de rejeição dos agrotóxicos pelas membranas, sendo representado por R (%) e determinado a partir da Equação 16.

$$\%R = \left(\frac{Ca - Cp}{Ca} \right) \times 100 \quad \text{Equação (16)}$$

sendo %R igual à percentagem de rejeição dos agrotóxicos; Ca e Cp igual à concentração dos agrotóxicos na água de alimentação e no permeado, respectivamente.

3.2.8 Ensaios de adsorção

Como forma de verificar a capacidade de remoção dos agrotóxicos pelas membranas na ausência da pressão, foram realizados ensaios utilizando os mesmos aparatos instrumentais com a diferença do uso da pressão atmosférica no lugar das pressões que foram utilizadas nos testes anteriores. Para isso, foram preparadas soluções com concentrações conhecidas para os três agrotóxicos (50 µg.L⁻¹ cada). Antes de cada ensaio, foi recolhida uma alíquota da solução de alimentação e esta foi posteriormente analisada a fim de se conhecer a concentração inicial (Ci) de cada agrotóxico presente na solução. Todos os ensaios tiveram duração de

90 min. Durante este período, foram coletadas amostras a cada 30 min. A partir da concentração inicial e final das amostras para cada membrana foi possível calcular a concentração de cada agrotóxico potencialmente retida na superfície ou no interior da membrana. A Equação 17 relaciona a capacidade de adsorção da membrana em função da área e do volume da solução.

$$Q = \left(\frac{C_i - C_{eq}}{A} \right) \cdot xV \quad (\text{Equação 17})$$

sendo Q a massa de agrotóxico adsorvida por área de membrana, em $\mu\text{g} \cdot \text{m}^{-2}$; C_i e C_{eq} a concentração inicial e de equilíbrio, respectivamente; V o volume da solução de alimentação e A a área da membrana.

A metodologia utilizada para estudar a adsorção referente à quantidade (em massa) de agrotóxico adsorvido é relativo a área da camada superior da membrana. Porém a ocorrência da difusão dos componentes através da estrutura da membrana é inevitável. Diante da dificuldade em se calcular a área interna da membrana, optou-se por considerar apenas a área superficial.

3.2.9 Análise estatística dos dados

A análise estatística foi realizada com o auxílio do software *Statistica* versão 8.0. Foi realizada análise de regressão com variável independente para a determinação da correlação entre as remoções dos agrotóxicos e os parâmetros físico-químicos. Além disso, foram realizadas análises de médias por meio do Teste de *Tukey* para a determinação e identificação das diferenças significativas entre as remoções dos agrotóxicos e os parâmetros de operação com um nível de significância $p < 0,05$.

3.2.10 Procedimentos para a validação do método analítico

Por exigência do método, ao anteceder o início de uma análise é necessário verificar a confiabilidade e a credibilidade dos resultados fornecidos. Mediante estas adaptações foram cumpridas algumas etapas de validação para a implantação do método. A adaptação do método ocorreu em função do número reduzido de compostos analisados (três), não havendo com isso a necessidade de um longo tempo de corrida. Uma das

principais adaptações foi a retirada de um dos eluentes, o metanol, pois foi verificado em ensaios preliminares que poderia ocorrer uma separação adequada entre os três analitos apenas com o uso de dois eluentes, água e acetonitrila. Além disso, verificada a sensibilidade da resposta, foi utilizado um volume de injeção de 223µL de amostra durante os ensaios. A mudança do volume do *loop* foi outra conduta adotada.

A validação do método iniciou-se pela etapa de linearidade com o uso de padronização externa. Com a padronização externa foi possível realizar a construção de uma curva de calibração a partir de soluções-padrão de concentração conhecida (RIBANI *et al.*, 2004). A partir da regressão linear foi possível identificar o fator resposta (coeficiente angular da reta). A Equação 18 descreve esta relação linear simples entre a resposta (sinal) e a concentração ou massa da espécie de interesse.

$$y = ax + b \qquad \text{Equação (18)}$$

sendo y o eixo das ordenadas que representa a resposta ou o sinal instrumental, x o eixo das abcissas que representa a concentração da espécie de interesse, a o coeficiente angular da reta e b o coeficiente linear.

A linearidade incidiu em função da regressão de área *versus* a concentração do carbofurano, carbaril e metomil, por meio da injeção dos padrões. Prepararam-se sete níveis de concentração dos agrotóxicos a partir da solução mãe (200 mg.L⁻¹): 0,5; 1,0; 2,5; 5,0; 10,0, 25,0 e 50,0 µg.L⁻¹. Para cada concentração foram preparadas três soluções (triplicata), como forma de avaliar a precisão do equipamento em função da área obtida e também em função do tempo de retenção dos agrotóxicos, além de minimizar possíveis erros durante a preparação dos padrões. A linearidade foi avaliada por intermédio do cálculo de regressão linear pelo método dos mínimos quadrados, e verificou-se que os coeficientes de correlação (R²) indicaram uma relação linear entre a concentração e o sinal obtido, dentro dos valores aceitáveis de R² > 0,99 (ANVISA, 2003). O Instituto Nacional de Metrologia recomenda um R² > 0,90 (INMETRO, 2003). A seletividade ocorreu em função da comparação de amostras de água AUP com amostras das águas de alimentação (AB e ABM) das membranas de nanofiltração e osmose inversa contendo os analitos metomil, carbofurano e carbaril. A precisão e a exatidão foram analisadas, sucessivamente, através da injeção de três níveis de concentração de cada agrotóxico (pontos extremos e intermediários da curva analítica), por três vezes, totalizando nove injeções para cada agrotóxico. A análise da precisão foi determinada em condições

de repetibilidade (LANÇAS, 2004), injetando-se três vezes consecutivas os três padrões de cada concentração.

Na prática, a precisão pode ser determinada através do coeficiente de variação ou desvio padrão relativo (CV ou DPR), expresso em percentagem (%), dado pela Equação 19. Para a repetibilidade, são recomendadas no mínimo nove determinações, contemplando o intervalo linear do método (ANVISA, 2003).

$$CV(\%) = \frac{s}{\bar{x}} \times 100 \quad \text{Equação (19)}$$

sendo, s o desvio padrão e \bar{x} a média aritmética das medições (ANVISA, 2003; LANÇAS, 2004).

Segundo Anvisa (2003) e Lanças (2004), a exatidão de um método analítico expressa concordância entre os resultados obtidos experimentalmente e o valor considerado como verdadeiro ou aceito como referência. Este parâmetro deve ser determinado após o estabelecimento da linearidade, do intervalo linear e da especificidade, sendo verificada a partir de no mínimo nove determinações com três concentrações diferentes abrangendo o intervalo linear de concentração (baixa, média e alta). A exatidão é expressa pela relação entre a concentração média experimental e a concentração teórica, conforme a Equação 20.

$$\text{Exatidão} = \frac{\text{concentração média experimental}}{\text{concentração teórica}} \times 100 \quad \text{Equação (20)}$$

Os limites de detecção (LD) e quantificação (LQ) foram determinados experimentalmente através de cálculos de desvios, onde se verificou a menor concentração obtida com recuperação e dispersão aceitáveis. O LD foi calculado baseado em parâmetros da curva analítica através da relação entre o desvio padrão da resposta e o coeficiente angular da curva analítica, como segue a Equação 21.

$$LD = 3,3x \frac{s}{S} \quad \text{Equação (21)}$$

onde s é a estimativa do desvio padrão da resposta, podendo ser a estimativa do desvio padrão do branco, da equação da linha de regressão ou

do coeficiente linear da equação, e S é o coeficiente angular da curva analítica (RIBANI *et al.*, 2004).

Da mesma forma, o LQ foi calculado através da realização de uma estimativa do desvio padrão da resposta e a inclinação da curva analítica em níveis próximos ao LQ, conforme a Equação 22.

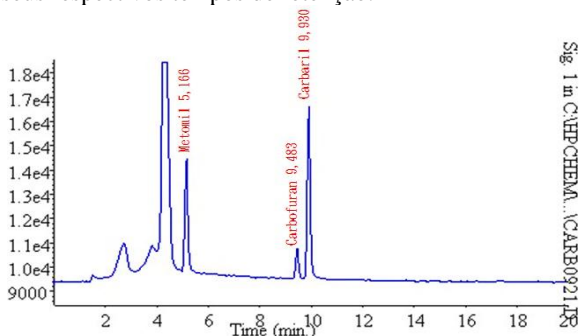
$$LQ = 10x \frac{S}{S} \quad \text{Equação (22)}$$

onde s correspondente a estimativa do desvio padrão da resposta, podendo ser a estimativa do desvio padrão do branco, da equação da linha de regressão ou do coeficiente linear da equação e S o coeficiente angular da curva analítica (RIBANI *et al.*, 2004).

3.2.11 Validação do método analítico

Na Figura 25 podem-se verificar os picos cromatográficos dos agrotóxicos com seus respectivos tempos de retenção. O metomil foi o agrotóxico que mostrou menor afinidade com a fase estacionária, sendo detectado com um tempo médio de 5,376 min. O carbofurano e o carbaril apresentaram maior afinidade com a fase estacionária e tempos de retenção próximos, 9,639 e 10,083 min, respectivamente.

Figura 25. Cromatograma representativo dos picos do metomil, carbofurano e carbaril com seus respectivos tempos de retenção.



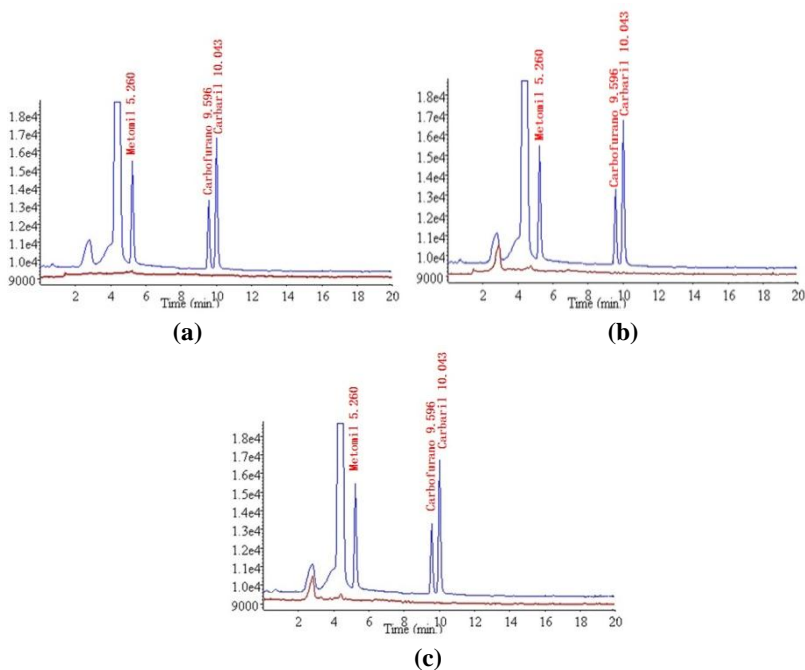
Segundo o Método 531.2 da EPA os tempos de retenção encontrados para o metomil, carbofurano e carbaril foram de 6,53, 14,80 e 17,00 min, respectivamente (USEPA, 2001a). Esta avaliação comparativa indica que os

tempos de retenção variam expressivamente de acordo com as condições experimentais.

3.2.11.1 Seletividade

A seletividade do método foi avaliada através da injeção de amostras da matriz da AUP (água ultrapura), AB (água bruta) e ABM (água bruta microfiltrada), cuja análise indicou ausência dos agrotóxicos na matriz anterior à fortificação, assegurando a seletividade do método (Figura 26). A seletividade da ABM foi realizada para garantir a ausência de interferentes após a AB passar pelo pré-tratamento por microfiltração.

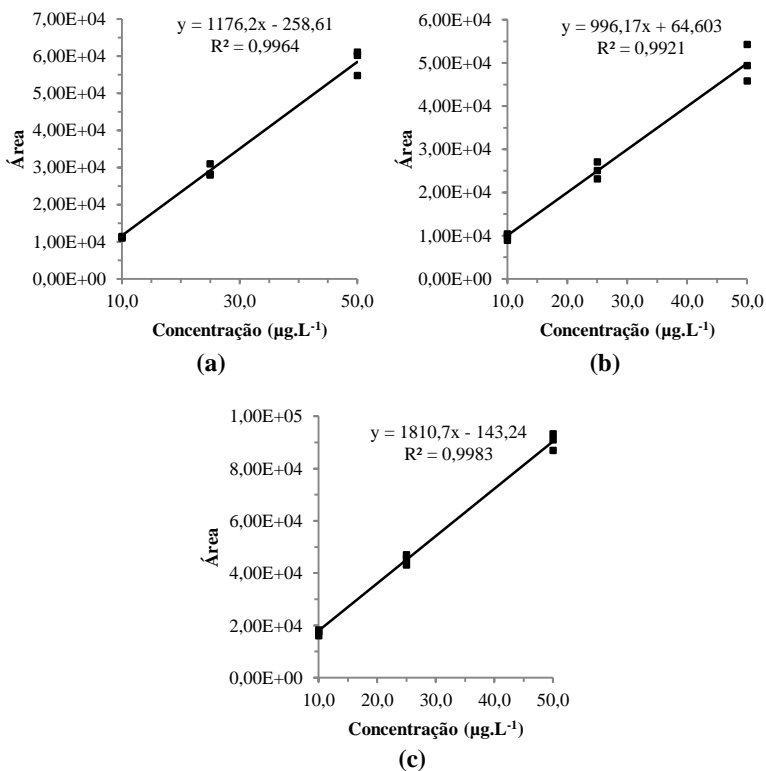
Figura 26. Seletividade para as águas de alimentação. (a) AUP, (b) AB e (c) ABM. Cromatograma da água de alimentação (linha vermelha) sobreposto ao cromatograma da água de alimentação fortificada com $50 \mu\text{g.L}^{-1}$ (linha azul).



3.2.11.2 Linearidade

A linearidade do método analítico foi determinada através da regressão da área do pico pela concentração do composto por injeção direta dos padrões. A Figura 27 mostra as curvas de calibração para o metomil, carbofurano e carbaril.

Figura 27. Curvas analíticas dos agrotóxicos. (a) Curva de calibração para o metomil; (b) Curva de calibração para o carbofurano; (c) Curva de calibração para o carbaril.



As faixas de trabalho e os valores correspondentes à regressão linear estão indicados na Tabela 1.

Tabela 1. Dados de equação da reta, coeficientes de determinação (R^2) e faixas de trabalho para os três agrotóxicos utilizados neste estudo.

Padrão	Equação da reta	R^2	Faixa de trabalho ($\mu\text{g.L}^{-1}$)
Metomil	$y = 1176,2.x - 258,61$	0,9964	0,5 - 50
Carbofurano	$y = 996,1.x - 64,60$	0,9921	0,5 - 50
Carbaril	$y = 1810,7.x - 143,24$	0,9983	0,5 - 50

O coeficiente de correlação (R^2) da regressão linear para as três curvas mostrou que o modelo adotado foi adequado à variação dos dados na relação entre a concentração e o sinal emitido. Os resultados de linearidade apresentados na Tabela 1 estão de acordo com recomendações da ANVISA e do INMETRO (ANVISA, 2003; INMETRO, 2003).

3.2.11.3 Precisão

A precisão foi calculada através do coeficiente de variação ou desvio padrão relativo das áreas dos picos através da injeção de padrões em três níveis de concentração diferentes e três repetições (tanto intradias quanto interdias) totalizando nove repetições que abrangeram a faixa linear de estudo (1, 5 e 50 $\mu\text{g.L}^{-1}$). A Tabela 2 mostra os resultados da etapa de precisão do método.

Tabela 2. Resultados da etapa de precisão.

Padrão	Fortificação ($\mu\text{g.L}^{-1}$)	Área média (nm^2)	Repetibilidade (precisão intradias)	Repetibilidade (precisão intermediária – interdias)
			RSD* ou CV** em %	RSD* ou CV** em %
Metomil	1	878,11	17,81	8,66
	5	4188,67	14,26	6,28
	50	56962,22	6,25	3,35
Carbofurano	1	1060,22	4,29	3,73
	5	4807,89	11,85	5,15
	50	48869,00	5,57	1,38
Carbaril	1	1694,89	10,03	1,51
	5	8200,11	11,12	0,82
	50	86791,56	10,69	1,28

*Desvio padrão relativo; **coeficiente de variação

Como se observa na Tabela 2 foi verificado uma pequena variação entre as três injeções realizadas. Entretanto, estes se encontram dentro da faixa de variação aceitável de acordo com o método 531.2 (USEPA, 2001a) que é de no máximo 20%. Desta forma, considerou-se que o equipamento apresentava boa precisão.

3.2.11.4 Exatidão

A exatidão foi determinada pela relação entre a concentração média experimental e a concentração teórica. A determinação da exatidão ocorreu da mesma forma que para a precisão, através da análise de padrões em três níveis de concentração diferentes e três repetições (tanto intradias quanto interdias) totalizando nove repetições, abrangendo a faixa linear de estudo (1, 5 e 50 $\mu\text{g.L}^{-1}$). Os valores de exatidão podem ser verificados na Tabela 3.

Tabela 3. Resultados da etapa de exatidão.

Padrão	Fortificação ($\mu\text{g.L}^{-1}$)	Relação média (%)	Exatidão intradias	Exatidão interdias
			RSD* ou CV** em %	RSD* ou CV** em %
Metomil	1	96,64	13,76	6,69
	5	75,62	13,43	5,91
	50	97,30	6,22	3,34
Carbofurano	1	103,05	4,57	3,97
	5	98,19	12,01	5,22
	50	101,03	5,57	1,38
Carbaril	1	101,51	9,25	1,39
	5	92,16	10,93	0,81
	50	96,02	10,67	1,28

*Desvio padrão relativo; **coeficiente de variação

Todos os resultados apresentaram-se dentro da faixa recomendada pelo método 531.2 (EPA, 2001), ou seja, recuperação entre 70 e 130%, com coeficiente de variação (CV) máximo de 20%.

3.2.11.5 Limites de detecção (LD) e quantificação (LQ)

Os limites de detecção (LD) e de quantificação (LQ) podem ser visualizados na Tabela 4. Por meio de testes de quantificação, determinou-se a menor concentração obtida com recuperação aceitáveis, obtendo-se LQ

de 0,71 $\mu\text{g.L}^{-1}$, 1,00 $\mu\text{g.L}^{-1}$ e 0,53 $\mu\text{g.L}^{-1}$ para metomil, carbofurano e carbaril, respectivamente. Por fim, obteve-se por meio de injeções sucessivas do padrão, o menor valor detectável não necessariamente quantificável, observando-se o menor sinal no tempo de retenção, que correspondeu ao LD de 0,23 $\mu\text{g.L}^{-1}$, 0,33 $\mu\text{g.L}^{-1}$ e 0,17 $\mu\text{g.L}^{-1}$ de metomil, carbofurano e carbaril, respectivamente.

Tabela 4. Limites de detecção (LD) e de quantificação (LQ).

Agrotóxico	LD ($\mu\text{g.L}^{-1}$)	LQ ($\mu\text{g.L}^{-1}$)
Metomil	0,23	0,71
Carbofurano	0,33	1,00
Carbaril	0,17	0,53

Para o método 531.2 da EPA os LD para o metomil, carbofurano e carbaril variaram entre 0,045 a 0,054 $\mu\text{g.L}^{-1}$, 0,043 a 0,058 $\mu\text{g.L}^{-1}$ e 0,043 a 0,065 $\mu\text{g.L}^{-1}$, respectivamente, de acordo com o modelo do reator (derivatizador), detector e volume de *loop* utilizados (USEPA, 2001a). Para o referido método não foram determinados os LQ. Os menores LD identificados no método 531.2 indicaram a maior sensibilidade por parte do método.

4. RESULTADOS E DISCUSSÃO

Neste capítulo serão apresentados e discutidos os resultados experimentais obtidos durante esta pesquisa de acordo com a seguinte ordem:

Etapa	Descrição
1 ^a	Caracterização das membranas de nanofiltração e osmose inversa.
2 ^a	Caracterização das águas de alimentação utilizadas para os ensaios de nanofiltração e osmose inversa.
3 ^a	Determinação dos fluxos de permeado produzidos durante os ensaios de filtração.
4 ^a	Desempenho das membranas de nanofiltração e osmose inversa na remoção dos agrotóxicos.

4.1 CARACTERIZAÇÃO FÍSICO-QUÍMICA E HIDRODINÂMICA DAS MEMBRANAS

A maioria dos fabricantes de membranas disponibiliza, a priori, algumas informações a respeito do comportamento físico e dinâmico das membranas como o peso molecular de corte (*Molecular Weight Cut-off-MWCO*), a capacidade de rejeição de sais e a permeabilidade hidráulica. Porém, as condições adotadas para a realização destes testes podem variar de acordo com cada fabricante. Kimura *et al.* (2004) verificaram que os dados fornecidos pelas membranas como a capacidade de rejeição de sais ou o peso molecular de corte (*MWCO*), os quais são geralmente utilizados na caracterização das membranas, não proporcionam informações quantitativas em termos de rejeição de compostos químicos (disruptores endócrinos e fármacos) por membranas de nanofiltração e osmose inversa.

Desta forma, procurou-se padronizar as condições de operação para a caracterização das membranas de nanofiltração e osmose inversa selecionadas para este estudo, onde foram analisadas a morfologia e a rugosidade superficial das membranas através da microscopia eletrônica de varredura (MEV) e da microscopia de força atômica (MFA), a hidrofobicidade através de medidas de ângulo de contato, a capacidade de rejeição de sais ou dessalinização através de sais padrão (NaCl e MgSO₄) e por fim a permeabilidade hidráulica.

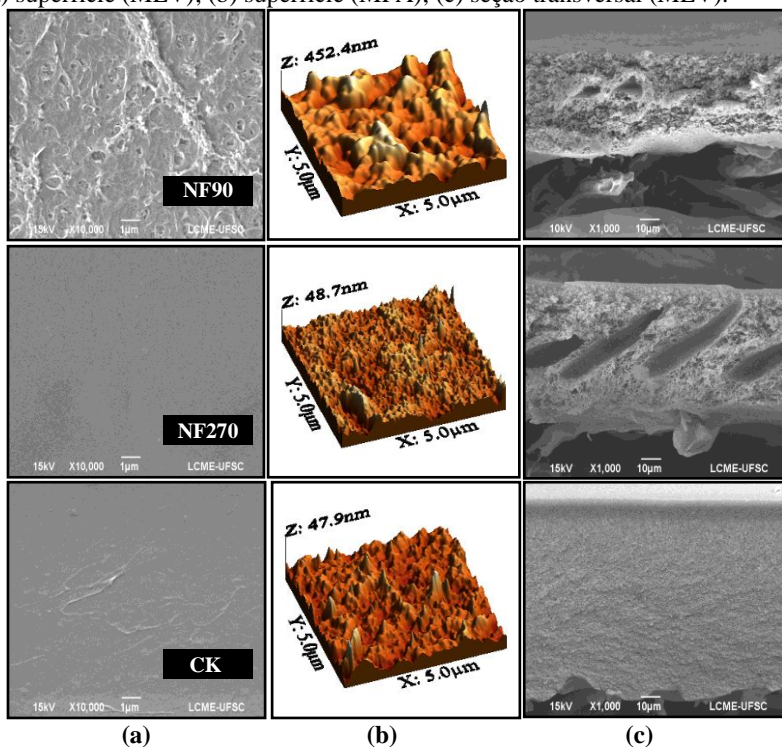
4.1.1 Morfologia e rugosidade superficial

Para o estudo sobre a caracterização superficial e estrutural das membranas, foram realizadas fotomicrografias por microscopia eletrônica de varredura (MEV), tanto de superfície quanto da seção transversal (fratura) das membranas de nanofiltração e osmose inversa. A principal função desta técnica está na pré-avaliação visual das características morfológicas das membranas. Diversos autores associam a rugosidade superficial das membranas com parâmetros de funcionamento (DÍAZ, 2008). Elimelech *et al.* (1997) citam que há uma tendência das partículas se acumularem preferencialmente em vales de membranas com superfícies rugosas.

A Figura 28a e 28c mostram as fotomicrografias superficiais e transversais (fratura), respectivamente, das membranas de nanofiltração obtidas por MEV.

Com o auxílio de outra técnica de microscopia, a microscopia de força atômica (AFM), foi realizada a análise da rugosidade superficial das membranas para diferentes áreas de escaneamento. A Figura 28b traz as imagens de microscopia de força atômica (AFM) das membranas de nanofiltração para uma área de 5 μm x 5 μm .

Figura 28. Fotomicrografias das membranas de nanofiltração NF90, NF270 e CK. (a) superfície (MEV); (b) superfície (MFA); (c) seção transversal (MEV).



Pelas fotomicrografias de MEV das superfícies (topo) observadas na Figura 28a, das três membranas de nanofiltração avaliadas, para a mesma faixa de ampliação (10000x), a NF90 foi a qual apresentou a superfície mais rugosa, além da presença de poros. Esta característica porosa da membrana NF90 também é verificada ao longo de sua estrutura, segundo a imagem fraturada da membrana (Figura 28c). A membrana NF270 mostrou ter a superfície mais lisa entre as membranas de nanofiltração (Figura 28a). Porém, em relação a sua morfologia transversal, a mesma possui uma estrutura altamente porosa sendo possível observar ainda a presença de sulcos. A membrana CK apresentou uma superfície relativamente rugosa em relação à membrana NF270. A característica que a distingue das outras membranas é a sua estrutura transversal espessa e densa. Mohammad *et al.* (2010) verificou também através de imagens de MEV que a membrana CK possui uma estrutura porosa na parte inferior, mas sua parte superior é

densa e rugosa, típica de membranas de acetato de celulose. Além disso, através de cálculos de espessura efetiva, o autor considerou a membrana CK como uma membrana bastante espessa. Os resultados de caracterização obtidos neste estudo para as três membranas de nanofiltração utilizadas neste estudo, corroboram com dados da bibliografia (BROOMS, 2010; GRUYTA, 2012).

Na sequência são apresentados os resultados das rugosidades superficiais das membranas de nanofiltração analisadas através do processamento das fotomicrografias obtidas por MFA (Figura 28b). A Tabela 5 apresenta os valores das rugosidades para as membranas de nanofiltração considerando-se as três áreas escaneadas.

Tabela 5. Medidas da rugosidade *RMS* e rugosidade média (R_a) das membranas de nanofiltração em função da área escaneada.

Membrana		Raiz quadrada da rugosidade média (<i>RMS roughness</i>) em nm				Rugosidade média (R_a) em nm			
		5µm x 5µm	10µm x 10µm	20µm x 20µm	Média	5µm x 5µm	10µm x 10µm	20µm x 20µm	Média
NF	NF90	58,16	80,39	94,04	77,53	45,46	61,89	70,14	59,16
	NF270	5,01	5,63	14,85	8,50	3,92	4,31	9,13	5,79
	CK	4,33	5,57	0,01	4,95	3,22	4,06	0,03	3,64

Pelos valores de rugosidade das membranas de nanofiltração segundo a Tabela 5, a membrana NF90 foi a que apresentou a superfície mais irregular e rugosa (Figura 28b), com rugosidade *RMS* média de 77,53 nm. Liu *et al.* (2011) determinou a rugosidade da membrana NF90 em $72,8 \pm 9,5$ nm para uma área de 10×10 µm.

Ao contrário da membrana NF90, a NF270 apresentou uma superfície lisa e de baixa rugosidade (Figura 28b) para a mesma área, com rugosidade *RMS* média de 8,50 nm. Mondal e Wickramasinghe (2008) também consideraram em seu trabalho a baixa rugosidade da membrana NF270 a partir de imagens de microscopia eletrônica.

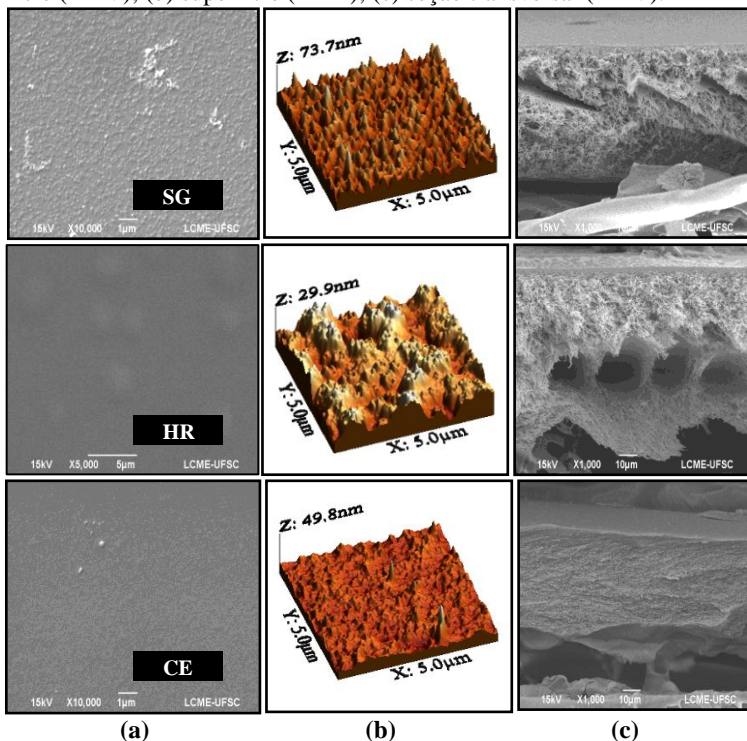
A superfície da membrana CK se mostrou mais regular e menos rugosa em comparação às outras membranas, com picos e vales bem definidos (Figura 28b). A rugosidade *RMS* média da membrana CK foi de 4,95 nm.

Segundo a Tabela 5, com exceção da área de 20×20 µm da membrana CK, tanto a raiz quadrada da rugosidade média (*RMS*) quanto à própria rugosidade média (R_a) cresceram na medida em que aumentou a

área de escaneamento. Esta característica pode ser verificada pela bibliografia (BOUSSU, 2007; DÍAZ, 2008; TAMIME *et al.*, 2011).

Em se tratando das membranas de osmose inversa, a Figura 29 mostra as fotomicrografias das três membranas estudadas. Pelas fotomicrografias de MEV das superfícies das membranas de osmose inversa observadas na Figura 29a, a membrana SG apresentou a superfície mais rugosa em relação às outras membranas. Ainda segundo a Figura 29a é possível verificar que as membranas HR e CE possuem uma superfície lisa, principalmente a HR. Quanto às imagens transversais das membranas segundo a Figura 29c, observa-se uma estrutura mais porosa além da presença de sulcos nas fotomicrografias das membranas SG e HR. Da mesma forma que para a membrana CK de nanofiltração, a membrana CE apresentou uma morfologia estrutural densa e homogênea, características estas, comuns para as duas membranas de acetato de celulose.

Figura 29. Fotomicrografias das membranas de osmose inversa SG, HR e CE. (a) superfície (MEV); (b) superfície (MFA); (c) seção transversal (MEV).



A Tabela 6 apresenta os valores de rugosidade para as membranas de osmose inversa avaliadas por MFA considerando-se as três áreas escaneadas. Dentre as três membranas, a Tabela 6 mostra que a SG foi a que apresentou os maiores valores de rugosidade, com rugosidade *RMS* média de 9,24 nm (Tabela 6). A Figura 29b mostra que a membrana SG possui uma superfície regular com definição clara de picos e vales. Brant *et al.* (2006) indicaram em seus estudos uma rugosidade *RMS* média para a membrana SG igual a 11,19 nm. Os autores concluíram em seus estudos que a membrana SG apresenta as características de uma membrana hidrofóbica formada por uma superfície rugosa. Norberg *et al.* (2007) determinaram a rugosidade média da membrana SG em 13,1 nm.

Tabela 6. Medidas da rugosidade *RMS* e rugosidade média (R_a) das membranas de osmose inversa capturadas por MFA em função da área escaneada.

Membrana		Raiz quadrada da rugosidade média (<i>RMS roughness</i>) em nm				Rugosidade média (R_a) em nm			
		5µm	10µm	20µm	Média	5µm	10µm	20µm	Média
		x 5µm	x 10µm	x 20µm		x 5µm	x 10µm	x 20µm	
OI	SG	7,90	8,69	11,14	9,24	6,23	6,63	7,89	6,92
	HR	4,70	6,81	7,87	6,46	3,80	5,46	6,12	5,13
	CE	2,64	3,44	3,54	3,21	1,84	2,46	2,56	2,29

De acordo com a Tabela 6 a membrana HR apresentou rugosidade *RMS* média de 6,46 nm. A membrana HR (Figura 29b) apresentou irregularidades em sua superfície devido a um possível mau acondicionamento da mesma, apresentando deformidade superficial, sendo sua análise prejudicada.

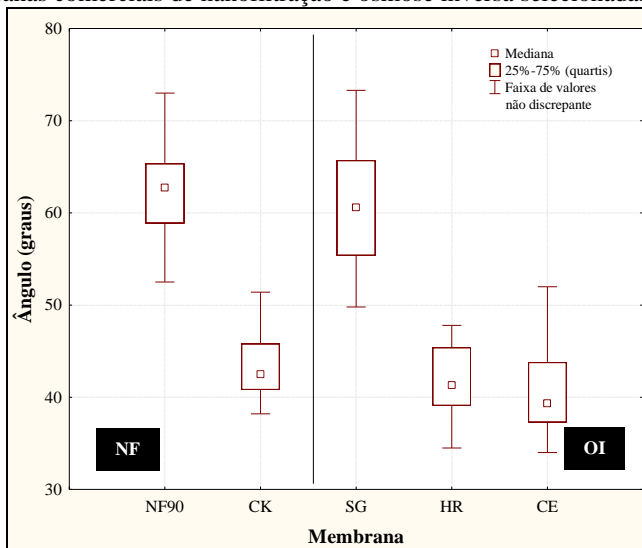
Quanto à topografia superficial da membrana CE, segundo a Figura 29b, observa-se que a mesma possui uma superfície suave, pouco acidentada, com presença de picos com alturas reduzidas, sendo que a mesma apresentou a rugosidade mais baixa entre as membranas de osmose inversa, com rugosidade *RMS* média de 3,21 nm.

De acordo com os resultados da morfologia superficial observados para cada membrana espera-se que as membranas que apresentaram as maiores irregularidades superficiais (mais rugosas), entre elas a NF90 e a SG, tenham um melhor desempenho quanto à remoção dos agrotóxicos.

4.1.2 Ângulo de contato

Na Figura 30 são apresentados os resultados experimentais das medidas de ângulo de contato das membranas de nanofiltração e osmose inversa estudadas.

Figura 30. Medidas do ângulo de contato e seus respectivos desvios padrão das membranas comerciais de nanofiltração e osmose inversa selecionadas.



Dentre as membranas de nanofiltração, a membrana NF90 foi a que apresentou o maior ângulo de contato, com valor médio de $62,43 \pm 5,20^\circ$. Sendo assim, a membrana NF90 foi considerada a membrana mais hidrofóbica entre as membranas de nanofiltração. Xu e Drewes (2006) determinaram o ângulo de contato para a membrana NF90, em que obtiveram um ângulo semelhante ao obtido nesta pesquisa, sendo este de 63° . Fujioka *et al.* (2013) encontraram um ângulo de 69° para a mesma membrana.

Durante a realização dos testes de ângulo de contato pelo método da gota sésil, a membrana NF270 demonstrou alta “molhabilidade” e com isso dificultou a realização das medidas. Conforme consta no procedimento, após a aplicação da gota de água, aguarda-se aproximadamente 1 minuto para o início das medições. Porém esse tempo foi suficiente para que ocorresse a absorção da gota pela membrana não permitindo a formação

esperada da imagem. Dessa forma, a membrana NF270 foi considerada uma membrana altamente hidrofílica. Alguns autores também citaram em seus estudos esta característica hidrofílica da membrana NF270 (PLAKAS *et al.*, 2006; BOUSSU, 2007; MONDAL; WICKRAMASINGHE, 2008) incapaz de ser analisada pela técnica da gota séssil. Porém, Tu *et al.* (2011) estudaram a hidrofobicidade da NF270 e obtiveram um ângulo de contato de $28,8^{\circ} \pm 2,4$ para esta membrana. Boussu (2007) cita em seu trabalho um ângulo de contato de 27° para a membrana NF270. Ambos os valores da literatura comprovam a hidrofiliçidade da membrana NF270.

A membrana de acetato de celulose, CK, apresentou um ângulo de contato de $43,51 \pm 3,86^{\circ}$ e, portanto, mostrando possuir uma hidrofobicidade média dentre as três membranas analisadas. Outros trabalhos determinaram medidas superiores de ângulo de contato para a membrana CK em relação aos obtidos nesta pesquisa. Jin *et al.* (2010) determinaram um ângulo de contato de $54,2^{\circ} \pm 1,4$ para a mesma. Dudziak (2012) obteve um ângulo bastante próximo, sendo este de 54° . Mesmo acima, estes valores da literatura ainda mantêm a NF90 como sendo a membrana mais rugosa entre as membranas de nanofiltração.

Quanto aos ângulos de contato das membranas de osmose inversa, a membrana SG apresentou a maior hidrofobicidade, com um ângulo de contato de $60,76 \pm 6,34^{\circ}$ (Figura 32). Brant *et al.* (2006) obtiveram um ângulo de contato de 54° para a membrana SG. Os autores referem-se também a alta rugosidade da membrana SG. Norbert *et al.* (2007) determinaram um ângulo de contato de $60,9^{\circ}$ para a mesma membrana, valor este que corrobora com os obtidos neste trabalho.

A membrana HR mostrou-se mais hidrofílica em comparação a membrana SG, mesmo composta pelo mesmo material (poliamida), com um ângulo médio de $41,71 \pm 3,90$. Xu e Drewes (2006) citam em seu trabalho um ângulo de 35° para a mesma. Fujioka *et al.* (2013) encontraram um valor de ângulo superior, sendo este de 52° para a membrana HR. O ângulo de contato obtido para a membrana HR correspondeu a um valor médio de acordo com os dados fornecidos pela literatura.

Por fim, a membrana de acetato de celulose CE apresentou um ângulo de contato próximo à membrana HR, com ângulo de $40,60 \pm 4,83^{\circ}$. McCutcheon e Elimelech (2008) determinaram um ângulo de contato de $59,1^{\circ} \pm 4,0$, valor este, superior ao obtido nesta pesquisa.

Estas medidas de hidrofobicidade das membranas comerciais apresentadas estão de acordo com dados reportados na literatura por outras pesquisas (BRANT; CHILDRESS, 2002; XU *et al.*, 2005; ZHAO *et al.*,

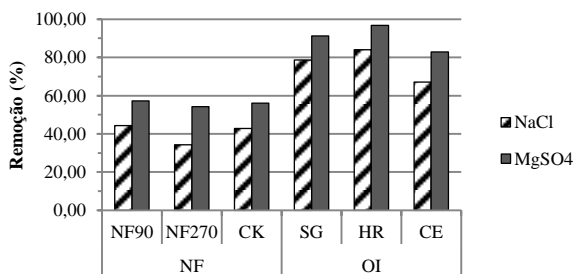
2005; XU *et al.*, 2006; XU e DREWES, 2006; PONTIÉ, 2008; AKIN; TEMELLI, 2011; PLAKAS; KARABELAS, 2011b).

Por fim, em função da hidrofobicidade de cada membrana, as medidas de ângulo de contato auxiliarão na discussão quanto aos mecanismos de retenção dos agrotóxicos de acordo com o desempenho apresentado por cada membrana. Espera-se que haja um melhor desempenho de retenção dos agrotóxicos para as membranas mais hidrofóbicas devido à fraca interação entre a superfície das membranas e a solução de alimentação.

4.1.3 Remoção de sais

Nesta etapa de caracterização das membranas de nanofiltração e osmose inversa procurou-se avaliar o comportamento das membranas quanto à rejeição salina de soluções contendo sais comumente utilizados neste tipo de ensaio (NaCl e MgSO₄). Quanto às remoções dos sais, a Figura 31 mostra as taxas de remoção das duas espécies de sais (NaCl e MgSO₄) para as membranas de nanofiltração e osmose inversa estudadas. As rejeições foram determinadas a partir das medidas de condutividades das amostras da água de alimentação e do permeado a temperatura controlada de 25°C.

Figura 31. Eficiências de remoção salina (NaCl e MgSO₄) para as membranas de nanofiltração e osmose inversa.



A membrana NF90 apresentou as maiores remoções de NaCl e MgSO₄ entre as membranas de nanofiltração, com 44,36% e 57,22 %, respectivamente. Liu *et al.* (2011) obtiveram uma remoção de 90,2% ±0,5 de NaCl por meio da membrana NF90. Dolar *et al.* (2011) através da membrana NF90 determinaram a remoção de NaCl e MgSO₄ em 89,9% e 99,4%, respectivamente.

A membrana NF270 foi responsável pelas menores remoções de ambos os sais, com 34,26% e 54,20% para o NaCl e MgSO₄, respectivamente. Para a NF270, Dolar *et al.* (2011) alcançaram eficiências de remoção do NaCl e MgSO₄ de 13,6% e 90,7%, respectivamente. Pontié *et al.* (2008) justificaram que a membrana NF270 é mais convectiva em comparação com a membrana NF90 e com isso há uma maior transferência de massa durante o período de filtração. Já a NF90 possui um comportamento mais difusivo, o qual acarreta em menor taxa de transferência de massa. Li e Elimelech (2006) apontaram a baixa remoção de sais devido à baixa rugosidade da membrana NF270. Esta baixa rugosidade a qual os autores se referem também foi verificada neste trabalho.

Resultados de estudos realizados por Al-zoubi e Omar (2009) apontaram que a membrana NF90 apresentou uma capacidade satisfatória quanto a rejeição de íons monovalentes e divalentes (NaCl e Na₂SO₄), mas que ao mesmo tempo produziu fluxos relativamente baixos. Por outro lado, a rejeição de íons monovalentes e bivalentes pela membrana NF270 foram de baixos a aceitáveis, respectivamente, mas em compensação a membrana produziu um fluxo bastante elevado. Sendo assim, a rejeição de íons monovalentes usando a membrana NF90 foi maior do que a membrana NF270 em função de suas características físicas (tamanho de poro reduzido), enquanto que para íons bivalentes (SO₄⁻²) a rejeição por parte da NF270 foi relativamente superior a NF90.

A membrana CK apresentou um desempenho próximo à membrana NF90 quanto às remoções dos sais, com remoções de NaCl e MgSO₄ de 42,79% e 56,03%, respectivamente. Religa *et al.* (2011) avaliou a remoção de sais através da membrana CK, a qual obteve uma remoção de 45% para o NaCl.

As membranas de osmose inversa apresentaram taxas de remoção de sais superiores às membranas de nanofiltração. A membrana HR foi ligeiramente superior quanto às eficiências de remoção para os dois sais em comparação com as membranas SG e CE, com remoções de 84,10% e 96,69% para NaCl e MgSO₄, respectivamente. A membrana SG teve um desempenho relativamente próximo a membrana HR, com remoções de 78,66% e 91,25% para NaCl e MgSO₄, respectivamente.

Foi distinguível também a diferença quanto ao material das membranas da osmose inversa na eficiência de remoção para ambos os sais como ocorreu durante os ensaios de nanofiltração. A membrana CE correspondeu as menores eficiências de rejeição salina comparada as membrana de poliamida (SG e HR), apresentando remoções de 67,20% e

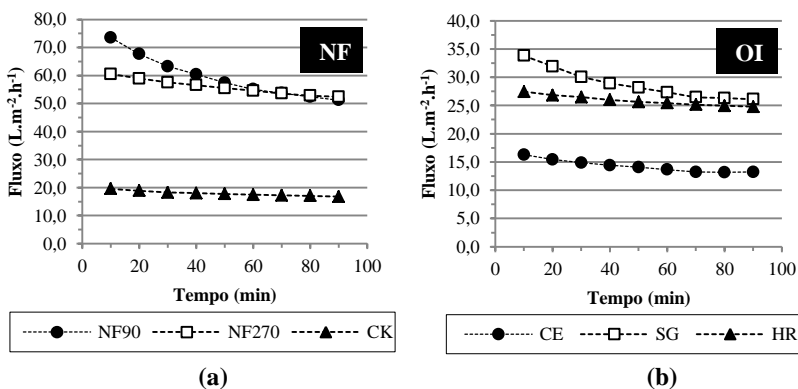
82,84% para NaCl e MgSO₄, respectivamente. Estes resultados permitem considerar que as membranas de poliamida possuem maior capacidade de retenção de sais em relação às membranas de acetato de celulose.

Em uma avaliação final, conclui-se que as membranas de osmose inversa responderam a uma maior taxa de remoção de sais monovalentes (NaCl) quanto para bivalentes (MgSO₄) em relação as membranas de nanofiltração. Segundo Mulder (1996) a estrutura mais “aberta” das membranas de nanofiltração favorece ao fluxo, porém torna a retenção de sais monovalentes como o NaCl mais baixa. Independente disso, a retenção de sais bivalentes compostos por íons de Ca⁺² e Mg⁺², por exemplo, mantém-se alta (MULDER, 1996).

Diante destes dados preliminares é possível estimar, a partir da relação entre os sais e os agrotóxicos (mesmo tratando-se de compostos de origens químicas e físicas distintas), um melhor desempenho quanto à remoção dos agrotóxicos por parte das membranas de osmose inversa, principalmente as membranas SG e HR, ambas compostas por poliamida (TFC). A alta capacidade de rejeição salina destas membranas em virtude das suas baixas porosidades pode favorecer a retenção dos agrotóxicos.

Na Figura 32 tem-se apresentado a evolução temporal dos fluxos de permeado na presença de NaCl. As pressões utilizadas foram de 5 bar para as membranas de nanofiltração e 15 bar para as membranas de osmose inversa.

Figura 32. Evolução temporal do fluxo da solução salina de NaCl para as membranas de nanofiltração (a) e osmose inversa (b).



Segundo a Figura 32a, a membrana NF90 exibiu a maior queda no fluxo durante a primeira hora de ensaio em relação às outras membranas,

produzindo um fluxo final de $51,2 \text{ L.m}^{-2}.\text{h}^{-1}$. A NF270 apresentou uma queda de fluxo inferior a NF90, porém o fluxo final, $52,4 \text{ L.m}^{-2}.\text{h}^{-1}$, foi semelhante ao da NF90. A membrana CK mostrou uma ligeira variação de fluxo durante o período de filtração, com um fluxo final de $16,7 \text{ L.m}^{-2}.\text{h}^{-1}$, próximo de um terço do fluxo final das membranas NF90 e NF270. A partir destes resultados, pode-se considerar a existência de um desempenho superior quanto à produção de fluxo para as membranas de poliamida (NF90 e NF270) na presença de sais em relação à membrana de acetato de celulose (CK), sendo que a membrana de acetato de celulose proporcionou maior resistência quanto à manutenção do fluxo durante o período de filtração.

As medidas de fluxo realizadas para as membranas de osmose inversa (Figura 32b) mostram um comportamento semelhante às membranas de nanofiltração quanto ao desempenho entre as membranas de poliamida (SG e HR) e a membrana de acetato de celulose (CE), sendo que a membrana SG apresentou um fluxo superior durante o início do ensaio, porém ao final do ensaio o fluxo de $26,1 \text{ L.m}^{-2}.\text{h}^{-1}$ permaneceu relativamente próximo ao fluxo da membrana HR, a qual produziu um fluxo final de $24,6 \text{ L.m}^{-2}.\text{h}^{-1}$. As membranas HR e CE produziram, ao longo do tempo, um fluxo mais estável, dando ênfase à membrana CE, a qual da mesma forma que para a membrana CK de nanofiltração (acetato de celulose), apresentou o menor fluxo no final do ensaio, sendo este de $13,2 \text{ L.m}^{-2}.\text{h}^{-1}$.

4.1.4 Permeabilidade hidráulica

A regressão linear é utilizada para relacionar a pressão transmembrana (PTM) aplicada em função do fluxo de permeado produzido pelas membranas. As Figuras 33 e 34 trazem estas relações para as membranas de nanofiltração e osmose inversa, respectivamente. As inclinações da reta (coeficiente angular) representam os valores da permeabilidade de cada membrana. Os ensaios de permeabilidade para ambas as técnicas foram conduzidos a uma temperatura controlada de 25°C .

Figura 33. Permeabilidade hidráulica para as membranas de nanofiltração de acordo com a faixa de pressão aplicada.

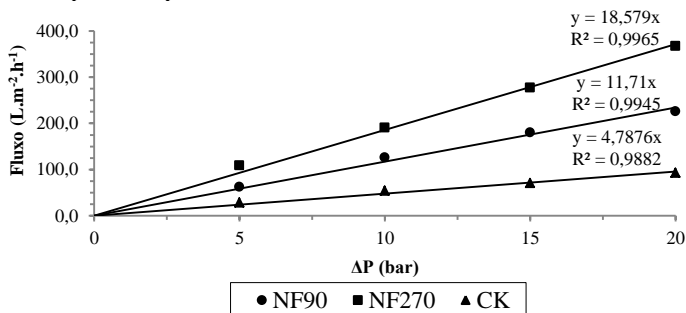
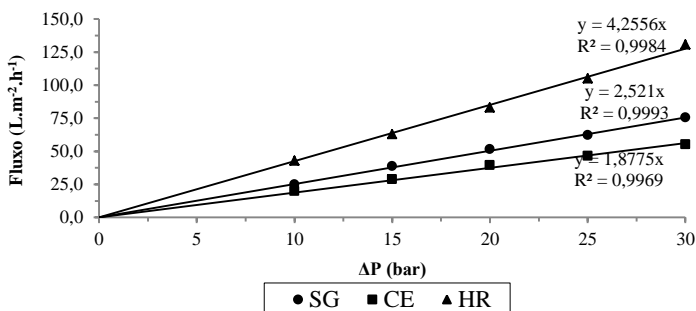


Figura 34. Permeabilidade hidráulica para as membranas de osmose inversa de acordo com a faixa de pressão aplicada.



Os fatores de regressão (R^2) tanto para as membranas de nanofiltração quanto para as de osmose inversa ficaram acima de 0,9945, com exceção da membrana CK, que apresentou um ajuste linear de 0,9882.

A Tabela 7 apresenta a relação da permeabilidade média para cada membrana com os respectivos desvios padrão e coeficientes de variação (CV).

Tabela 7. Valores de permeabilidade média, desvio padrão e coeficiente de variação para as membranas de nanofiltração e osmose inversa.

Membrana		Permeabilidade média ($J_w/\Delta P$)	Desvio Padrão	CV(%)
NF	NF90	12,07	0,58	4,78
	NF270	19,38	1,58	8,17
	CK	5,09	0,50	9,82
OI	SG	2,53	0,05	1,96
	HR	4,20	0,06	2,75
	CE	1,93	0,05	1,41

De acordo com a Tabela 7, considerando as membranas de nanofiltração, a membrana NF270 apresentou a maior permeabilidade, com média de $19,38 \pm 1,58 \text{ L.m}^{-2}.\text{h}^{-1}.\text{bar}^{-1}$. Tu *et al.* (2011) avaliaram a permeabilidade da membrana NF270, sendo que a mesma atingiu um valor de $14 \text{ L.m}^{-2}.\text{h}^{-1}.\text{bar}^{-1}$, inferior ao desta pesquisa. Segundo Dolar *et al.* (2011) a porosidade tem influência direta na permeabilidade da membrana. Os autores avaliaram a porosidade de algumas membranas de nanofiltração, entre elas a NF270. A membrana NF270 apresentou duas faixas de tamanhos de poros bastante distintos, 0,70 e 1,56 nm. Este último tende a caracterizar os altos fluxos promovidos pela membrana. Esta alta permeabilidade também pode estar relacionada à sua hidrofiliicidade conforme verificado durante os ensaios de ângulo de contato.

A membrana NF90 apresentou uma permeabilidade média de $12,07 \pm 0,58 \text{ L.m}^{-2}.\text{h}^{-1}.\text{bar}^{-1}$. Liu *et al.* (2011) determinaram em seu trabalho uma permeabilidade de $9,4 \pm 0,4 \text{ L.m}^{-2}.\text{h}^{-1}.\text{bar}^{-1}$ para a membrana NF90, estando essa abaixo da obtida neste trabalho. Já Fujioka *et al.* (2013) determinaram para a mesma membrana a permeabilidade de $12,6 \pm 0,2 \text{ L.m}^{-2}.\text{h}^{-1}.\text{bar}^{-1}$, a qual corrobora com a reportada neste trabalho.

A permeabilidade mais baixa entre as membranas de nanofiltração foi verificada para a membrana CK, com média de $5,09 \pm 0,50 \text{ L.m}^{-2}.\text{h}^{-1}.\text{bar}^{-1}$. Religa *et al.* (2011) determinaram a permeabilidade da membrana CK, a qual correspondeu a uma taxa de $3,24 \text{ L.m}^{-2}.\text{h}^{-1}.\text{bar}^{-1}$, valor este inferior ao desta pesquisa. Ainda de acordo com a Tabela 7, as membranas de nanofiltração foram as que apresentaram os maiores desvios padrões, principalmente a membrana NF270. Isso se deve aos maiores fluxos promovidos por esta membrana.

Quanto as membranas de osmose inversa, segundo a Tabela 7, a HR produziu os maiores fluxos em relação a pressão aplicada, atingindo uma permeabilidade média de $4,20 \pm 0,06 \text{ L.m}^{-2}.\text{h}^{-1}.\text{bar}^{-1}$. Fujioka *et al.* (2013) obtiveram uma permeabilidade abaixo da encontrada neste trabalho, de 2,80

$\pm 0.3 \text{ L.m}^{-2}.\text{h}^{-1}.\text{bar}^{-1}$. A membrana SG produziu uma permeabilidade média de $2,53 \pm 0,05 \text{ L.m}^{-2}.\text{h}^{-1}.\text{bar}^{-1}$, abaixo da permeabilidade da membrana HR. Tepus *et al.* (2009) realizaram o estudo da permeabilidade das membranas de osmose inversa, inclusive para a SG, sendo que esta apresentou uma permeabilidade de $1,95 \text{ L.m}^{-2}.\text{h}^{-1}.\text{bar}^{-1}$. A permeabilidade mais baixa foi verificada para a membrana CE, a qual apresentou uma taxa média de $1,93 \pm 0,05 \text{ L.m}^{-2}.\text{h}^{-1}.\text{bar}^{-1}$. Yüksel *et al.* (2013) utilizaram a membrana CE em seu trabalho a qual apresentou uma permeabilidade de $2,41 \text{ L.m}^{-2}.\text{h}^{-1}.\text{bar}^{-1}$, valor relativamente superior ao determinado nesta pesquisa.

Como esperado, as permeabilidades para as membranas de nanofiltração foram superiores às de osmose inversa. Isto se deve principalmente às propriedades físicas das membranas de nanofiltração, como porosidade e espessura da membrana. Díaz (2008) cita em seu trabalho que as membranas de nanofiltração, as quais são consideradas porosas, tendem a manifestar maiores taxas de fluxo em relação às membranas de osmose inversa.

Outro importante ponto a ser citado está em relação à maior resistência mecânica quanto à produção de fluxo por parte das membranas de acetato de celulose (CK e CE). Já as membranas NF270 e a HR proporcionaram menores resistências, porém foram as que tiveram maior desvio padrão, ocorrência esta causada supostamente pela variação em relação aos maiores volumes de permeado produzidos em comparação às outras membranas.

4.2 CARACTERIZAÇÃO DAS ÁGUAS DE ALIMENTAÇÃO

Na Tabela 8 são apresentados os valores referentes à caracterização das duas espécies de água utilizadas para os ensaios de filtração considerando as coletas relativas aos resultados efetivos, água de manancial (AB) e água de manancial pré-tratada por microfiltração (ABM), respectivamente.

Tabela 8. Valores médios referentes à caracterização das águas de alimentação dos ensaios de nanofiltração e osmose inversa. À esquerda constam os valores dos parâmetros da água de manancial ou bruta (AB) e à direita os valores dos parâmetros da água pré-tratada por microfiltração (ABM). Média para n=3.

Parâmetros	Água de manancial (AB)			Água pré-tratada (ABM)		
	Média	Máximo	Mínimo	Média	Máximo	Mínimo
Temperatura (°C)	26,2	28,2	24,7	24,2	25,0	22,2
pH	7,5	8,0	7,2	6,9	7,2	6,7
Cor aparente (uH)	99,5	171,0	71,0	3,8	7,0	1,0
Cor verdadeira (uH)	9,0	14,0	4,0	3,8	7,0	1,0
Turbidez (uT)	8,9	17,3	5,5	0,2	0,3	0,1
Alcalinidade total (mgCaCO ₃ .L ⁻¹)	11,9	18,0	6,6	10,3	13,3	6,7
Dureza total (mgCaCO ₃ .L ⁻¹)	12,4	14,6	10	10	12	6
Condutividade (µS.cm ⁻¹)	70,4	74,8	62,3	79,5	86,6	71,9
STS (mg.L ⁻¹)	10,9	28,6	4,0	-	-	-
STD (mg.L ⁻¹)	47,1	50,1	41,7	53,3	58,0	48,2
Clorofila-a (µg.L ⁻¹)	15,2	28,3	2,8	-	-	-
CODNP ⁹ (mg.L ⁻¹)	10,1	15,8	6,2	7,0	12,7	5,1
Cloretos (mg.L ⁻¹)	17,3	21,9	13,8	16,5	21,5	13,4
Sulfatos (mg.L ⁻¹)	13,0	28,9	8,2	5,4	12,8	2,9

Percebe-se que a etapa de pré-tratamento proporcionou a redução da cor (média de 95,68%), turbidez (média de 97,45%), alcalinidade (média de 13,44%), dureza (média de 19,35%), CODNP (média de 30,69%), cloretos (média de 4,62%) e sulfatos (média de 58,46%). Para os STS e a clorofila-a, as remoções foram totais. O pH teve uma redução média de 8,25%, permanecendo em 6,9, valor este próximo da neutralidade.

Entre os principais indicadores da qualidade da água de alimentação utilizada nos ensaios de nanofiltração e osmose inversa foi determinado o índice de densidade de sedimentos (*SDI*). Para as duas primeiras coletas não foram realizados os ensaios de *SDI* devido a problemas técnicos com o sistema utilizado para o teste, o qual foi realizado a partir da terceira coleta. A Tabela 9 traz os valores de *SDI* obtidos de acordo com as coletas realizadas.

⁹ Carbono orgânico dissolvido não- purgável

Tabela 9. Índices de *SDI* da água pré-tratada (ABM) determinados para cada coleta realizada.

Coleta	Ensaio	Índice SDI
2 ^a	Nanofiltração	2,5
3 ^a	Nanofiltração	3,8
2 ^a	Osmose inversa	1,7
3 ^a	Osmose inversa	2,6

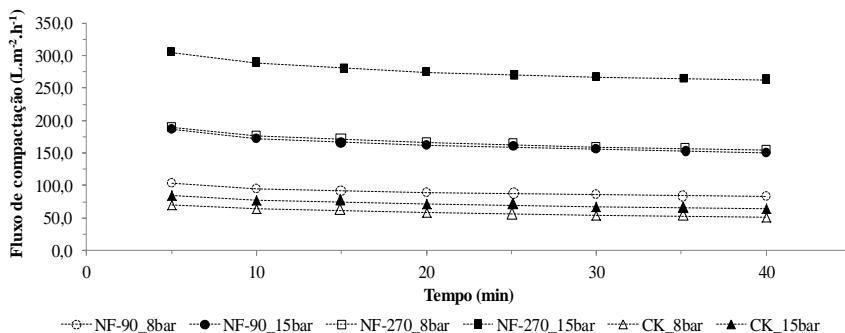
Em função dos padrões de qualidade das águas de alimentação para sistemas de nanofiltração e osmose inversa, os índices de *SDI* obtidos para a maioria das coletas ficaram dentro do limite recomendado pelos fabricantes ($SDI < 3$), sendo que apenas na terceira coleta (nanofiltração) o índice ultrapassou este limite (3,8). A microfiltração também foi capaz de reduzir em média 97,45% da turbidez da água bruta. A turbidez ficou abaixo de 0,3 uT sendo considerado este sistema de pré-tratamento efetivo, tornando a água de alimentação compatível com os requisitos mínimos de qualidade de acordo com o Quadro 8, Seção 2.4.9.

4.3 DETERMINAÇÃO DOS FLUXOS DE PERMEADO DAS MEMBRANAS DE NANOFILTRAÇÃO E OSMOSE INVERSA

Antes do início dos ensaios de filtração foi necessário realizar a preparação das membranas, pois para membranas que utilizam elevadas pressões, como é o caso da nanofiltração e osmose inversa, é preciso que as mesmas forneçam estabilidade física e mecânica adequada.

Para todas as membranas foi realizado o monitoramento do fluxo permeado ao longo do tempo até que o mesmo alcançasse a estabilidade. Sendo assim, esta etapa contribuiu para minimizar a queda de fluxo durante o início dos ensaios de filtração. As Figuras 35 e 36 mostram os resultados experimentais da evolução temporal dos fluxos de água durante o período de compactação para as membranas de nanofiltração e osmose inversa, respectivamente.

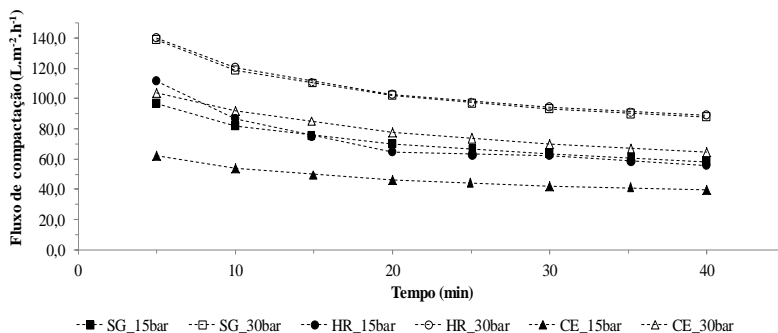
Figura 35. Fluxo médio de compactação das membranas de nanofiltração em água ultrapura para pressões de 8 e 15 bar a 25°C.



Os maiores fluxos foram atribuídos para a membrana NF270. A membrana CK apresentou os fluxos mais baixos entre as membranas de nanofiltração para as duas pressões avaliadas. Ainda, segundo a Figura 35, é possível visualizar uma proximidade entre os fluxos das membranas NF90 para a pressão de 15 bar e a NF270 para a pressão de 8 bar. Além disso, os fluxos das membranas NF90 e NF270 foram proporcionais ao aumento do fluxo, atingindo praticamente o dobro do fluxo em relação ao fluxo com a pressão mais baixa.

A Figura 36 mostra que as membranas de osmose inversa foram as que apresentaram maior queda de fluxo durante o período inicial de compactação. As membranas SG e HR na pressão de 30 bar tiveram fluxos semelhantes. A membrana HR na pressão de 15 bar apresentou a maior queda de fluxo.

Figura 36. Fluxo médio de compactação das membranas de osmose inversa em água ultrapura para pressões de 15 e 30 bar a 25°C.



Como se pode observar nas Figuras 35 e 36, o declínio do fluxo foi mais acentuado durante o período inicial de compactação das membranas. Depois da primeira hora de filtração, o fluxo de permeado através das membranas de nanofiltração e osmose inversa tendem a estabilidade. A redução do espaçamento entre as camadas que formam a membrana e os próprios vazios formados durante sua fabricação permite que durante o início da pressurização haja a redução do fluxo visto o aumento da resistência mecânica da membrana. A Tabela 10 relaciona as quedas dos fluxos para cada membrana e pressão utilizadas.

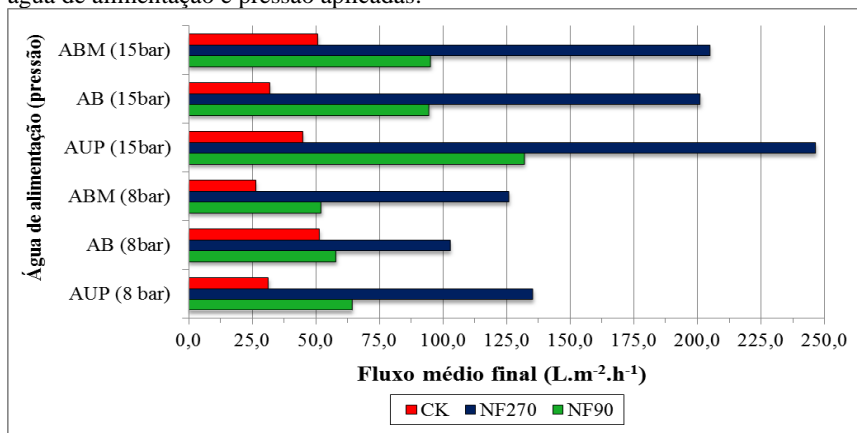
Tabela 10. Valores médios de fluxo permeado durante a etapa de compactação para as membranas de nanofiltração e osmose inversa.

Membrana	Pressão (bar)	Fluxo inicial (L.m².h⁻¹)	Fluxo final (L.m².h⁻¹)	Redução média do fluxo (%)	
NF	NF90	8	103,72	83,46	19,53
	NF90	15	185,85	150,30	19,12
	NF270	8	188,82	154,25	18,31
	NF270	15	305,14	262,32	14,03
	CK	8	70,56	51,28	27,33
	CK	15	84,10	64,26	23,59
OI	SG	15	96,63	58,37	39,59
	SG	30	138,60	87,66	36,75
	HR	15	111,25	56,00	49,66
	HR	30	139,82	88,85	36,45
	CE	15	62,35	39,55	36,57
	CE	30	103,58	64,65	37,58

Como consideração final observou-se uma diferença acentuada entre as faixas de fluxos apresentadas pelas membranas de nanofiltração e osmose inversa. Para a nanofiltração os fluxos permaneceram na faixa entre 50 e 300 $L.m^{-2}.h^{-1}$ e para a osmose inversa entre 40 e 150 $L.m^{-2}.h^{-1}$. Estes resultados foram semelhantes aos encontrados por Díaz (2008).

Após a etapa de preparação, as membranas foram submetidas aos ensaios de filtração. Na Figura 37 tem-se indicado os valores de fluxo permeado pelas membranas de nanofiltração de acordo com a água de alimentação e pressão aplicadas.

Figura 37. Valores dos fluxos para as membranas de nanofiltração de acordo com a água de alimentação e pressão aplicadas.



A partir da Figura 37 verifica-se que todas as membranas de nanofiltração seguiram uma tendência de aumento do fluxo de acordo com a pressão aplicada. A NF270 foi a que apresentou maior fluxo para todas as águas de alimentação e pressão, alcançando um fluxo de até 246,6 $L.m^{-2}.h^{-1}$ para a água ultrapura e pressão de 15 bar. A membrana NF270 foi também a que apresentou a menor queda de fluxo para todas as condições (redução média de 19,8%) em relação aos valores de permeabilidade com água ultrapura. Mondal e Wickramasinghe (2008) citam que a membrana NF270 possui tamanho elevado de poro, superfície suave e hidrofílica. Isso colaborou para que a NF270 exibisse menor queda de fluxo para as soluções utilizadas. Sua hidrofilicidade, verificada pelas medidas de ângulo de contato também justificam os altos fluxos de permeado produzidos pela membrana NF270.

A membrana NF90 apresentou um fluxo máximo de 132,1 L.m⁻².h⁻¹ para a água ultrapura e pressão de 15 bar. As características da membrana NF90, como rugosidade e hidrofobicidade, resultou nas maiores quedas de fluxo em relação ao fluxo final de compactação entre as membranas de nanofiltração (redução média de 39,1%). Estes fatores favoreceram para que a membrana alcançasse a maior queda de fluxo entre as membranas de nanofiltração. Díaz (2008) cita que a possível formação de camadas constituídas por compostos hidrofóbicos adsorvidos na superfície da membrana aumentam a hidrofobicidade superficial da membrana e conseqüentemente a queda do fluxo.

A membrana CK foi a que apresentou os menores fluxos, com um fluxo máximo de 51,5 L.m⁻².h⁻¹ para água ultrapura a 15 bar. A queda de fluxo para a membrana CK foi superior de acordo com a queda da qualidade da água e do aumento da pressão (redução média de 26,1%). Segundo Díaz (2008) a espessura típica da camada ativa das membranas assimétricas de acetato de celulose determina a resistência quanto à produção de permeado. A partir da Figura 28c é possível visualizar a espessura da membrana CK, a qual é superior em relação às outras membranas de nanofiltração.

A avaliação quanto à influência do pré-tratamento nos fluxos de permeado entre as águas bruta (AB) e pré-tratada (ABM) mostra que para a NF90 não houve uma melhora significativa nos fluxos. O mesmo ocorreu para a membrana CK. A presença dos sólidos dissolvidos, os quais não foram removidos pela membrana de microfiltração (devido à porosidade) pode ter sido a causa dos baixos fluxos promovidos com a água ABM. Segundo Chian *et al.* (1975) em casos reais de filtração por membranas de nanofiltração e osmose inversa os sólidos dissolvidos condicionam o desempenho das membranas quanto a produção de fluxo. Para a NF270 foi verificado um discreto aumento do fluxo, principalmente para a pressão de 8 bar. Este fato se deve ao efeito do pré-tratamento. Para a membrana CK este aumento foi verificado para as duas pressões.

A partir de análises estatísticas realizou-se a comparação entre os fluxos obtidos com o objetivo de verificar se houve alguma relação entre os fluxos de permeado das membranas de nanofiltração. Pelos resultados do teste de *Tukey* apresentados na Tabela 11 se permite concluir que a partir dos valores de *p* não existe diferença significativa entre os fluxos obtidos para as membranas NF90 e CK. As relações entre as outras membranas apresentaram diferenças significativas de fluxo entre si, principalmente entre as membranas NF270 e CK. A partir desta análise é possível visualizar as diferenças de fluxo promovidas entre as membranas compostas

por diferentes materiais como é o caso da NF270 (poliamida) e a CK (acetato de celulose). A alta permeabilidade da membrana NF270 e a resistência mecânica da membrana CK são os fatores principais que as distinguem.

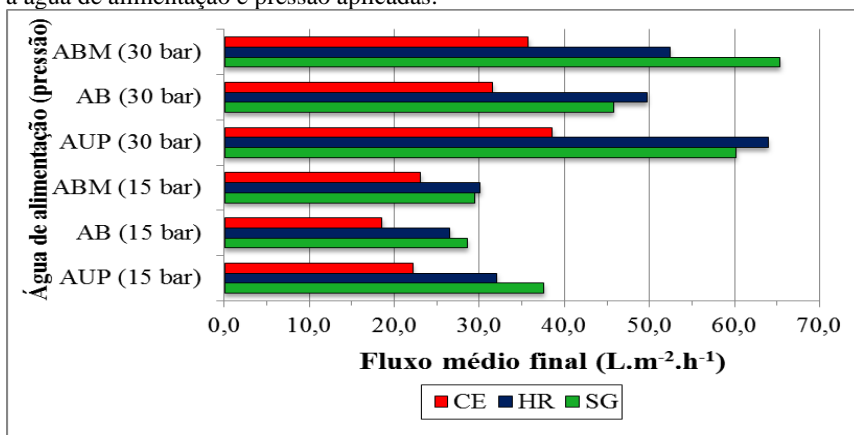
Tabela 11. Teste de Tukey para os fluxos entre as membranas de nanofiltração ($p < 0,05$).

Relação das membranas	Valor de p
NF90/NF270	0,002479
NF90/CK	0,172700
NF270/CK	0,000224

Os resultados em termos de fluxo de permeado para as membranas de osmose inversa podem ser observados na Figura 38. Da mesma forma que para a membrana CK de nanofiltração, a membrana CE de osmose inversa composta por acetato de celulose foi a que produziu os menores fluxos de permeado, com fluxo máximo de $38,5 \text{ L.m}^{-2}.\text{h}^{-1}$ para a água ultrapura e pressão de 30 bar. Quanto às membranas SG e HR, as mesmas mantiveram uma produção de fluxo de permeado semelhantes de acordo com a água de alimentação e a pressões aplicadas, com fluxos máximos de $60,2 \text{ L.m}^{-2}.\text{h}^{-1}$ e $63,9 \text{ L.m}^{-2}.\text{h}^{-1}$, respectivamente.

Da mesma maneira que para as membranas de nanofiltração, as maiores perdas de fluxo para as membranas de osmose inversa foram para a água bruta (AB) como mostra a Figura 38, sendo que a HR foi a membrana que apresentou maior perda de fluxo para a maioria das condições de operação (redução média de 54,3%). A membrana SG foi a qual apresentou menor queda de fluxo (redução de 28,3%). As maiores quedas para a membrana CE (redução média de 44,1%) foram observadas para a AB.

Figura 38. Valores dos fluxos para as membranas de osmose inversa de acordo com a água de alimentação e pressão aplicadas.



Quanto à influência do pré-tratamento, houve casos de aumento do fluxo entre as águas AB e ABM para as três membranas de osmose inversa. O fluxo de permeado para a membrana SG foi mais significativo para a pressão de 30 bar do que para a pressão de 15 bar. Para as membranas HR e CE o aumento no fluxo de permeado foi pouco acentuado quando a pressão passou de 15 para 30 bar. Os resultados de análise estatística, por meio do teste *Tukey*, considerando os fluxos de permeado para as membranas de osmose inversa são apresentados na Tabela 12.

Tabela 12. Teste de Tukey para os fluxos de permeado entre as membranas de osmose inversa ($p < 0,05$).

Relação das membranas	Valor de <i>p</i>
HR/SG	0,891510
HR/CE	0,033205
SG/CE	0,078593

Observa-se que não houve diferença significativa dos fluxos entre as membranas SG/HR e SG/CE. A diferença foi verificada apenas entre as membranas HR e CE, conforme o valor de *p*. Entre as membranas de poliamida e acetato de celulose a membrana HR mostrou vantagem quanto à capacidade de produção de permeado. Desta maneira, verifica-se também que em se tratando de fluxo, as membranas de poliamida mantiveram um fluxo semelhante.

A avaliação estatística com os resultados dos fluxos de permeado produzidos pelas membranas de nanofiltração e osmose inversa permite verificar que houve casos em que as membranas de nanofiltração não promoveram fluxos estatisticamente superiores às membranas de osmose inversa de acordo com as diferenças entre os fluxos observados durante os ensaios de permeabilidade hidráulica. A Tabela 13 mostra os resultados da análise estatística entre os fluxos das membranas de nanofiltração e osmose inversa.

Tabela 13. Teste de Tukey para os fluxos entre as membranas de nanofiltração e osmose inversa ($p < 0,05$).

Relação das membranas	Valor de p
NF90/SG	0,155977
NF90/HR	0,227702
NF90/CE	0,084559
NF270/SG	0,000134
NF270/HR	0,000134
NF270/CE	0,000134
CK/SG	1,000000
CK/HR	0,999850
CK/CE	0,910374

A Tabela 13 mostra que não houve diferença significativa de fluxo entre a membrana NF90 e as membranas SG e HR. O mesmo ocorreu entre a membrana CK e as três membranas de osmose inversa (SG, HR e CE).

A partir destes resultados conclui-se que a membrana NF90 é uma membrana de nanofiltração “fechada” conforme exposto pela literatura, pois os fluxos são semelhantes aos produzidos pelas membranas de osmose inversa (SG e HR). Quanto às membranas de acetato de celulose, o fluxo da membrana CK foi semelhante às três membranas de osmose inversa. Esta baixa produção de permeado pode estar relacionada à resistência mecânica e densidade superficial da membrana CK, comuns às membranas de osmose inversa. Outra observação importante a ser feita foi referente aos altos fluxos produzidos pela membrana NF270, sendo a única membrana de nanofiltração que apresentou diferença significativa entre os fluxos em relação às três membranas de osmose inversa.

4.4 REMOÇÃO DOS AGROTÓXICOS POR NANOFILTRAÇÃO E OSMOSE INVERSA

Neste tópico serão abordados individualmente os resultados das remoções do metomil, carbofurano e carbaril correspondentes a cada uma das membranas de nanofiltração e osmose inversa. Além do monitoramento da qualidade do permeado em função da concentração dos agrotóxicos (APÊNDICE B), podem ser verificados no APÊNDICE C a caracterização dos permeados da nanofiltração e osmose inversa quanto aos parâmetros de qualidade da água.

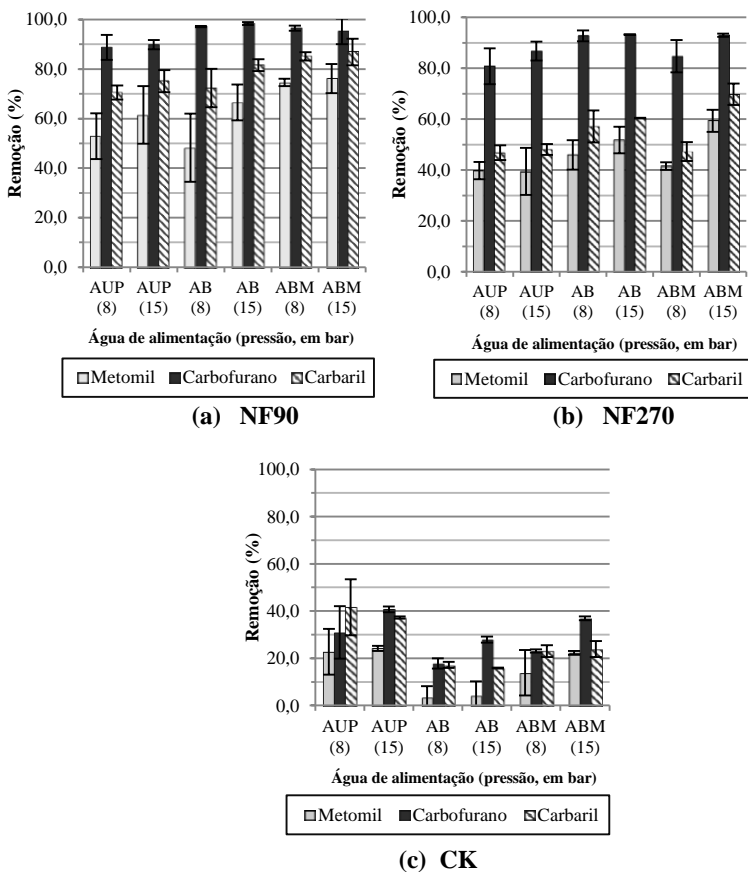
4.4.1 Membranas de nanofiltração

De modo geral, a membrana NF90 (Figura 39a) mostrou melhor eficiência na remoção do carbofurano, seguida do carbaril e por último o metomil. Quanto à água de alimentação as maiores eficiências de remoção do metomil foram obtidas na presença de água pré-tratada (ABM). Para o carbofurano as melhores eficiências foram obtidas tanto para a água de manancial (AB) quanto para a água ABM. As maiores remoções do carbaril ocorreram com água ABM.

A pressão não exerceu forte influência na remoção do carbofurano. Já para o metomil e para o carbaril, o aumento da pressão (8 para 15 bar), provocou um discreto aumento nas eficiências de remoção, principalmente para o metomil.

As eficiências de remoção para o metomil variaram entre 52,92 % (AUP e pressão de 8 bar) a 76,21% (ABM e pressão de 15 bar) de acordo com a água de alimentação e pressão utilizadas. As remoções do carbofurano tiveram uma variação entre 88,75% (AUP e pressão de 8 bar) e 98,37% (AB e pressão de 15 bar). As eficiências médias de remoção do carbaril foram de 70,52% (AUP e pressão de 8 bar) a 86,91% (ABM e 15 bar de pressão). Estas observações podem ser verificadas na Figura 39a.

Figura 39. Eficiências de remoção do metomil, carbofurano e carbaril para as membranas de nanofiltração NF90 (a), NF270 (b) e CK (c). Barra de erros com desvio padrão para n=3.



As elevadas remoções dos agrotóxicos promovidos pela membrana NF90 podem estar relacionadas com os resultados de caracterização da membrana como a rugosidade superficial e hidrofobicidade. Estes fatores podem contribuir para a deposição de materiais (*fouling*) na superfície da membrana. A formação de uma camada hidrofóbica de materiais e partículas através da interação com a superfície da membrana (adsorção) pode causar o bloqueio dos poros e conseqüentemente maior capacidade de retenção dos agrotóxicos. A própria hidrofobicidade da membrana NF90

verificada pelas medidas de ângulo de contato podem ter favorecido a formação desta camada. Segundo Subramani *et al.* (2009) a membrana NF90 é suscetível ao *fouling* devido a sua alta rugosidade.

De modo geral, a membrana NF270 (Figura 39b) mostrou melhor eficiência na remoção do carbofurano, seguida do carbaril e na sequencia o metomil.

Quanto à água de alimentação, as maiores eficiências de remoção do metomil foram obtidas na presença de água AB e ABM. Para o carbofurano as melhores eficiências foram obtidas tanto para a água AB quanto para a água ABM, com ligeira vantagem da água AB. As maiores remoções do carbaril ocorreram também na presença de água AB e ABM.

O aumento da pressão exerceu influência positiva na remoção do metomil, principalmente nas filtrações com água AB e ABM. Já para o carbofurano, o aumento da pressão provocou um ligeiro aumento nas eficiências de remoção nas filtrações com as três águas de alimentação, principalmente para as águas AUP e ABM. Quanto à remoção do carbaril, o aumento da pressão foi positivo, principalmente para a água ABM.

Para a membrana NF270, as remoções do metomil se mantiveram entre 39,80% (AUP e pressão de 8 bar) a 59,35% (ABM e pressões de 15 bar). O carbofurano, com maior peso molecular, foi o agrotóxico que teve a maior taxa de remoção com médias entre 80,83% (AUP e pressão de 8 bar) até 93,28% (AB e pressão de 15 bar). A faixa de remoção do carbaril para todas as condições de operação variou entre 46,77% (AUP e pressão de 8 bar) a 69,76% (ABM e pressão de 15 bar).

Em relação a NF90, a membrana NF270 teve um desempenho inferior quanto à remoção dos agrotóxicos. A característica hidrofílica desta membrana determinada mediante os valores de ângulo de contato, baixa rugosidade por meio da técnica de microscopia (MFA), além da sua maior porosidade conforme reportada pela literatura são fatores que podem ter contribuído para as menores eficiências de remoção dos agrotóxicos. Segundo Xu *et al.* (2005) quando se trata de uma membrana com uma camada ativa hidrofílica, como é o caso da NF270, esta camada pode reter mais moléculas de água, as quais podem desempenhar um papel importante na facilitação de ligação de moléculas de hidrogênio entre espécies hidrofóbicas não iônicas e os grupos funcionais da membrana. Estas ligações facilitam a transferência do soluto no sentido do permeado e por esse motivo a retenção do soluto (agrotóxico) acaba que por ser prejudicada. Ainda, segundo Díaz (2008), a NF270 é considerada uma membrana relativamente “aberta” com tamanho médio de poro de

0,42±0,14 nm. Já a NF90 é considerada uma membrana mais “fechada” com 0,34±0,13 nm de tamanho médio de poro.

Além da porosidade, alguns estudos reportam dados a respeito do peso molecular de corte (*MWCO*) entre membranas de nanofiltração. O *MWCO* das membranas tem sido um parâmetro bastante utilizado como referência a sua capacidade de retenção de compostos orgânicos. López-Muñoz *et al.* (2009) verificaram o *MWCO* das membranas NF90 e NF270, sendo 180 e 340 Da, respectivamente. Diante disso, a baixa eficiência de remoção dos agrotóxicos pela membrana NF270 em relação a NF90 pode estar relacionada com seu alto *MWCO*. Estes parâmetros em conjunto podem ter contribuído para as baixas remoções dos agrotóxicos pela membrana NF270.

O desempenho geral da membrana de acetato de celulose, nomeada de CK, foi bastante inferior em comparação com as membranas NF90 e NF270. A partir da Figura 39c é possível verificar certa irregularidade no desempenho da membrana diante das condições de operação (água de alimentação e pressão). Para a membrana CK, o carbofurano e o carbaril foram os agrotóxicos que tiveram as maiores remoções, principalmente o carbofurano, para a maioria das condições de operação. Ao contrário destes, o metomil teve as piores remoções.

As melhores eficiências de remoção do metomil, do carbofurano e do carbaril ocorreram na presença da água AUP. Na presença da água AB, as remoções dos três agrotóxicos foram inferiores em relação às outras águas de alimentação.

O aumento da pressão contribuiu para as remoções do metomil para as três águas de alimentação. Da mesma forma, o aumento da pressão influenciou positivamente nas remoções do carbofurano durante as filtrações e para as três águas de alimentação. O carbaril foi o agrotóxico que sofreu menor influência da pressão, havendo situações como para a água AUP e para a AB em que houve a redução da eficiência de remoção do metomil com o aumento da pressão.

As remoções do metomil mantiveram-se entre 3,39% (AB e pressão de 8 bar) e 24,17% (AUP e pressão de 15 bar). Na maioria dos casos, o carbofurano foi o agrotóxico mais removido pela membrana CK. A eficiência mais baixa obtida foi com o uso de água AB e pressão de 8 bar. As eficiências de remoção do carbofurano oscilaram entre 17,80% (AB e pressão de 8 bar) e 40,74% (AUP e pressão de 15 bar). Os resultados das eficiências de remoção do carbaril para a membrana CK variaram de 17,17% (AB e 8 bar de pressão) a 41,60% (AUP e pressão de 8 bar).

Tendo em vista os resultados da membrana de acetato de celulose (CK) em comparação com as membranas NF90 e NF270 (*TFC*), é perceptível a influência do material da membrana no desempenho de remoção. O irregular desempenho desta membrana na remoção dos três agrotóxicos resultou em elevados desvios padrão como pode ser observado pela Figura 39c.

O baixo desempenho da membrana CK nas remoções dos agrotóxicos pode estar relacionado às informações obtidas durante os ensaios de caracterização. A baixa rugosidade, hidrofobicidade e capacidade de remoção salina podem ter influenciado no baixo desempenho da membrana quanto à remoção dos agrotóxicos. Além destes fatores, a literatura coloca ainda que a membrana CK possui um alto *MWCO*, sendo que esse alto *MWCO* pode ter contribuído para as baixas remoções. Jin *et al.* (2010) determinou o *MWCO* da membrana CK em 560 Da.

4.4.2 Membranas de osmose inversa

Na Figura 40 podem-se observar os resultados, em termos de remoção de agrotóxicos, para as diferentes águas de alimentação, pressão e membranas de osmose inversa utilizadas. De modo geral, as remoções do metomil, carbofurano e carbaril ficaram acima de 75% para as membranas SG e HR.

Quanto aos resultados de remoção dos agrotóxicos pela membrana SG (Figura 40a), nos ensaios em que se utilizou água ultrapura (AUP), os resultados de remoção para o metomil, carbofurano e carbaril foram inferiores aos obtidos com água de manancial (AB) e água pré-tratada (ABM). Em relação à influência das pressões nas remoções dos agrotóxicos, percebe-se um leve aumento nas eficiências de remoção dos três agrotóxicos de acordo com o aumento da pressão (15 para 30 bar). O carbofurano e o carbaril tiveram eficiências de remoção muito próximas para as duas condições de pressão. O metomil teve uma maior variação quanto ao aumento da pressão.

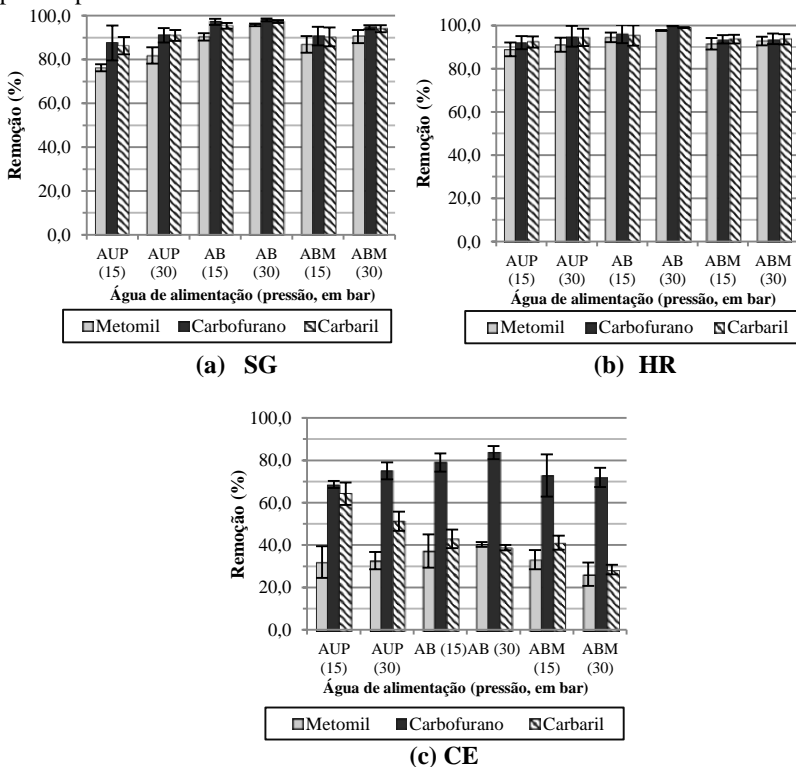
Ainda na Figura 40a é observado que a remoção do carbofurano foi muito próxima à remoção do carbaril em todas as condições de operação (pressão e água de alimentação).

A membrana SG apresentou eficiências de remoção do metomil entre 76,25% (AUP e pressão de 15 bar) e 95,77% (AB a pressão de 30 bar). As remoções médias do carbofurano ficaram na faixa entre 87,61% (AUP e pressão de 15 bar) e 98,07% (AB e pressão de 30 bar). Por fim, as remoções

médias do carbaril permaneceram entre 86,32% (AUP e pressão de 15 bar) e 97,27% (AB e pressão de 30 bar).

O bom desempenho da membrana SG quanto à remoção dos agrotóxicos mantém relação com as informações obtidas durante os ensaios de caracterização das membranas. A alta rugosidade superficial, a elevada capacidade de rejeição de sais e a hidrofobicidade da membrana podem estar relacionadas às altas taxas de remoção para os três agrotóxicos.

Figura 40. Eficiências de remoção do metomil, carbofurano e carbaril para as membranas de osmose inversa SG (a), HR (b) e CE (c). Barra de erros com desvio padrão para n=3.



Com o uso da membrana HR (Figura 40b) foram atingidas as melhores eficiências independentemente das condições de operação, como a água de alimentação utilizada e o tipo de agrotóxico. Para a água AB e pressão de 30 bar, as eficiências de remoção foram de 100,0% (< LD). Para

todas as condições houve remoções superiores a 92,0% para os três agrotóxicos.

É possível verificar também na Figura 40b que não houve diferença significativa entre as remoções dos três agrotóxicos para a membrana HR. A partir disso verifica-se que as eficiências ocorreram independentemente das características dos agrotóxicos (ex.: peso molecular). Com relação à pressão, verifica-se que o uso da pressão de 30 bar se torna economicamente inviável considerando a obtenção de elevados valores de remoção com a pressão de 15 bar.

O aumento da pressão não resultou em diferenças significativas quanto à remoção do metomil. O desempenho do sistema para a remoção do carbofurano foi praticamente o mesmo para todas as condições de operação, sendo que para a condição de filtração com a água AB e pressão de 30 bar, foi alcançado 100% (< LD). O desempenho da membrana HR na remoção do carbaril foi próximo ao do carbofurano. A proximidade dos pesos moleculares dos dois agrotóxicos pode ter contribuído para este resultado.

A faixa de remoção do metomil se estendeu entre 88,90% (AUP e pressão de 15 bar) e 97,64% (AB e pressão de 30 bar). As remoções do carbofurano promovidas pela membrana HR permaneceram entre 92,05% (AUP e pressão de 15 bar) e 100,00% (AB e pressão de 30 bar). As eficiências da membrana HR quanto à remoção do carbaril foram de 92,33% (AUP e pressão de 15 bar) a 98,92% (AB e pressão de 30 bar).

A relação entre as remoções dos agrotóxicos e as características da membrana HR verificadas durante os ensaios de caracterização, apenas a capacidade de rejeição de sais foi proporcional aos resultados obtidos. A baixa rugosidade e hidrofobicidade da membrana favoreceram apenas a produção de fluxo. As propriedades responsáveis pelo alto desempenho da membrana HR não puderam ser determinadas neste trabalho. Uma das hipóteses seria o baixo *MWCO* da membrana HR. Apesar de não ser aplicável à determinação do *MWCO* de membranas de osmose inversa, Xu *et al.* (2006) caracterizou o *MWCO* da membrana HR em 100 Da. Este valor, estando abaixo dos pesos moleculares dos três agrotóxicos, pode explicar o alto desempenho desta membrana quanto às remoções dos três agrotóxicos.

Segundo a Figura 40c, de forma geral as maiores eficiências de remoção promovidas pela membrana de acetato de celulose (CE) foram para o carbofurano e para as filtrações com água AB. A pressão mostrou não ter uma relação direta com as eficiências de remoção para os três agrotóxicos. O irregular desempenho da membrana quanto à remoção dos agrotóxicos ficou visível em função da variação dos desvios padrão.

A água AB exerceu ligeira influência quanto à remoção do agrotóxico. Para as águas AB e ABM, as remoções se mantiveram próximas. A membrana CE não sofreu influência direta quanto ao aumento da pressão na remoção do metomil. Ao contrário dos outros agrotóxicos, a membrana CE teve um desempenho melhor quanto à remoção do carbofurano. O aumento da pressão favoreceu a remoção do carbofurano principalmente com o uso da água AB e da água AUP. De acordo com os resultados de remoção do carbaril, não foi possível definir a melhor condição operacional para a membrana CE. O aumento da pressão ocasionou a queda da eficiência de remoção do carbaril, sendo que a água AUP proporcionou as maiores eficiências de remoção.

As eficiências médias de remoção do metomil ficaram entre 26,22% (ABM e pressão de 30 bar) e 40,29 % (AB e pressão de 30 bar). As remoções do carbofurano se mantiveram entre 68,65% (AUP e pressão de 15 bar) e 83,71% (AB e pressão de 30 bar). A faixa de remoção do carbaril permaneceu entre 28,42% (ABM e pressão de 30 bar) e 64,25% (AUP e pressão de 15 bar).

A Tabela 14 traz os resultados do teste de *Tukey* para a relação entre as eficiências de remoção do metomil, carbofurano e carbaril e as membranas de nanofiltração e osmose inversa.

Tabela 14. Teste de *Tukey* para as relações entre as remoções do metomil, carbofurano e carbaril para as membranas de nanofiltração e osmose inversa.

Metomil (NF/OI)	Valor de <i>p</i>	Carbofurano (NF/OI)	Valor de <i>p</i>	Carbaril (NF/OI)	Valor de <i>p</i>
NF90/SG	0,000121	NF90/SG	0,999723	NF90/SG	0,001281
NF90/HR	0,000121	NF90/HR	0,788308	NF90/HR	0,000148
NF90/CE	0,000121	NF90/CE	0,000121	NF90/CE	0,000121
NF270/SG	0,000121	NF270/SG	0,742722	NF270/SG	0,000121
NF270/HR	0,000121	NF270/HR	0,176449	NF270/HR	0,000121
NF270/CE	0,004634	NF270/CE	0,000173	NF270/CE	0,011663
CK/SG	0,000121	CK/SG	0,000121	CK/SG	0,000121
CK/HR	0,000121	CK/HR	0,000121	CK/HR	0,000121
CK/CE	0,001542	CK/CE	0,000121	CK/CE	0,215901

Pelos resultados, na relação entre as membranas de nanofiltração e osmose inversa para a remoção do metomil verificou-se que houve diferença significativa entre todas as remoções ($p < 0,05$). Em relação ao

carbofurano foi verificado que não houve diferença significativa nas remoções entre as membranas NF90 e NF270 com as membranas SG e HR.

Os resultados do teste de *Tukey* com relação às eficiências de remoção do carbaril entre as membranas de nanofiltração e osmose inversa apontaram que houve diferença significativa entre a maioria das membranas com exceção das membranas CK e CE ($p=0,215901$), ratificando a influência da composição das membranas nas eficiências de remoção.

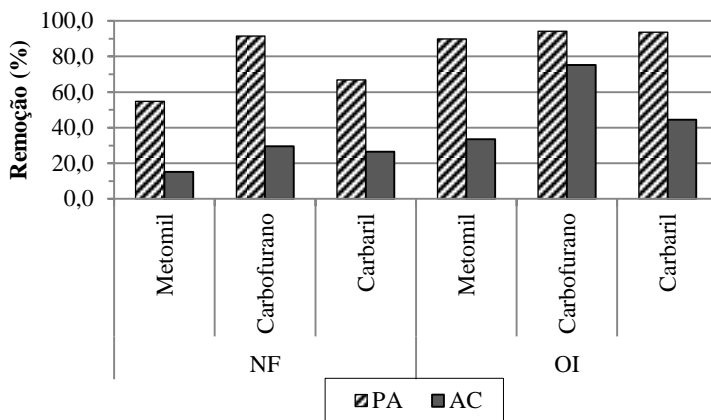
Concluíram-se a partir da análise estatística que as membranas NF90 e NF270, além das membranas de osmose inversa, também são aptas para a remoção do carbofurano. Os próximos tópicos abordarão as relações entre as remoções e as propriedades das membranas e dos agrotóxicos.

Em se tratando dos limites impostos pelas legislações pertinentes, o método utilizado não permitiu detectar concentrações abaixo de $0,33 \mu\text{g.L}^{-1}$ de carbofurano. Diante desta condição não foi possível cumprir com os limites impostos pela Diretiva Europeia (DIRECTIVE COUNCIL, 1998). Quanto à legislação nacional, a qual limita a concentração do carbofurano em $7 \mu\text{g.L}^{-1}$, as membranas de nanofiltração NF90, NF270 (para a maioria das condições de operação), e as membranas de osmose inversa SG e HR mantiveram a concentração de carbofurano no permeado abaixo do limite máximo permitido (APÊNDICE B).

4.4.3 Influência da composição das membranas nas remoções dos agrotóxicos

A Figura 41 corresponde às eficiências de remoção dos agrotóxicos obtidos neste trabalho de acordo com o material de fabricação das membranas. Tanto para os ensaios de nanofiltração quanto para osmose inversa, as membranas de poliamida (*TFC*) foram superiores comparadas às membranas de acetato de celulose quanto à remoção dos agrotóxicos. As membranas de poliamida apresentaram remoções médias entre 54,81% (metomil) a 94,15% (carbofurano) enquanto que as membranas de acetato de celulose apresentaram eficiências médias de remoção entre 15,10% (metomil) a 75,21% (carbofurano).

Figura 41. Desempenho geral das membranas quanto à remoção dos agrotóxicos de acordo com o material de fabricação. PA (poliamida composta); AC (acetato de celulose).



Em geral, desde suas primeiras atuações, as membranas *TFC* têm apresentado um desempenho superior quanto à remoção de agrotóxicos comparado as membranas de AC (USEPA, 2001b).

Segundo Chian *et al.* (1975), a fraca remoção de solutos através de membranas de acetato de celulose está relacionada a maior tendência destes compostos em formar ligações de hidrogênio com a membrana. A formação destas ligações e a polaridade do soluto podem contribuir para o deslocamento e passagem do mesmo através da membrana e com isso há o aumento da concentração do soluto no permeado. Para esse trabalho foram obtidas remoções de até 97,8% de atrazina para a membrana de poliamida e 84% para membrana de acetato de celulose.

Fronk *et al.* (1990) estudaram a eficiência da osmose inversa na remoção do carbofurano em águas de abastecimento através de testes em bancada e em piloto. As membranas testadas eram compostas por acetato de celulose, poliamida convencional e poliamida composta (*TFC*). Nos testes de bancada as membranas de poliamida composta removeram entre 86% a 93% de carbofurano. No estudo em escala piloto foram obtidas remoções superiores a 76% de carbofurano. Concluíram-se, a partir destes resultados, que as membranas compostas (*TFC*) se mostraram mais efetivas nas remoções do carbofurano.

Causserand *et al.* (2005) avaliaram o desempenho de duas membranas de nanofiltração (poliamida-Desal5 DK, acetato de celulose –

CK), ambas da Osmonics[®], na remoção do herbicida dicloroanilina. As membranas de materiais diferentes, mas com o mesmo *MWCO*, rejeitaram o composto em níveis muito diferentes e por mecanismos diferentes. Uma das causas justificadas no trabalho foi que a pele filtrante da membrana de poliamida mostrou menor capacidade de adsorção devido a sua espessura mais densa sendo que a adsorção foi superficial, e, portanto, atingiu a saturação rapidamente. Em compensação, a membrana de poliamida correspondeu aos melhores resultados de retenção (60 a 95%). Já a membrana de acetato de celulose, com maior espessura, porém com estrutura mais “aberta” teve maior capacidade de adsorção devido à baixa cinética de adsorção e maior área de adsorção, porém mostrou menor capacidade de retenção (25%). O comportamento da retenção de moléculas orgânicas é também influenciado pelos efeitos de carga, especificamente quando os poros da membrana são grandes em relação ao tamanho do soluto.

Hofman *et al.* (1997) reportaram preliminarmente os resultados de um estudo realizado no norte da Holanda onde foram utilizadas membranas de osmose inversa fabricadas a partir de acetato de celulose e poliamida para a remoção de agrotóxicos e outros micropoluentes orgânicos. Segundo esse estudo, a expectativa era de que as membranas de acetato de celulose fossem menos susceptíveis a colmatção (*fouling*), enquanto as membranas de poliamida operassem sob pressões mais reduzidas. Para isso, os autores realizaram experimentos com a aplicação de misturas de micropoluentes orgânicos e agrotóxicos (simazina, atrazina, bentazona, DNOC, diurão e MCPA, metamitrão, metribuzina, mecoprope, pirimicarbe, metalaxil e vinclozolina) em água com concentrações individuais de $4,5\mu\text{g.L}^{-1}$. Os resultados mostraram que as membranas de acetato de celulose tiveram desempenhos inferiores comparadas às membranas de poliamida na remoção de agrotóxicos e micropoluentes orgânicos. Concluiu-se, a partir dos novos estudos, que as membranas de acetato de celulose não eram recomendadas para o tratamento direto das águas superficiais utilizadas.

Kimura *et al.* (2004) estudaram a capacidade de duas membranas de osmose inversa, sendo uma de poliamida (XLE) e outra de acetato de celulose (SC-3100), na remoção de onze compostos neutros (disruptores endócrinos e fármacos), incluindo o carbaril, com diferentes coeficientes de partição octanol-água (K_{ow}). No geral, as membranas de poliamida exibiram os melhores resultados de remoção (57-91%). O melhor desempenho por parte da membrana de poliamida foi atribuído à carga superficial e baixa porosidade da membrana. A membrana de poliamida obteve uma remoção de 79% para o carbaril, enquanto que para a membrana de acetato de

celulose não houve remoção do composto. Os resultados deste trabalho indicaram que, para todos os materiais poliméricos utilizados na fabricação de membranas de nanofiltração e osmose inversa, podem ocorrer diferentes tendências em termos de rejeição de micropoluentes orgânicos, sendo que estas são determinadas pelas propriedades físico-químicas dos compostos.

USEPA (2001b) disponibilizam dados a respeito das remoções de carbamatos por diferentes membranas de osmose inversa. Para as membranas de acetato de celulose foram obtidas remoções de até 85,7%. Já para as membranas fabricadas a partir de poliamida composta eficiências superiores a 92,9% foram obtidas.

4.4.4 Influência das condições de operação

Quanto à influência da pressão nas remoções dos agrotóxicos, de modo geral foi possível verificar que houve um aumento das remoções de acordo com a pressão aplicada durante os ensaios de nanofiltração e osmose inversa. Porém, a partir da análise de variância (ANOVA) verificou-se que para um intervalo de confiança de 95% ($p < 0,05$) não existiu diferença estatisticamente significativa entre as remoções dos agrotóxicos de acordo com a pressão aplicada para as membranas de nanofiltração e osmose inversa.

Segundo Ahmed *et al.* (2004), o aumento da pressão de funcionamento contribui para o aumento da eficiência de rejeição de compostos dissolvidos, pois o fluxo de água aumenta linearmente com o aumento da pressão de funcionamento, enquanto a permeação dos compostos dissolvidos é só uma função da concentração de alimentação e que é independente da pressão de funcionamento. Díaz (2008) cita que o mecanismo de regulação da transferência de massa em membranas de poliamida é a solução-difusão. De acordo com este modelo, a permeação de solutos depende apenas da sua difusividade, de modo que o aumento na pressão provoca um aumento do fluxo convectivo elevando apenas a quantidade de solvente que passa através da membrana. Desta forma, há uma diminuição da concentração do soluto no permeado e um conseqüente aumento da capacidade de rejeição da membrana. Em casos onde há uma maior distribuição dos tamanhos dos poros, como é o caso da membrana NF270 (nanofiltração), o tamanho do soluto é determinante na evolução das rejeições segundo a pressão aplicada.

Quanto à influência da matriz da solução de alimentação, a filtração com as águas de manancial (AB) e pré-tratada (ABM) em relação à água ultrapura (AUP), para a nanofiltração, em 53,70% dos casos houve um

aumento na eficiência de remoção enquanto que para a osmose inversa esse aumento foi de 85,18%.

Segundo Boussahel *et al.* (2002) em matriz de água isenta de matéria orgânica e compostos inorgânicos, como é o caso da água ultrapura, a remoção dos agrotóxicos é alcançada basicamente por retenção física, influenciada pelos parâmetros específicos do soluto (solubilidade, peso molecular, diâmetro molar equivalente e polaridade) e pelas características físicas da membrana (*MWCO* e carga de superfície).

Durante as filtrações com águas naturais, os agrotóxicos podem associar-se com grupos funcionais presentes na matéria orgânica e formar complexos macromoleculares o que aumenta o efeito da exclusão por tamanho. Segundo Boussahel *et al.* (2000) os ácidos húmicos são substâncias hidrofóbicas com elevado peso molecular e pouco solúveis em água. A fisiosorção e a quimiosorção entre os agrotóxicos e a matéria orgânica provocam a formação de macromoléculas densas, as quais provocam um congestionamento estérico e assim facilitam a eliminação de certos agrotóxicos por exclusão estérica e repulsão eletrostática, porém sem aumentar a adsorção. Segundo o autor a adsorção pode facilitar a difusão dos agrotóxicos pelas membranas em direção ao permeado.

Xu *et al.* (2005) estudaram a remoção de micropoluentes orgânicos (fármacos, agrotóxicos, subprodutos de desinfecção) através da aplicação da nanofiltração (NF200, NF90 - Dow/Filmtec[®], TFCSR2 – Koch[®]) e osmose inversa (HR-Koch[®]) na produção de água potável. Foram também avaliados os efeitos de dois tipos de água de alimentação (água de rio e deionizada) e das condições hidrodinâmicas no desempenho de remoção dos poluentes. O agrotóxico analisado foi o mecoprope. Neste estudo verificou-se que a presença de matéria orgânica presente na água de rio contribuiu para o aumento da eficiência de remoção de produtos orgânicos iônicos por membranas de nanofiltração e osmose inversa em comparação com a matriz utilizada para o tratamento de água potável (água deionizada). Rejeições do agrotóxico superiores a 95% foram alcançadas pelas membranas NF90, XLE e HR. As membranas XLE (ULPRO) e a NF90 foram operadas com menor pressão de alimentação, em comparação com a HR, as quais geraram um produto de qualidade semelhante a esta última.

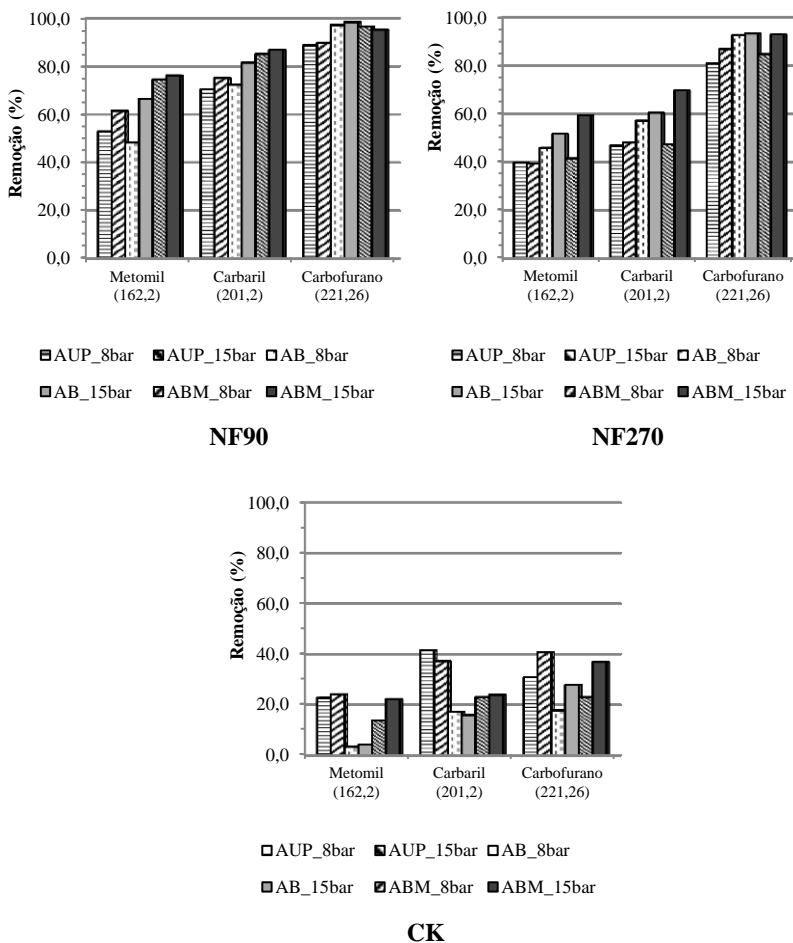
Zhang *et al.* (2004) estudaram a remoção de agrotóxicos a partir de diferentes matrizes de água (água destilada, água de torneira e água de rio) por nanofiltração. Os resultados mostraram que a rejeição dos agrotóxicos foi superior quando se utilizou as águas do rio e da torneira, porém os fluxos foram superiores quando se utilizou a água destilada. A matéria orgânica natural foi responsabilizada por melhorar a adsorção dos

agrotóxicos na superfície da membrana, permitindo a ação de efeitos como a exclusão por tamanho e repulsão eletrostática.

4.4.5 Influência do peso molecular dos agrotóxicos nas remoções

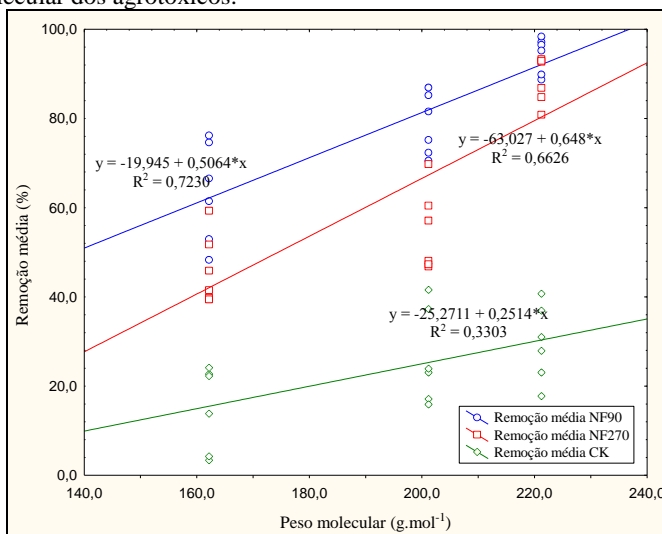
As Figuras 42 e 44 mostram a influência do peso molecular dos agrotóxicos no desempenho de cada membrana de nanofiltração e osmose inversa avaliada. Este estudo levou em consideração também a água de alimentação e a pressão utilizadas durante os ensaios de filtração. O metomil, o carbofurano e o carbaril possuem pesos moleculares iguais a 162,2, 221,2 e 201,2 $\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$, respectivamente. No geral, ocorreu uma tendência de aumento das remoções com o aumento do peso molecular dos agrotóxicos.

Figura 42. Relação entre as eficiências de remoção e os pesos moleculares dos agrotóxicos para as membranas de nanofiltração.



Como se observa na Figura 42, o peso molecular dos três agrotóxicos exerceu visível influência nas remoções, principalmente para as membranas NF90 e NF270, com ênfase ao carbofurano, com o maior peso molecular e o qual teve maior remoção. A partir da regressão linear é possível relacionar as eficiências de remoção de acordo com o peso molecular dos agrotóxicos, conforme a Figura 43.

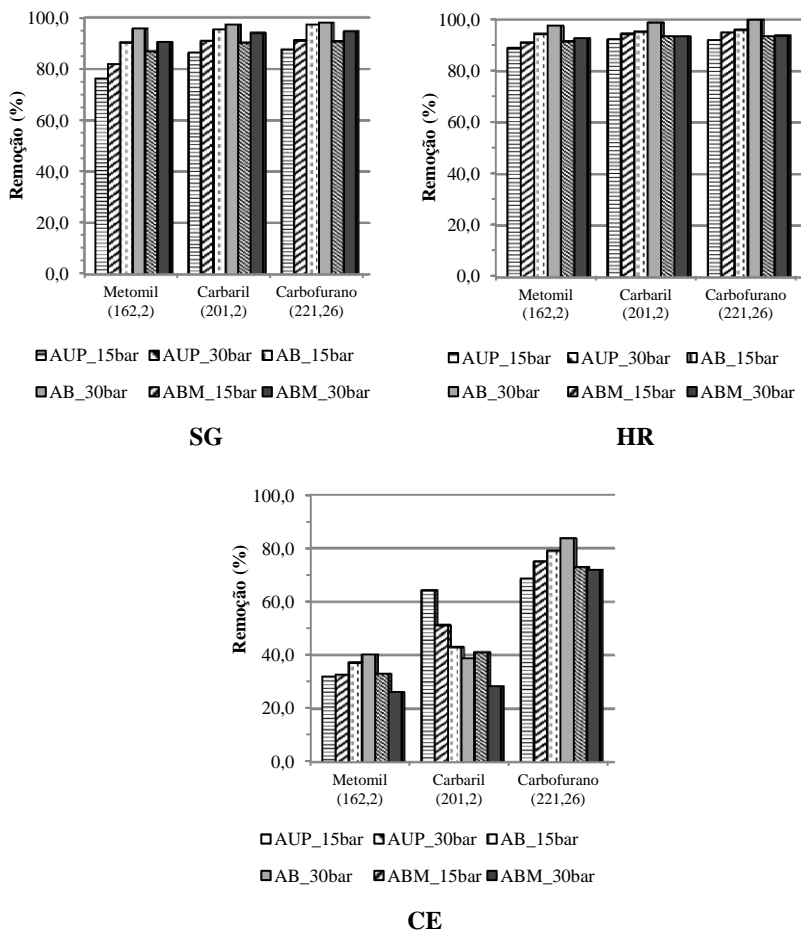
Figura 43. Regressão linear entre as remoções médias das membranas de NF e o peso molecular dos agrotóxicos.



A Figura 43 mostra que as membranas NF90 e NF270 proporcionaram as maiores correlações entre as remoções e os pesos moleculares dos agrotóxicos, principalmente a NF90 ($R^2 = 0,72$).

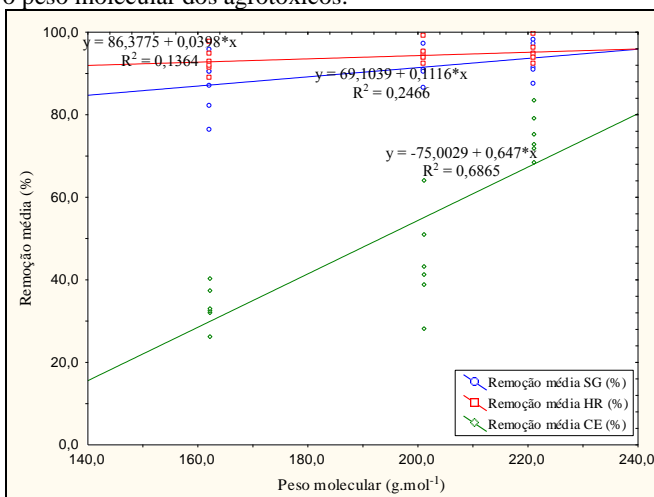
Pela Figura 44 verifica-se que a influência do peso molecular foi menor para as membranas de osmose inversa SG e HR, principalmente para esta última. Para a maioria dos casos as remoções para estas duas membranas foram superiores a 80% para os três agrotóxicos, não havendo clara distinção entre as remoções e os pesos moleculares.

Figura 44. Relação entre as eficiências de remoção e os pesos moleculares dos agrotóxicos para as membranas de osmose inversa.



A membrana CE de osmose inversa teve um comportamento próximo à membrana CK de nanofiltração quanto à remoção dos agrotóxicos, mas apresentou um desempenho inferior às membranas de poliamida (SG e HR). Contudo, a ordem crescente das remoções dos três agrotóxicos foi acompanhada do aumento do peso molecular, sendo que as melhores eficiências foram alcançadas para o carbofurano. A Figura 45 mostra o resultado da regressão linear entre as eficiências de remoção e o peso molecular dos agrotóxicos para as membranas de osmose inversa.

Figura 45. Regressão linear entre as remoções médias das membranas de osmose inversa e o peso molecular dos agrotóxicos.



A partir das Figuras 43 e 45, é possível concluir que o efeito do peso molecular dos agrotóxicos teve maior influência para as membranas de nanofiltração que para as membranas de osmose inversa.

Segundo Dudziak e Bodzek (2010), a remoção de micropoluentes hidrofóbicos e moderadamente hidrofóbicos, como o carbaril e o carbofurano, respectivamente, depende tanto dos processos quanto do tipo de membrana. Durante suas pesquisas os autores também puderam observar a dependência do peso molecular na remoção dos agrotóxicos, principalmente para membranas de nanofiltração mais “abertas”, como é o caso da NF270.

Bhattacharya *et al.* (2006) avaliaram o desempenho na remoção de agrotóxicos por membranas de osmose inversa a base de poliamida e polisulfona em condições de baixa pressão. Os autores chegaram à conclusão de que a remoção desses compostos é altamente dependente do seu peso molecular e hidrofobicidade.

Chen *et al.* (2004) estudaram a influência do peso molecular na remoção de onze tipos de agrotóxicos aromáticos com pesos moleculares entre 198 e 286 Da, por nanofiltração. Neste estudo foram obtidas remoções dos agrotóxicos entre 46 e 100%, tendo-se verificado que a rejeição aumentou com o aumento do peso molecular.

4.4.6 Relação entre a capacidade de adsorção das membranas e a hidrofobicidade dos agrotóxicos

Em se tratando de compostos hidrofóbicos, o coeficiente de partição ou $\log P$ ou $\log K_{ow}$ pode ser uma ferramenta útil para descrever as propriedades de adsorção destes compostos à superfície da membrana.

De acordo com a Tabela 15, a atribuição das altas taxas de adsorção do carbaril dá-se pela sua maior hidrofobicidade molecular ($\log K_{ow} = 2,36$). Os ensaios de adsorção mostraram que a membrana NF90 teve a maior capacidade de adsorção entre as membranas de nanofiltração, com taxas de 22,8%, 24,5% e 35,0% para o metomil, carbofurano e carbaril, respectivamente. Entre as membranas de osmose inversa a membrana SG apresentou as maiores capacidade de adsorção para os três agrotóxicos, sendo estas de 23,9%, 22,9% e 42,1%, respectivamente conforme a ordem descrita acima. A maior rugosidade e hidrofobicidade superficial destas membranas verificadas durante os ensaios de caracterização contribuíram para estes resultados de adsorção.

Tabela 15. Capacidade de adsorção das membranas.

Membrana	Adsorção (%)			
	Metomil	Carbofurano	Carbaril	
Nanofiltração	NF90	22,87	24,53	35,00
	CK	11,20	10,55	24,81
	HR	2,70	14,28	18,25
Osmose inversa	SG	23,98	22,99	42,16
	CE	10,24	20,33	39,28

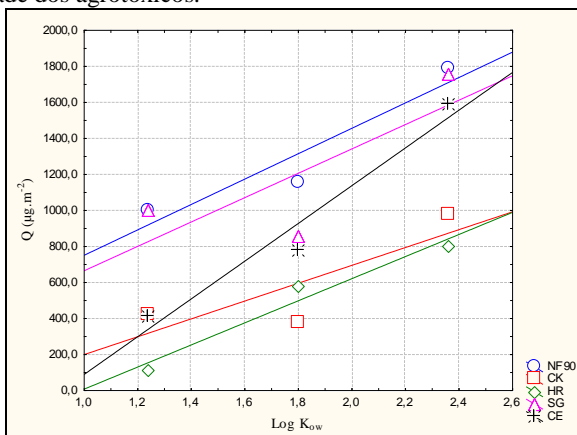
A dependência entre as remoções promovidas pelas membranas de nanofiltração e osmose inversa e a hidrofobicidade molecular das espécies tem sido descrita como fundamental na compreensão do funcionamento das membranas quanto à remoção de solutos orgânicos (KISO *et al.*, 2001; BOUSSU, 2007; DÍAZ, 2008).

Pang *et al.* (2010) estudaram a remoção do DDT (dicloro-difenil-tricloroetano) em água sintética por nanofiltração. Durante o estudo foram analisadas presença de substâncias húmicas e inorgânicas durante as remoções. As porcentagens de remoção e adsorção dos compostos também foram calculadas. Os resultados revelaram que o DDT foi facilmente adsorvido nas membranas e com o aumento da pressão a saturação da membrana foi mais rápida. Foi verificado também que os ácidos húmicos podem dificultar a passagem do DDT através da membrana devido a ação

da adsorção e que compostos inorgânicos (NaCl, CaCl₂ e CaSO₄) podem melhorar a remoção exercendo a função de reduzir o tamanho dos poros da membrana. Os resultados mostraram remoções de DDT entre 85 e 95%.

Na Figura 46 tem-se apresentada a relação entre a capacidade de adsorção das membranas de nanofiltração e osmose inversa e as hidrofobicidades dos agrotóxicos.

Figura 46. Relação entre a capacidade de adsorção das membranas e a hidrofobicidade dos agrotóxicos.



A partir da Figura 46 foram obtidas as equações de reta das regressões entre as capacidades de adsorção e a hidrofobicidade dos agrotóxicos (K_{ow}) bem como o coeficiente de determinação (R^2) da reta conforme constam na Tabela 16.

Tabela 16. Regressão linear entre a capacidade de adsorção das membranas de nanofiltração e osmose inversa e o coeficiente de partição K_{ow} dos agrotóxicos.

Membrana	Equação de reta	R^2
NF	NF90 $y = 46,2849 + 705,0175 * x$	0,8937
	CK $y = -295,4622 + 495,4121 * x$	0,6861
	HR $y = -605,2966 + 613,3851 * x$	0,9591
OI	SG $y = -11,1389 + 676,5032 * x$	0,6142
	CE $y = -958,3939 + 1048,0963 * x$	0,9542

De acordo com a Tabela 16, com exceção da membrana NF270, todas as membranas de nanofiltração e osmose inversa apresentaram correlação entre as capacidades de adsorção e a hidrofobicidade do

agrotóxico, as quais apresentaram coeficientes de determinação (R^2) superiores a 0,68. As maiores relações foram verificadas para a membrana HR, com um R^2 de 0,9591. Estes resultados mantêm relação com os resultados de remoção obtidos durante os ensaios de filtração, confirmando as eficientes remoções promovidas pelas membranas NF90 de nanofiltração e a HR de osmose inversa.

Chian *et al.* (1975) estudaram a remoção de treze agrotóxicos e dois metabólitos por membranas de osmose inversa. Dentro do estudo também foi avaliada a capacidade de adsorção dos agrotóxicos na superfície da membrana, onde se verificou que uma parcela considerável do agrotóxico era adsorvida pela membrana em virtude de fatores como as ligações hidrofóbicas entre as moléculas dos agrotóxicos e o material polimérico da membrana. Como resultado, ambas as membranas tiveram excelentes desempenhos com rejeições superiores a 99% para os agrotóxicos.

Kiso *et al.* (2000) examinaram as propriedades de rejeição de onze tipos de agrotóxicos aromáticos através da nanofiltração. Uma característica importante observada quanto à remoção dos agrotóxicos foi que todos os compostos foram adsorvidos na membrana e os experimentos indicaram que as propriedades de adsorção foram controladas pela hidrofobicidade ($\log P$) e pela forma molecular do soluto. Verificou-se também que a permeabilidade dos agrotóxicos para cada membrana pode ser expressa pela combinação linear seguido de dois fatores: propriedades de adsorção das membranas e largura molecular do soluto.

4.4.7 Estudo comparativo entre as membranas de nanofiltração e osmose inversa para as mesmas condições de operação

Outra forma de avaliar o desempenho entre as duas tecnologias de tratamento de água na remoção dos agrotóxicos foi através do uso das mesmas condições de operação como temperatura, pressão e água de alimentação durante os ensaios de filtração. Na Tabela 17 são indicados os resultados dos ensaios de filtração.

Tabela 17. Resultados comparativos entre as remoções obtidas para as membranas de nanofiltração e osmose inversa para as mesmas condições de operação (água AUP e 15 bar de pressão).

Agrotóxico	Membrana					
	NF90	NF270	CK	SG	HR	CE
	Rejeição±dp*					
Metomil	61,46	39,46	24,17	76,2	88,90	31,97
	±	±	±	5	±	±
	11,65	9,27	1,08	±	3,15	7,45
				1,56		
Carbofurano	89,84	86,81	40,74	87,6	92,05	68,65
	±	±	±	1	±	±
	1,83	3,71	1,25	±	3,02	1,63
				7,95		
Carbaril	75,16	48,08	37,25	86,3	92,33	64,25
	±	±	±	2	±	±
	4,45	2,10	0,50	±	2,60	5,29
				3,97		
Fluxo (L.m ⁻² .h ⁻¹)	132,14	246,67	51,48	31,6	32,00	22,13
	±	±	±	2	±	±
	13,97	13,64	3,81	±	4,26	8,34
				3,56		
Permeabilidade média (L.m ⁻² .h ⁻¹ .bar ⁻¹)	8,81	16,44	3,43	2,11	2,13	1,15
	±	±	±	±	±	±
	0,93	0,91	0,25	0,24	0,28	0,01

*Em todos os ensaios foi admitido um CV (%) de até 20%.

Para os três agrotóxicos pode-se observar que para a maioria dos casos as membranas de osmose inversa apresentaram resultados superiores em relação às membranas de nanofiltração. A exceção está na membrana NF90 de nanofiltração, sendo que para o carbofurano e para o carbaril a membrana teve um comportamento próximo ao das membranas de osmose inversa, confirmando a teoria de que a mesma possui características próprias das membranas de osmose inversa quanto à remoção de compostos orgânicos, a exemplo dos agrotóxicos, mas que ao mesmo tempo é capaz de produzir um fluxo quatro vezes superior às membranas de osmose inversa.

Yangali-Quintanilla *et al.* (2010) colocam a falta de clareza da preferência comum do uso da osmose inversa sendo que a nanofiltração pode mostrar resultados semelhantes ou até melhores em termos de operação e custos de manutenção em processos de remoção de contaminantes orgânicos.

Integralmente conclui-se que as membranas NF90 de nanofiltração e as membranas SG e HR de osmose inversa foram efetivas quanto ao limite da concentração de carbofurano em água para todas as condições utilizadas (pressão e água de alimentação) de acordo com a legislação nacional (Portaria 2.914/2011) sendo que estas concentrações ficaram abaixo de $7 \mu\text{g.L}^{-1}$. A partir destas observações verifica-se que estas são todas compostas por poliamida, provando que as membranas de acetato de celulose não são recomendadas para este fim. Quanto à membrana NF270, com o uso da pressão de 15 bar, as concentrações do carbofurano ficaram abaixo do limite máximo permitido de acordo com a portaria nacional.

5. CONCLUSÕES E RECOMENDAÇÕES

5.1 CONCLUSÕES

Este estudo teve como principal objetivo avaliar, em nível de bancada, o desempenho de diferentes membranas comerciais de nanofiltração e osmose inversa quanto à remoção de agrotóxicos, mais especificamente carbamatos (metomil, carbofurano e carbaril) no tratamento de água de abastecimento. Diante disso, avaliou-se a eficiência de rejeição dos agrotóxicos presentes em água ultrapura (AUP), de manancial (AB) e pré-tratada (ABM) por meio de um sistema de filtração tipo tangencial utilizando três membranas de nanofiltração (NF90, NF270 e CK) e três membranas de osmose inversa (SG, HR e CE). Estas membranas foram selecionadas devido à preferência da comunidade científica mundial considerando o amplo uso das mesmas registrado na literatura mais recente. Foram utilizados dois níveis de pressão para cada técnica: 8 e 15 bar para as membranas de nanofiltração e 15 e 30 bar para as membranas de osmose inversa.

Entre as membranas de nanofiltração, a NF90 foi a membrana que teve o melhor desempenho quanto a remoção dos três agrotóxicos, apresentando eficiências de remoção para o metomil entre 52,92 % (água ultrapura e pressão de 8 bar) a 76,21% (ABM e pressão de 15 bar) de acordo com a água de alimentação e pressão utilizadas. As remoções do carbofurano tiveram uma variação entre 88,75% (AUP e pressão de 8 bar) e 98,37% (AB e pressão de 15 bar). As eficiências médias de remoção do carbaril foram de 70,52% (AUP e pressão de 8 bar) a 86,91% (ABM e 15 bar de pressão).

Quanto às membranas de osmose inversa, as membranas SG e HR, ambas de poliamida (TFC), apresentaram as maiores remoções para os três agrotóxicos. A membrana SG apresentou eficiências de remoção do metomil entre 76,25% (AUP e pressão de 15 bar) e 95,77% (AB a pressão de 30 bar). As remoções médias do carbofurano ficaram na faixa entre 87,61% (AUP e pressão de 15 bar) e 98,07% (AB e pressão de 30 bar). As remoções médias do carbaril foram entre 86,32% (AUP e pressão de 15 bar) e 97,27% (AB e pressão de 30 bar). Para a membrana HR, a faixa de remoção do metomil se estendeu entre 88,90% (AUP e pressão de 15 bar) e 97,64% (AB e pressão de 30 bar). O desempenho de remoção do carbofurano foi praticamente o mesmo para todas as condições de operação, sendo que para a condição de filtração para a água AB e pressão de 30 bar,

foi alcançado 100% de remoção do carbofurano (< LD). Para todas as condições houve uma remoção superior a 92%. As remoções do carbofurano promovidas pela membrana HR permaneceram entre 92,05% (AUP e pressão de 15 bar) e 100,00% (AB e pressão de 30 bar). As eficiências da membrana HR quanto à remoção do carbaril foram de 92,33% (AUP e pressão de 15 bar) a 98,92% (AB e pressão de 30 bar).

Com base nos dados obtidos, as duas tecnologias de membranas apresentaram diferentes níveis de remoção dos agrotóxicos. Estas remoções variaram de acordo com o material da membrana, com o agrotóxico e com a condição de operação (pressão e qualidade da água). De modo geral, as membranas de poliamida apresentaram desempenho superior às membranas de acetato de celulose quanto à remoção dos três agrotóxicos. Quanto à influência da pressão, para a maioria dos casos o aumento da pressão colaborou para o aumento das eficiências de remoção dos agrotóxicos. Porém não foi verificada diferença estatisticamente significativa nas remoções dos agrotóxicos de acordo com o aumento da pressão.

Para as membranas de poliamida composta, tanto de nanofiltração quanto de osmose inversa, as maiores remoções dos três agrotóxicos foram obtidas nas filtrações com água bruta (AB) e pré-tratada (ABM). A razão para estas melhores eficiências parece estar associada à presença de matéria orgânica nas águas AB e ABM. A presença da matéria orgânica pode ter contribuído para a formação de macrocomplexos entre os agrotóxicos e a matéria orgânica. O aumento do tamanho molecular dos agrotóxicos favorece a retenção pelas membranas. Além disso, a matéria orgânica pode ter contribuído para a formação de uma camada de incrustação na superfície da membrana, tendo-se por consequência o aumento da retenção dos agrotóxicos devido ao bloqueio de poros das membranas.

Não foram verificadas diferenças significativas nas remoções dos agrotóxicos entre as membranas de poliamida NF90 de nanofiltração e SG e HR de osmose inversa. Para membranas de nanofiltração consideradas “fechadas”, como a NF90, o principal mecanismo de transferência de massa é a difusão, sendo este, um mecanismo típico de membranas densas de osmose inversa, o que seria consistente com os bons resultados de remoção observados quanto às remoções.

Embora a membrana NF270 seja igualmente de poliamida, sua característica mais “aberta” pode ter contribuído para as baixas remoções dos três agrotóxicos utilizados. Considerando que os agrotóxicos deste estudo pertencem a uma faixa de peso molecular entre 162,2 a 221,2 g.mol⁻¹, as baixas rejeições pela membrana NF270 são compatíveis com a sua alta porosidade segundo a literatura.

O alto desempenho da membrana HR na remoção dos agrotóxicos pode estar relacionado com as altas rejeições de sais verificadas durante os ensaios de caracterização. O desempenho da membrana HR na remoção do carbaril foi bastante próximo ao do carbofurano. A proximidade dos pesos moleculares entre os dois agrotóxicos contribuiu para a obtenção das semelhantes eficiências de remoção.

A caracterização superficial das membranas de nanofiltração através da microscopia eletrônica de varredura (MEV) e microscopia de força atômica (MFA) apontaram que a membrana NF90 possui a superfície mais irregular entre as membranas de nanofiltração. Para as membranas de osmose inversa, a SG apresentou uma superfície mais rugosa. A rugosidade destas membranas pode ter favorecido nas elevadas remoções dos agrotóxicos.

Quanto às análises de hidrofobicidade, verificou-se que a membrana NF270 é a membrana mais hidrofílica dentre todas as membranas avaliadas. As membranas NF90 e SG se mostraram as mais hidrofóbicas, ambas com ângulos de contato próximos a 60°. As demais membranas apresentaram ângulos de contato próximos à 40°. Em contradição com os fundamentos teóricos, mesmo a superfície da membrana HR tendo sido caracterizada como uma membrana hidrofílica, a mesma foi responsável pelas melhores eficiências de remoção para os três agrotóxicos.

A partir da etapa de caracterização das membranas foi possível estabelecer uma relação entre as remoções e as características das membranas, principalmente entre as membranas NF90 e SG. As maiores remoções obtidas para estas duas membranas podem ser associadas as suas maiores rugosidades e hidrofobicidades.

Foi verificado durante a caracterização das membranas através de ensaios hidrodinâmicos de permeabilidade com água ultrapura que a membrana NF270 apresentou a maior permeabilidade ($19,38 \pm 1,58 \text{ L.m}^{-2}.\text{h}^{-1}.\text{bar}^{-1}$) entre as membranas de nanofiltração. A membrana de osmose inversa que apresentou a maior permeabilidade foi a HR ($4,20 \pm 0,06 \text{ L.m}^{-2}.\text{h}^{-1}.\text{bar}^{-1}$). Contudo, as permeabilidades não foram coerentes com as remoções. A membrana de nanofiltração com maior permeabilidade (NF270) não foi responsável pelas melhores eficiências. Já para as membranas de osmose inversa, a membrana HR, com a maior permeabilidade, foi a responsável pelas melhores eficiências de remoção dos agrotóxicos.

Com relação à influência das propriedades dos agrotóxicos sobre as remoções, como o peso molecular, as membranas de nanofiltração apresentaram as maiores diferenças de remoção em função desta

característica. Este comportamento não ocorreu para as membranas densas de osmose inversa.

A hidrofobicidade molecular dos solutos, expressa através do coeficiente de partição octanol-água (K_{ow}), mostrou exercer um efeito significativo sobre os níveis de retenção, tendo-se observado as maiores rejeições para os compostos mais hidrofóbicos, sendo o carbofurano e carbaril. Durante os ensaios de adsorção foi observado que o carbaril ($K_{ow} = 2,36$) foi o agrotóxico que apresentou maior capacidade de adsorção. Sendo assim, além do seu peso molecular, as altas remoções do carbaril devem-se também a interação hidrofóbica entre o agrotóxico e a superfície da membrana.

A alta solubilidade do metomil (55 g.L^{-1}) em água pode ter contribuído para as baixas remoções obtidas para as membranas de nanofiltração e osmose inversa. A partir dos dados obtidos, considera-se que a filtração com membranas de nanofiltração não assegura uma qualidade da água adequada quanto à presença do metomil.

De acordo com a legislação nacional, a qual limita em $7 \text{ } \mu\text{g.L}^{-1}$ a concentração de carbofurano em água para consumo humano, as membranas de nanofiltração NF270 e NF90 e as membranas de osmose inversa SG e HR foram efetivas na remoção do carbofurano, principalmente a NF90, SG e HR, as quais mantiveram a concentração de carbofurano no permeado abaixo da concentração máxima em todas as condições de operação (pressão e água de alimentação).

Por fim, de acordo com os resultados obtidos neste estudo a nanofiltração e a osmose inversa tornam-se soluções atrativas no tratamento de águas impactadas por agrotóxicos, a exemplo dos carbamatos, como o carbofurano e o carbaril.

5.2 RECOMENDAÇÕES

Tendo-se como princípio a melhoria na avaliação da remoção de agrotóxicos por membranas, algumas recomendações podem ser consideradas a partir do presente estudo:

- ✓ Avaliar outros fatores que possam afetar as remoções dos agrotóxicos como o pH e a temperatura da água de alimentação;
- ✓ Avaliar a interação entre os agrotóxicos e a matéria húmica presentes nas águas naturais;

- ✓ Realizar ensaios com períodos maiores de filtração e coletas periódicas como forma de avaliar a resistência e estabilidade da membrana quanto à remoção dos agrotóxicos durante o tempo;
- ✓ Estudar as remoções com os agrotóxicos a partir de soluções individuais de cada agrotóxico, como forma de avaliar a competição entre os agrotóxicos e os sítios de adsorção das membranas;
- ✓ Promover o estudo da formação de *fouling* e a interferência deste na remoção dos agrotóxicos;
- ✓ Realizar o estudo da remoção dos agrotóxicos através do uso de ferramentas de modelagem matemática;
- ✓ Aprofundar o estudo sobre os mecanismos de remoção e o transporte dos agrotóxicos através das membranas;
- ✓ Realizar análise econômica quanto aos custos de operação e instalação de um sistema de nanofiltração e osmose inversa;
- ✓ A partir das informações obtidas neste trabalho, simular estas condições em escala piloto com o propósito de atingir uma condição de filtração próxima da real;
- ✓ Avaliar a remoção de outros agrotóxicos de grupos químicos diferentes por nanofiltração e osmose inversa previstos na Portaria 2914/2011.

6. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

AHMAD, A L.; TAN, L. S.; SHUKOR, S. R. A. **Dimethoate and atrazine retention from aqueous solution by nanofiltration membranes.** Journal of hazardous materials, v. 151, n. 1, p. 71-7, 2008.

AKIN, O.; TEMELLI, F. **Effect of supercritical CO₂ flux, temperature and processing time on physicochemical and morphological properties of commercial reverse osmosis membranes.** The Journal of Supercritical Fluids, v. 60, p. 81-88, dez 2011.

AKIN, O; TEMELLI, F. **Probing the hydrophobicity of commercial reverse osmosis membranes produced by interfacial polymerization using contact angle, XPS, FTIR, FE-SEM and AFM,** Desalination 278 387–396. 2011.

AL-JESHI, S.; NEVILLE, A. **An investigation into the relationship between flux and roughness on RO membranes using scanning probe microscopy.** Desalination, v. 189, n. 1-3, p. 221-228, mar 2006.

AL-ZOUBI, H.; OMAR, W. **Rejection of salt mixtures from high saline by nanofiltration membranes.** Korean Journal of Chemical Engineering, v. 26, n. 3, p. 799-805, 20 maio 2009.

AMARAL, P.A.P. **Utilização da flotação por ar dissolvido associada a microfiltração para remoção de cianobactérias em águas de abastecimento.** 2011. 137p. Dissertação (Mestrado em Engenharia Ambiental) – Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis, 2011.

AMTA. **Pretreatment for Membrane Processes.** American Membrane Technology Association. Improving America's Waters Through Membrane Treatment and Desalting. 2007.

ANDRADE, J. F. **Pós-Tratamento de Efluentes Sanitários através de Membranas.** Dissertação (Mestrado em Engenharia Ambiental) – Universidade Federal de Santa Catarina. Florianópolis, 2001.

ANVISA. Agência Nacional de Vigilância Sanitária. **Monografia de agrotóxicos**. 2013. Disponível em: <<http://portal.anvisa.gov.br/wps/portal/anvisa/anvisa/home/agrotoxicotoxicologia/>>. Acesso em: 21 mai. 2013.

_____. Índice monográfico do C03-Carbaril. 2013c. Disponível em: <<http://portal.anvisa.gov.br/wps/wcm/connect/0f12e900474575dd83edd73fbc4c6735/C03++Carbaril.pdf?MOD=AJPERES&useDefaultText=0&useDefaultDesc=0>>. Acesso em: 22 mai. 2013.

_____. Índice monográfico do C06-Carbofurano. 2013b. Disponível em: <<http://portal.anvisa.gov.br/wps/wcm/connect/778da6004745759c839bd73fbc4c6735/C06++Carbofurano.pdf?MOD=AJPERES&useDefaultText=0&useDefaultDesc=0>>. Acesso em: 22 de mai. 2013.

_____. Índice monográfico do M17-Metomil. 2013a. Disponível em: <<http://portal.anvisa.gov.br/wps/wcm/connect/8edbab00474596939e7fde3fbc4c6735/m17.pdf?MOD=AJPERES&useDefaultText=0&useDefaultDesc=0>>. Acesso em: 21 de mai. 2013.

ANVISA. Agência Nacional de Vigilância Sanitária. **Resolução no. 899 de 29 de março de 2003**. Guia para validação de métodos Analíticos e Bioanalíticos. 2003.

ANVISA; UFPR. **Seminário de mercado de agrotóxico e regulação**. Brasília, 11 abr. 2012.

APHA, AWWA, WPCF. **Standard Methods for the examination of water and wastewater**. 21^a ed. Washington: American Public Health Association, 2005.

APHA. Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater. EATON, A., CLESCERI, L.S., GREENBERG, A.E., (eds.). **Method 6610B Carbamate Pesticides**, Washington DC. 2004.

ARNAL, J. M.; GARCIA-FAYOS, B.; VERDU, G.; LORA, J.; SANCHO, M. AQUAPOT: **Study of the causes in reduction of permeate flow in spiral wound UF membrane. Simulation of a non-rigorous cleaning protocol in a drinkable water treatment facility**. Desalination, v. 222, n. 1-3, p. 513-518, 2008.

ASTM. **Standard Test Method for Silt Density Index (SDI) of Water**. American Society for Testing and Materials, Philadelphia, 2001.

BAKER, R.W. **Membrane Technology and Applications**. 2nd edition. John Wiley & Sons Ltd. California, USA. 2004. 545 p.

BELLI, Tiago José. **Biorreator à membrana em batelada sequencial aplicado ao tratamento de esgoto visando a remoção de nitrogênio total**. Dissertação (Mestrado) - Universidade Federal de Santa Catarina, Centro Tecnológico, Programa de Pós-Graduação em Engenharia Ambiental, Florianópolis, 169 p., 2011.

BENITEZ, F. J.; ACERO, J. L.; REAL, F. J. **Degradation of carbofuran by using ozone , UV radiation and advanced oxidation processes**. v. 89, p. 51-65, 2002.

BENITEZ, F. J.; BELTRAN-HEREDIA, J.; GONZALEZ, T.; REAL, A. F. **Photooxidation of Carbofuran by a Polychromatic UV Irradiation without and with Hydrogen Peroxide**. Industrial & Engineering Chemistry Research, v. 34, n. 11, p. 4099-4105, nov 1995.

BERG, P.; HAGMEYER, G.; GIMBEL, R. **Removal of pesticides and other micropollutants by nanofiltration**. Desalination, v. 113, n. 2-3, p. 205-208, 1997.

BERTRAND, N. DE; BARCELO, D. **Photodegradation of the carbamate pesticides aldicarb , carbaryl and carbofuran in water**. Analytica Chimica Acta, 235-244 Elsevier Science Publishers B.V., Amsterdam.v. 254, p. 235-244, 1991.

BHATTACHARYA, A.; RAY, P.; BRAHMBHATT, H.; VIAS, K.N.; JOSHI, S.V.; DEVMURARI, C.V.; TRIVEDI, J.J. **Pesticides removal performance by low-pressure reverse osmosis membranes**. Journal of Applied Polymer Science, v. 102, n. 4, p. 3575-3579, 2006.

BOUSSAHEL, R.; BOULAND, S.; MOUSSAOUI, K. M.; MONTIEL, A. **Removal of pesticide residues in water using the nanofiltration process**. Desalination, v. 132, n. October, 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.

BOUSSU, K. **Influence of membrane characteristics on flux decline and retention in nanofiltration.** Katholieke Universiteit Leuven (Doctoraat in de Ingenieurswetenschappen). Leuven, Belgium. 2007. 266p.

BRANT, J. A.; CHILDRESS, A. E. **Assessing short-range membrane – colloid interactions using surface energetics.** v. 203, p. 257-273, 2002.

BRANT, J. A.; JOHNSON, K. M.; CHILDRESS, A. E. **Characterizing NF and RO membrane surface heterogeneity using chemical force microscopy.** Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects, v. 280, n. 1-3, p. 45-57, jun 2006.

BRASIL. **Decreto Federal nº4.074 de 04 de janeiro de 2002 do Ministério da Saúde.** Regulamenta a Lei no 7.802, de 11 de julho de 1989, que dispõe sobre a pesquisa, a experimentação, a produção, a embalagem e rotulagem, o transporte, o armazenamento, a comercialização, a propaganda comercial, a utilização, a importação, a exportação, o destino final dos resíduos e embalagens, o registro, a classificação, o controle, a inspeção e a fiscalização de agrotóxicos, seus componentes e afins, e dá outras providências. 2002.

BRASIL. Instituto Brasileiro do Meio Ambiente e dos Recursos Naturais Renováveis (IBAMA). **Produtos agrotóxicos e afins comercializados em 2009 no Brasil: uma abordagem ambiental.** Rafaela Maciel Rebelo. [et al] - Brasília, 2010.

BRASIL. **Lei nº 7802, de 11 de julho de 1989.** Dispõe sobre a pesquisa, a experimentação, a produção, a embalagem e rotulagem, o transporte, o armazenamento, a comercialização, a propaganda comercial, a utilização, a importação, a exportação, o destino final dos resíduos e embalagens, o registro, a classificação, o controle, a inspeção e a fiscalização de agrotóxicos, seus componentes e afins, e dá outras providências. Disponível em: <http://www.planalto.gov.br/ccivil_03/Leis/L7802.htm>. Acesso em: 25 mai. 2011.

BRASIL. Ministério do Meio Ambiente (MMA). **Segurança química - agrotóxicos**. Brasília, 2013. Disponível em: <<http://www.mma.gov.br/seguranca-quimica/agrotoxicos>>. Acesso em: 20 mai. 2013a.

BRASIL. Ministério do Meio Ambiente, Conselho Nacional do Meio Ambiente – CONAMA. **Resolução 357/2005**. Brasília: 2005. 23p. Disponível em: <http://www.mma.gov.br/port/conama/res/res05/res35705.pdf>. Acesso em 22 de mai. 2013.

BRASIL. **Portaria n.º 2914, de 12 de dezembro de 2011. Estabelece os procedimentos e responsabilidades relativos ao controle e vigilância da qualidade da água para consumo humano e seu padrão de potabilidade, e dá outras providências**. Diário Oficial da União, Brasília, 12 dez., 2011.

BRASIL. **Portaria normativa nº 84 de 15 de outubro de 1996 do IBAMA**. Estabelece critérios a serem utilizados para efeito de registro e avaliação de potencial de periculosidade ambiental (ppa) de agrotóxicos, seus componentes e afins. 1996.

BROOMS, T.J. **Effects of oxidation states of Copper (Cu), Nickel (Ni), Palladium (Pd) and Silver (Ag) on rejection by nanofiltration membranes**. Dissertation Magister Technologiae: Chemistry at Vaal University of Technology. 2010. 144 p.

BRUGGEN, B. VAN DER; BRAEKEN, L.; VANDECASTEELE, C. **Evaluation of parameters describing flux decline in nanofiltration of aqueous solutions containing organic compounds**. *Desalination*, v. 147, n. 1-3, p. 281-288, 2002.

BRUGGEN, B. VAN DER; EVERAERT, K.; WILMS, D.; VANDECASTEELE, C. **Application of nanofiltration for removal of pesticides, nitrate and hardness from ground water: rejection properties and economic evaluation**. *Journal of Membrane Science*, v. 193, n. 2, p. 239-248, 2001.

BRUGGEN, B. VAN DER; SCHAEP, J.; MAES, W.; WILMS, D.; VANDECASTEELE, C. **Nanofiltration as a treatment method for the**

removal of pesticides from ground waters. Desalination, v. 117, n. 1-3, p. 139-147, 1998.

BRUGGEN, B. VAN DER; SCHAEP, J.; WILMS, D.; VANDECASTEELE, C. **Influence of molecular size, polarity and charge on the retention of organic molecules by nanofiltration.** Journal of Membrane Science, v. 156, 1999.

BRUGGEN, B. VAN DER; VANDECASTEELE, C. **Flux decline during nanofiltration of organic components in aqueous solution.** Environmental science & technology, v. 35, n. 17, p. 3535-40, 2001.

BRUGGEN, B. VAN DER; VANDECASTEELE, C. **Removal of pollutants from surface water and groundwater by nanofiltration : overview of possible applications in the drinking water industry.** Environmental Pollution, v. 122, p. 435-445, 2003.

CALDAS, L.Q.A (coord.). **Intoxicações exógenas agudas por carbamatos, organofosforados, compostos bupiridílicos e piretróides.** Centro de Controle de Intoxicações de Niterói – RJ. Versão 2000.

CAMPELLO, F. **Nitrificação e pré-desnitrificação em sistema de tratamento de esgoto sanitário utilizando biorreator à membrana submersa visando reúso.** Dissertação (Mestrado) - Universidade Federal de Santa Catarina, Centro Tecnológico. Programa de Pós-Graduação em Engenharia Ambiental. 117 p. Florianópolis, 2009.

CAUSSERAND, C.; AIMAR, P.; CRAVEDI, J. P.; SINGLANDE, E. **Dichloroaniline retention by nanofiltration membranes.** Water research, v. 39, n. 8, p. 1594-600, abr 2005.

CHANG, CHIUNG-FEN; CHANG, CHING-YUAN; HSU, K.; LEE, S.; WOLFGANG, H. **Adsorptive removal of the pesticide methomyl using hypercrosslinked polymers.** v. 155, p. 295-304, 2008.

CHANG, K.; LIN, J.; CHEN, S. **Adsorption Studies on the Removal of Pesticides (Carbofuran) using Activated Carbon from Rice Straw Agricultural Waste.** World Academy of Science, Engineering and Technology. p. 348-351, 2011.

CHEN, S.; TAYLO, J. S.; MULFORD, L. A.; NORRIS, C. D. **Influences of molecular weight , molecular size , flux , and recovery for aromatic pesticide removal by nanofiltration membranes.** *Desalination*, v. 160, 2004.

CHIAN, E. S.K.; BRUCE, W.N.; FANG. H.H.P. **Removal of Pesticides by Reverse Osmosis.** *Environmental Science & Technology*. Volume 9, Number 1, 1975. p. 52-59.

CHOWDHURY, M. A. Z.; BANIK, S.; UDDIN, B. *et al.* **Organophosphorus and carbamate pesticide residues detected in water samples collected from paddy and vegetable fields of the Savar and Dhamrai Upazilas in Bangladesh.** *International journal of environmental research and public health*, v. 9, n. 9, p. 3318-29, set 2012.

COMERTON, A. M.; ANDREWS, R. C.; BAGLEY, D. M.; HAO, C. **The rejection of endocrine disrupting and pharmaceutically active compounds by NF and RO membranes as a function of compound and water matrix properties.** *Journal of Membrane Science*, v. 313, n. 1-2, p. 323-335, 2008.

CORAL, L. A. **Remoção de cianobactérias e cianotoxinas em águas de abastecimento pela associação de flotação por ar dissolvido e nanofiltração.** 2009. 210 p. Dissertação (Mestrado em Engenharia Ambiental) – Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis, 2009.

DIRECTIVE COUNCIL. **Quality of water intend for human consumption.** *Official Journal of the European Communities*, 1998. Disponível em: <<http://eur-lex.europa.eu/LexUriServ/LexUriServ.do?uri=OJ:L:1998:330:0032:0054:EN:PDF>>. Acesso em 23 mai. 2013.

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, 1901 p., 2012.

CUI, Z.F; MURALIDHARA, H.S. **Membrane Technology: A Practical Guide to Membrane Technology and Applications in Food and Bioprocessing.** First Edition. UK. Elsevier, 2010. 299 p.

DAVIS, M.L. **Water and Wastewater Engineering: Design Principles and Practice.** Mac Graw Hill Companies, Inc. USA, 2010. 1301 p.

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.** (Tesis doctoral). Universidad Rey Juan Carlos. Escuela Superior de Ciencias Experimentales y Tecnología. 2008. 258 p.

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, ago 2011.

DORES, E.F.G.C; DE-LAMONICA-FREIRE, E. **Contaminação do ambiente aquático por pesticidas. Estudo de caso: águas usadas para consumo humano em Primavera do Leste, Mato Grosso – análise preliminar.** Química Nova. Vol. 24, No. 1, 27-36, 2001.

DUDZIAK, M. **Retention of mycoestrogens in nanofiltration. Impact of feed water chemistry, membrane properties and operating process conditions.** Environment Protection Engineering. Vol. 38, n. 2, 2012.

DUDZIAK, M.; BODZEK, M. **Factors driving rejection of micropollutants (xenoestrogens and phytoestrogens) during reverse osmosis/nanofiltration treatment.** Architecture, Civil Engineering Environment. The Silesian University of Technology. p. 95-102, 2010.

DURANCEAU, S.J; TAYLOR, J.S. **Membranes.** In: James K. Edzwald (Editor). *Water Quality and Treatment: A Handbook on Drinking Water.* 6th Edition .American Water Works Association. USA. McGraw-Hill, Inc, 2011. Chapter 11. p. 731-836.

EATON, P.; WEST, P. **Atomic Force Microscopy.** Oxford. USA. 2010. 257 p.

EL-FAKHARANY, I. I.; MASSOUD, A. H.; DERBALAH, A. S.; ALLAH, M. S. S. **Toxicological effects of methomyl and remediation technologies of its residues in an aquatic system.** Journal of Environmental Chemistry and Ecotoxicology . v. 3, n. 13, p. 332-339, 2011.

ELIMELECH, M.; ZHU, X.; CHILDRESS, A. E.; HONG, S. **Rapid communication Role of membrane surface morphology in colloidal fouling of cellulose acetate and composite aromatic polyamide reverse osmosis membranes.** v. 127, p. 101-109, 1997.

FAO. **Food and Agriculture Organization of the United Nations. Specifications and evaluations for plant protection products.** Methomyl S-methyl N-[(methylcarbamoyl)-oxy] thioacetimidate. 2002.

FAO. **Food and Agriculture Organization of the United Nations. Specifications and evaluations for agricultural pesticides.** *Carbofuran* 2,3-dihydro-2,2-dimethylbenzofuran-7-yl methylcarbamate. 1997.

FAO. Food and Agriculture Organization of the United Nations. **Specifications and evaluations for agricultural pesticides.** Carbaril 1-naphthyl methylcarbamate. 2007.

FOO, K. Y.; HAMEED, B. H. **Detoxification of pesticide waste via activated carbon adsorption process.** Journal of hazardous materials, v. 175, n. 1-3, p. 1-11, 15 mar 2010.

FRONK, C.A.; LYKINS, B.W.; CARSWELL, J.K. **Membranes for removing organics from drinking water. Proceedings of 1990 American Filtration Society Annual Meeting.** Washington, D.C., March 18-22, 1990.

FUJIOKA, T.; KHAN, S. J.; MCDONALD, J. A. *et al.* **N-nitrosamine rejection by nanofiltration and reverse osmosis membranes: The importance of membrane characteristics.** Desalination, v. 316, p. 67-75, maio 2013.

GRYTA, M.; BASTRZYK, J.; LECH, D. **Evaluation of fouling potential of nanofiltration membranes based on the dynamic contact angle measurements.** v. 14, n. 3, p. 18-20, 2012.

HABERT, A.C; BORGES, C.P; NOBREGA, R. **Processo de separação com membranas.** Série Escola Piloto em Engenharia Química - COPPE/UFRJ. Ed. *e-papers*. RJ. 2006. 180 p.

HAMEED, B. H.; SALMAN, J. M.; AHMAD, A L. **Adsorption isotherm and kinetic modeling of 2,4-D pesticide on activated carbon derived from date stones.** Journal of hazardous materials, v. 163, n. 1, p. 121-6, 15 abr 2009.

HEALTH CANADA. **Guidelines for Canadian Drinking Water Quality.** Disponível em <<http://www.hc-sc.gc.ca/ewh-semt/pubs/water-eau/carbofuran-carbofurane/index-eng.php>>. Acesso em 22 mai. de 2013.

HOFMAN, J. A. M. H.; BEERENDONK, E. F.; FOLMER, H. C.; KRUITHOFF, J. C. **Removal of pesticides and other micropollutants with cellulose-acetate, polyamide and ultra-low pressure reverse osmosis membranes.** Science and Technology, v. 113, p. 209-214, 1997.

HUANG, H.; CHO, H.; SCHWAB, K.; JACANGELO, J. G. **Effects of feedwater pretreatment on the removal of organic microconstituents by a low fouling reverse osmosis membrane.** Desalination, v. 281, p. 446-454, 2011.

IBAMA. Instituto Brasileiro do Meio Ambiente e dos Recursos Naturais Renováveis. **Produtos Agrotóxicos e afins comercializados em 2009 no Brasil: Uma abordagem ambiental.** Brasília, 2010. 85 p.

IBGE. Instituto Brasileiro de Geografia e Estatística. **Atlas de Saneamento 2011.** Rio de Janeiro, 2011. 252 p.

INMETRO. Instituto Nacional de Metrologia. Normalização e Qualidade Industrial. **Orientação sobre Validação de Métodos de Ensaios Químicos, DOQ-CGCRE-008, 2003.**

ISO 15989. International Organization for Standardization. **Plastics — Film and sheeting — Measurement of water-contact angle of corona-treated films.** 2004. 12p.

JIN, X.; HU, J.; ONG, S. L. **Removal of natural hormone estrone from secondary effluents using nanofiltration and reverse osmosis.** Water research, v. 44, n. 2, p. 638-48, jan 2010.

JMOL. **An open-source Java viewer for chemical structures in 3D.** Disponível em <http://www.jmol.org/>. Acesso em 21 mai. 2013.

KARABELAS, A.; PLAKAS, K. **Membrane Treatment of Potable Water for Pesticides Removal.** In: SONIA SOLONESKI e MARCELO L. LARRAMENDY (ed.). *Herbicides, Theory and Applications*. Croatia. Published by Intech. 2011c. 369-420.

KAUR, S.; BARHATE, R.; SUNDARRAJAN, S.; MATSUURA, T.; RAMAKRISHNA, S. **Hot pressing of electrospun membrane composite and its influence on separation performance on thin film composite nanofiltration membrane.** *Desalination*, v. 279, n. 1-3, p. 201-209, set 2011.

KIMBROUGH, R. A.; LITKE, D. W. **Pesticides in surface water in agricultural and urbana areas of the South Platte River Basin, from Denver, Colorado, to North Platte, Nebraska, 1993 – 1994.** Disponível em: <<http://co.water.usgs.gov/nawqa/splt/reports/KIMBROUGH1.html>.> Acesso em 22 mai. 2013.

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.

KISO, Y.; SUGIURA, Y.; KITAO, T.; NISHIMURA, K. **Effects of hydrophobicity and molecular size on rejection of aromatic pesticides with nanofiltration membranes.** *Journal of Membrane Science*, v. 192, p. 1-10, 2001.

KOSUTIC, K.; KUNST, B. **Removal of organics from aqueous solutions by commercial RO and NF membranes of characterized porosities.** *Desalination*, v. 142, p. 47-56, 2002.

KRAEMER, C.F. **Construção e Pré-Operação de uma Planta Piloto de Osmose Inversa e Nanofiltração na Indústria.** 2009. 183 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) – Escola de Engenharia, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre. 2009.

KUCERA, J. **Reverse Osmosis: Design, Processes and Applications for Engineers.** Scrivener Publishing LLC. USA. 416 p. 2010.

KWAK, S.; JUNG, S. O. O. G.; YOON, Y. S. E. O.; IHM, D. A. E. W. O. **O. Details of Surface Features in Aromatic Polyamide Reverse Osmosis Membranes Characterized by Scanning Electron and Atomic Force Microscopy.** Journal of Polymer Science. p. 1429-1440, 1999.

LANÇAS, F. M. **Validação de métodos cromatográficos de análise.** São Carlos, SP: Ed. Acta, 2004. 62 p.

LANNA, A. C.; VEGETAL, F.; FERREIRA, E. **Inseticidas Registrados para a Cultura do Arroz e Análise de Parâmetros Indicadores de seu Comportamento no Ambiente.** Empresa Brasileira de Pesquisa Agropecuária (EMBRAPA). Goiás. Circular técnica nº 74. 2005.

LAPOLLI, F. R. **Biofiltração e Microfiltração Tangencial para Tratamento de Esgotos.** Tese (Doutorado em Engenharia Civil – Hidráulica e Saneamento). Universidade de São Paulo, São Carlos, 1998.

LI, Q.; ELIMELECH, M. **Synergistic effects in combined fouling of a loose nanofiltration membrane by colloidal materials and natural organic matter.** Journal of Membrane Science, v. 278, n. 1-2, p. 72-82, jul 2006.

LI, N.N.; FANE, A.G.; HO, W.S.W.; MATSUURA, T. **Advanced Membrane Technology and Applications.** Jonh Wiley & Sons, Inc., Publication. USA. 2008. 989 p.

LIU, M.; LÜ, Z.; CHEN, Z.; YU, S.; GAO, C. **Comparison of reverse osmosis and nanofiltration membranes in the treatment of biologically treated textile effluent for water reuse.** Desalination, v. 281, p. 372-378, out 2011.

LÓPEZ-MUÑOZ, M. J.; SOTTO, A.; ARSUAGA, J. M.; BRUGGEN, B. VAN DER. **Influence of membrane, solute and solution properties on the retention of phenolic compounds in aqueous solution by nanofiltration membranes.** Separation and Purification Technology, v. 66, n. 1, p. 194-201, 2009.

LU, L.; MA, Y.; KUMAR, M.; LIN, J. **Photo-Fenton pretreatment of carbofuran – Analyses via experimental design , detoxification and biodegradability enhancement.** v. 81, p. 325-331, 2011.

MAESTRI, R. S. Biorreator à membrana como alternativa para o tratamento de esgotos sanitários e reúso da água. Dissertação. (Mestrado em Engenharia Ambiental). Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis, 101 p., 2007.

MARQUES, M.N. Avaliação do impacto de agrotóxicos em áreas de proteção ambiental, pertencentes à bacia hidrográfica do Rio Ribeira de Iguape, São Paulo. Uma contribuição à análise crítica da legislação sobre o padrão de potabilidade. 198p. Tese (Doutorado em Tecnologia Nuclear - Materiais) – Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares. Autarquia Associada à Universidade de São Paulo, São Paulo. 2005.

MASON, Y. Z.; CHOSHEN, E.; RAV-ACHA, C. Carbamate insecticides : by chlorination removal from water. Water Research. v. 24, n. 1, 1990.

MCCUTCHEON, J. R.; ELIMELECH, M. Influence of membrane support layer hydrophobicity on water flux in osmotically driven membrane processes. Journal of Membrane Science, v. 318, n. 1-2, p. 458-466, jun 2008.

MENDES, B. G.; BUDZIAK, D.; STOLBERG, J.; PEIXER, Z. I.; DALMARCO, J.B.; SIMIONATTO, E.L.; PEDROSA, R.C.; FELIPE, K.B.; OGAWA, J.; PEGORARO, C.; SCHEFFER, L.; BESEN, M.R.; OLIVEIRA, L.J.G.G.; GEREMIAS, R. Estudo da qualidade das águas do Rio Marombas (SC/Brasil), utilizando parâmetros físico-químicos e bioensaios. Revista de Ciências Ambientais, v.5, n.2, p. 43-58, 2011.

MILHOME, M.A.L; SOUSA, D.O.B; LIMA, F.A.F; NASCIMENTO, R.F. Avaliação do potencial de contaminação de águas superficiais e subterrâneas por pesticidas aplicados na agricultura do Baixo Jaguaribe, CE. Revista Engenharia Sanitária e Ambiental (ABES), v.14 n. 3, 2009. p. 363-372.

MOHAMMAD, A. W.; BASHA, R. K.; LEO, C. P. Nanofiltration of glucose solution containing salts: Effects of membrane characteristics, organic component and salts on retention. Journal of Food Engineering, v. 97, n. 4, p. 510-518, abr 2010.

MONDAL, S.; WICKRAMASINGHE, S. **Produced water treatment by nanofiltration and reverse osmosis membranes.** Journal of Membrane Science, v. 322, n. 1, p. 162-170, 2008.

MONDARDO, R.I. **Avaliação da filtração em margem como pré-tratamento à filtração direta descendente na remoção de células de cianobactérias e saxitoxinas.** 2009. 308 p. Tese (Doutorado)-Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis, 2009.

MOREIRA, M.R.S.; MUCCI, J.L.N.; ABAKERLI, R.B. **Monitoramento dos resíduos de carbofurano em área de produção de arroz irrigado-Taubaté, São Paulo.** Arquivos di Instituto Biológico, v.71, p.221- 226, 2004.

MUKIIBI, B. M.; FEATHERS, R. **Membrane Technology : A Breakthrough in Water Treatment.** Water Conditioning & Purification, 2009.

MULDER, M. **Basic Principles of Membrane Technology**, 2nd Edition. Kluwer Publishers, Dordrecht, The Netherlands, 1996. 576p.

MUNARI, A. DE; SEMIAO, A. J. C.; ANTIZAR-LADISLAO, B. **Retention of pesticide Endosulfan by nanofiltration: Influence of organic matter-pesticide complexation and solute-membrane interactions.** Water research, v. 47, n. 10, p. 3484-96, 2013.

NGHIEM, L.D.; SCHÄFER, A.I. ; ELIMELECH, M. **Removal of natural hormones by nanofiltration membranes: measurement, modeling and mechanisms.** Environmental Science and Technology v. 38. p. 1888–1896. 2004.

NHMRC, NRMCC. **Australian Drinking Water Guidelines Paper 6 National Water Quality Management Strategy.** National Health and Medical Research Council, National Resource Management Ministerial Council, Commonwealth of Australia, Canberra. 2011.

NORBERG, D.; HONG, S.; TAYLOR, J.; ZHAO, Y. **Surface characterization and performance evaluation of commercial fouling resistant low-pressure RO membranes.** Desalination, v. 202, n. 1-3, p. 45-52, jan 2007.

Oldani, M., Schock, G. **Characterization of Ultrafiltration Membranes by Infrared Spectroscopy, ESCA, and Contact Angle Measurements**, *Journal of Membrane Science*. vol. 43, p. 243-258. 1989.

OLIVEIRA, R. R. L. DE; ALBUQUERQUE, D. A. C.; CRUZ, T. G. S. **Measurement of the Nanoscale Roughness by Atomic Force Microscopy : Basic Principles and Applications**. 2012. 29 p.

OMS. World Health Organization. **Guidelines for drinkingwater quality [electronic resource]:incorporating first addendum**. Vol. 1, Recommendations. 3rd ed. 2006. Disponível em: http://www.who.int/water_sanitation_health/dwq/gdwq0506.pdf. Acesso em 20 de fev. 2013.

OPAS. Organização Pan-Americana de saúde. **Manual de Vigilância da saúde de populações expostas a agrotóxicos**. Brasília, edição de 2000. 1997, 72p.

OSMONICS. **Pure Water Handbook**. Osmonics, 2001.

PARREIRA, F.V.; PANIAGO, E.B.; CARVALHO, C.R.; AFONSO, R.J.C.F. **Avaliação da presença de pesticidas N-metilcarbamatos e seus produtos de degradação nas águas da região de Pará de Minas (MG) Brasil**. *Pesticidas: R.Ecotoxicol. e Meio Ambiente*, Curitiba, v.11, p.77-92, jan/dez 2001.

PARSONS, S.A.; JEFFERSON, B. **Introduction to Potable Water Treatment Processes**. School of Water Sciences Cranfield University. Blackwell Publishing Ltd, UK. 2006. 190 p.

PELEGRIN, D. C. **Microfiltração tangencial de efluente sanitário após tratamento biológico**. Dissertação (Mestrado em Engenharia Ambiental) – Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis, 131 p, 2004.

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

PLAKAS, V.K; KARABELAS, A.J. **Removal of pesticides from water by NF and RO membranes — A review.** Desalination, Greece, p.1-11, 2011a.

PLAKAS, K. V.; KARABELAS, A. J. **A systematic study on triazine retention by fouled with humic substances NF/ULPRO membranes.** Separation and Purification Technology, v. 80, n. 2, p. 246-261, jul 2011b.

PLAKAS, K. V.; KARABELAS, A. J.; WINTGENS, T.; MELIN, T. **A study of selected herbicides retention by nanofiltration membranes— The role of organic fouling.** Journal of Membrane Science, v. 284, n. 1-2, p. 291-300, 2006.

PONTIÉ, M.; DACH, H.; LEPARC, J.; HAFSI, M.; LHASSANI, A. **Novel approach combining physico-chemical characterizations and mass transfer modelling of nanofiltration and low pressure reverse osmosis membranes for brackish water desalination intensification.** Desalination, v. 221, n. 1-3, p. 174-191, mar 2008.

POST, G.B; ATHERHOLT, T.B; COHN, P.D. **Health and Aesthetic Aspects of Drinking Water.** In: RAYMOND D. LETTERMAN (Technical Editor). Water Quality and Treatment: A Handbook of Community Water Supplies. 5th Edition .American Water Works Association. USA. McGraw-Hill, Inc, 2011. Chapter 2. p. 61-160.

PPDB. **The Pesticide Properties DataBase (PPDB) developed by the Agriculture & Environment Research Unit (AERU).** University of Hertfordshire, funded by UK national sources and through EU-funded projects, 2006-2013. Disponível em: <
<http://sitem.herts.ac.uk/aeru/footprint/en/index.htm>>. Acesso em: 21 mai. 2013.

PROVENZI, G. T. **Biorreator à membrana submersa para tratamento biológico de efluentes:** estudos hidrodinâmicos e físico-químicos no controle da colmatação.. Tese (Doutorado em Engenharia Ambiental) - Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis, 170 p., 2005.

RAHMANI, A. R.; SAMADI, M. T.; KHODADADI, M. **Investigation of Advanced Oxidation Process for the Removal of Residual Carbaryl from Drinking Water Resources.** p. 545-549, 2011.

RELIGA, P.; KOWALIK, A.; GIERYCZ, P. **Effect of membrane properties on chromium (III) recirculation from concentrate salt mixture solution by nanofiltration.** DES, v. 274, n. 1-3, p. 164-170, 2011.

RIBANI, M.; BOTTOLI, C.B.G.; COLLINS, C.H.; JARDIM, I.C.S.F.; MELO, L.F.C. **Validação em métodos cromatográficos e eletroforéticos.** Química Nova, v.27, 2004. p. 771-780.

RIBEIRO, M.L. **Remoção de compostos orgânicos de águas por ultra e nanofiltração em membranas poliméricas.** 2002. 125 f. Tese (Doutorado em Engenharia de Recursos Hídricos e Saneamento Ambiental) – Instituto de Pesquisas Hidráulicas, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre. 2002.

SANTA CATARINA. **Lei Estadual de Santa Catarina nº 11.069 de 29 de dezembro de 1998.** Dispõe sobre o controle da produção, comércio, uso, consumo, transporte e armazenamento de agrotóxicos, seus componentes e afins no território do estado de Santa Catarina e adota outras providências. 1998.

SANTOS, M.G.S. **Determinação de resíduos de carbofurano e do metabólito 3-hidroxi-carbofurano em águas de lavouras de arroz irrigado em Santa Catarina.** 121 p. Dissertação (Mestrado em Engenharia Ambiental) – Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis. 2007.

SCHNEIDER, R.P.; TSUTIYA, M.T. **Membranas Filtrantes para o tratamento de água, esgoto e água de reúso.** 1ª Ed., ABES, São Paulo, 2001.

SCOTT, K. **Handbook of Industrial Membrane.** First Edition. UK. Elsevier Advanced Technology, 1995. 945 p.

SEE, T.L. **Nanofiltration treatment for pesticides removal: a case study for atrazine and dimethoate.** (Thesis). Master of Science. Universiti Sains Malaysia. 2007.

SENS, M.L.; PASCHOALATO, C.F.P.R.; COELHO, E.R.C; DALSASSO, R.L.; SANTOS, D.C.G.; DANTAS, A.D.; MARTINEZ, M.S.; CASAGRANDE, J.; DI BERNARDO, L. **Remoção e Transformação de Agrotóxicos.** In: VALTER LÚCIO DE PÁDUA (coord.). Desenvolvimento

e otimização de tecnologias de tratamento de águas para abastecimento público, que estejam poluídas com microrganismos, toxinas e microcontaminantes. PROSAB 5. Ed. ABES, Rio de Janeiro, 2009. p. 196-250.

SILVA, D. R. O.; AVILA, L.A.; AGOSTINETTO, D.; DAL MAGRO, T.; OLIVEIRA, E.; ZANELLA, R.; NOLDIN, J.A. **Monitoramento de agrotóxicos em águas superficiais de regiões orizícolas no sul do Brasil.** Ciência Rural, Santa Maria, v.39, n.9, p.2383-2389. 2009.

SUN, X. **Effects of the Based Membrane on the Hydrophobicity of Super-hydrophobic PES Membrane and its Structural Properties.** p. 9742-9748, 2010.

SUBRAMANI, A., HUANG, X., HOEK, E.M.V. **Direct observation of bacterial deposition onto clean and organicfouled polyamide membranes.** J. Colloid and Inter. Sci., 336, 13–20. 2009.

TAMIME, R.; WYART, Y.; SIOZADE, BAUDIN, I.; DEUMIE, C.; GLUCINA, K.; MOULIN, P. **Membrane Characterization by Microscopic and Scattering Methods: Multiscale Structure.** Membranes, v. 1, n. 4, p. 91-97, 2011.

TAMIMI, M.; QOURZAL, S.; BARKA, N.; ASSABBANE, A; AITICHOU, Y. **Methomyl degradation in aqueous solutions by Fenton's reagent and the photo-Fenton system.** Separation and Purification Technology, v. 61, n. 1, p. 103-108, 6 jun. 2008.

TAYLOR, J.S.; WIESNER, M. **Membranes.** In: RAYMOND D. LETTERMAN (Technical Editor). Water Quality and Treatment: A Handbook of Community Water Supplies. 5th Edition .American Water Works Association. USA. McGraw-Hill, Inc, 1999. Chapter 11. p. 629-699.

TEPUS, B.; SIMONIC, M.; PETRINIĆ, I. **Comparison between nitrate and pesticide removal from ground water using adsorbents and NF and RO membranes.** Journal of hazardous materials, v. 170, n. 2-3, p. 1210-7, 2009.

TOMAŠEVIĆ, A.; KISS, E.; PETROVIĆ, S.; MIJIN, D. **Study on the photocatalytic degradation of insecticide methomyl in water.** Desalination, v. 262, n. 1-3, p. 228-234, nov 2010.

TU, K. L.; CHIVAS, A. R.; NGHIEM, L. D. **Effects of membrane fouling and scaling on boron rejection by nanofiltration and reverse osmosis membranes.** *Desalination*, v. 279, n. 1-3, p. 269-277, set 2011.

USEPA. **Basic Information about Carbofuran in Drinking Water.**

Disponível em:

<<http://water.epa.gov/drink/contaminants/basicinformation/carbofuran.cfm>.

> Acesso em : 22 de mai. 2013.

USEPA. **The Incorporation of Water Treatment Effects on Pesticide Removal and Transformations in Food Quality Protection Act (FQPA) Drinking Water Assessments.** Office of Pesticide Programs Science Policy. Washington, D.C. 50 p. 2001b.

USEPA. UNITED STATES ENVIRONMENTAL PROTECTION AGENCY. **Edition of the drinking water standards and health advisories.** 2006. Disponível em: <<http://www.epa.gov/waterscience>>
Acesso em 23 mai. 2013.

USEPA. UNITED STATES ENVIRONMENTAL PROTECTION AGENCY. **Final National Recommended Ambient Water Quality Criteria for Carbaryl.** Office of Water. 2012. Disponível em:
<<http://water.epa.gov/scitech/swguidance/standards/criteria/aqlife/upload/Final-National-Recommended-Ambient-Water-Quality-Criteria-for-Carbaryl-2012.pdf>>. Acesso em 23 mai. 2013.

USEPA. UNITED STATES ENVIRONMENTAL PROTECTION AGENCY. **Membrane Filtration Guidance Manual.** USA. 332 p. 2005.

USEPA 2001a. Method 531.2. **Measurement of N-Methylcarbamoyloximes and NMethylcarbamates in Water by Direct Aqueous Injection Hplc With Postcolumn Derivatization.** Revision 1.0, September 2001. Disponível em <
http://water.epa.gov/scitech/drinkingwater/labcert/methods_index.cfm>.
Acesso em 20 de janeiro de 2012.

VEIGA, M.M; SILVA, D.M; VEIGA, L.B.E; FARIA, M.V.C. **Análise da contaminação dos sistemas hídricos por agrotóxicos numa pequena comunidade rural do Sudeste do Brasil.** v. 22, n. 11, p. 2391-2399, 2006.

VENTRESQUE, C.; GISCLON, V.; BABLON, G.; CHAGNEAUB, G. **An outstanding feat of modern technology : the Mery-sur-Oise Nanofiltration Treatment Plant (340 ,000 m³/ d)**. v. 1, n. October, p. 3-6, 2000.

VRIJENHOEK, E. M.; HONG, S.; ELIMELECH, M. **Influence of membrane surface properties on initial rate of colloidal fouling of reverse osmosis and nanofiltration membranes**. Journal of Membrane Science, v. 188, n. 1, p. 115-128, jun 2001.

WILLIAMS, M. E. **A Review of Wastewater Treatment by Reverse Osmosis**. Engineering, 2003. 33 p.

WILSON, R.A.; BULLEN, H.A. **Introduction to Scanning Probe Microscopy (SPM): Basic Theory Atomic Force Microscopy (AFM)**. Disponível em: <
http://asdlb.org/onlineArticles/ecourseware/Bullen/SPMModule_BasicTheoryAFM.pdf>. Acesso em 27 de jun 2013.

WRF, EPA. Water Research Foundation. U. S Environmental Protection Agency. **Evaluation of Membrane Characterization Methods**. Sub Area: Water Quality. Web report #4102. Water Quality Evaluation of Membrane Characterization Methods. USA. 2012.

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, nov 2006.

XU, P.; DREWES, J. E.; BELLONA, C.; AMY, G.; KIM, T.; ADAM, M.; HEBERER, T. **Rejection of emerging organic micropollutants in nanofiltration-reverse osmosis membrane applications**. Water environment research : a research publication of the Water Environment Federation, v. 77, n. 1, p. 40-8, 2005.

XU, P.; DREWES, J. E.; KIM, T.-U.; BELLONA, C.; AMY, G. **Effect of membrane fouling on transport of organic contaminants in NF/RO membrane applications**. Journal of Membrane Science, v. 279, n. 1-2, p. 165-175, 1 ago 2006.

YANGALI-QUINTANILLA, V.; MAENG, S. K.; FUJIOKA, T.; KENNEDY, M.; AMY, G. **Proposing nanofiltration as acceptable barrier for organic contaminants in water reuse.** Journal of Membrane Science, v. 362, n. 1-2, p. 334-345, 2010.

YÜKSEL, S.; KABAY, N.; YÜKSEL, M. **Removal of bisphenol A (BPA) from water by various nanofiltration (NF) and reverse osmosis (RO) membranes.** Journal of hazardous materials, 20 maio 2013.

ZHANG, Y.; BRUGGEN, B. VAN DER; CHEN, G. .; BRAEKEN, L.; VANDECASTEELE, C. **Removal of pesticides by nanofiltration: effect of the water matrix.** Separation and Purification Technology, v. 38, n. 2, p. 163-172, 2004.

ZHAO, Y.; TAYLOR, J.; HONG, S. **Combined influence of membrane surface properties and feed water qualities on RO/NF mass transfer, a pilot study.** Water research, v. 39, n. 7, p. 1233-44, abr 2005.

ZOLGHARNEIN, J.; SHAHMORADI, A.; GHASEMI, J. **Pesticides Removal Using Conventional and Low-Cost Adsorbents: A Review.** CLEAN - Soil, Air, Water, v. 39, n. 12, p. 1105-1119, 2011.

APÊNDICE A

Procedimentos cromatográficos para a quantificação de agrotóxicos em água e validação de métodos analíticos

O desenvolvimento e aperfeiçoamento de métodos analíticos são de extrema relevância em se tratando da análise de resíduos de agrotóxicos. Sendo assim, a validação do método desenvolvido faz-se necessária, principalmente quando envolve sua aplicação em determinado tipo de matriz e não apenas estudos com solução padrão (SANTOS, 2007).

Segundo Lanças (2004), a validação de um método analítico está relacionada com o cumprimento de procedimentos que comprovem que o método escolhido poderá responder aos resultados esperados com credibilidade, precisão e exatidão adequados. Os parâmetros que normalmente fazem parte da maioria dos processos de validação são a exatidão, precisão, fidelidade, linearidade, limites de detecção e quantificação, sensibilidade, especificidade, recuperação, robustez, estabilidade e intervalo de aplicação. Ainda não há um consenso de quais parâmetros devem ser incluídos em um processo de validação, os quais podem variar de uma área para outra.

De forma padrão, a validação precisa oferecer respostas como seletividade, linearidade, precisão, exatidão, limite de detecção e limite de quantificação, sendo estas detalhadas abaixo:

- ✓ **Seletividade ou especificidade:** corresponde a capacidade que o método instrumental de separação possui em identificar e determinar o composto de interesse na presença de outros componentes (impurezas, produtos de degradação e componentes da matriz), os quais possam interferir equivocadamente na sua resposta. Uma forma simples de se verificar a seletividade de um método cromatográfico é através da observação de picos próximos a região do tempo de retenção de compostos de interesse por meio da injeção de amostras de uma amostra controle obtida com a mesma matriz a ser analisada (INMETRO, 2003; LANÇAS, 2004);
- ✓ **Linearidade:** é a capacidade de uma metodologia analítica de demonstrar que as respostas ou os sinais emitidos são diretamente proporcionais a concentração do composto na amostra a partir de um intervalo de concentração apropriado. Este intervalo de concentração é plotado por meio de gráficos ou curvas de

calibração, tendo-se a variável independente relacionada às várias concentrações preparadas do padrão analítico da substância de interesse e a variável dependente ao sinal analítico obtido para cada concentração do padrão. Os gráficos de calibração devem ser acompanhados de um tratamento estatístico adequado, envolvendo a equação da função (uma reta neste caso), a análise de regressão (ex.: mínimos quadrados), assim como coeficientes de determinação (R^2), este último com valores aceitáveis de $R^2 > 0,99$ segundo a Agência Nacional de Vigilância Nacional (ANVISA), embora o Instituto Nacional de Metrologia (INMETRO) recomende $R^2 > 0,90$. Além disso, recomenda-se que a linearidade seja determinada pela análise de, no mínimo, cinco concentrações diferentes (ANVISA, 2003; INMETRO, 2003; LANÇAS, 2004);

- ✓ **Precisão:** expressa a proximidade entre vários resultados analíticos obtidos a partir de uma amostragem múltipla de uma mesma amostra. Esta pode ser determinada em condições de repetibilidade ou de reprodutibilidade. As condições de repetibilidade são aquelas que ocasionam a obtenção de resultados independentes em função do uso do mesmo método, amostra, laboratório, operador, equipamento e em um curto intervalo de tempo. Já para a reprodutibilidade, os resultados são obtidos em condições como o uso do mesmo método, mesma amostra, em diferentes laboratórios, por diferentes operadores e equipamentos. A precisão também pode ser expressa como precisão intradia (medida no mesmo dia) ou interdial (medida ao longo de vários dias) (LANÇAS, 2004). Em cromatografia, é comum a determinação da precisão por intermédio da injeção de padrões analíticos (ANVISA, 2003; LANÇAS, 2004);
- ✓ **Exatidão:** é a proximidade dos resultados obtidos através do método utilizado no estudo em relação ao valor verdadeiro. A exatidão pode ser determinada após o estabelecimento da linearidade, do intervalo linear e da especificidade do mesmo, a partir de no mínimo nove determinações, as quais contemplem o intervalo linear do método (ANVISA, 2003);
- ✓ **Limite de quantificação (LQ):** o LQ corresponde à menor quantidade de um composto em uma amostra que pode ser

quantificada com precisão e exatidão aceitáveis sob as condições experimentais estabelecidas (ANVISA, 2003; LANÇAS, 2004);

- ✓ **Limite de detecção (LD):** corresponde a menor quantidade de um composto presente em uma amostra que pode ser detectada, porém, não necessariamente quantificada sob as condições experimentais estabelecidas. O LD é verificado por meio da análise de amostras de concentrações conhecidas e decrescentes do analito, até o menor nível detectável (ANVISA, 2003). Segundo Lanças (2004) um procedimento bastante adotado para a determinação do LD é através da relação sinal/ruído, por meio da concentração ou massa do composto que gera um sinal três vezes maior do que o ruído do sistema;

A quantificação de um composto de interesse durante a validação de um método pode ser determinada através dos seguintes maneiras: padronização externa, padronização interna, superposição de matriz e adição de padrão. As formas de padronização mais encontradas em métodos cromatográficos são os de padronização externa e padronização interna. A padronização externa é realizada com o auxílio de soluções de concentrações conhecidas preparadas a partir de um padrão. A padronização interna é similar à padronização externa com a exceção da adição de uma mesma quantidade conhecida de um composto chamado de padrão interno. Da mesma forma que se constrói um gráfico relacionando a razão de áreas (composto de interesse e padrão interno) com a concentração da substância, a amostra também é analisada após a adição da mesma quantidade conhecida do padrão externo (RIBANI *et al.*, 2004).

APÊNDICE B

A Tabela 18 mostra o resultado das remoções médias para o metomil, carbofurano e carbaril de acordo com as condições de operação. Além das remoções, são informadas as concentrações médias de cada agrotóxico nos permeados produzidos pelas membranas de nanofiltração e osmose inversa.

Tabela 18. Relação das eficiências de remoção e das concentrações dos agrotóxicos nos permeados de acordo com as membranas, pressões e águas de alimentação. Valores médios para n=3.

Membrana	Remoção média metomil (%)	Remoção média carbofurano (%)	Remoção média carbaril (%)	Concentração média metomil permeado (mg.L-1)	Concentração média carbofurano permeado (mg.L-1)	Concentração média carbaril permeado (mg.L-1)
NF90_AUP_8bar	52,92	88,75	70,52	23,54	5,63	14,74
NF90_AUP_15bar	61,46	89,84	75,16	19,27	5,08	12,42
NF90_AB_8bar	48,29	97,17	72,34	25,86	1,42	13,83
NF90_AB_15bar	66,53	98,37	81,54	16,74	0,82	9,23
NF90_ABM_8bar	74,59	96,52	85,17	12,70	1,74	7,41
NF90_ABM_15bar	76,21	95,23	86,91	11,90	2,39	6,54
NF270_AUP_8bar	39,80	80,83	46,77	30,10	9,59	26,62
NF270_AUP_15bar	39,46	86,81	48,08	30,27	6,60	25,96
NF270_AB_8bar	45,89	92,69	57,13	27,05	3,65	21,43
NF270_AB_15bar	51,77	93,28	60,44	24,12	3,36	19,78
NF270_ABM_8bar	41,53	84,75	47,31	29,23	7,62	26,35
NF270_ABM_15bar	59,35	92,97	69,76	20,33	3,52	15,12
CK_AUP_8bar	22,72	30,97	41,60	38,64	34,52	29,20
CK_AUP_15bar	24,17	40,74	37,25	37,92	29,63	31,38
CK_AB_8bar	3,39	17,80	17,17	48,31	41,10	41,42
CK_AB_15bar	4,22	27,94	15,92	47,89	36,03	42,04
CK_ABM_8bar	13,86	23,07	23,05	43,07	38,47	38,48
CK_ABM_15bar	22,27	36,94	23,93	38,87	31,53	38,04
SG_AUP_15bar	76,25	87,61	86,32	11,88	6,20	6,84
SG_AUP_30bar	81,83	91,09	90,99	9,08	4,46	4,51
SG_AB_15bar	90,30	97,24	95,37	4,85	1,38	2,32
SG_AB_30bar	95,77	98,07	97,27	2,12	0,96 (< LQ)	1,36
SG_ABM_15bar	86,89	90,72	90,28	6,56	4,64	4,86
SG_ABM_30bar	90,50	94,75	94,05	4,75	2,63	2,97
HR_AUP_15bar	88,90	92,05	92,33	5,55	3,98	3,84
HR_AUP_30bar	91,08	94,95	94,50	4,46	2,53	2,75
HR_AB_15bar	94,47	96,02	95,27	2,76	1,99	2,36
HR_AB_30bar	97,64	100,00	98,92	1,18	0,00 (< LD)	0,54
HR_ABM_15bar	91,54	93,58	93,62	4,23	3,21	3,19
HR_ABM_30bar	92,75	93,75	93,56	3,63	3,12	3,22
CE_AUP_15bar	31,97	68,65	64,25	34,02	15,68	17,88
CE_AUP_30bar	32,63	75,04	51,24	33,69	12,48	24,38
CE_AB_15bar	37,20	79,00	42,99	31,40	10,50	28,51
CE_AB_30bar	40,29	83,71	38,77	29,86	8,15	30,62
CE_ABM_15bar	33,11	72,90	41,12	33,45	13,55	29,44
CE_ABM_30bar	26,22	71,96	28,42	36,89	14,02	35,79

Os valores em **negrito** correspondem aos valores abaixo da legislação Portaria nº 2914 de 2011 do Ministério da Saúde ($7\mu\text{g.L}^{-1}$) quanto a concentração de carbofurano em água potável.

APÊNDICE C

Qualidade do permeado produzido pelas membranas de nanofiltração e osmose inversa

Alguns parâmetros de qualidade da água relativos aos permeados produzidos durante os ensaios de nanofiltração e da osmose inversa foram avaliados. Devido às altas eficiências de ambos os processos, parâmetros como cor, turbidez, sólidos (STS e STD) e clorofila-a foram totalmente ou parcialmente removidos. As concentrações de CODNP dos permeados não foram determinadas. A qualidade dos permeados foi caracterizada pelos parâmetros pH, alcalinidade, dureza, condutividade e concentração de íons cloreto e sulfato.

A característica particular das membranas de nanofiltração e osmose inversa quanto à capacidade de remoção de sais podem ocasionar por consequência a remoção de íons da água, os quais são responsáveis pela manutenção do pH. Segundo a Tabela 19, os valores de pH dos permeados produzidos pelas membranas de nanofiltração e osmose inversa tiveram uma ligeira queda. A Tabela 19 mostra as medidas de pH das amostras de permeado dos ensaios de nanofiltração e osmose inversa.

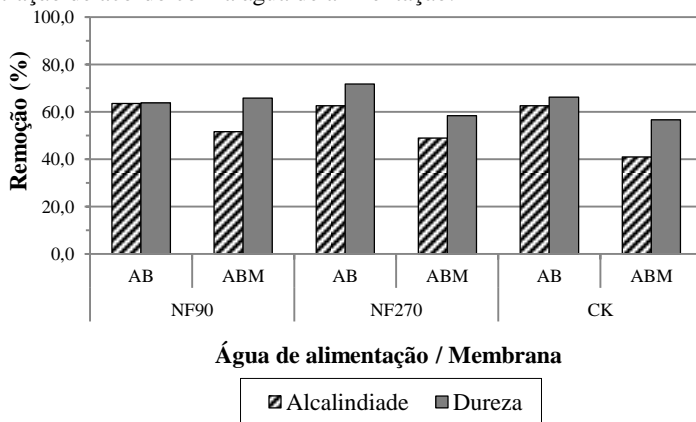
Tabela 19. Valores de pH dos permeados para os ensaios de nanofiltração e osmose inversa.

	Membrana	pH médio
Nanofiltração	NF90	6,73
	NF270	6,66
	CK	6,70
Osmose inversa	SG	6,70
	HR	6,47
	CE	6,69

A Tabela 19 mostra que tanto as membranas de nanofiltração quanto as membranas de osmose inversa produziram permeados com valores de pH bastante próximos. O valor de pH mais baixo foi verificado para a membrana de osmose inversa HR (6,47). A partir dos resultados verifica-se que não houve uma queda acentuada nos valores de pH, os quais se mantiveram próximos da neutralidade e com isso não foram capazes de comprometer os ensaios de filtração.

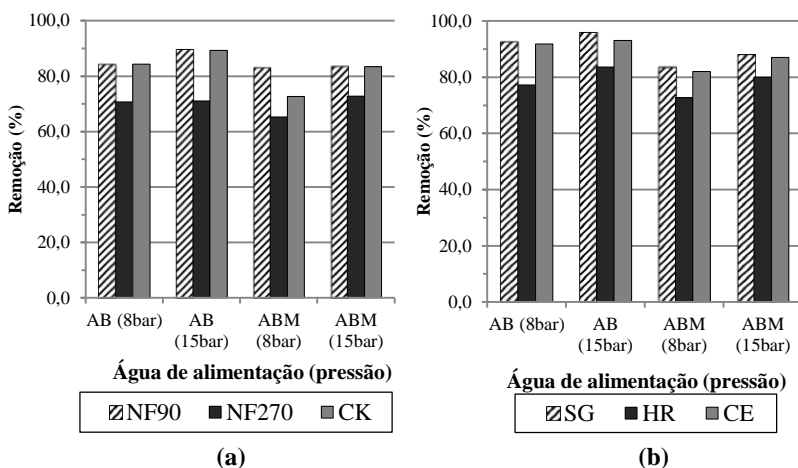
Na Figura 47 estão dispostas as eficiências das membranas de nanofiltração e osmose inversa quanto à remoção da alcalinidade e dureza. Para a nanofiltração a remoção da dureza foi superior à remoção da alcalinidade, porém as membranas mostraram um desempenho semelhante para ambos os parâmetros. Para a osmose inversa a remoção da alcalinidade e dureza foi total.

Figura 47. Remoções médias da alcalinidade e dureza para as membranas de nanofiltração de acordo com a água de alimentação.



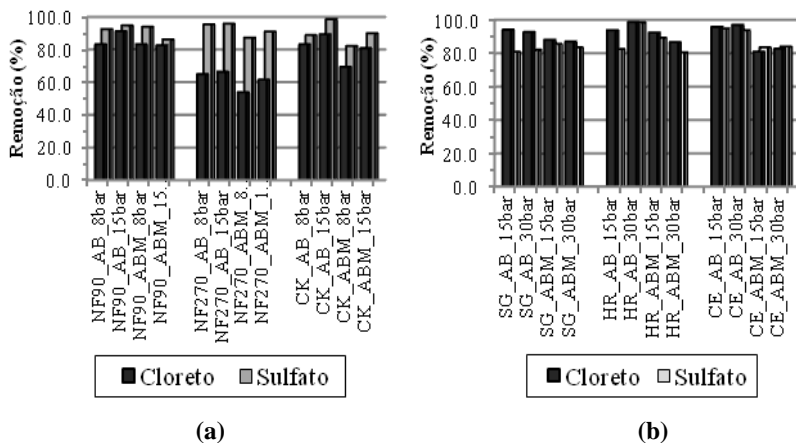
A remoção da condutividade pelas membranas de nanofiltração foi superior a 60% para todas as membranas segundo a Figura 48a. Uma ligeira superioridade quanto à remoção da condutividade foi observada para a membrana NF90. Segundo Mondal e Wickramasinghe (2008) o fato da membrana NF270 possuir maior tamanho efetivo de poros entre as membranas, parâmetros como a condutividade acabam não sendo removidos com eficiência desejável. Para a osmose inversa a remoção da condutividade foi superior a 70% para todas as membranas de acordo com a Figura 48b, sendo que a membrana SG foi mais eficiente na redução da condutividade.

Figura 48. Percentagens médias de remoção da condutividade para as membranas de nanofiltração (a) e osmose inversa (b).



Quanto a capacidade de rejeição de íons dissolvidos segundo a Figura 49, para a nanofiltração as remoções de sulfato ($MgSO_4$) foi superior às remoções de cloreto.

Figura 49. Resultado das remoções médias de íons cloreto e sulfato pelas membranas de nanofiltração (a) e osmose inversa (b).



A carga divalente dos sulfatos contribuiu para as melhores eficiências. Para as membranas de osmose inversa, as remoções de MgSO_4 acompanharam as remoções de NaCl , sendo superiores a 80% para todas as membranas.