

Marina Sampaio Slussarek Tateoka

TRATAMENTO DE ÁGUA DE ABASTECIMENTO POR
NANOFILTRAÇÃO E OSMOSE INVERSA PARA REMOÇÃO DOS
CARBAMATOS: CARBARIL, CARBOFURANO E METOMIL

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

Orientador: Prof. Dr. Maurício Luiz
Sens

Co-orientador: Prof. Dr. José Carlos
Cunha Petrus

Florianópolis
2014

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

Tateoka, Marina Sampaio Slussarek
TRATAMENTO DE ÁGUA DE ABASTECIMENTO POR NANOFILTRAÇÃO E
OSMOSE INVERSA PARA REMOÇÃO DOS CARBAMATOS: CARBARIL,
CARBOFURANO E METOMIL / Marina Sampaio Slussarek Tateoka ;
orientador, Maurício Luiz Sens ; coorientador, José Carlos
Cunha Petrus. - Florianópolis, SC, 2014.
123 p.

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

Inclui referências

1. Engenharia Ambiental. 2. Tratamento de água. 3.
Defensivos agrícolas. 4. Nanofiltração. 5. Osmose inversa.
I. Sens, Maurício Luiz. II. Petrus, José Carlos Cunha. III.
Universidade Federal de Santa Catarina. Programa de Pós-
Graduação em Engenharia Ambiental. IV. Título.

Marina Sampaio Slussarek Tateoka

**TRATAMENTO DE ÁGUA DE ABASTECIMENTO POR
NANOFILTRAÇÃO E OSMOSE INVERSA PARA REMOÇÃO
DOS CARBAMATOS: CARBARIL, CARBOFURANO E
METOMIL**

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

Florianópolis, 07 de março de 2014.

Prof. William Gerson Matias, Dr.
Coordenador do Curso

Aprovado por:

Prof. Maurício Luiz Sens, Dr.
Orientador

Prof. José Carlos Cunha Petrus, Dr.
Co-orientador

Prof. Flávio Rubens Lapolli, Dr.
UFSC

Prof. José Carlos Mierzwa, Dr.
USP

Prof. Ramon Lucas Dalsasso, Dr.
UFSC

Renata Iza Mondardo, Dr.^a
UFSC

AGRADECIMENTOS

Meus sinceros agradecimentos ao meu marido Renan por me apoiar e me motivar durante toda essa trajetória. Sem o seu apoio, essa conquista não seria possível.

Aos meus pais Sidinei e Lucia, por sempre incentivarem meus estudos e auxiliarem nessa longa jornada que decidi percorrer. Obrigada pelo apoio e suporte em todas as minhas decisões.

À minha irmã Bruna, pelas longas conversas de incentivo.

Ao professor Maurício Luiz Sens pela orientação, apoio e confiança depositada no meu trabalho.

Agradeço ao professor José Carlos Cunha Petrus pela co-orientação e pelo pronto atendimento para auxiliar em minhas dúvidas.

Aos amigos e companheiros de trabalho do Laboratório de Potabilização de Águas (LAPOA): Bruno, Fernando, Juliana, Marcio, Renata, Rivea e Vitor; e aos bolsistas: Agnes, Aloísio e Fernanda, por toda disposição em ajudar e por tornar os dias de trabalho agradáveis.

À todos os professores do Programa de Pós-Graduação em Engenharia Ambiental que, de alguma maneira, participaram da formação do meu senso crítico. E à todos os funcionários, pela cordialidade e apoio.

Um agradecimento especial ao Bruno (LAPOA) e Marcelo (LARA) por dividirem as dúvidas e incertezas da batalha com o HPLC e por dividirem depois as alegrias e conquistas. O auxílio de vocês foi muito importante para a conclusão deste trabalho.

À Maria da Glória pelo pronto atendimento em ajudar e por nos confiar o empréstimo do equipamento derivatizador pós-coluna, fundamental para este trabalho.

Ao Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico (CNPq) pela concessão da bolsa de estudos e pelo financiamento da pesquisa.

Agradeço a Cris, Fernanda, Jossy, Juliana e Marie, pela amizade e pelos momentos divertidos que passamos juntas.

Enfim, agradeço a Deus, por colocar no meu caminho pessoas tão especiais e por iluminar essa jornada.

RESUMO

A contaminação de águas por diversos produtos, entre eles, os defensivos agrícolas, tem exigido processos especiais de tratamento de água para removê-los. Assim, as membranas filtrantes representam uma alternativa, já que muitos contaminantes, mesmo aqueles de baixas massas molares, são removidos por essas tecnologias. Nesse contexto, o presente trabalho teve como objetivo avaliar a eficiência da remoção dos carbamatos carbaril, carbofurano e metomil, de água destilada e água de lagoa, ambas fortificadas com os carbamatos, através de membrana de nanofiltração e osmose inversa. Foram avaliadas diferentes concentrações na água de alimentação do sistema piloto de filtração, variando de 6 µg/L a 96 µg/L. Tanto a membrana de nanofiltração quanto a de osmose inversa foram eficientes, mas com desempenhos distintos, na remoção dos carbamatos. Quando em água destilada, a eficiência de remoção dos carbamatos pela membrana de nanofiltração atingiu 85%, 93% e 75% para carbaril, carbofurano e metomil, respectivamente. Para a membrana de osmose inversa o desempenho foi inferior, atingindo percentuais de 67%, 94% e 41%. Quando se utilizou água de lagoa, diferentes tipos de pré-tratamentos foram utilizados (coagulação, filtração direta, filtração em filtro cartucho de 5 µm, carvão ativado) e a eficiência dos mesmos foi calculada pelo teste SDI (Silt Densit Index) e MFI (Modified Fouling Index), porém, de acordo com esses critérios, os pré-tratamentos não foram eficientes para tratar a água para as membranas de nanofiltração e osmose inversa. Com relação a eficiência de remoção dos carbamatos através das membranas, quando utilizado água natural advinda da Lagoa do Peri fortificada com os mesmos, a membrana de nanofiltração apresentou retenções médias maiores do que quando utilizou-se água destilada. Estas remoções atingiram 98%, 99% e 90% para carbaril, carbofurano e metomil, respectivamente. O mesmo ocorreu para a membrana de osmose inversa com remoções de 84%, 100% e 63%, respectivamente. Verificou-se que no permeado, as concentrações dos carbamatos se mantiveram abaixo dos limites máximos permitidos por legislações brasileiras e internacionais.

Palavras-chave: água de abastecimento, defensivos agrícolas, nanofiltração, osmose inversa.

ABSTRACT

Contamination of water with a variety of contaminants, among them the pesticides, has required special procedures to remove them. Thus, membrane technology represents an alternative, because that technology can remove many contaminants, even those of low molar weight. In this context, the present study evaluated the removal efficiencies of carbamates: carbaryl, carbofuran and methomyl, from distilled water and pond water, both fortified with carbamates, using nanofiltration and reverse osmosis membranes. Different concentrations of the contaminants were evaluated in the feed water, ranging from 6 µg/L to 96 µg/L. Both membranes were effective, but with different performances in the removal of carbamates. When distilled water was used, the pesticide removal efficiency of the nanofiltration reached 75%, 93% and 85% for methomyl, carbofuran and carbaryl, respectively. The results from reverse osmosis were 41%, 94% and 67%. When using pond water, different types of pre-treatments were used and effectiveness was calculated by testing SDI (Silt Densit Index) and MFI (Modified Fouling Index), however, according to these criteria, the pre-treatments did not were efficient in treating water for nanofiltration membranes and reverse osmosis. Regarding, the removal efficiency of carbamates through the membranes, when used natural water from the pond, Lagoa do Peri, fortified with pesticides, the nanofiltration membrane showed higher averages than when used distilled water. These removals reached 90 %, 99 % and 98 % for methomyl, carbofuran and carbaryl, respectively. The same was true for the reverse osmosis membrane with removals of 63 %, 100 % and 84 %, respectively. It was found that the permeate concentrations of pesticides is kept below the maximum allowed by Brazilian and international guidelines.

Keywords: drinking water, pesticides, nanofiltration, reverse osmosis.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1: Fórmula estrutural do Carbaril (ANVISA, 2006).	34
Figura 2: Fórmula estrutural do Carbofurano (ANVISA, 2003).	35
Figura 3: Fórmula estrutural do Metomil (ANVISA, 1985).	35
Figura 4: Vias de contaminação do ambiente aquático por defensivos agrícolas.	38
Figura 5: Principais características dos diferentes processos de separação por membranas.	46
Figura 6: Desenho esquemático das formas de operação por filtração frontal (Dead-end) e filtração tangencial (Cross-flow).	47
Figura 7: Apresentação esquemática da membrana na configuração em espiral.	48
Figura 8: Redução do fluxo permeado em função do fouling.	50
Figura 9: Mecanismos de fouling que ocorrem na membra: (a) bloqueio completo do poro; (b) bloqueio parcial do poro; (c) formação de torta; (d) bloqueio interno de poro.	50
Figura 10: Curva típica do MFI.	52
Figura 11: Identificação dos principais componentes do HPLC com derivativador pós-coluna e detector de fluorescência.	60
Figura 12: Desenho esquemático do sistema piloto.	63
Figura 13: Sistema piloto com membranas de osmose inversa e nanofiltração, juntamente com os pré-tratamentos.	64
Figura 14: Filtro cartucho de 5 µm.	64
Figura 15: Membrana de osmose inversa 3218.	65

Figura 16: Desenho esquemático da seqüência utilizada na avaliação da remoção dos defensivos agrícolas através das membranas, em água destilada.....	68
Figura 17: A esquerda - equipamento básico para medida do SDI, adaptado de ASTM (2001). A direita – equipamento utilizado para os testes.....	71
Figura 18: Cromatograma do branco (água destilada) em vermelho sobreposto ao cromatograma do branco fortificado com 50 µg/L dos carbamatos.....	76
Figura 19: Cromatograma do branco (água de estudo) em vermelho sobreposto ao cromatograma do branco fortificado com 50 µg/L dos carbamatos.....	76
Figura 20: Curva de calibração dos carbamatos: carbaril, carbofurano e metomil.	77
Figura 21: Representação gráfica dos fluxos de permeado para a membrana de nanofiltração em função da pressão aplicada.	81
Figura 22: Correlação entre a pressão aplicada e o fluxo de permeado obtido.	82
Figura 23: Representação gráfica dos fluxos de permeado para a membrana de osmose inversa em função da pressão aplicada.	83
Figura 24: Correlação entre a pressão aplicada e o fluxo de permeado obtido.	84
Figura 25: Monitoramento da concentração dos defensivos agrícolas em função do tempo à temperatura de 30°C. (a) Carbaril, (b) Carbofurano, (c) Metomil.....	85
Figura 26: Concentração de permeado ao longo do tempo de filtração utilizando a membrana de nanofiltração NF90-4040 à 50 psi para diferentes níveis de concentração de alimentação. (a) C1; (b) C2; (c) C3; (d) C4.....	88

Figura 27: Concentração de permeado ao longo do tempo de filtração utilizando a membrana de nanofiltração NF90-4040 à 70 psi para diferentes níveis de concentração de alimentação. (a) C1; (b) C2; (c) C3; (d) C4.....	89
Figura 28: Eficiência de remoção do Metomil através da membrana de nanofiltração em diferentes níveis de concentração na alimentação.	93
Figura 29: Concentração de permeado ao longo do tempo de filtração utilizando a membrana de osmose inversa OI-3218 à 80 psi para diferentes níveis de concentração de alimentação. (a) C1; (b) C2; (c) C3; (d) C4.....	94
Figura 30: Concentração de permeado ao longo do tempo de filtração utilizando a membrana de osmose inversa OI-3218 à 110 psi para diferentes níveis de concentração de alimentação. (a) C1; (b) C2; (c) C3; (d) C4.....	95
Figura 31: Curva de MFI que correlaciona o fluxo inverso com o volume total filtrado. (a) Água 1; (b) Água	99
Figura 32: Curva de MFI que correlaciona o fluxo inverso com o volume total filtrado. (a) Água 1; (b) Água 2; (c) Água 3.	101
Figura 33: Valores de pH e temperatura da água de alimentação da membrana e do permeado ao longo do tempo de filtração.....	103
Figura 34: Concentração dos carbamatos no permeado ao longo do tempo de filtração utilizando a membrana de nanofiltração com fortificação de aproximadamente 20 µg/L.	105
Figura 35: Valores de pH e temperatura da água de alimentação da membrana e do permeado ao longo do tempo de filtração.....	107
Figura 36: Concentração dos carbamatos no permeado ao longo do tempo de filtração utilizando a membrana de osmose inversa com fortificação de aproximadamente 20 µg/L.	108
Figura 37: Eficiência de remoção dos carbamatos através da membrana de nanofiltração à 70 psi e com concentração na alimentação aproximadamente de 20 µg/L quando utilizado água destilada e água natural.....	109

Figura 38: Eficiência de remoção dos carbamtos através da membrana de osmose inversa à 110 psi e com concentração na alimentação aproximadamente de 20 µg/L quando utilizado água destilada e água natural.....110

LISTA DE TABELAS

Tabela 1: Equação da reta, coeficiente de correlação e faixa de trabalho para cada um dos defensivos agrícolas.	77
Tabela 2: Estudo de repetibilidade e precisão intermediária.	79
Tabela 3: Limites de detecção e quantificação para carbaril, carbofurano e metomil.	80
Tabela 4: Limites de Detecção obtidos pelo método EPA 531.2.	80
Tabela 5: Fluxo de permeado e recuperação nas pressões avaliadas.....	82
Tabela 6: Fluxo de permeado e recuperação nas pressões avaliadas.....	83
Tabela 7: Concentração média e desvio padrão para carbaril, carbofurano e metomil durante 5 horas de ensaio a temperatura de 30°C.....	86
Tabela 8: Concentração média na alimentação e no permeado, eficiência média de remoção e desvio padrão.	92
Tabela 9: Concentração média na alimentação e no permeado, eficiência média de remoção e desvio padrão.	97
Tabela 10: Caracterização das águas estudadas.	99
Tabela 11: Caracterização das águas estudadas.	100
Tabela 12: Valores médios e desvio padrão dos parâmetros analisados na alimentação da membrana de nanofiltração e permeado.....	103
Tabela 13: Concentração média na alimentação e no permeado, eficiência média de remoção e desvio padrão.	105
Tabela 14: Valores médios e desvio padrão dos parâmetros analisados na alimentação da membrana de osmose inversa e permeado.	106
Tabela 15: Concentração média de alimentação e permeado, eficiência média de remoção e desvio padrão.	108

LISTA DE QUADROS

Quadro 1: Classe toxicológica e sua cor correspondente representada no rótulo do produto.....	33
Quadro 2: Classificação toxicológica de acordo com a DL 50.....	33
Quadro 3: Propriedades do Carbaril, Carbofurano e Metomil.....	36
Quadro 4: Valores dos índices de SDI correspondentes para osmose inversa e nanofiltração.....	52
Quadro 5: Características das membranas de nanofiltração e osmose inversa.....	65
Quadro 6: Parâmetros de análise e seus respectivos equipamentos.....	68
Quadro 7: Parâmetros avaliados para caracterização da água natural....	70
Quadro 8: Parâmetros avaliados e respectivos equipamentos utilizados.....	73

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

ANVISA: Agência Nacional de Vigilância Sanitária
CEE: Comunidade Econômica Européia
COD: Carbono Orgânico Dissolvido
COT: Carbono Orgânico Total
DL: Dose Letal
ED: Eletrodialise
EDR: Eletrodialise Reversa
EPA: Agência de Proteção Ambiental dos Estados Unidos
HPLC: High Performance Liquid Chromatography
INMETRO: Instituto Nacional de Metrologia, Normalização e Qualidade Industrial
IUPAC: International Union of Pure and Applied Chemistry
LD: Limite de Detecção
LQ: Limite de Quantificação
MF: Microfiltração
MFI: Modified Fouling Index
NF: Nanofiltração
NRMM: Natural Resource Management Ministerial Council
OI: Osmose Inversa
OPAS: Organização Pan-Americana da Saúde
PNUD: Programa das Nações Unidas para o Desenvolvimento
RDH: Relatório de Desenvolvimento Humano
SDI: Silt Density Index
SINDAG: Sindicato Nacional da Indústria de Produtos para a Defesa Agrícola
UF: Ultrafiltração
USEPA: United States Environmental Protection Agency
WHO: World Health Organization

SUMÁRIO

1. INTRODUÇÃO	25
2. OBJETIVOS	29
2.1. OBJETIVO GERAL	29
2.1.1. Objetivos Específicos	29
3. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	31
3.1. DEFENSIVOS AGRÍCOLAS	31
3.1.1. Utilização de Defensivos agrícolas no Brasil	31
3.1.2. Definição e Classificação	31
3.1.3. Carbamatos	33
3.1.3.1. <i>Carbaril</i>	34
3.1.3.2. <i>Carbofurano</i>	34
3.1.3.3. <i>Metomil</i>	35
3.1.4. Principais Propriedades dos Defensivos agrícolas que Influenciam no Processo de Separação por Membranas	36
3.1.5. Contaminação de Águas por Defensivos agrícolas	36
3.1.6. Legislações Nacionais e Internacionais de Defensivos agrícolas na Água Potável	39
3.1.7. Método Analítico para Determinação dos Defensivos agrícolas Carbaril, Carbofurano e Metomil	40
3.2. VALIDAÇÃO DE MÉTODOS CROMATOGRÁFICOS	41
3.2.1. Seletividade	41
3.2.2. Linearidade e Faixa de Aplicação	42
3.2.3. Precisão	43
3.2.4. Exatidão	44
3.2.5. Limites de Detecção e Quantificação	44
3.3. APLICAÇÃO DOS PROCESSOS DE SEPARAÇÃO POR MEMBRANAS NO TRATAMENTO DE ÁGUA	45
3.3.1. Características, Classificação e Configuração	45
3.3.2. Filtração Perpendicular e Tangencial	47
3.3.3. Membranas em Espiral	48
3.3.4. Fouling	49
3.3.5. Limpeza das Membranas	53
3.3.5.1. <i>Limpeza Química</i>	53
3.3.5.2. <i>Limpeza Física</i>	53
3.4. NANOFILTRAÇÃO E OSMOSE INVERSA	54
3.5. TRATAMENTOS DE ÁGUAS CONTAMINADAS COM DEFENSIVOS AGRÍCOLAS ATRAVÉS DE MEMBRANAS DE NANOFILTRAÇÃO E OSMOSE INVERSA	55
4. MATERIAL E MÉTODOS	59

4.1. VALIDAÇÃO DE MÉTODO CROMATOGRÁFICO PARA QUANTIFICAÇÃO DOS CARBAMATOS CARBARIL, CARBOFURANO E METOMIL.....	59
4.2. SISTEMA PILOTO COM MEMBRANAS FILTRANTES E CARACTERÍSTICAS OPERACIONAIS	62
4.2.1. Descrição do Sistema Piloto com Membranas Filtrantes.....	62
4.2.2. Ensaio de permeabilidade à água e recuperação.....	65
4.3. ESTABILIDADE DOS CARBAMATOS À TEMPERATURA DE 30° C.....	66
4.4. ENSAIO DE REMOÇÃO DOS CARBAMATOS EM ÁGUA DESTILADA	67
4.5. CARACTERIZAÇÃO DA ÁGUA NATURAL (LAGOA).....	69
4.5.1. Composição da Água Natural	69
4.5.2. Caracterização da Água Natural	69
4.5.2.1. <i>Teste SDI (Silt Density Index) e MFI (Modified Fouling Index)</i>	70
4.6. ENSAIOS COM ÁGUA NATURAL UTILIZANDO AS MEMBRANAS DE NANOFILTRACAO E OSMOSE INVERSA	72
5. RESULTADOS E DISCUSSÃO.....	75
5.1. VALIDAÇÃO DO MÉTODO ANALÍTICO.....	75
5.1.1. Seletividade	75
5.1.2. Linearidade.....	77
5.1.3. Precisão	78
5.1.4. Limite de Detecção e Limite de Quantificação	79
5.2. ENSAIOS DE PERMEABILIDADE À ÁGUA E RECUPERAÇÃO.....	81
5.3. ESTABILIDADE DOS DEFENSIVOS AGRÍCOLAS A TEMPERATURA DE 30°C	85
5.4. NANOFILTRAÇÃO E OSMOSE INVERSA NA REMOÇÃO DOS CARBAMATOS EM ÁGUA DESTILADA	87
5.4.2. <i>Osmose Inversa na Remoção de Carbamatos em Água Destilada</i>	93
5.5. NANOFILTRAÇÃO E OSMOSE INVERSA NA REMOÇÃO DOS CARBAMATOS EM ÁGUA NATURAL.....	98
5.5.1. Caracterização da Água Natural	98
5.5.1.1. <i>Água Natural Utilizada na Nanofiltração</i>	98
5.5.1.2. <i>Água Natural Utilizada na Osmose Inversa</i>	100
5.5.1.3. <i>Pré-Tratamentos as Membranas de Nanofiltração e Osmose Inversa</i>	102
5.5.2. Remoção dos Carbamatos através das Membranas Utilizando Água Natural	102
5.5.2.1. <i>Nanofiltração na Remoção dos Carbamatos em Água Natural</i>	102

5.5.2.2. Osmose Inversa na Remoção dos Carbamatos em Água Natural.....	106
5.6. COMPARAÇÃO DA EFICIÊNCIA DE REMOÇÃO DOS CARBAMATOS ATRAVÉS DA MEMBRANA DE NANOFILTRAÇÃO E OSMOSE INVERSA QUANDO UTILIZADO ÁGUA DESTILADA E ÁGUA NATURAL	109
6. CONCLUSÕES	111
7. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	113

1. INTRODUÇÃO

O modelo de produção agrícola introduzido no Brasil em meados da década de 1960 visava obter-se maior produtividade. Esse objetivo foi alcançado com o auxílio da mecanização agrícola e a utilização de produtos químicos. Foi nesta época, denominada Revolução Verde, que a utilização dos defensivos agrícolas tornou-se difundida no país. Seu uso tinha como finalidade proteger as culturas de pragas, insetos, fungos, ervas daninhas, entre outros.

Atualmente a produção agrícola ainda está fundamenta neste modelo, o que propiciou no aumento do uso de produtos químicos ao longo desses anos. Dados divulgados pelo Sindicato Nacional da Indústria de Produtos para a Defesa Agrícola são um indicativo disso, já que em 2008, o Brasil foi o país que apresentou o maior consumo de agroquímicos (SINDAG, 2009a).

Devido a sua mobilidade no meio ambiente e por serem produtos tóxicos, há uma preocupação quanto ao consumo de defensivos agrícolas por meio de água e/ou alimentos contaminados, já que podem causar danos a saúde humana. A exposição humana aos poluentes ambientais, entre eles os defensivos agrícolas, presentes no ar, na água, no solo e na cadeia alimentar, podem contribuir para diversas formas de morbidade e mortalidade (STOPPELLI, 2005).

Os defensivos agrícolas podem atingir o homem não só pelo contato direto e pela ingestão de alimentos com resíduos, mas também, devido a sua presença em águas subterrâneas e superficiais que serão destinadas ao abastecimento público. De acordo com SANCHES et al. (2003) a contaminação das águas por defensivos agrícolas ocorre devido a adsorção e dessorção que essas moléculas sofrem em contato com as partículas do solo que pode culminar na lixiviação das mesmas.

Estudos realizados no Brasil evidenciam a contaminação de águas superficiais por diferentes defensivos agrícolas (MARCHESAN et al., 2010; BORTOLUZZI et al., 2006; SILVA et al., 2009). Dessa maneira, o uso dos defensivos agrícolas na agricultura constitui um risco para a qualidade da água das suas proximidades, já que elas podem ser atingidas pelos mesmos.

A contaminação de águas por diversos poluentes têm favorecido a busca por tecnologias capazes de removê-los. Processos convencionais de tratamento de água não removem efetivamente os defensivos agrícolas contidos nela. Além disso, a cloração e o tratamento com

ozônio, processos utilizados para a purificação da água, podem gerar subprodutos tóxicos quando esta os contém (TEPUS et al., 2009).

A adsorção em carvão ativado é a técnica mais comumente utilizada para a remoção de contaminantes orgânicos, incluindo os defensivos agrícolas, das águas destinadas ao abastecimento público. Porém, alternativas também estão sendo buscadas, como por exemplo, a utilização de membranas de nanofiltração e osmose inversa.

As membranas representam um importante conjunto de processos para o tratamento de água potável, já que são poucos os contaminantes que não são removidos por essas tecnologias. As membranas mais utilizadas no tratamento de água para o abastecimento público são as membranas de microfiltração (MF), ultrafiltração (UF), nanofiltração (NF) e osmose inversa (OI) (DURANCEAU et al., 2011).

As membranas de nanofiltração (NF) e osmose inversa (OI) têm sido amplamente utilizadas para a remoção de dureza e para a dessalinização das águas, respectivamente. Foi o desenvolvimento dessas tecnologias que permitiu que obtivessem a capacidade de remover uma grande variedade de poluentes. Sendo assim, representam uma alternativa para o tratamento de água em mananciais contaminados.

Estudos, principalmente internacionais, avaliaram a eficiência de remoção de diversos defensivos agrícolas por processos com membranas de nanofiltração e osmose inversa, entre eles, os mais citados: Diuron, Simazine, Antrazine e Isorpoturon. BERG et al. (1997) avaliaram a remoção de Diuron, Simazine, Antrazine, Terbutylazine e Metazachlorine em sete diferentes membranas de nanofiltração. KOSUTIC e KUNST (2002) avaliaram a remoção de Antrazine, MCPA, Triadimefon e Protham em membranas de nanofiltração e osmose inversa. RIBEIRO (2002) avaliou a remoção de compostos orgânicos em membranas de nanofiltração. TEPUS et al. (2009) avaliaram a remoção Antrazine e Deethylatrazine.

Estudos realizados no Brasil incluem pesquisas envolvendo uma diversidade de defensivos agrícolas específicos, porém há uma escassez de estudos sobre os carbamatos contemplados neste trabalho, sendo eles: carbaril, carbofurano e metomil, quando o processo de tratamento de água trata-se de membranas de nanofiltração e osmose inversa. Legislações referentes à qualidade da água potável, em diferentes países, apresentam valores máximos permitidos para os mesmos. No Brasil, a Portaria nº 2914/2011 do Ministério da Saúde, incluiu o limite de concentração de carbofurano na água destinada ao abastecimento público, sendo este de 7 µg/L.

Nesse contexto, o presente trabalho está inserido na linha de pesquisa: Tratamento de Água de Abastecimento. Têm como objetivo avaliar a eficiência de remoção dos carbamatos carbaril, carbofurano e metomil, no tratamento de água para consumo humano. Para isso, foram avaliadas membranas filtrantes de nanofiltração e osmose inversa, combinadas com pré-tratamentos: coagulação, filtração direta descendente, filtro cartucho de 5 μm e carvão ativado.

2. OBJETIVOS

2.1. OBJETIVO GERAL

O presente trabalho teve como objetivo geral, avaliar e comparar tratamentos dotados de membranas de nanofiltração e osmose inversa na configuração espiral, na remoção dos carbamatos: carbaril, carbofurano e metomil de águas destinadas ao consumo humano.

2.1.1. Objetivos Específicos

- ◆ Avaliar a eficiência de remoção dos carbamatos em função de sua concentração na água, utilizando-se membranas de nanofiltração e osmose inversa;
- ◆ Avaliar a eficiência de remoção dos carbamatos em função da pressão transmembrana utilizada (50 psi e 70 psi na nanofiltração; 80 psi e 110 psi na osmose inversa);
- ◆ Avaliar a qualidade da água submetida a diferentes pré-tratamentos (coagulação, filtração direta descendente, filtração em filtro cartucho de 5 µm, carvão ativado), através dos critérios SDI (Silt Density Index) e MFI (Modified Fouling Index);
- ◆ Avaliar a eficiência da nanofiltração e da osmose inversa na remoção de carbofurano, carbaril e metomil, em água natural (da lagoa).

3. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

3.1. DEFENSIVOS AGRÍCOLAS

3.1.1. Utilização de Defensivos agrícolas no Brasil

A utilização de defensivos agrícolas no Brasil foi muito difundida no período entre 1945 e 1985. A inserção de produtos químicos na agricultura, juntamente com o modelo da Revolução Verde, culminou em mudanças drásticas no processo tradicional de produção agrícola que era utilizado no país.

A Revolução Verde visava, principalmente, à obtenção de uma maior produtividade. Esse modelo foi expandido para os países do Terceiro Mundo a partir de 1960 (SPADOTTO et al., 2004) e foi caracterizado pela introdução de novas tecnologias, o uso extensivo de defensivos agrícolas para controlar doenças e a busca da produção de commodities agrícolas (MINISTÉRIO DO MEIO AMBIENTE, 2011).

Com relação ao uso de defensivos agrícolas no Brasil, segundo o Sindicato Nacional da Indústria de Produtos para Defesa Agrícola (SINDAG, 2009b), no ano de 2008, os produtores gastaram US\$ 7,12 bilhões para adquirir 734 mil toneladas de defensivos agrícolas no Brasil. Ainda de acordo com o mesmo Sindicato, no Brasil, em 2008, houve um consumo de agroquímicos maior que nos Estados Unidos, sendo assim, o Brasil ocupou a posição de líder no consumo mundial de agroquímicos (SINDAG, 2009a).

Dados recentes divulgados pelo SINDAG (2011) afirmam que as vendas de defensivos agrícolas no Brasil ultrapassaram os US\$ 6,03 bilhões entre janeiro e agosto de 2011, representando um crescimento de 7% sobre o mesmo período do ano anterior.

3.1.2. Definição e Classificação

O Decreto nº 6913 (BRASIL, 2009) que dispõe sobre diversos procedimentos com relação ao manuseio dos defensivos agrícolas, define defensivos agrícolas da seguinte maneira:

“defensivos agrícolas e afins” são definidos como produtos e 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 plantadas, e de outros ecossistemas e 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, bem como as substâncias e produtos empregados como desfolhantes, dessecantes, estimuladores e inibidores de crescimento”.

De acordo com OPAS (1997), os defensivos agrícolas podem ser classificados de acordo com sua ação e através do grupo químico ao qual pertencem, assim são denominados: inseticidas, fungicidas e herbicidas. Uma breve caracterização dessa classificação é que os inseticidas são os defensivos agrícolas que atuam no combate aos insetos, larvas e formigas; fungicidas tem a finalidade de combater os fungos; e herbicidas atuam no combate as ervas daninhas.

Os inseticidas, classe dos defensivos agrícolas que serão contemplados nesse estudo, ainda podem ser classificados da seguinte maneira (OPAS, 1997):

- Organofosforados: são derivados do ácido fosfórico, do ácido tiosfosfórico ou do ácido ditofosfórico;
- Carbamatos: são derivados do ácido carbâmico, como por exemplo, Carbaril, Tentfk, Zeclram, Furadan, entre outros;
- Organoclorados: são compostos a base de carbono, com radicais de cloro, e são derivados do clorobenzeno, do ciclo-hexano ou do ciclodieno;
- Piretróides: são aqueles que apresentam estrutura semelhante à piretrina.

Outra classificação que pode ser dada aos defensivos agrícolas está relacionada ao seu poder toxicológico. O grau de toxicidade deve ser representado nos rótulos das embalagens dos mesmos, e devem ser identificados por uma cor que represente a sua classe toxicológica, como apresentado no Quadro 1.

Quadro 1: Classe toxicológica e sua cor correspondente representada no rótulo do produto.

Classificação	Grau de Toxicidade	Cor Correspondente no Rótulo
Classe I	Extremamente tóxicos	Faixa Vermelha
Classe II	Altamente tóxicos	Faixa Amarela
Classe III	Medianamente tóxicos	Faixa Azul
Classe IV	Pouco tóxicos	Faixa Verde

Fonte: OPAS, 1997.

A classificação toxicológica (Quadro 2) é realizada através de testes onde se identifica a dose letal 50 (DL 50), que representa a quantidade suficiente da substância em análise que é capaz de matar metade de uma população adulta em teste (OPAS, 1997).

Quadro 2: Classificação toxicológica de acordo com a DL 50.

Grau de Toxicidade	DL 50 (mg/kg)	Dose capaz de matar uma pessoa adulta
Extremamente tóxico	≤ 5	Uma pitada – algumas gotas
Altamente tóxico	5 – 50	Algumas gotas – uma colher de chá
Medianamente tóxico	50 – 500	Uma colher de chá – duas colheres de sopa
Pouco tóxico	500 – 5000	Dois colheres de sopa – um copo
Muito pouco tóxico	≥ 5000	Um copo – um litro

Fonte: OPAS, 1997.

3.1.3. Carbamatos

Por apresentarem átomo de carbono em sua fórmula, os carbamatos também podem ser classificados como defensivos agrícolas orgânicos e estão na categoria de defensivos agrícolas sintéticos por não serem naturais e devido ao fato de serem produzidos pelo homem.

Os primeiros carbamatos surgiram no mercado em aproximadamente 1950. São derivados do ácido carbâmico e são compostos instáveis. Os fatores que influenciam em sua degradação são: umidade, temperatura, luz, volatilidade. Os carbamatos são metabolizados por microrganismos, plantas e animais ou degradados na água e no solo, especialmente em meio alcalino (SUCEN, 2000). O modo de ação dos carbamatos consiste na inibição da enzima colinesterase, que afeta o sistema nervoso (QUEENSLAND HEALTH, 2002).

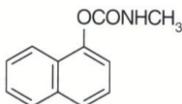
De acordo com SANCHES et al. (2003) as três classes mais comercializadas de N-metil carbamatos, no Brasil, são os fenóis (sendo os mais utilizados o carbaril, o carbofurano e o bufencarb), as oximas (com destaque para o metomil), e os compostos hidroxiheterocíclicos (dos quais o primecarb é o mais usado).

Os três defensivos agrícolas utilizados neste estudo: carbaril, carbofurano e metomil, estão descritos nos itens que seguem.

3.1.3.1. Carbaril

O nome químico do carbaril é *1-naphthyl methylcarbamate*, pertence ao grupo químico Metilcarbamato de naftila, sua fórmula bruta é $C_{12}H_{11}NO_2$ e sua fórmula estrutural está apresentada na Figura 1 (ANVISA, 2006).

Figura 1: Fórmula estrutural do Carbaril (ANVISA, 2006).



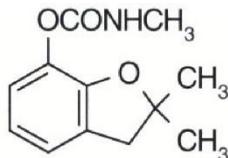
De acordo com RISSATO (1993) citado por SANCHES et al. (2003), o carbaril é um inseticida utilizado como regulador de crescimento. É empregado no controle de insetos voadores e sugadores em mais de 120 tipos de plantações, incluindo vegetais, árvores frutíferas (incluindo o citrus), mangas, bananas, morangos, soja, batatas e plantas ornamentais.

De acordo com informações disponíveis pela ANVISA (2006), o uso agrícola autorizado do carbaril é a aplicação foliar nas culturas de abacaxi, abóbora, algodão, alho, banana, batata, cebola, couve-flor, feijão, maçã, pastagem, pepino, repolho e tomate. Sua classificação toxicológica é Classe II, o que significa altamente tóxico.

3.1.3.2. Carbofurano

O nome químico do carbofurano é *2,3-dihydro-2,2-dimethylbenzofuran-7-ylmethylcarbamate* (IUPAC). Pertence ao grupo químico Metilcarbamato de benzofuralina, sua fórmula bruta é $C_{12}H_{15}NO_3$ e sua fórmula estrutural está apresentada na Figura 2 (ANVISA, 2003).

Figura 2: Fórmula estrutural do Carbofurano (ANVISA, 2003).

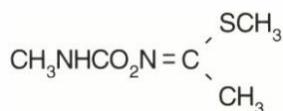


O uso agrícola autorizado do carbofurano é a aplicação no solo nas culturas de algodão, amendoim, arroz, banana, batata, café, cana-de-açúcar, cenoura, feijão, fumo, milho, repolho, tomate e trigo; e ainda, aplicações em sementes de algodão, arroz, feijão, milho e trigo. A classificação toxicológica é Classe I, o que significa extremamente tóxico (ANVISA, 2003).

3.1.3.3. Metomil

O nome químico do metomil é *S-methyl N-(methylcarbamoyloxy)thioacetimidate*, pertence ao grupo químico Metilcarbamato de oxima, sua fórmula bruta é $C_5H_{10}N_2O_2S$ e sua fórmula estrutural está apresentada na Figura 3 (ANVISA, 1985).

Figura 3: Fórmula estrutural do Metomil (ANVISA, 1985).



De acordo com informações disponíveis pela ANVISA (1985), o uso agrícola autorizado do Metomil é a aplicação foliar nas culturas de algodão, batata, brócolis, couve, milho, repolho, soja, tomate e trigo. A classificação toxicológica é Classe I, o que significa extremamente tóxico.

3.1.4. Principais Propriedades dos Defensivos agrícolas que Influenciam no Processo de Separação por Membranas

Os principais mecanismos de rejeição de solutos por membranas são: a retenção física das moléculas com o diâmetro maior do que os poros da superfície da membrana; o bloqueio físico do poro por essa molécula, devido à semelhança do diâmetro; adsorção e difusão (SCHNEIDER e TSUTIYA, 2001).

Estudos estão sendo realizados no intuito de definir por qual mecanismo essa remoção ocorre. Alguns deles estão citados no item dessa revisão: 3.6 Tratamentos de Águas Contaminadas com Defensivos agrícolas Através de Membranas de Nanofiltração e Osmose Inversa.

De acordo com PLAKAS e KARABELAS (2011) as propriedades dos defensivos agrícolas que influenciam na remoção através de processos de tratamento de água com membranas de nanofiltração e osmose inversa são: a massa molar e o tamanho; se a molécula é hidrofóbica ou hidrofílica, e a polaridade.

Além disso, informações como pH de estabilidade e solubilidade dos defensivos agrícolas (carbaril, carbofurano e metomil), são apresentados no Quadro 3.

Quadro 3: Propriedades do Carbaril, Carbofurano e Metomil.

Propriedades	Carbaril	Carbofurano	Metomil
Fórmula Global	$C_{12}H_{11}NO_2$	$C_{12}H_{15}NO_3$	$C_5H_{10}N_2O_2S$
Massa Molar (g/mol)	201,22	221,26	162,21
pH de estabilidade	5	4	5-7
Solubilidade em água 20°C (mg/L)	9,1	322,0	55000,0
Ponto de degradação (°C)	254	276	192
Coefficiente de partição octanol-água (log Kow) pH 7, 20 °C	2,36	1,8	1,24
$t_{1/2}$ fase aquosa (dias)	-	6,1	2,9

3.1.5. Contaminação de Águas por Defensivos agrícolas

De acordo com o Relatório de Desenvolvimento Humano (RDH) de 2006, divulgado pelo Programa das Nações Unidas para o

Desenvolvimento (PNUD), 1,1 bilhões de pessoas no mundo não têm acesso a uma quantidade mínima de água potável.

Além da dificuldade do fornecimento de água potável para a população que não têm acesso, há a preocupação com a contaminação de mananciais cujas águas seriam destinadas a tratamento e ao abastecimento público. Essa contaminação das águas pode afetar os homens com substâncias tóxicas de efluentes indústrias, defensivos agrícolas, resíduos de atividades mineradoras, esgotos domésticos, entre outros. Isso porque esses contaminantes conseguem atingir a cadeia alimentar (VALLE, 2004).

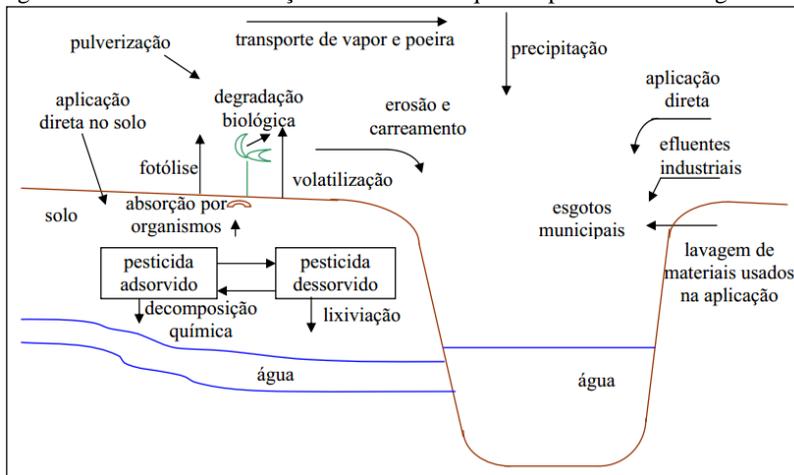
SANCHES et al. (2003) em um estudo sobre a utilização de defensivos agrícolas e seus riscos associados à contaminação da água, abordaram a questão de que, quando aplicados diretamente no solo, os defensivos agrícolas podem ser degradados de diferentes maneiras: por vias químicas, fotólise ou ação de microrganismos. Porém, existem moléculas que podem permanecer no ambiente sem serem degradadas. São denominadas moléculas de alta persistência já que possuem baixa taxa de degradação. Essas moléculas podem atingir lençóis subterrâneos e águas superficiais, pois podem ser adsorvidas e dessorvidas nas partículas do solo e sofrer lixiviação. A facilidade de serem adsorvidas, dessorvidas e de sofrerem degradação está relacionada com as propriedades de cada defensivo agrícola.

De acordo OLIVEIRA-FILHO e LIMA (2002) há diferentes maneiras, além da lixiviação, pelas quais os ambientes aquáticos podem ser atingidos por defensivos agrícolas, sendo elas:

- Aplicação direta do produto no curso d'água para controle de plantas aquáticas, algas e moluscos;
- Pela deriva, durante a aplicação dos produtos na agricultura;
- Pela infiltração no solo;
- Pelo escoamento superficial.

A Figura 4 apresenta ainda, outras diferentes formas de como os defensivos agrícolas podem atingir o ambiente aquático. A lixiviação pode acarretar na contaminação de águas subterrâneas. As águas superficiais podem ser contaminadas por carreamento; devido à erosão do solo; aplicação direta dos defensivos agrícolas; lançamento de efluentes industriais no manancial e devido à lavagem de materiais utilizados na aplicação dos defensivos agrícolas.

Figura 4: Vias de contaminação do ambiente aquático por defensivos agrícolas.



Fonte: Adaptado de SOLOMON (1992)

O potencial de contaminação de águas por defensivos agrícolas bem como o monitoramento de águas superficiais para verificar a ocorrência de contaminação por esses produtos químicos, tem sido estudado no Brasil.

Um estudo realizado por OLIVEIRA-FILHO e LIMA (2002) sobre o potencial de impacto da agricultura nos recursos hídricos na região do cerrado, identificou as culturas mais importantes da região e os principais defensivos agrícolas utilizados nelas. Através dos parâmetros: “quantidade utilizada” e “mobilidade no solo”, verificaram a potencialidade desses defensivos agrícolas em contaminar os recursos hídricos. Esse estudo selecionou, entre vários defensivos agrícolas, o carbaril e o carbofurano, como aqueles que têm potencial de contaminar ambientes hídricos da Região do Cerrado brasileiro.

MARCHESAN et al. (2010) realizaram um estudo no Rio Grande do Sul, em Santa Maria, avaliando a contaminação por defensivos agrícolas nos rios Vacacaí e Vacacaí-Mirim. Coletaram amostras de novembro a fevereiro entre as safras agrícolas de arroz nos períodos de 2003/04 e 2007/08. Foi identificada a contaminação por carbofurano em ambos os rios. A concentração máxima de carbofurano no rio Vacacaí foi de 0,6 µg/L e no rio Vacacaí-Mirim de 0,8 µg/L. Os valores são abaixo dos valores estabelecidos pela legislação brasileira e acima da legislação estabelecida pela Comunidade Européia, que estabelece o limite de 0,1 µg/L para qualquer agrotóxico e 0,5 µg/L para a soma dos

defensivos agrícolas na água (CEE, 1998).

SILVA et al. (2009) realizaram um estudo em que monitoraram a ocorrência de defensivos agrícolas em águas superficiais de sete regiões do sul do Brasil associados ao cultivo de arroz irrigado, que tem alto potencial contaminante dos mananciais hídricos. As regiões monitoradas foram: Fronteira Oeste (RS), Campanha (RS), Sul (RS), Planície Costeira Interna à Lagoa dos Patos (RS), Planície Costeira Externa à Lagoa dos Patos (RS), Depressão Central (RS) e Região Sul de Santa Catarina (SC). Com relação ao carbofurano, a concentração média detectada ($\mu\text{g/L}$) em cada uma dessas regiões, respectivamente, foi de 0,045; 0,050; 0,050; 0,070; 0,520; 0,080 e 0,085. A frequência de detecção (%), ou seja, o percentual de amostras analisadas em que foi detectada a presença de carbofurano foi de: 22,2; 11,1; 25,0; 22,2; 33,3; 44,4 e 22,2 (em cada uma das regiões). As maiores concentrações desse agrotóxico foram observadas na época de drenagem.

OLIVEIRA-FILHO e LIMA (2002) abordaram as consequências da contaminação dos recursos hídricos por defensivos agrícolas, citados a seguir:

- Toxicidade para organismos aquáticos, que pode acarretar em modificações da cadeia alimentar alterando a biodiversidade daquela localidade;
- Acumulação no sedimento ou nos organismos aquáticos, podendo atingir o homem através de fontes alimentares contaminadas;
- Contaminação da população pelo consumo da água contaminada;
- Toxicidade para culturas irrigadas com água contaminada;
- Acumulação em culturas irrigadas com água contaminada.

3.1.6. Legislações Nacionais e Internacionais de Defensivos agrícolas na Água Potável

No Brasil, a Portaria nº 2914/2011 do Ministério da Saúde é a que estabelece o padrão de potabilidade da água e também estabelece procedimentos e responsabilidades relativas ao controle e vigilância da qualidade da água para o consumo humano (BRASIL, 2011).

Essa Portaria estabelece valores máximos permitidos na água potável para fatores microbiológicos, substâncias químicas inorgânicas, orgânicas, defensivos agrícolas, cianotoxinas, desinfetantes e produtos

secundários da desinfecção; e também estabelece parâmetros radioativos.

Carbaril, carbofurano e metomil, defensivos agrícolas avaliados nesse estudo, não se encontravam na lista dos 24 defensivos agrícolas com valores máximos permitidos estabelecidos pela Portaria anterior, nº 518/2004 do Ministério da Saúde (BRASIL, 2004). Porém, a Portaria nº 2914/2011 já estabelece valores máximos permitidos para o carbofurano que é de 7 µg/L (BRASIL, 2011).

Legislações internacionais estabelecem limites de concentração de alguns desses defensivos agrícolas na água de abastecimento. A Comunidade Européia estabelece o limite de 0,1 µg/L para qualquer agrotóxico e 0,5 µg/L para a soma dos defensivos agrícolas na água (CEE, 1998). O Canadá estabelece um limite para o carbofurano e para o carbaril de 90 µg/L (HEALTH CANADA, 2010). A Organização Mundial da Saúde estabelece um limite para o carbofurano de 7 µg/L (WHO, 2011). A legislação australiana estabelece limites para os três defensivos agrícolas que serão avaliados nesse estudo: carbaril, carbofurano e metomil, sendo esses limites, respectivamente, de 30 µg/L, 10 µg/L e 20 µg/L (NRMMC, 2011).

3.1.7. Método Analítico para Determinação dos Carbamatos Carbaril, Carbofurano e Metomil

A determinação de defensivos agrícolas requer um método analítico capaz de fornecer resultados confiáveis. Entre as técnicas instrumentais que são recomendáveis para a determinação de defensivos agrícolas, estão: a cromatografia gasosa e a cromatografia líquida.

A cromatografia é um método que permite a separação de compostos que estão em uma mesma amostra. Esses compostos são distribuídos entre uma fase estacionária e uma fase móvel. As diferentes afinidades dos compostos com a fase móvel e com a fase estacionária, permite que a separação ocorra, já que, devido a isso, os compostos deslocam-se com diferentes velocidades.

A cromatografia líquida de alta eficiência é uma técnica amplamente utilizada para quantificar carbamatos em águas propiciando a obtenção de resultados em baixas concentrações. A EPA (Agência de Proteção Ambiental dos Estados Unidos) fornece metodologias para determinação de carbamatos em águas utilizando HPLC com detector de

fluorescência e extração líquido/líquido (Método 8318) e outro com injeção direta da amostra (Método 531.2).

Métodos alternativos são utilizados para determinação dos mesmos defensivos agrícolas devido à incompatibilidade de equipamentos e materiais de análise sugeridos pela EPA. Um método alternativo seria a utilização da cromatografia líquida de alta eficiência com detector de ultravioleta e extração em fase sólida, permitindo a quantificação de carbamatos em $\mu\text{g/L}$. Técnica esta utilizada por BAILEY (1996) e PARREIRA (2001).

3.2. VALIDAÇÃO DE MÉTODOS CROMATOGRÁFICOS

Nas técnicas de separação por cromatografia líquida de alta eficiência (HPLC), a validação do método é necessária para demonstrar a validade dos resultados obtidos através das medições. Segundo a ANVISA (2003),

“a validação deve garantir, através de estudos experimentais, que o método atenda às exigências das aplicações analíticas, assegurando a confiabilidade dos resultados”.

Os parâmetros analíticos normalmente encontrados para validação de métodos são: seletividade; linearidade e faixa de aplicação; precisão; exatidão; limite de detecção e limite de quantificação (BOTTOLI et al., 2004; BRITO et al., 2002 e 2003; EPA, 2001; RIBANI et al., 2004).

3.2.1. Seletividade

A seletividade de um método corresponde a sua capacidade em avaliar, de forma inequívoca, as substâncias que estão sendo analisadas na presença de componentes que podem interferir com a sua determinação em uma amostra complexa. Sendo assim, garante que o pico de resposta seja exclusivamente do composto de interesse.

O estudo da seletividade irá depender da disponibilidade de se obter a matriz isenta da substância de interesse.

Caso haja essa possibilidade, avalia-se a seletividade através da comparação entre a matriz isenta da substância de interesse e a matriz

adicionada com esta substância, sendo que nenhum interferente deve eluir no tempo de retenção da substância de interesse (RIBANI ET. AL., 2004).

Quando não é possível obter a matriz isenta da substância de interesse, segundo INMETRO (2003), o teste de seletividade pode ser feito preparando-se dois grupos de amostras que contenham a mesma adição de analito para cada nível de concentração. Um grupo inclui a matriz da amostra (contendo um nível básico do analito) e o outro grupo não inclui a matriz da amostra. As duas curvas analíticas devem ser comparadas e caso elas sejam paralelas, significa que não há interferência da matriz na substancia de interesse.

Outra maneira de avaliar a seletividade é através da análise da técnica cromatográfica acoplada a espectrometria de massa (RIBANI ET AL., 2004).

3.2.2. Linearidade e Faixa de Aplicação

A linearidade corresponde a capacidade de um método em fornecer resultados que sejam diretamente proporcionais à concentração do analito em amostras, dentro de uma determinada faixa de trabalho.

A relação matemática entre o sinal e a concentração é determinada empiricamente, com a obtenção de sinais medidos de concentrações conhecidas.

O método 532.1 da EPA (2001) recomenda pelo menos cinco concentrações que devem ser injetadas no mínimo três vezes cada.

A equação da reta, denominada curva analítica, e que relaciona as duas variáveis é:

$$y = ax + b$$

Onde:

y = resposta medida (absorbância, altura ou área do pico, etc);

x = concentração;

a = inclinação da curva de calibração;

b = intersecção com o eixo y.

Quanto maior o valor de a, mais sensível é o composto, ou seja, maior será sua absorbância, altura de pico ou área.

Na curva analítica, além dos coeficientes a e b, pode-se calcular o coeficiente de correlação r, que permite uma estimativa da qualidade da curva. Quanto mais próximo de 1,0, menor a dispersão do conjunto de pontos experimentais e menor a incerteza dos coeficientes de regressão

estimados. Um coeficiente de correlação maior que 0,999 é considerado como evidência de um ajuste ideal dos dados para a linha de regressão. O INMETRO (2003) recomenda um coeficiente de correlação maior que 0,90 e a ANVISA recomenda um valor igual a 0,99.

A quantificação dos compostos de interesse em validação pode ser obtida através dos seguintes métodos: padronização externa; padronização interna; superposição de matriz; adição de padrão.

O método de padronização externa consiste na comparação entre as áreas obtidas nos cromatogramas das substâncias que devem ser quantificadas, com as áreas obtidas com soluções de concentrações conhecidas preparadas a partir de um padrão. Primeiramente, relaciona-se diferentes níveis de concentrações conhecidas com as respectivas áreas para obtenção de uma curva, assim, através da curva pode-se calcular a concentração da substância na amostra a partir da área obtida no cromatograma.

Com relação a faixa de trabalho, de acordo com INMETRO (2003), deve incluir a faixa de aplicação para a qual o ensaio vai ser utilizado, sendo que a concentração mais esperada da amostra deve, sempre que possível, estar situada no centro da faixa de trabalho. Ainda segundo INMETRO (2003) a faixa linear de trabalho é o intervalo entre os níveis inferior e superior de concentração do analito que apresentam precisão, exatidão e linearidade exigidas.

O método 532.1 da EPA (2001) para análise de resíduos de carbamatos em águas por cromatografia líquida com detector de fluorescência e injeção direta da amostra recomenda que a faixa de trabalho contenha os valores de interesse e, no caso de estudos científicos, deve incluir valores que atendam a legislação.

3.2.3. Precisão

A precisão representa a dispersão de resultados entre ensaios independentes, repetidos de uma mesma amostra, amostras semelhantes ou padrões, sob condições definidas (INMETRO, 2003).

A precisão pode ser expressa pela estimativa do desvio padrão relativo (RSD), também conhecido como coeficiente de variação (CV).

Em métodos de análise de traços ou impurezas, são aceitos RSD de até 20%, dependendo da complexidade da amostra (HUBER, 1998).

A precisão pode ser considerada em três níveis diferentes: repetitividade; precisão intermediária; reprodutibilidade.

A avaliação da repetitividade é realizada com o mesmo procedimento, mesmo analista, mesmo instrumento usado sob as mesmas condições, mesmo local e repetições em um curto intervalo de tempo (RIBANI, 2004). A ANVISA (2003) sugere que a repetitividade seja verificada a partir de um mínimo de nove determinações e deve incluir o limite do procedimento. Pode-se realizar a análise de três níveis, com três repetições cada um.

A precisão intermediária tem como objetivo verificar se no mesmo laboratório, o método fornecerá os mesmos resultados. Indica as possíveis variações devido a eventos como diferentes dias, diferentes analistas, diferentes equipamentos, ou uma combinação destes fatores.

A reprodutibilidade é o grau de concordância entre os resultados das medições de uma mesma amostra efetuadas sob condições variadas de medição. É considerada importante quando um laboratório busca a verificação do desempenho dos seus métodos em relação aos dados de validação obtidos através de comparação interlaboratorial.

3.2.4. Exatidão

A exatidão representa o grau de concordância entre os resultados individuais encontrados em um determinado ensaio e um valor de referência aceito como verdadeiro (INMETRO, 2003). De acordo com Ribati et al. (2004), os processos mais utilizados para avaliar a exatidão de um método são: materiais de referência; comparação de métodos; ensaios de recuperação; adição de padrão.

3.2.5. Limites de Detecção e Quantificação

O limite de detecção (LD) representa a menor concentração da substância em exame que pode ser detectada, mas não necessariamente quantificada, utilizando um determinado procedimento experimental (INMETRO, 2003).

Uma das maneiras de definir o limite de detecção é utilizando parâmetros da curva analítica, da seguinte forma:

$$LD = 3,3 \times \frac{s}{S}$$

Onde s é a estimativa do desvio padrão da resposta e S é o coeficiente angular da curva analítica.

O limite de quantificação (LQ) representa a menor concentração da substância em exame que pode ser medida, utilizando um determinado procedimento experimental. Também pode ser calculado em função dos dados da curva analítica da seguinte maneira:

$$LQ = 10 \times \frac{s}{S}$$

3.3. APLICAÇÃO DOS PROCESSOS DE SEPARAÇÃO POR MEMBRANAS NO TRATAMENTO DE ÁGUA

As membranas podem ser definidas como uma barreira capaz de separar duas fases, restringindo total ou parcialmente o transporte de uma ou mais espécies químicas presentes nessas fases. BAKER (2004) define as membranas como uma interface capaz de moderar a permeação de espécies químicas em contato com ela. TSUTIYA e SCHNEIDER (1999) definiram as membranas como um filme fino que é capaz de separar duas soluções, atuando como uma barreira seletiva para o transporte de componentes da solução.

As membranas têm tido uma importância cada vez mais relevante no tratamento de água, principalmente as de microfiltração (MF), ultrafiltração (UF), nanofiltração (NF), osmose inversa (OI), eletrodialise/eletrodialise reversa (ED/EDR) (DURANCEAU et al., 2011).

3.3.1. Características, Classificação e Configuração

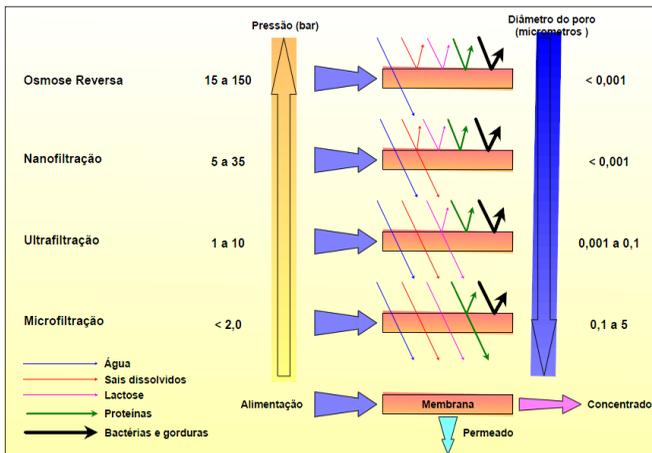
As membranas são classificadas pelo tipo de material pelo qual são constituídas, pela capacidade de rejeitar os solutos ou pelos mecanismos envolvidos na rejeição destes solutos. Alterando o tamanho dos poros ou as propriedades físico-químicas da membrana, pode-se alterar sua seletividade (TSUTIYA e SCHNEIDER, 1999).

As diferenças entre a microfiltração (MF), ultrafiltração (UF), nanofiltração (NF) e osmose inversa (OI), estão relacionadas com o tamanho dos componentes rejeitados pela membrana e a pressão transmembrana requerida para o processo. A progressão, nessa ordem, corresponde à diminuição do tamanho dos componentes rejeitados e

também corresponde ao aumento da pressão requerida para o transporte do fluido através da membrana (DURANCEAU et al., 2011).

Para que a separação dos contaminantes presentes na água, esses processos utilizam como força motriz a pressão hidráulica. As principais características desses processos estão esquematicamente apresentadas na Figura 5, em que para cada tipo de membrana está relacionado à pressão utilizada, os compostos removidos e o diâmetro médio dos poros.

Figura 5: Principais características dos diferentes processos de separação por membranas.



Fonte: MIERZWA E HESPANHOL; 2005

A dificuldade na remoção de contaminantes durante o processo de tratamento de água para a produção de água potável está exigindo, cada vez mais, técnicas avançadas. Os processos com membranas, frequentemente, tem apresentado vantagens técnicas e econômicas frente à outros processos de tratamento.

As membranas normalmente são preparadas à partir de polímeros, sendo também utilizado material cerâmico. As membranas poliméricas são encontradas em diferentes configurações, como placa plana, fibra oca, tubular ou espiral.

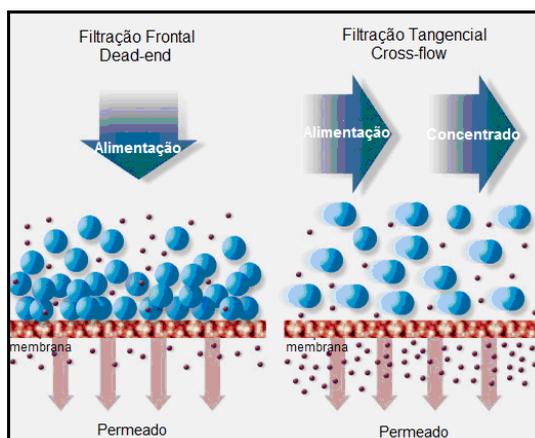
3.3.2. Filtração Perpendicular e Tangencial

Os sistemas de separação por membranas podem operar de duas formas distintas (Figura 6):

- Filtração frontal (“dead-end”): o fluxo de alimentação atravessa perpendicularmente a superfície da membrana. Os solutos ficam retidos na superfície da mesma, levando à um depósito sobre ela, que aumentará a resistência à transferência de massa ao longo do tempo de filtração.

- Filtração tangencial (“cross-flow”): o fluxo de alimentação escoa paralelamente a superfície da membrana reduzindo a polarização por concentração. Essa é a forma de filtração em membranas em espiral, como as utilizadas nesse trabalho.

Figura 6: Desenho esquemático das formas de operação por filtração frontal (Dead-end) e filtração tangencial (Cross-flow).



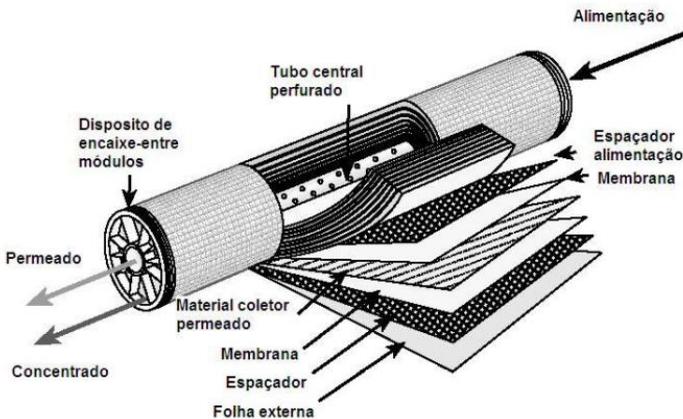
Fonte: Adaptado de web

3.3.3. Membranas em Espiral

As membranas em módulo espiral de osmose inversa foram introduzidas no processo de dessalinização de águas salobras e águas do mar em meados dos anos 1970. Uma evolução dessa tecnologia foi sua utilização com baixa pressão, que se deu por volta dos anos 80 (DURANCEAU et al., 2011).

As membranas em espiral são constituídas por folhas planas de membranas enroladas em espiral, formando um cilindro (Figura 7). Na parte central desse cilindro há um tubo perfurado que permite a coleta do permeado.

Figura 7: Apresentação esquemática da membrana na configuração em espiral.



Fonte: (LAUTENSCHLAGER, 2006)

Nos processos de separação com membranas em espiral, o fluxo de filtração é paralelo à membrana. Um fluxo irá atravessar a membrana tendo os contaminantes removidos, e é denominado permeado; o outro fluxo, denominado concentrado, conterá a maior parte desses contaminantes.

O funcionamento da membrana em espiral ocorre através da entrada do fluxo de alimentação em uma das laterais do cilindro, no canal criado pelo espaçador. O permeado segue um caminho em espiral até atingir o tubo central coletor do permeado, já o concentrado não

chega a esse tubo, pois não permeia através da membrana. Tanto o permeado quanto o concentrado irão sair ao lado oposto da entrada da água de alimentação, mas em canais diferenciados, podendo ser separados.

Quando comparado com membrana de fibra oca, o módulo em espiral apresenta um fluxo de alimentação mais turbulento (devido a sua configuração física), isso permite uma maior facilidade de acesso dos produtos de limpeza na membrana. A maior velocidade de fluxo ocorre na entrada do elemento, assim a menor velocidade de fluxo ocorre na saída. Considerando as membranas em espiral em série, é mais provável a ocorrência de fouling coloidal ou químico nos últimos elementos da série, já no primeiro elemento da série, provavelmente haverá a ocorrência de fouling por deposição de partículas na membrana (DURANCEAU et al., 2011).

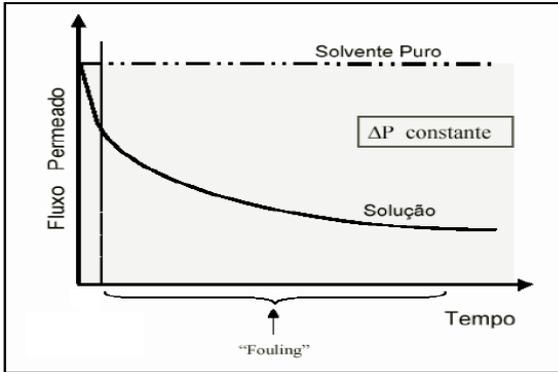
3.3.4. Fouling

O fouling é caracterizado pela queda de fluxo permeado durante o processo de filtração que ocorre devido a formação de uma camada adicional na superfície da membrana denominada “bolo” ou “torta” (BASSETI, 2002).

Materiais particulados, sais inorgânicos precipitados, metais oxidados e matéria orgânica são os principais agentes que atuam na ocorrência do fouling. Podem causar incrustações e dessa maneira podem ocasionar bloqueio dos poros e/ou formação de uma camada (“bolo” ou “torta”) na superfície da membrana.

O comportamento do fluxo de permeado ao longo do tempo de filtração, que tem seu fluxo de permeado reduzido, pode ser explicado pelo efeito do fouling na membrana (Figura 8).

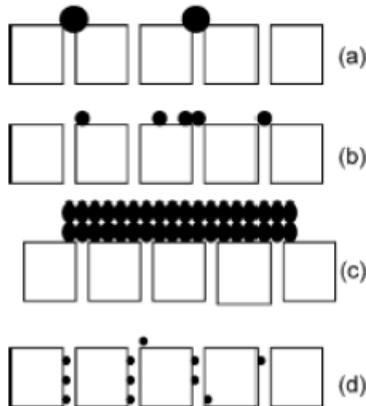
Figura 8: Redução do fluxo permeado em função do fouling.



Fonte: NOBREGA, 2003.

Quatro tipos de mecanismos de fouling são descritos por HERMIA (1982): bloqueio completo dos poros; bloqueio parcial (intermediário) de poro, bloqueio interno de poro e formação de torta (Figura 9).

Figura 9: Mecanismos de fouling que ocorrem na membrana: (a) bloqueio completo do poro; (b) bloqueio parcial do poro; (c) formação de torta; (d) bloqueio interno de poro.



Fonte: NISHI, 2011.

O fouling é um dos fenômenos que reduzem o desempenho dos processos com membranas. Alguns índices que podem ser utilizados para verificar a tendência da ocorrência do fouling são: SDI (*Silt Density Index*) e MFI (*Membrane Fouling Index*) (DURANCEAU et al., 2011; MIERZWA e HESPANHOL, 2005). Sendo o SDI um dos mais importantes parâmetros de qualidade da água para sistemas com membranas, principalmente para a nanofiltração e osmose inversa (CRITTENDEN et al., 2010).

Os índices SDI e MFI são definidos utilizando um modelo básico de resistência como indicador da qualidade da água e do potencial de formação do fouling nas membranas. Os valores por eles obtidos assemelham-se ao coeficiente de transferência de massa na membrana utilizadas na produção de água potável (DURANCEAU et al., 2011).

O índice de fouling é uma estimativa do que poderá ocorrer na membrana e do pré-tratamento que será necessário antes da passagem pelas membranas de nanofiltração ou osmose inversa.

O *Silt Density Index* (SDI) é um dos índices mais comumente utilizados. A determinação é realizada através de testes em membranas e é calculado de acordo com a Equação (DURANCEAU et al., 2011):

$$SDI = \frac{100[1 - (t_i/t_f)]}{t}$$

Onde:

t_i = tempo necessário para a coleta inicial de 500 ml da amostra

t_f = tempo necessário para a coleta final de 500 ml da amostra

t = tempo total do teste

Para o cálculo são necessários três intervalos de tempo que são referentes ao tempo para a coleta de um volume pré-determinado da água que atravessa uma membrana de 0,45 µm e de 47 mm de diâmetro interno, à uma pressão de 30 psi (2,04 atm) (ASTM,2001). Os intervalos de tempos utilizados na equação t_i e t_f são os tempos inicial e final para a coleta de uma amostra de água de 500 ml. O terceiro intervalo de tempo, é o intervalo pré-determinado que pode ser 5, 10 ou 15 minutos, e corresponde ao tempo entre a coleta da amostra inicial e final.

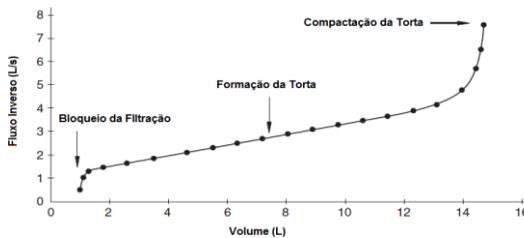
O valor obtido pela equação é uma medida da resistência da água utilizada no início e no fim do teste. O *Silt Density Index* não é dinâmico e sua determinação não é realizada a partir de uma filtração tangencial, mas sim perpendicular à membrana. Esse teste não utiliza a membrana com o mesmo material ou tamanho de poro da membrana que será utilizada no sistema, mede apenas a resistência (DURANCEAU et al., 2011). Este teste não reflete com exatidão as condições de acúmulo de

material em sistemas operados por filtração tangencial (SCHNEIDER e TSUTIYA, 2001). Dessa maneira este índice pode ser utilizado como um guia geral da qualidade da água de alimentação, definindo se a água de alimentação é aceitável ou não para ser utilizada nos processos com membranas de nanofiltração e osmose inversa.

O *Modified Fouling Index* (MFI) é determinado utilizando o mesmo equipamento do SDI, porém o procedimento de coleta de dados é diferente: no MFI mede-se o volume a cada 30 segundos de filtração por um período de 15 minutos.

Para determinação do valor do MFI primeiramente calcula-se a taxa do fluxo através do volume e tempo de filtração coletados durante o experimento e, em um gráfico, plota-se no eixo y o inverso do fluxo e no eixo x, o volume filtrado (Figura 10). O MFI é definido graficamente como a inclinação da curva que relaciona o fluxo inverso ao volume filtrado.

Figura 10: Curva típica do MFI.



Fonte: Adaptado de DURANCEAU et al. (2011)

O MFI é consistente com a lei de Darcy, em que a espessura da torta formada sobre a superfície da membrana é diretamente proporcional ao volume filtrado (DURANCEAU et al., 2011).

Os valores de SDI e MFI sugeridos na literatura para a membrana de nanofiltração e osmose inversa estão apresentados no Quadro 4.

Quadro 4: Valores dos índices de SDI correspondentes para osmose inversa e nanofiltração.

Índice de Fouling	Intervalo (s/L^2)	Aplicação
SDI	0-2	Osmose Inversa
	0-3	Nanofiltração
MFI	0-2	Osmose Inversa
	0-10	Nanofiltração

Fonte: Adaptado de DURANCEAU et al. (2011)

3.3.5. Limpeza das Membranas

Sistemas de tratamentos que utilizam membranas dependem da limpeza das mesmas para a remoção das sujidades que se formam na superfície e, parcialmente, no interior da membrana (SCHNEIDER E TSUTIYA, 2001). Essa limpeza pode ser física, por retrolavagem ou química, com a utilização de soluções ácidas e básicas.

3.3.5.1. Limpeza Química

Os sistemas com membranas requerem limpezas periódicas devido à acumulação de substâncias na superfície da membrana, obstruindo seus poros e fazendo com que haja uma redução do fluxo de permeado.

Esses sistemas possibilitam a limpeza química periódica, denominado CIP (clean in place), e a periodicidade irá depender do fouling que se formará durante o processo de filtração. Os ciclos de limpeza química podem variar de 45 minutos a 24 horas e são capazes de restaurar o fluxo das membranas para valores próximos aos iniciais (SCHNEIDER e TSUTIYA, 2001).

De acordo com os mesmos autores, em sistemas de nanofiltração e osmose inversa, os ciclos de limpeza devem ser iniciados quando um dos seguintes parâmetros for atingido:

- diminuição do fluxo normalizado em cerca de 10%;
- aumento da pressão em 15%;
- aumento da passagem de sais normalizada em 5%.

A utilização de soluções ácidas são geralmente para a remoção de depósitos inorgânicos, já as soluções alcalinas, são para a remoção de depósitos orgânicos e biofilmes.

3.3.5.2. Limpeza Física

De acordo com (SCHNEIDER e TSUTIYA, 2001) a técnica de limpeza por retrolavagem é aplicada rotineiramente em membranas de microfiltração e ultrafiltração, já nas membranas de nanofiltração e osmose inversa, essa técnica é utilizada esporadicamente.

Segundo (SCHNEIDER e TSUTIYA, 2001) para membranas com fluxo tangencial, a retrolavagem consiste no bombeamento do permeado em direção contrária à filtração. É um processo que dura entre 30 segundos a 1 minuto e o efluente da retrolavagem deve ser descartado. A retrolavagem permite a remoção da sujidade acumulada na superfície da membrana.

3.4. NANOFILTRAÇÃO E OSMOSE INVERSA

De acordo com a literatura atual, no tratamento de água, as membranas poderiam ser classificadas em apenas duas categorias denominadas: filtração e osmose inversa. A primeira categoria inclui as membranas utilizadas para a separação de partículas suspensas na água, como a microfiltração e a ultrafiltração. A segunda categoria inclui as membranas utilizadas para a separação de íons dissolvidos e compostos com massas molares reduzidas, como as membranas de nanofiltração e osmose inversa (DAVIS, 2010; CRITTENDEN et al., 2012).

Diferentemente das outras membranas em que a remoção das partículas ocorre por exclusão por tamanho, na membrana de osmose inversa a transferência de massa envolve um mecanismo difusivo (CRITTENDEN et al., 2012). De acordo com os mesmos autores, as membranas de nanofiltração e osmose inversa são utilizadas para a separação de íons dissolvidos e compostos específicos com tamanhos moleculares reduzidos.

As membranas de nanofiltração são geralmente utilizadas no tratamento de água para a remoção de precursores da dureza, que são íons bivalentes. Isso ocorreu devido a sua limitação na remoção de íons monovalentes, já que as membranas de nanofiltração permitem rejeição de sais monovalentes de 0 a 70%. Porém, permitem altas rejeições de sais polivalentes, em torno de 99% e elevada rejeição de compostos orgânicos com massa molar superior ao massa molar de corte da membrana (Li et al., 2008).

De acordo com DURANCEAU et al. (2011), as membranas de nanofiltração são muito efetivas na remoção de compostos biológicos como vírus, bactérias, helmintos, algas, protozoários, fungos, entre outros, porém não são muito empregadas nesses casos, devido às limitações provocadas pelo fouling. Na remoção de compostos inorgânicos (metais, cloretos, fluoretos, sulfetos, nitratos, entre outros) e de compostos orgânicos como poluentes, a nanofiltração é muito

eficiente e não há limitações quanto ao fouling. O mesmo ocorre para a turbidez, cor e sólidos totais dissolvidos. Para a remoção de sólidos suspensos totais, para que a nanofiltração seja eficiente, requer a combinação com outros tratamentos como coagulação, floculação, sedimentação, carvão ativado e oxidação.

No tratamento de água, as membranas de osmose inversa são utilizadas para a remoção de substâncias dissolvidas na água. Inicialmente, foi utilizada no tratamento de água para a remoção de sal em águas salobras e águas do mar, já que tratamentos convencionais não conseguem remover esses sais dissolvidos. As membranas de osmose inversa também têm a capacidade de remover compostos orgânicos sintéticos.

Com relação à remoção de contaminantes, a osmose inversa possui eficiência semelhante às membranas de nanofiltração. É mais eficiente na remoção de compostos orgânicos e inorgânicos, cor, turbidez e sólidos totais dissolvidos. Apresenta limitações na remoção de compostos biológicos, devido à formação de fouling e necessita de pré-tratamentos para ser eficiente na remoção de sólidos suspensos totais.

Na osmose inversa o processo de remoção dos contaminantes baseia-se no fenômeno natural da osmose, onde uma membrana semipermeável permite a passagem da água pura de uma solução salina diluída para uma solução salina mais concentrada, até que as duas soluções entrem em equilíbrio, porém na osmose inversa ocorre o inverso: ocorre um fluxo de solvente da solução concentrada para a mais diluída. Para que o processo de osmose inversa ocorra, é necessária a aplicação mecânica de uma pressão superior à pressão osmótica do lado da solução mais concentrada. Essa pressão aplicada permite que ocorra a passagem de solvente da solução concentrada para a solução mais diluída.

3.5. TRATAMENTOS DE ÁGUAS CONTAMINADAS COM DEFENSIVOS AGRÍCOLAS ATRAVÉS DE MEMBRANAS DE NANOFILTRAÇÃO E OSMOSE INVERSA

De acordo com PÁDUA (2009) existem diferentes métodos que são utilizados para a remoção de defensivos agrícolas da água, tais como métodos físicos, químicos e biológicos, independentes ou associados, como, por exemplo: oxidação química, fotodegradação, combinação de

ozônio com radiação UV, degradação pelo reagente de Fenton, degradação biológica, coagulação e adsorção em carvão ativado.

Quando a água está contaminada por defensivos agrícolas e utiliza-se a cloração ou o tratamento com ozônio, há a preocupação quanto a geração de subprodutos devido à reação do cloro ou do ozônio com os defensivos agrícolas, já que esses subprodutos também podem ser tóxicos (TEPUS et al., 2009). Dessa maneira, os processos com membranas tornam-se uma solução alternativa para a remoção de defensivos agrícolas em águas de abastecimento, pois não geram subprodutos.

A adsorção também é um processo utilizado para remoção de defensivos agrícolas da água. KOSUTIC e KUNST (2002) afirmam que as membranas de nanofiltração e osmose inversa tornaram-se processos alternativos para a adsorção com carvão ativado em pó e granular, para a remoção de, entre outros contaminantes, defensivos agrícolas, no processo de produção de água potável.

Estudos sobre a remoção de defensivos agrícolas através de membranas filtrantes de nanofiltração e osmose inversa no tratamento de água, foram realizados internacionalmente.

BERG et al. (1997) avaliaram a remoção de diuron, simazina, atrazina, terbutilazina e metazachlorine em sete diferentes membranas de nanofiltração. Obtiveram resultados de remoção maiores que 60% para o diuron e maiores que 90% para os outros cinco defensivos agrícolas na membrana de nanofiltração NTR-7250, que foi a que apresentou melhores resultados. Concluíram que as diferentes rejeições desses defensivos agrícolas por uma mesma membrana está relacionada com a estrutura molecular dos mesmos, então quanto maior a molécula, maior será sua rejeição pela membrana. Considerando as moléculas não carregadas, o terbutilazina foi o que apresentou maior rejeição pelas membranas, seguido da atrazina e simazina. Apesar de o diuron não apresentar o menor peso molecular, apresentou o menor percentual de rejeição pelas membranas, isso foi relacionado com o fato de apresentar a menor seção transversal.

VAN DER BRUGGEN et al. (2001) avaliaram quatro diferentes membranas de nanofiltração (NF70, NF42, UTC-20 E UTC-60), utilizando a filtração tangencial a uma pressão de 10 bar, na remoção de atrazina, simazina, diuron e isoproturon, com concentrações respectivamente de 1,075 µg/L, 1,014 µg/L, 1,000 µg/L e 1,000 µg/L. A membrana que apresentou os melhores resultados na rejeição desses defensivos agrícolas foi a NF70, com uma remoção de aproximadamente 95% para todos os compostos. De acordo com os

autores, os mecanismos que permitem essa a remoção são: a exclusão por tamanho (se o tamanho do composto for maior do que o tamanho do poro da membrana) e o momento de dipolo. Sendo assim, os compostos que apresentam alto momento dipolar como o diuron e isotroturon, a remoção por meio da membrana é menos eficiente quando comparado a outros compostos, pois o dipolo é dirigido perpendicularmente a membrana e assim, esses compostos podem permear mais facilmente.

Ainda nesse mesmo estudo, VAN DER BRUGGEN et al. (2001) verificaram a eficiência na remoção desses mesmos defensivos agrícolas mas com uma dupla passagem pela membrana. Nessa situação, a membrana NF70 foi capaz de reduzir a zero a concentração de atrazina e siuron, e as concentrações finais de simazina e isotroturon foram, em ambos os casos, de 0,01 µg/L.

Um estudo realizado por KOSUTIC e KUNST (2002), avaliou a remoção de atrazina, MCPA, triadimefon e protham em membranas de nanofiltração e osmose inversa. As membranas proporcionaram uma remoção de mais de 80% para todos os defensivos agrícolas estudados. Os autores concluíram que a rejeição dos defensivos agrícolas pelas membranas ocorreu principalmente pela relação do tamanho do poro da membrana e o tamanho da molécula do agrotóxico e que os efeitos físico-químicos também influenciaram na rejeição.

RIBEIRO (2002) avaliou entre alguns compostos orgânicos, um dos defensivos agrícolas selecionados por este trabalho, que é o carbofurano. O estudo foi realizado com membranas de nanofiltração XN-40 e TS-80 com filtração frontal “dead-end”, a uma pressão de 4 atm. O percentual de rejeição do carbofurano pelas membranas de nanofiltração XN-40 e TS-80 foram, respectivamente, 4,88% e 2,92%. Mesmo com um pré-tratamento utilizando membrana de ultrafiltração (UE-50), as remoções de carbofurano foram pequenas, de 9,19 % com a membrana XN-40 e 7,29% com a membrana TS-80.

Um estudo realizado por CHEN et al. (2004) verificou a influência da massa e tamanho molecular, do fluxo e da recuperação, na remoção de defensivos agrícolas. A membrana utilizada foi de nanofiltração em espiral e de poliamida. Os autores avaliaram a remoção de onze pesticidas: atrazina, bentazone, cianazina, diuron, DNOC, mecoprop, metamitron, metribuzin, pirimicarb, simazina e vinclozolin. Foram avaliadas duas taxas de recuperação: 50 e 15%, e também dois fluxos: 17 L/m².h e 25,5 L/m².h. Bentazone, pirimicarb e vinclozolin apresentaram rejeição total (remoção de 100%, considerando concentrações inferiores que 0,1 µg/L) em todos os casos avaliados. Esses defensivos agrícolas representam os três defensivos agrícolas com

maior peso molecular entre os estudados. Uma das conclusões dos autores é que a massa molecular influencia na rejeição por membranas já que o percentual de rejeição aumentou conforme o aumento do peso molecular dos defensivos agrícolas.

SAKAR et al. (2007) estudaram a remoção do herbicida isoproturon no tratamento de água através da coagulação, adsorção e membranas planas de nanofiltração. Na água bruta foram adicionados 1mg/L de isoproturon e após o tratamento, a concentração do agrotóxico variou entre 3 e 4 µg/L.

Em um estudo realizado por TEPUS et al. (2009) foi avaliado a remoção dos defensivos agrícolas atrazina e deetilatraxina de amostras de águas subterrâneas obtidas na Eslovênia. Membranas de nanofiltração e osmose inversa foram utilizadas em diferentes pressões: 2, 5, 10 e 15 bar, e as concentrações iniciais de atrazina e deetilatraxina utilizadas foram de 0,18 e 0,20 µg/l, respectivamente. A membrana de nanofiltração apresentou remoção de atrazina entre 50 a 61%, sendo que as concentrações do permeado variaram de 0,07 a 0,09 µg/L, dependendo da pressão utilizada. Já remoção de deetilatraxina foi de 0 a 10%, sendo que as concentrações finais variaram de 0,20 a 0,18 µg/L. Os resultados obtidos com a utilização da membrana de osmose inversa foram constantes nas pressões utilizadas, sendo que o percentual de remoção de atrazina foi de 94,4% e de deetilatraxina de 95,0%, obtendo concentrações finais desses defensivos agrícolas de 0,01 µg/L.

PLAKAS e KARABELAS (2011) descrevem os principais fatores que interferem na remoção dos defensivos agrícolas quando são utilizadas as membranas de nanofiltração e osmose inversa, sendo eles: as características da membrana; as propriedades dos defensivos agrícolas; a composição da água de alimentação; o fouling na membrana; os parâmetros de operação do sistema e a modelagem de rejeição do agrotóxico.

De acordo com os mesmos autores, as características das membranas que afetam na remoção estão relacionadas com o tamanho do poro da membrana, a capacidade de rejeição de sais, o material que a membrana é constituída e a carga da membrana.

4. MATERIAL E MÉTODOS

O presente estudo foi desenvolvido no Departamento de Engenharia Sanitária e Ambiental (ENS) da Universidade Federal de Santa Catarina (UFSC) no Laboratório de Potabilização de Águas (LAPOÁ) e no Laboratório de Águas da Lagoa do Peri (LAP) situado na Estação de Tratamento de Água (ETA) da Companhia Catarinense de Águas e Saneamento (CASAN). As análises de cromatografia líquida de alta eficiência (CLAE) foram realizadas no Laboratório Integrado de Meio Ambiente (LIMA) e para realização das análises foi necessário o derivatizador pós-coluna fornecido pelo Instituto de Pesquisas Ambientais e Tecnológicas (IPAT).

A metodologia para o desenvolvimento deste trabalho está dividida em etapas: validação de método cromatográfico para quantificação dos defensivos agrícolas carbaril, carbofurano e metomil; sistema piloto com membranas filtrantes e características operacionais; estabilidade dos defensivos agrícolas a temperatura de 30°C; ensaio de remoção dos defensivos agrícolas em água destilada; determinação e caracterização da água natural; ensaios com água natural utilizando as membranas de nanofiltração e osmose inversa. Cada uma das etapas será descrita a seguir.

4.1. VALIDAÇÃO DE MÉTODO CROMATOGRÁFICO PARA QUANTIFICAÇÃO DOS CARBAMATOS CARBARIL, CARBOFURANO E METOMIL

A determinação e quantificação dos carbamatos: carbaril, carbofurano e metomil foram realizadas por meio de cromatografia líquida de alta eficiência (CLAE) através do Método EPA 531.2 com algumas modificações.

O método consiste na determinação de n-metilcarbamoiloxime e n-metilcarbamatos em água por injeção direta da amostra e derivatização pós-coluna. Consiste na injeção de uma alíquota de 1000 µL no cromatografo líquido de alta eficiência equipado com coluna de fase reversa C₁₈. Após a coluna, os analitos são hidrolisados em uma reação pós coluna com 0,075 N de hidróxido de sódio (NaOH) a 80°C

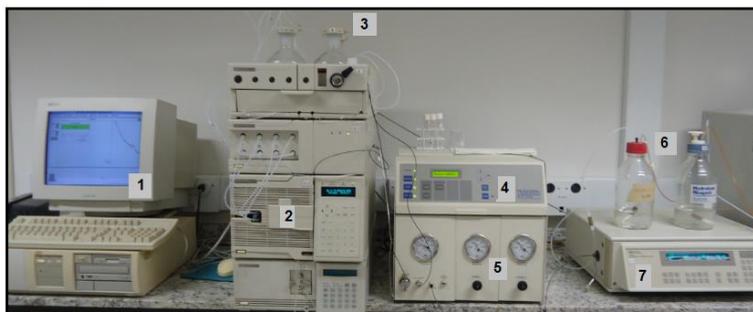
para formar metilamina. A metilamina reage com o-ftalaldeído (OPA) e 2-mercaptoethanol para formar um composto fluorescente para que seja possível a detecção no detector de fluorescência. O fluxo deve ser mantido em 0,3 mL/min para cada reagente pós-coluna. A temperatura da coluna deve ser mantida em 30°C e o fluxo utilizado deve ser de 1,5 mL/min. As fases móveis sugerida pelo método EPA para separação dos picos são: água ultra-pura, acetonitrila e metanol.

Algumas modificações foram realizadas no método, tanto para adaptação do material disponível em laboratório quanto para otimização da corrida, e essas modificações foram: o volume de injeção da amostra que foi de 300 µL; o fluxo utilizado que foi de 1,0 mL/min; a fase móvel utilizada para separação dos picos que foi apenas água ultra-pura e acetonitrila, marca Mallinckrodt-Baker.

Assim, no caso deste estudo, o gradiente utilizado foi 30% a 100% de acetonitrila em 20 minutos. O pós-corrída foi de 3 minutos mantendo 30% de acetonitrila.

Os principais componentes do equipamento que permite a determinação e quantificação dos carbamatos em estudo são apresentados na Figura 11.

Figura 11: Identificação dos principais componentes do HPLC com derivativador pós-coluna e detector de fluorescência.



Registro de dados (1): Microcomputador que converte sinal eletrônico em sinal analítico e com software Chemstation HP 3365 permite a visualização e análise dos cromatogramas.

Bomba do cromatógrafo e painel de controle (2): O cromatógrafo líquido de alta eficiência utilizado foi da marca Hewlett-Packard (HP), modelo 1050. A bomba deste equipamento permite que os solventes (fase móvel) sejam impulsionados e atravessem a coluna. O painel de

controle permite controlar os gradientes da fase móvel (variação da proporção dos solventes ao longo da análise), controlar e monitorar o tempo de corrida, controlar o fluxo, entre outros.

Solventes do cromatógrafo (3): Os solventes utilizados no cromatógrafo, denominados de fase móvel, tem a função de eluir por todo o sistema e através da “competição” com a fase estacionária (coluna) permitir a separação dos compostos.

Compartimento onde está localizada a coluna (4): A coluna utilizada foi de fase reversa C₁₈ foi Hypersil ODS, tamanho 250 x 4,60 mm, diâmetro das partículas de 5 µm, marca Termo Scientific. Tem como função, juntamente com a fase móvel, permitir a separação dos analitos.

Derivatizador pós-coluna (5): Sistema que tem a função de bombear em fluxo constante os reagentes que através de reações químicas irão permitir que os analitos tornem-se fluorescentes.

Soluções pós-coluna (6): Soluções que irão ser bombeadas e permitir a fluorescência do analito, neste caso usamos uma solução de NaOH e outra com o-ftalaldeido (OPA) e 2-mercapoethanol.

Detector de fluorescência (7): O detector de fluorescência, marca HP, modelo 1050, foi utilizado com comprimento de onda de excitação de 340 nm e 465 de emissão.

Para a construção da curva analítica foi utilizado a padronização externa e foram utilizados padrões analíticos: metomil e carbaril da marca Sigma, e carbofurano da marca Fluka. Foram preparados 7 níveis de concentrações com a mistura dos três defensivos agrícolas em água reagente, conforme recomendação EPA 531.2 (EPA, 2001), provenientes de três diferentes soluções-mãe, sendo essas concentrações de: 0,5; 1,0; 2,5; 5,0; 10,0; 25,0 e 50 µg/L.

O monitoramento da validade da curva de calibração foi realizado com a injeção do padrão de 1,0 µg/L antes das análises das amostras. A variação máxima na concentração para que a curva esteja válida é de 15% de acordo com o método 531.2 (EPA, 2001).

As amostras foram coletadas em frascos de vidro de 10 mL com rosca plástica para vedação e preservadas com adição de ácido cloroacético 1N para que a amostra mantenha-se com pH na faixa de 3,5 – 4,0, também adicionou-se tiosulfato e as amostras foram refrigeradas. O objetivo em manter o pH na faixa de 3,5 a 4,0 foi retardar a degradação dos carbamatos.

Para a validação do método analítico determinou-se a seletividade, linearidade e faixa de trabalho, exatidão e precisão, limites

de quantificação (LQ) e detecção (LD) (CASS e DEGANI, 2001; BRITO *et al.*, 2002 e 2003; RIBANI *et al.*, 2004).

Seletividade: Foi avaliada em função da comparação das amostras da água de alimentação utilizada no sistema piloto com membranas sem a fortificação dos defensivos agrícolas comparada com a água de alimentação fortificada com os defensivos agrícolas.

Linearidade e faixa de trabalho: Foram determinadas pela regressão de “área x concentração dos defensivos agrícolas” através da injeção de padrões com a mistura dos defensivos agrícolas: carbaril, carbofurano e metomil, como descrito anteriormente no desenvolvimento da curva analítica.

Exatidão e precisão: A precisão foi avaliada através da injeção dos padrões em 3 níveis de concentrações: 1,0; 5,0 e 10,0 µg/L. Foram realizadas três injeções consecutivas de cada nível de fortificação. Esse procedimento foi repetido em três dias diferentes.

Limites de quantificação: Para a determinação do limite de quantificação (LQ) foi utilizado o método baseado em parâmetros da curva analítica. Foi calculado a partir da Equação:

$$LQ = 10 \times \frac{s}{S}$$

Em que:

s = desvio padrão da menor concentração do padrão;

S = inclinação da curva analítica.

Limites de detecção: Os limites de detecção (LD) também foram estimados através dos parâmetros da curva analítica através da Equação:

$$LD = 3,3 \times \frac{s}{S}$$

4.2. SISTEMA PILOTO COM MEMBRANAS FILTRANTES E CARACTERÍSTICAS OPERACIONAIS

4.2.1. Descrição do Sistema Piloto com Membranas Filtrantes

O sistema piloto com membranas filtrantes utilizado nesse trabalho refere-se a todos os componentes do sistema de filtração desde

o reservatório de alimentação, pré-tratamento as membranas, membranas filtrantes, até o reservatório de permeado.

É constituído por dois reservatórios de material plástico de 200 litros cada um: um para a água de alimentação e outro para a coleta de permeado e concentrado. No reservatório de alimentação foi realizada a fortificação com defensivos agrícolas através de pipeta.

As duas bombas utilizadas no sistema piloto, bomba de recalque de $\frac{1}{4}$ CV com rotor em carbono e revestimento em teflon, foram necessárias, a primeira, para exercer a pressão para passagem de água através do filtro de 5 microns e do carvão ativado conjuntamente, e a outra para propiciar a passagem pela membrana de nanofiltração ou pela membrana de osmose inversa.

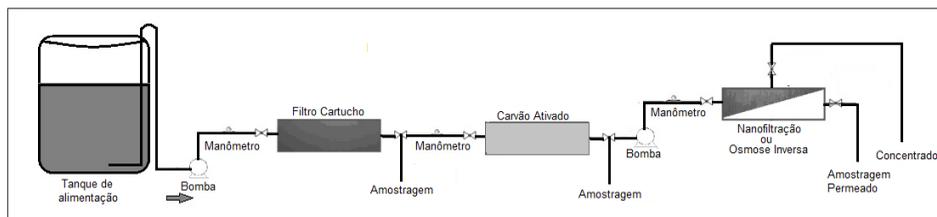
O sistema piloto possui os vasos de pressão para todos os componentes do pré-tratamento e para as membranas, contendo: filtro cartucho de 5 microns, carvão ativado, membrana de nanofiltração, membrana de osmose inversa; além disso, possui manômetros nas entradas de todos os vasos de pressão.

É possível o acionamento de todos os componentes de pré-tratamento juntamente com o acionamento de uma das membranas, ou de nanofiltração ou de osmose inversa, havendo a impossibilidade do acionamento das duas membranas ao mesmo tempo.

A pressão do sistema foi regulada dependendo da pressão desejada, na membrana filtrante de nanofiltração (50 psi e 70 psi) e osmose inversa (80 psi e 110 psi), através de um registro no tubo de saída do concentrado.

Todos os componentes do sistema piloto e sua disposição podem ser visualizados no desenho esquemático apresentado na Figura 12 e Figura 13.

Figura 12: Desenho esquemático do sistema piloto.

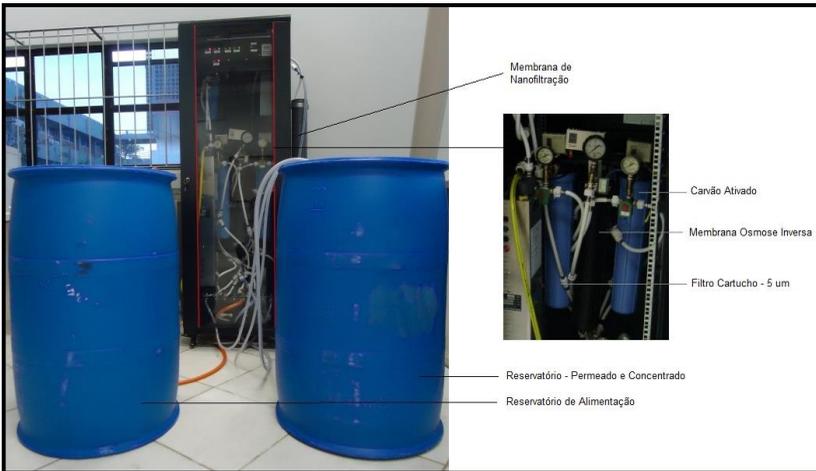


As coletas das amostras podem ser realizadas em diferentes pontos: após o filtro cartucho de 5 microns, após o cartucho de carvão ativado, coleta do permeado e do concentrado.

O sistema de coleta das amostras é automatizado permitindo que seja selecionado quais os pontos de coleta e que ocorram no mesmo momento.

As coletas das amostras foram realizadas em diferentes pontos dependendo do ensaio realizado.

Figura 13: Sistema piloto com membranas de osmose inversa e nanofiltração, juntamente com os pré-tratamentos.



Características do filtro: filtro cartucho de polipropileno de 5 µm. Máxima pressão diferencial de operação 35 psi a 38°C. Temperatura máxima de operação 71°C a 15 psi. Fabricante: GE Power e Water – Hytrex (Catridge Filters – GX05-20/05 micron) (Figura 14).

Figura 14: Filtro cartucho de 5 µm.



Características da membrana de osmose inversa: Membrana de osmose inversa 3218 TMC HF. Máxima pressão de operação 150 psi. Fabricante: R. O. Ultratec. TMC – trimesoyl chloride (Figura 15).

Figura 15: Membrana de osmose inversa 3218.



Características da membrana de nanofiltração: Membrana de nanofiltração NF90 4040. Máxima pressão de operação 600 psi. Fabricante: Filmtec Membranes – Dow.

As características das membranas estão apresentadas no Quadro 5 que segue:

Quadro 5: Características das membranas de nanofiltração e osmose inversa.

Produto	Fabricante	Comprimento (in)	Diâmetro (in)	Área (m ²)
NF90-4040	Filmtec - Dow	40	3,9	7,6
OI-3218	Pure Fill	18	3,2	2,7

4.2.2. Ensaio de permeabilidade à água e recuperação

O ensaio de permeabilidade à água consiste na determinação do fluxo de permeado da membrana em função da pressão aplicada. A determinação do fluxo de permeado é fornecida pela Equação:

$$J_{\text{permeado}} = V/A.t$$

Em que: J_{permeado} é o fluxo de permeado ($\text{L.m}^{-2}.\text{h}^{-1}$), V é o volume coletado (L), A é a área efetiva da membrana (m^2) e t é o tempo de coleta (h).

A recuperação é a razão, em porcentagem, entre o fluxo de permeado e o fluxo de alimentação:

$$R (\%) = (J_{\text{permeado}} / J_{\text{alimentação}}).100$$

Primeiramente, devido ao fato das membranas de nanofiltração e osmose inversa serem novas, procedeu-se à 1 hora de filtração com água ultra-pura e pressão constante, antes da realização dos ensaios de permeabilidade à água. Nesse período, foi avaliado o fluxo de permeado na pressão de 100 psi, a cada 5 minutos, até a estabilidade do fluxo.

Na membrana de osmose inversa foram aplicadas as pressões de 90 psi a 120 psi e na membrana de nanofiltração, as pressões avaliadas foram de 50 psi a 80 psi.

Para a realização dos ensaios de permeabilidade foram aplicadas pressões de forma crescente com um aumento de 10 psi a cada vez. O fluxo de permeado, o fluxo de alimentação e de concentrado, foram avaliadas a cada 5 minutos, durante 20 minutos.

Os ensaios foram realizados com água ultra-pura para não prejudicar o desempenho das membranas nos ensaios posteriores. Foi realizada a recirculação tanto do permeado quanto do concentrado, visando minimizar o volume de água ultra-pura utilizada nos ensaios.

As medidas de fluxo de permeado foram realizadas através do método volumétrico direto, ou seja, a partir da medida do tempo que o fluido leva para preencher o volume fixo da proveta.

4.3. ESTABILIDADE DOS CARBAMATOS À TEMPERATURA DE 30° C

A utilização do sistema piloto com membranas filtrantes com a recirculação do permeado e do concentrado, levou à um aumento da temperatura da água de alimentação que foi monitorada durante todos os ensaios para que não ultrapassasse 30 °C.

Assim, houve a necessidade de se verificar a estabilidade dos defensivos agrícolas a uma temperatura mais alta, para verificar se influenciaria nos resultados obtidos. Dessa maneira, avaliou-se a

estabilidade à temperatura de 30°C dos três defensivos agrícolas estudados: carbaril, carbofurano e metomil por um período de 5 horas.

Esse ensaio foi realizado como se segue: um béquer de 500 mL foi colocado em uma chapa de aquecimento com 250 mL de água ultrapura fortificada com aproximadamente 40 µg/L dos defensivos agrícolas; fez-se a primeira coleta, considerando assim o tempo zero; aguardou-se atingir a temperatura de 30°C, monitorada por um termômetro; quando atingiu a temperatura desejada novas coletas foram realizadas após 1, 3 e 5 horas. O teste foi realizado em duplicata.

Os defensivos agrícolas foram analisados por cromatografia líquida de alta eficiência conforme metodologia descrita no item 4.1.

4.4. ENSAIO DE REMOÇÃO DOS CARBAMATOS EM ÁGUA DESTILADA

Os ensaios para verificar a eficiência de remoção dos carbamatos através das membranas de nanofiltração e osmose inversa, foram realizados variando a concentração inicial dos defensivos agrícolas e as pressões transmembranas.

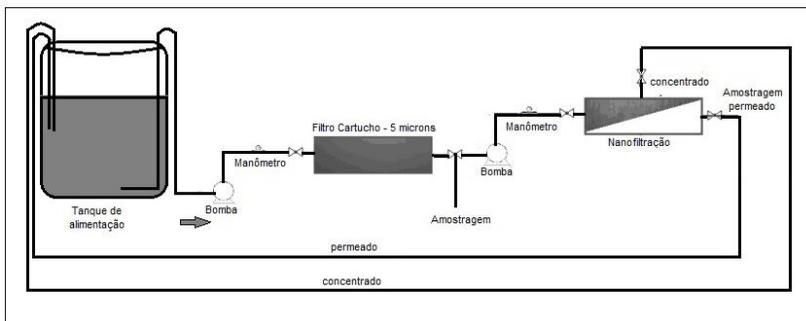
Foram utilizadas quatro concentrações dos carbamatos na fortificação da água de alimentação. As pressões avaliadas foram 50 e 70 psi na nanofiltração. Na membrana de osmose inversa foram avaliadas as pressões de 80 e 110 psi.

Os ensaios foram realizados com duração de 3 horas com quatro tempos de coleta. Considerou-se o tempo inicial (t_0) a partir do momento em que o manômetro indicou a pressão selecionada, e as outras coletas foram realizadas a cada uma hora.

Em um reservatório plástico foram armazenados 20 L de água destilada e foi realizada a fortificação com os carbamatos. Essa fortificação foi realizada com pipeta volumétrica e a partir de uma solução em acetonitrila com a mistura do padrão dos três defensivos agrícolas: carbaril, carbofurano e metomil na concentração de 200 mg/L. Essa solução foi mantida em congelador para evitar degradação.

Para avaliar a remoção dos carbamatos pelas membranas em água destilada, o sistema piloto com membranas filtrantes foi operado com a passagem em duas etapas: filtro de 5 µm e membrana de nanofiltração ou osmose inversa (Figura 16). Foi realizada a recirculação do permeado e do concentrado no reservatório de alimentação, com o objetivo de manter constante a concentração de defensivos agrícolas na entrada.

Figura 16: Desenho esquemático da seqüência utilizada na avaliação da remoção dos defensivos agrícolas através das membranas, em água destilada.



As coletas foram realizadas nos seguintes pontos: após o filtro de 5 µm e do permeado (após a membrana de nanofiltração ou osmose inversa).

Os parâmetros de qualidade da água que foram analisados estão descritos no Quadro 6.

Quadro 6: Parâmetros de análise e seus respectivos equipamentos.

Parâmetro	Aparelho
Ph	pHmetro RACH
Condutividade (µS/cm)	Condutivímetro portátil HACH
Temperatura (°C)	Termômetro de Mercúrio
Defensivos agrícolas (µg/L)	Cromatografia Líquida de Alta Eficiência

A determinação da eficiência de remoção dos defensivos agrícolas foi calculada através da Equação:

$$\% \text{Eficiência de Remoção} = \frac{(C_i - C_f)}{C_i} \times 100$$

Em que:

C_i = concentração inicial;

C_f = concentração final.

4.5. CARACTERIZAÇÃO DA ÁGUA NATURAL (LAGOA)

4.5.1. Composição da Água Natural

A água natural utilizada no sistema piloto com membranas foi proveniente do manancial Lagoa do Peri e que foram submetidas a sistemas de tratamentos no próprio Laboratório de Águas da Lagoa do Peri.

A Lagoa do Peri está localizada no sul da ilha de Florianópolis – SC, cuja água é utilizada pela companhia de água do Estado para abastecer alguns bairros do Município.

A água utilizada no sistema piloto com membranas, originada da Lagoa do Peri, foi previamente submetida ao tratamento por filtração direta descendente, utilizando-se o PAC – policloreto de alumínio 1,08 mg como coagulante e filtrada em filtro constituído por esferas de poliestireno através de filtração direta descendente. Para cada ensaio, foram utilizados 200 litros de água.

O objetivo em utilizar a água natural foi avaliar o comportamento das membranas de nanofiltração e osmose inversa no tratamento desta água, verificando-se se esta água, após os pré-tratamentos, atenderia às características exigidas, e também avaliar se as características da água natural interfeririam na eficiência de remoção dos defensivos agrícolas.

4.5.2. Caracterização da Água Natural

A caracterização da água natural foi realizada em águas que foram submetidas a diferentes tratamentos:

- Água da Lagoa do Peri submetida à coagulação e filtração direta descendente em filtro com esferas de poliestireno;

- Água da Lagoa do Peri submetida à coagulação e filtração direta descendente em filtro com esferas de poliestireno + submetida à filtração em filtro cartucho de 5 µm.

- Água da Lagoa do Peri submetida à coagulação e filtração direta descendente em filtro com esferas de poliestireno + submetida à filtração em filtro cartucho de 5 µm + passagem em carvão ativado.

O filtro cartucho de 5 μm e carvão ativado são componentes do sistema piloto que possuem as membranas de nanofiltração e osmose inversa.

Os parâmetros de qualidade da água monitorados estão descritos no Quadro 7.

Quadro 7: Parâmetros avaliados para caracterização da água natural.

Parâmetro	Aparelho utilizado
Ph	pHmetro RACH
Cor aparente (uH)	Espectrofotômetro HACH DR/2010
Cor verdadeira (uH)	Filtração em 0,45 μm Espectrofotômetro HACH DR/2010
Turbidez (uT)	Turbidímetro HACH 2100P
Condutividade ($\mu\text{S}/\text{cm}$)	Condutivímetro portátil HACH
STD (mg/L)	Condutivímetro portátil HACH
Temperatura ($^{\circ}\text{C}$)	Termômetro de Mercúrio

Os critérios utilizados para analisar se a água de estudo atende os parâmetros exigidos para ser utilizada nas membranas de nanofiltração e osmose inversa, são: turbidez, SDI (*Silt Density Index*) e MFI (*Modified Fouling Index*). Isso porque as membranas de nanofiltração e osmose inversa devem ser alimentadas com uma água de melhor qualidade, que foi submetida a um pré-tratamento.

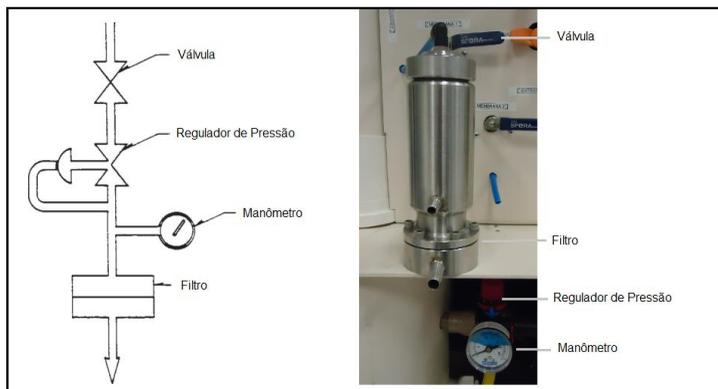
Os valores de turbidez, SDI e MFI encontrados, foram comparados com os sugeridos na literatura e também especificados pelos fabricantes das membranas. Geralmente, a recomendação dos fabricantes é que a água de alimentação possua uma turbidez menor que 1 e o valor de SDI menor que 5.

4.5.2.1. Teste SDI (*Silt Density Index*) e MFI (*Modified Fouling Index*)

Os testes de SDI e MFI são um guia geral para verificar a qualidade da água de alimentação e indicar o potencial de obstrução que ela pode ocasionar na membrana.

Esses testes consistem da filtração da água em membrana de 47 mm de diâmetro e poros de 0,45 μm , em fluxo perpendicular, aplicando-se uma pressão de 30 psi (2,1 bar) (ASTM, 2001). A Figura 17 apresenta o equipamento para realização do teste.

Figura 17: A esquerda - equipamento básico para medida do SDI, adaptado de ASTM (2001). A direita – equipamento utilizado para os testes.



Para o SDI, de acordo com a ASTM (2001) a duração do teste é de, geralmente, 15 minutos, realizando a determinação do intervalo de tempo no início da filtração para preencher 500 mL e o intervalo de tempo ao final da filtração para preencher novamente 500 mL. Porém, devido a qualidade da água utilizada para realização do teste, optou-se por utilizar um tempo de 5 minutos e um volume de 100 mL. Assim, o SDI foi calculado de acordo com a Equação 1.

$$SDI = \frac{100[1 - (t_i/t_f)]}{t} \quad (1)$$

Em que:

t_i = tempo de coleta inicial da amostra de 100 mL;

t_f = tempo da coleta final da amostra de 100 mL;

t = tempo de duração do teste.

Os ensaios foram realizados em triplicata.

Para o MFI foi determinado o volume de água coletado a cada 30 segundos durante 15 minutos de filtração. O MFI é calculado como a inclinação da curva gerada por um gráfico de fluxo inverso versus volume coletado.

4.6. ENSAIOS COM ÁGUA NATURAL UTILIZANDO AS MEMBRANAS DE NANOFILTRACAO E OSMOSE INVERSA

A partir da análise dos parâmetros acima descritos, selecionou-se entre as três águas avaliadas, aquela que melhor apresentava os índices analisados, já que nenhuma delas apresentou os valores requeridos pelas membranas.

Para o ensaio com a membrana de nanofiltração utilizou-se a água da Lagoa do Peri submetida à coagulação e filtração direta descendente em filtro com meio filtrante de esferas de poliestireno + submetida à filtração em filtro cartucho de 5 μm . Não foi utilizado o carvão ativado devido a um problema ocorrido com o mesmo no momento do ensaio.

Para o ensaio com a membrana de osmose inversa utilizou-se água da Lagoa do Peri submetida à coagulação e filtração direta descendente em filtro com meio filtrante de esferas de poliestireno + submetida à filtração em filtro cartucho de 5 μm + passagem em carvão ativado.

Primeiramente os 200 litros de água foram tratadas conforme a descrição acima e mantidos em um reservatório de mesmo volume, após isso fez-se a fortificação com os defensivos agrícolas.

Durante os ensaios que avaliaram a remoção dos defensivos agrícolas com a membrana de osmose inversa e com a membrana de nanofiltração em água natural, o sistema piloto funcionou com o filtro de 5 μm acoplado antes da membrana, para evitar qualquer dano na mesma.

As análises foram realizadas a partir do início do processo e a cada intervalo de 10 minutos. Os parâmetros avaliados e os equipamentos utilizados estão descritos no Quadro 8. As análises foram realizadas através da coleta de amostras antes da passagem pela membrana (após filtro de 5 μm) e do permeado.

Quadro 8: Parâmetros avaliados e respectivos equipamentos utilizados.

Parâmetro	Aparelho Utilizado
pH	pHmetro RACH
Cor aparente (uH)	Espectrofotômetro HACH DR/2010
Cor verdadeira (uH)	Espectrofotômetro HACH DR/2010
Turbidez (uT)	Turbidímetro HACH 2100P
Condutividade ($\mu\text{S}/\text{cm}$)	Condutivímetro portátil HACH
STD (MG/L)	Condutivímetro portátil HACH
Temperatura ($^{\circ}\text{C}$)	Termômetro de Mercúrio
Defensivos agrícolas	HPLC

No ensaio com a membrana de nanofiltração utilizou-se a pressão de 70 psi na membrana e o ensaio teve duração de 50 minutos. Com a membrana de osmose inversa utilizou-se 110 psi e o ensaio teve duração de 40 minutos.

Não foi realizada a recirculação do permeado e concentrado, pois alteraria as características da água de alimentação.

As análises de carbono orgânico total não foram consideradas, já que a solução utilizada para fortificação dos defensivos agrícolas foi preparada em acetonitrila, o que levou à uma interferência nessas análises com valores muito acima do esperado.

5. RESULTADOS E DISCUSSÃO

5.1. VALIDAÇÃO DO MÉTODO ANALÍTICO

O método analítico utilizado para quantificação dos carbamatos na água foi o Método EPA 531.2 (2001), com injeção direta da amostra e derivatizador pós-coluna. Como fase móvel foi utilizado apenas acetonitrila e água ultra-pura, diferentemente do sugerido pelo método, já que apenas com esses dois solventes, foi possível a separação dos picos.

Outras modificações com relação ao Método EPA 531.2 (2001) foi o fluxo utilizado, que foi de 1,0 mL/min e o gradiente, que foi de 30% a 100% de acetonitrila em 20 minutos. O pós-corrída foi de 3 minutos com 30% de acetonitrila.

Apesar da tentativa de otimização do método, a diminuição do tempo de corrida não foi possível devido à sobreposição dos picos do carbofurano e carbaril.

5.1.1. Seletividade

A verificação da seletividade foi realizada através da comparação da matriz utilizada nos ensaios com as amostras fortificadas, assim comparou-se: água destilada com água destilada fortificada com os defensivos agrícolas; e água natural (advinda do sistema de tratamento operante no Laboratório de Águas da Lagoa do Peri) com a água natural fortificada com os defensivos agrícolas. Os cromatogramas (Figura 18 e 19) da matriz não apresentam nenhum sinal no tempo de retenção dos três carbamatos. Dessa maneira, a seletividade está assegurada, já que a matriz não possui interferentes que prejudiquem a quantificação dos carbamatos.

Figura 18: Cromatograma do branco (água destilada) em vermelho sobreposto ao cromatograma do branco fortificado com 50 µg/L dos carbamatos.

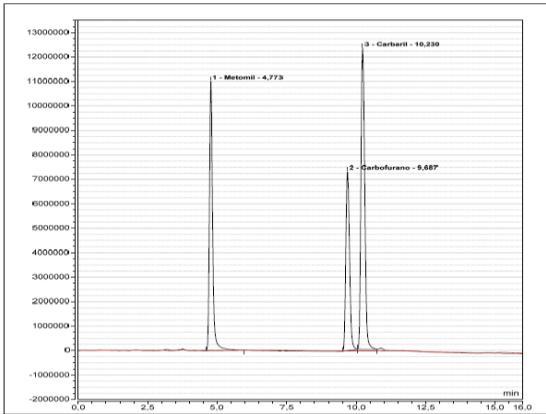
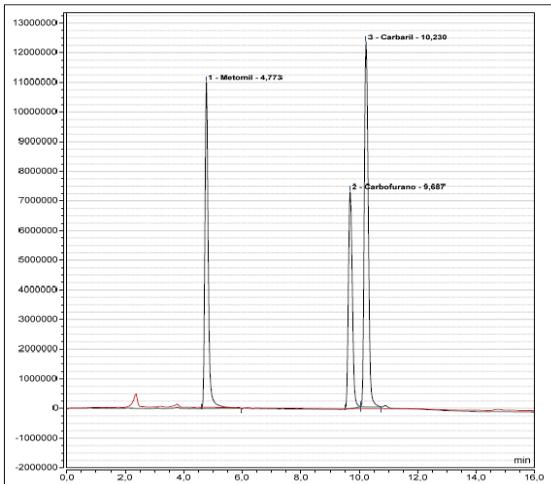


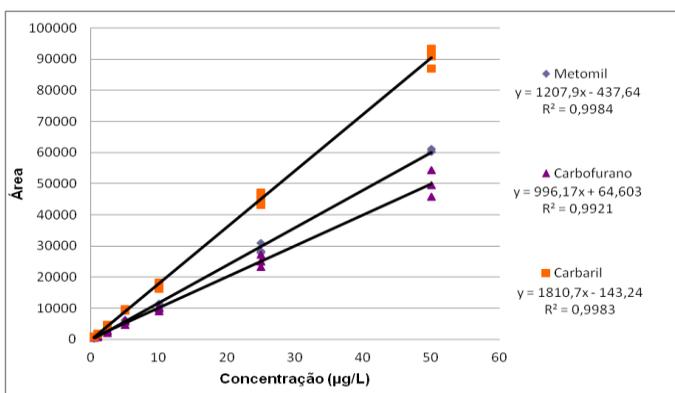
Figura 19: Cromatograma do branco (água de estudo) em vermelho sobreposto ao cromatograma do branco fortificado com 50 µg/L dos carbamatos.



5.1.2. Linearidade

As curvas analíticas obtidas através da relação entre a área do pico e a concentração do composto foram construídas com soluções padrão de diferentes concentrações: 0,5; 1,0; 2,5; 5,0; 10,0; 25,0 e 50,0 µg/L contendo os três defensivos agrícolas (carbaril, carbofurano e metomil) (Figura 20).

Figura 20: Curva de calibração dos carbamatos: carbaril, carbofurano e metomil.



A equação da reta para cada carbamato foi obtida através da aplicação da regressão linear dos mínimos quadrados. O coeficiente de correlação r foi calculado para verificar a qualidade da curva analítica. Sendo que quanto mais próximo de 1,0, menor é a dispersão do conjunto de pontos experimentais.

As equações da reta para cada um dos defensivos agrícolas e o valor de r^2 estão apresentados na Tabela 1.

Tabela 1: Equação da reta, coeficiente de correlação e faixa de trabalho para cada um dos defensivos agrícolas.

Composto	Equação da Reta	R^2	Faixa de Trabalho (µg/L)
Carbaril	$y = 1810,7 x - 143,2$	0,9983	0,53 – 50,0
Carbofurano	$y = 996,2 x + 64,6$	0,9921	1,00 – 50,0
Metomil	$y = 1207,8 x - 437,6$	0,9984	0,69 – 50,0

Os valores do coeficiente de correlação (R^2) para os três defensivos agrícolas foram maiores que 0,990 o que significa que os pontos se relacionam mais que 99,0% com a equação da reta. Além disso, enquadram-se as exigências da ANVISA (2003), que recomenda um valor de r^2 igual a 0,99, e do INMETRO (2003) que recomenda um valor acima de 0,90.

Ainda de acordo com a análise da curva analítica pode-se verificar que o composto mais sensível, nas condições utilizadas, é o carbaril, já que apresenta o maior valor de inclinação da reta “a”. Isso significa que, sob as mesmas condições, a área obtida no cromatograma pelo carbaril, é maior do que os outros defensivos agrícolas analisados, sendo assim, o carbaril possui os menores limites de detecção e quantificação dentre os três defensivos agrícolas analisados nesse método.

O intervalo entre o valor superior e o valor inferior das substâncias analisadas que atendem aos requisitos de precisão e exatidão, é denominado faixa de trabalho.

5.1.3. Precisão

A análise da precisão instrumental foi realizada para três pontos de concentração, sendo eles: a menor concentração, a maior e uma concentração intermediária. Foi avaliado a repetibilidade (três injeções consecutivas em um mesmo dia) e a precisão intermediária (injeções realizadas em três dias diferentes) (Tabela 2).

Tabela 2: Estudo de repetibilidade e precisão intermediária.

Agrotóxico	C (µg/L)	Dias	Área			Repetibilidade			Precisão Intermediária		
			Injeções			Média	Desvio	CV (%)	Média	Desvio	CV (%)
			1ª	2ª	3ª						
Carbaril	1,00	1ª	1582	1581	1484	1549,0	56,3	3,6	1694,9	170,1	10,0
		2ª	1989	1834	1822	1881,7	93,1	5,0			
		3ª	1602	1628	1732	1654,0	68,8	4,2			
Carbaril	5,00	1ª	7297	7556	7511	7454,7	138,4	1,9	8200,1	912,2	11,1
		2ª	9602	9026	9024	9217,3	333,1	3,6			
		3ª	7932	7869	7984	7928,3	57,6	0,7			
Carbaril	50,00	1ª	76960	77715	75643	76772,7	1048,6	1,4	86791,6	9279,5	10,7
		2ª	93011	97282	94981	95091,3	2137,6	2,2			
		3ª	86992	88620	89920	88510,7	1467,1	1,7			
Carbofurano	1,00	1ª	1050	1102	1109	1087,0	32,2	3,0	1081,9	8,0	0,7
		2ª	1068	1114	1076	1086,0	24,6	2,3			
		3ª	1193	1058	967	1072,7	113,7	10,6			
Carbofurano	5,00	1ª	4923	5129	5050	5034,0	103,9	2,1	4960,8	312,0	6,3
		2ª	5173	4692	3991	4618,7	594,4	12,9			
		3ª	5078	5244	5367	5229,7	145,0	2,8			
Carbofurano	50,00	1ª	50292	50806	49555	50217,7	628,8	1,3	48869,0	2720,8	5,6
		2ª	50095	51978	49883	50652,0	1153,2	2,3			
		3ª	44778	46134	46300	45737,3	834,9	1,8			
Metomil	1,00	1ª	800	779	953	844,0	95,0	11,3	959,1	116,2	12,1
		2ª	1174	1091	964	1076,3	105,8	9,8			
		3ª	1006	951	914	957,0	46,3	4,8			
Metomil	5,00	1ª	3517	3517	3874	3636,0	206,1	5,7	4187,9	597,3	14,3
		2ª	4506	3398	4413	4105,7	614,6	15,0			
		3ª	4778	4830	4858	4822,0	40,6	0,8			
Metomil	50,00	1ª	53687	56472	53661	54606,7	1615,5	3,0	56962,2	3559,3	6,2
		2ª	51071	58025	56574	55223,3	3668,5	6,6			
		3ª	59696	60942	62532	61056,7	1421,5	2,3			

A precisão foi determinada pelo coeficiente de variação (CV) e para o método 531.2 EPA a faixa de variação aceitável é de no máximo de 15%.

De acordo com os resultados obtidos para os três defensivos agrícolas, nas três concentrações avaliadas, tanto para repetibilidade quanto para a precisão intermediária, os valores obtidos estão abaixo do limite aceitável para validação do método.

5.1.4. Limite de Detecção e Limite de Quantificação

Os limites de detecção e de quantificação foram calculados através de parâmetros da curva analítica, como descrito na metodologia.

Os limites de detecção (LD) e de quantificação (LQ) para cada um dos defensivos agrícolas foram (Tabela 3):

Tabela 3: Limites de detecção e quantificação para carbaril, carbofurano e metomil.

Carbamatos	LD (µg/L)	LQ (µg/L)
Carbofurano	0,33	1,00
Carbaril	0,17	0,53
Metomil	0,23	0,69

No método EPA 531.2 (2001) foram apresentados os valores dos limites de detecção encontrados quando utilizado diferentes sistema de pós-coluna e diferentes detectores de fluorescência Tabela 4.

Tabela 4: Limites de Detecção obtidos pelo método EPA 531.2.

	LD 1 (µg/L)	LD 2 (µg/L)	LD 3 (µg/L)
Carbaril	0,045	0,065	0,043
Cabofurano	0,043	0,058	0,050
Metomil	0,050	0,045	0,054

Comparando os valores de limite de detecção descritos no método EPA 531.2 (2001) com os obtidos experimentalmente com o método adaptado, verifica-se que os limites de detecção do método EPA 531.2 (2001) são menores para os três carbamat. Esse fato pode ter ocorrido pela diferença no volume de injeção que foi de 300 µL neste estudo e 1000 µL pelo método EPA 531.2 (2001) e também pela diferença de instrumentos utilizados como o próprio HPLC, sistema de pós-coluna e diferentes detectores.

Mesmo assim, os limites de detecção e quantificação obtidos neste trabalho estão dentro do esperado para atingir os objetivos propostos, já que atendem a legislação brasileira, canadense, australiana e a organização mundial da saúde que estabelecem limites máximos permitidos para um ou mais dos carbamatos estudados (BRASIL, 2011; CANADA, 2010; NRMCC, 2011; WHO, 2011). Apenas não consegue atender os limites permitidos pela Comunidade Européia, no caso de quantificação dos mesmos, que é de 0,1 µg/L de qualquer agrotóxico em água potável e de 0,5 µg/L para a soma de todos os defensivos agrícolas (CEE, 1998).

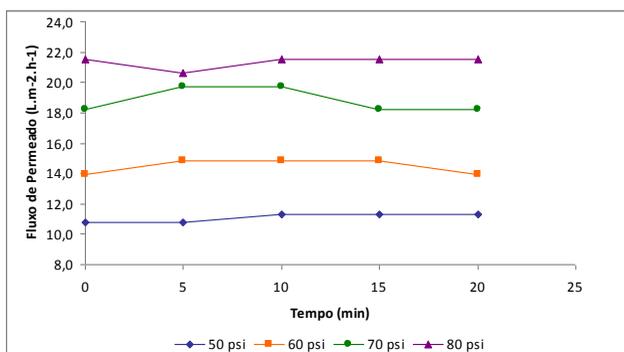
5.2. ENSAIOS DE PERMEABILIDADE À ÁGUA E RECUPERAÇÃO

Esse ensaio foi realizado com o objetivo de avaliar o fluxo de permeado das membranas em função da pressão transmembrana e a partir dos valores obtidos determinar: o fluxo de permeado e recuperação, e selecionar a pressão para os ensaios posteriores.

Primeiramente, manteve-se o tempo de 1 hora de filtração com água ultra-pura e pressão constante, tanto para membrana de nanofiltração quanto para de osmose inversa, para que ocorresse uma estabilidade do fluxo de permeado. Esse tempo foi utilizado, seguindo recomendações dos fabricantes das membranas.

Nos ensaios de permeabilidade realizados com a membrana de nanofiltração NF90-4040 da Filmtec-Dow foram avaliadas as pressões de 50 a 80 psi, a cada 10 psi (Figura 21). Para os cálculos de fluxo de permeado, foi considerada a área efetiva da membrana de $7,6 \text{ m}^2$, conforme especificação do fabricante.

Figura 21: Representação gráfica dos fluxos de permeado para a membrana de nanofiltração em função da pressão aplicada.



Os testes foram realizados com duração de 20 minutos e assim determinou-se o fluxo de permeado médio em cada uma das pressões e a recuperação (Tabela 5). A recuperação foi calculada como a razão entre o fluxo de permeado e o fluxo de alimentação.

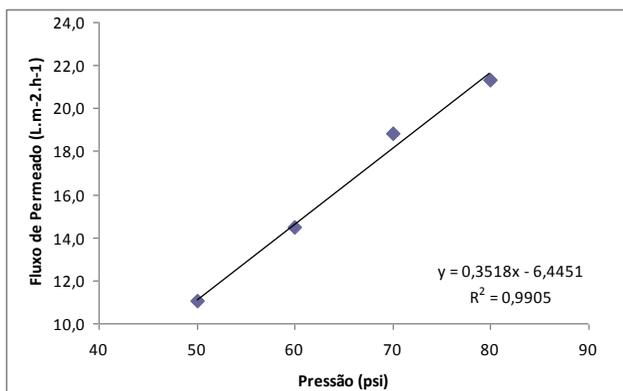
Tabela 5: Fluxo de permeado e recuperação nas pressões avaliadas.

Pressão (psi)	$J_{\text{permeado}} (\text{L}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{h}^{-1})$		Recuperação (%)	
	Média	DP	Média	DP
50	11,1	0,3	43,7	1,4
60	14,5	0,5	56,2	0,8
70	18,8	0,8	76,8	0,9
80	21,3	0,4	94,4	0,2

DP = Desvio Padrão

A correlação entre a pressão aplicada e o fluxo de permeado está representada graficamente na Figura 22. O fluxo de permeado varia com a pressão aplicada de acordo com a equação $y = 0,3518x - 6,4451$ e o r^2 de 0,9905 indica a forte correlação entre as variáveis.

Figura 22: Correlação entre a pressão aplicada e o fluxo de permeado obtido.



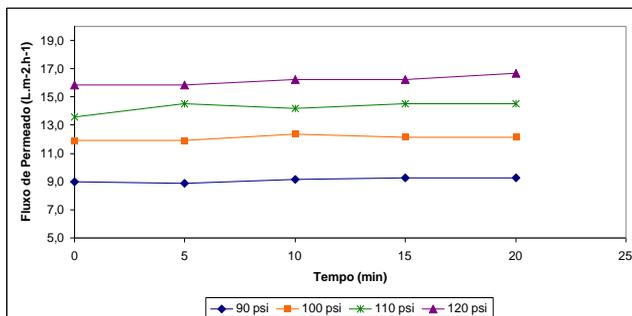
Para a membrana de osmose inversa, foram avaliadas as pressões de 90 psi a 120 psi (Figura 23). A pressão máxima estipulada pelo fabricante para esta membrana é de 150 psi, porém não foi avaliada até essa pressão, devido a limitações no sistema piloto que impossibilitavam atingi-la. A pressão máxima permitida no filtro de 5 μm que antecede a membrana, é de 35 psi. Essa pressão era atingida quando aplicado 120 psi na membrana de osmose inversa.

Para os cálculos do fluxo de permeado foi considerada a área efetiva da membrana de 2,7 m^2 , conforme especificação do fabricante.

Pode ser observado que o fluxo de permeado é relativamente estável durante o tempo de filtração para as pressões avaliadas. Além

disso, como esperado, com o aumento da pressão aplicada na membrana, houve um aumento do fluxo de permeado.

Figura 23: Representação gráfica dos fluxos de permeado para a membrana de osmose inversa em função da pressão aplicada.



O mesmo procedimento utilizado na membrana de nanofiltração foi também realizado na membrana de osmose inversa para a determinação do fluxo de permeado médio e os valores de recuperação a cada pressão estudada (Tabela 6).

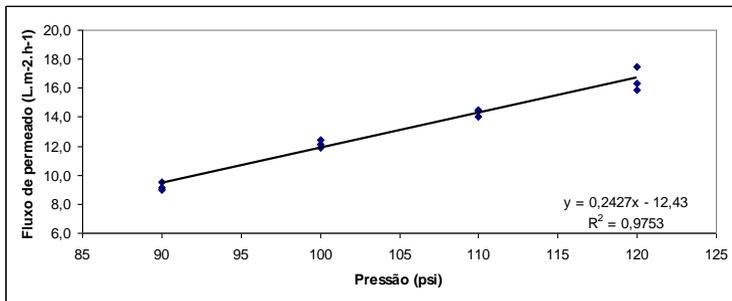
Tabela 6: Fluxo de permeado e recuperação nas pressões avaliadas.

Pressão (psi)	$J_{\text{permeado}} (\text{L.m}^{-2}.\text{h}^{-1})$		Recuperação (%)	
	Média	DP	Média	DP
90	9,2	0,3	15,1	0,4
100	12,1	0,3	21,3	0,5
110	14,3	0,3	26,2	1,0
120	16,6	0,9	33,1	1,9

DP = Desvio Padrão

A correlação entre a pressão aplicada e o fluxo de permeado está representada graficamente na Figura 24. O fluxo de permeado varia com a pressão aplicada de acordo com a equação $y = 0,24727x - 12,43$ e o r^2 de 0,9753 indica a forte correlação entre as variáveis.

Figura 24: Correlação entre a pressão aplicada e o fluxo de permeado obtido.



Comparando a membrana de nanofiltração com a de osmose inversa verifica-se que a primeira apresenta valores de fluxo permeado e recuperação maiores, ou seja, uma porcentagem maior da água de alimentação torna-se permeado.

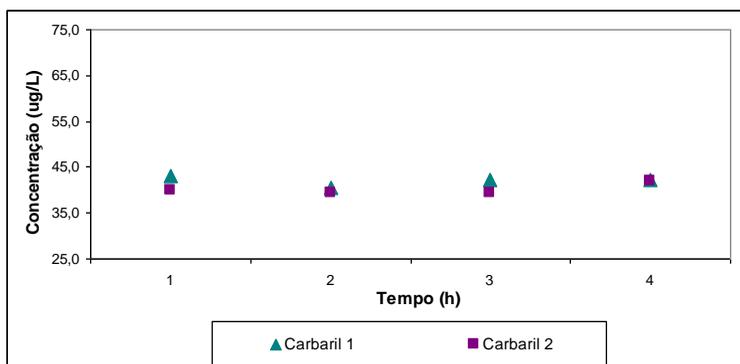
A permeabilidade pode ser entendida como uma medida da maior ou menor facilidade que a membrana oferece a passagem de um dado solvente. A permeabilidade da membrana de nanofiltração foi de $0,0035 \text{ m}^3 \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{h}^{-1} \cdot \text{bar}^{-1}$ e a de osmose inversa de $0,0024 \text{ m}^3 \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{h}^{-1} \cdot \text{bar}^{-1}$. De acordo com Habert et al. (2006) a ordem de grandeza da permeabilidade a água para membranas de osmose inversa está em torno de $10^{-2} \text{ m}^3 \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{h}^{-1} \cdot \text{bar}^{-1}$, resultado diferente do encontrado nesse trabalho. Para membrana de nanofiltração foi encontrado resultado semelhante com Sanches et. al (2012) que avaliou a permeabilidade da membrana plana de nanofiltração Desal 5-DK fabricada pela GE, sendo de $0,0039 \text{ m}^3 \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{h}^{-1} \cdot \text{bar}^{-1}$.

Como esperado, o resultado de permeabilidade da membrana de nanofiltração foi maior do que o da osmose inversa, isso porque a membrana de nanofiltração apresenta menor resistência a passagem de água. Hilal et al. (2005) também verificou esse comportamento quando avaliou e comparou o fluxo de permeado de duas membranas de nanofiltração NF-90 e NF-270, sendo que a NF-270 apresentou maiores valores de fluxo de permeado já que apresentava maior diâmetro médio de poro e maior porosidade.

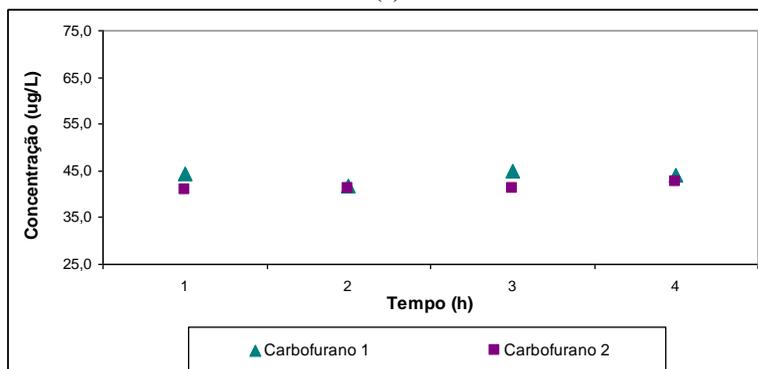
5.3. ESTABILIDADE DOS DEFENSIVOS AGRÍCOLAS A TEMPERATURA DE 30°C

No teste de estabilidade térmica, avaliou-se se houve alteração na concentração dos defensivos agrícolas em água a uma temperatura de 30 °C por 5 horas. A concentração foi monitorada após 1, 3 e 5 horas. O ensaio foi realizado em duplicata (Figura 25. a, b, c).

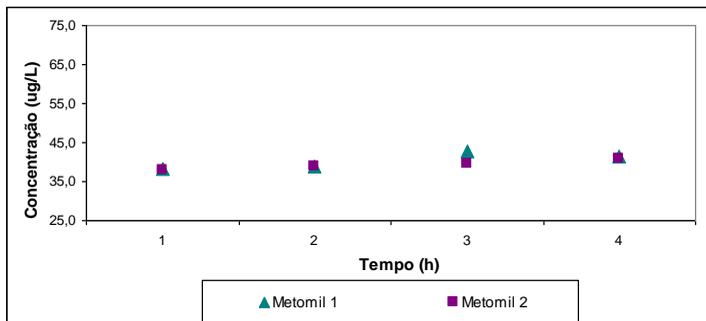
Figura 25: Monitoramento da concentração dos defensivos agrícolas em função do tempo à temperatura de 30°C. (a) Carbaril, (b) Carbofurano, (c) Metomil.



(a)



(b)



(c)

Os valores médios das concentrações e os respectivos desvios padrão foram calculados (Tabela 7) e a partir disso, verificou-se a estabilidade dos três defensivos agrícolas à temperatura de 30°C.

Tabela 7: Concentração média e desvio padrão para carbaril, carbofurano e metomil durante 5 horas de ensaio a temperatura de 30°C.

Carbamatos	C_{média 1} (µg/L)	Desvio Padrão₁	C_{média 2} (µg/L)	Desvio Padrão₂
Carbaril	42,1	1,1	40,2	1,2
Carbofurano	43,7	1,4	41,5	0,7
Metomil	40,4	2,1	39,3	1,1

Através da análise dos dados apresentados na Figura 25. a, b, c, pode-se verificar que houve uma pequena variação da concentração ao longo do tempo de todos os defensivos agrícolas analisados. A análise dos valores de desvio padrão (Tabela 7) também estão de acordo com essa conclusão, já que todos os valores foram menores que 2,1. Dessa maneira, conclui-se que a variação da concentração ao longo do tempo de ensaio pode estar relacionada com as variações permitidas pelo método utilizado para a quantificação dos mesmos.

Esse teste foi realizado, pois de acordo com TOPP et al. (1997), em escala de campo, a degradação dos defensivos agrícolas ocorre em temperatura mediana, entre 25 °C e 40 °C, e ocorre lentamente ou não ocorre em temperaturas muito baixas ou muito altas. WANG et al. (2010) citaram como fatores que podem influenciar na degradação dos defensivos agrícolas: umidade, temperatura e tipo de solo. MARTINEZ et al. (2008) afirmam que solos mais úmidos e com temperaturas mais

elevadas tendem a aumentar a taxa de degradação dos defensivos agrícolas.

Sendo assim, de acordo com esses autores, a temperatura tem influência sobre a degradação dos defensivos agrícolas quando presente em solo, mas o teste realizado comprovou que durante os ensaios, no presente trabalho, com duração de 3 horas, mesmo com uma elevação da temperatura, não haveria interferência na concentração dos defensivos agrícolas estudados.

5.4. NANOFILTRAÇÃO E OSMOSE INVERSA NA REMOÇÃO DOS CARBAMATOS EM ÁGUA DESTILADA

5.4.1. Nanofiltração na Remoção dos Carbamatos em Água Destilada

A eficiência de remoção dos carbamatos através da membrana de nanofiltração em ensaios com água destilada foi avaliada por um período de 3 horas, com uma coleta no início do ensaio e a cada uma hora. Foi realizada a recirculação de permeado e concentrado, e durante o ensaio manteve-se acionado o filtro de 5 μm antes da membrana, para sua proteção. A coleta das amostras foi realizada antes da entrada na membrana (alimentação) e na saída (permeado).

Com o objetivo de avaliar se a concentração dos carbamatos na alimentação iria influenciar na eficiência de remoção dos mesmos, diferentes fortificações foram realizadas com o objetivo de se obter quatro níveis de concentrações denominadas C1, C2, C3 e C4.

Outro objetivo foi verificar a influência da pressão aplicada na membrana, na eficiência de remoção dos defensivos agrícolas. Duas pressões foram avaliadas utilizando-se a membrana de nanofiltração: 50 e 70 psi.

Nas Figuras 26 e 27 (a, b, c e d) está a representação gráfica da concentração dos carbamatos no permeado em função do tempo de filtração, para os diferentes níveis de concentração na alimentação e para as diferentes pressões aplicadas. Nas legendas está indicada a concentração média na alimentação para cada um dos carbamatos.

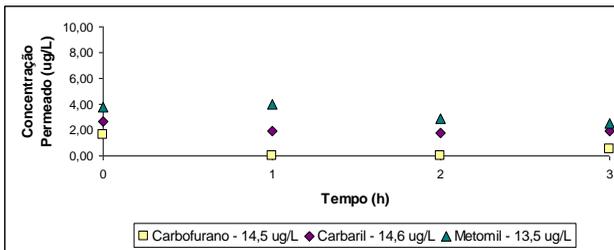
A análise das Figuras 26 e 27 permite verificar que não houve variação muito importante na concentração dos carbamatos no permeado em função do tempo de filtração, apesar de na Figura 26b, ocorrer uma

maior variação na concentração do metomil, que ocorreu apenas neste caso.

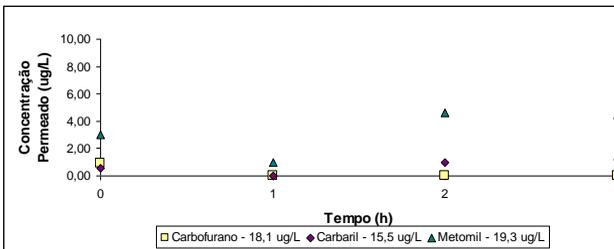
Dos carbamatos estudados o carbofurano foi o que apresentou menor concentração no permeado. Nos testes a 50 psi e 70 psi, as concentrações foram inferiores à 5 µg/L de carbofurano no permeado. Na maioria das análises, esse valor foi abaixo do limite de quantificação, sendo considerado como zero.

Considerando a Portaria 2914 (2011) que estabelece como valor máximo permitido para o carbofurano de 7 µg/L, a qualidade do permeado atenderia à legislação, mesmo quando a água de alimentação apresentava valores elevados de agrotóxico, até superiores a 10 vezes o valor máximo permitido.

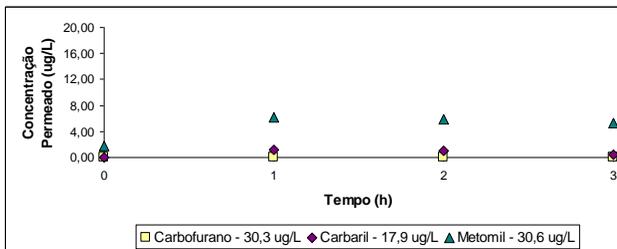
Figura 26: Concentração de permeado ao longo do tempo de filtração utilizando a membrana de nanofiltração NF90-4040 à 50 psi para diferentes níveis de concentração de alimentação. (a) C1; (b) C2; (c) C3; (d) C4.



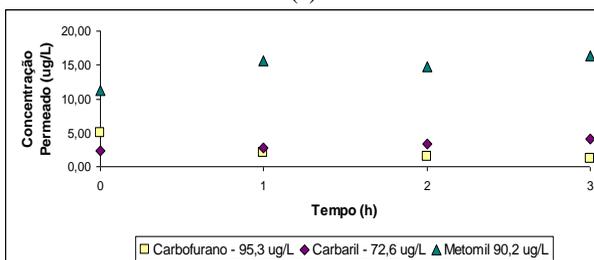
(a)



(b)

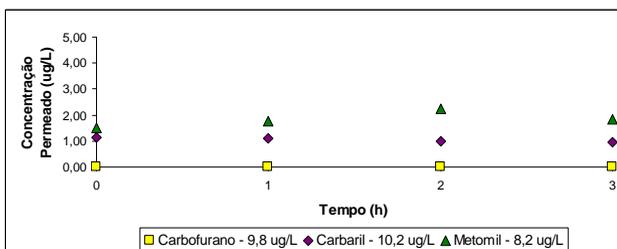


(c)

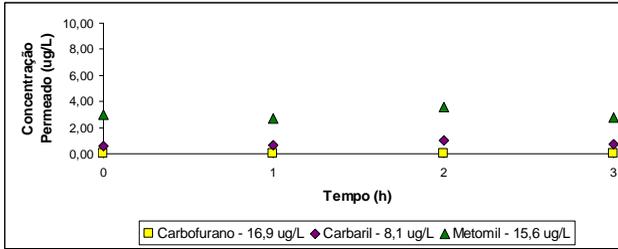


(d)

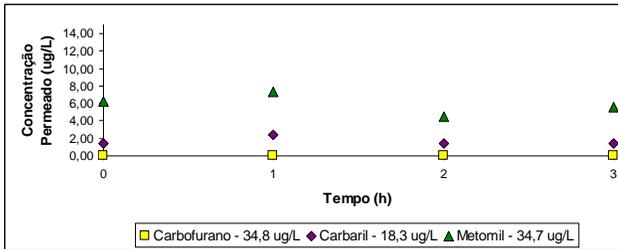
Figura 27: Concentração de permeado ao longo do tempo de filtração utilizando a membrana de nanofiltração NF90-4040 à 70 psi para diferentes níveis de concentração de alimentação. (a) C1; (b) C2; (c) C3; (d) C4.



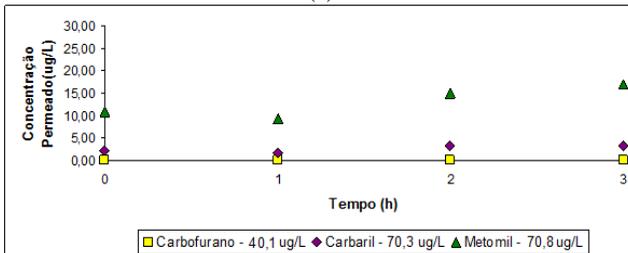
(a)



(b)



(c)



(d)

A análise da Tabela 8 permite verificar que a eficiência de remoção dos carbamatos através da membrana de nanofiltração NF90-4040, em todos os ensaios realizados, foi maior para o carbofurano, seguido pelo carbaril e depois metomil. Mesma ordem decrescente da massa molar dos mesmos: carbofurano (221,26 g/mol) > carbaril (201,22 g/mol) > metomil (162,21). Constata-se que a massa molar é um dos fatores que influenciam na remoção dos defensivos agrícolas pela membrana. O mesmo comportamento foi observado por Berg et al. (1997), Van der Bruggen et al. (2001), Kosutic e Kunst (2002), Chen et al. (2004), Plakas e Karabelas (2011) e Sanches et al. (2012), que concluíram que entre os fatores que influenciam na eficiência de remoção de defensivos agrícolas pelas membranas de nanofiltração ou osmose inversa, está a massa molar.

Precisamos considerar que outros mecanismos de rejeição estão envolvidos no processo com membranas. Chen et al. (2004) constatou que o processo de difusão pode ser dominante na rejeição de defensivos agrícolas por membranas e nesse caso, força de Van der Waals ou outras interações podem afetar a interação entre a superfície da membrana e a molécula durante a transferência de massa.

Diante disso, outros aspectos devem ser considerados, como a hidrofobicidade dos solutos, que pode ser analisada através do coeficiente de partição octanol-água (K_{ow}). Dentre os carbamatos estudados, o metomil é o que apresenta menor valor deste coeficiente, sendo o menos hidrofóbico, tendendo assim a permanecer em soluções aquosas. Além disso, apresenta o maior valor de solubilidade em água. Esses fatores exerceram um efeito significativo sobre os níveis de retenção, tendo-se observado os menores valores de rejeição para esse composto.

As altas retenções do cabaril e carbofurano também podem ser associadas aos seus coeficientes de partição octanol-água, tendo-se observado assim, as maiores rejeições para esses compostos, que são os mais hidrofóbicos dos estudados.

Com relação à influência da pressão na rejeição de defensivos agrícolas por processos com membranas, Tepus et al. (2009) verificou a influência da pressão aplicada na membrana de nanofiltração na eficiência de remoção de dois defensivos agrícolas. Chen et al. (2004) também abordou a influência do fluxo na eficiência de remoção quando a difusão é predominante. Neste estudo, não foi possível observar variações percentuais significativas na eficiência de remoção (Tabela 8).

As eficiências médias na remoção dos carbamatos foram maiores que 75% para o metomil, 93% para o carbofurano e 85% para o carbaril. Para o carbofurano foi considerado 100% de remoção para concentrações inferiores a 0,33 µg/L (limite de detecção).

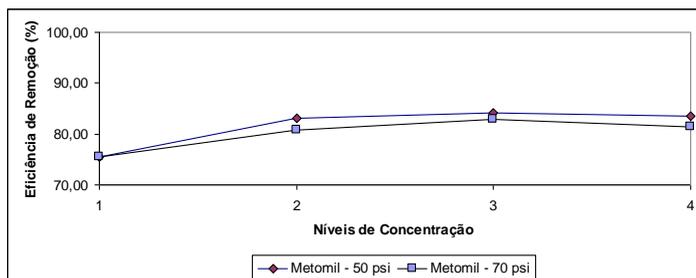
Tabela 8: Concentração média na alimentação e no permeado, eficiência média de remoção e desvio padrão.

Nível	Parâmetros	50 psi			70 psi		
		Carbanil	Carbofurano	Metomil	Carbanil	Carbofurano	Metomil
C1	C Alimentação (µg/L) DP	14,7 2,6	14,5 0,7	13,5 0,6	10,2 2,2	9,8 2,3	8,2 2,6
	C Permeado (µg/L) DP	2,1 0,4	0,5 0,8	3,3 0,7	1,0 0,1	0,0 0,0	1,8 0,3
	Eficiência de Remoção (%) DP	85,2 5,8	96,1 5,7	75,4 5,9	89,4 2,1	100,0 0,0	75,6 9,5
C2	C Alimentação (µg/L) DP	14,5 2,4	18,1 0,2	19,3 0,6	8,1 0,6	16,9 0,3	15,6 0,5
	C Permeado (µg/L) DP	0,7 0,5	0,2 0,5	3,3 1,7	0,8 0,2	0,0 0,0	3,0 0,4
	Eficiência de Remoção (%) DP	95,0 4,2	98,9 2,3	83,0 8,5	90,7 2,8	100,0 0,0	80,7 3,0
C3	C Alimentação (µg/L) DP	17,9 5,4	30,3 2,5	30,6 4,3	18,3 6,8	34,8 1,4	34,7 2,5
	C Permeado (µg/L) DP	0,7 0,6	0,0 0,0	4,8 2,1	1,7 0,5	2,4 4,8	5,9 1,2
	Eficiência de Remoção (%) DP	96,0 3,0	100,0 0,0	84,2 7,0	90,1 4,1	93,5 12,9	82,9 3,6
C4	C Alimentação (µg/L) DP	72,6 17,4	95,3 10,7	90,2 11,9	40,1 6,2	70,8 2,9	70,6 3,5
	C Permeado (µg/L) DP	3,2 0,8	2,4 1,8	14,5 2,3	2,6 0,8	0,0 0,0	13,1 3,5
	Eficiência de Remoção (%) DP	95,3 1,9	97,6 1,6	83,5 4,0	93,3 2,6	100,0 0,0	81,3 5,3

DP = desvio padrão

Na Figura 28 tem-se a representação gráfica da eficiência de remoção dos contaminantes pela membrana de nanofiltração para o carbamato metomil em função dos diferentes níveis de concentração de alimentação. Verifica-se que na menor concentração de alimentação avaliada (1) a eficiência de remoção também foi menor.

Figura 28: Eficiência de remoção do Metomil através da membrana de nanofiltração em diferentes níveis de concentração na alimentação.



5.4.2. Osmose Inversa na Remoção de Carbamatos em Água Destilada

A eficiência da remoção dos carbamatos através da membrana de osmose inversa foi avaliada de maneira semelhante aos ensaios com a membrana de nanofiltração. A diferença foram os valores de pressões aplicadas na membrana, que no caso da osmose inversa, foram de 80 e 110 psi.

Nas Figuras 29 e 30 (a, b, c e d) tem-se a representação gráfica das concentrações dos carbamatos no permeado ao longo do tempo de filtração, nas diferentes concentrações de alimentação avaliadas e nas diferentes pressões.

Como observado nos resultados da membrana de nanofiltração, as menores concentrações no permeado foram para o carbofurano e carbaril, isso devido as suas propriedades como coeficiente de partição ocatanol-água e solubilidade em água. Dessa maneira, verifica-se o efeito significativo das propriedades dos compostos na remoção por processos com membranas de nanofiltração e osmose inversa onde a transferência de massa é difusiva.

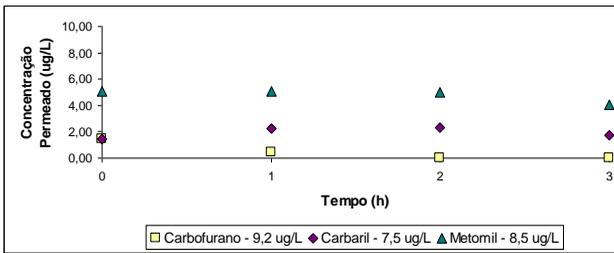
No caso do carbaril as concentrações encontradas no permeado foram menores do que 12 µg/L.

Todas as amostras analisadas apresentaram valores menores que 5 µg/L para o carbofurano, sendo que na maioria dos ensaios esse valor foi menor que 2 µg/L, estando abaixo do valor máximo permitido pela legislação brasileira em água potável (BRASIL, 2011).

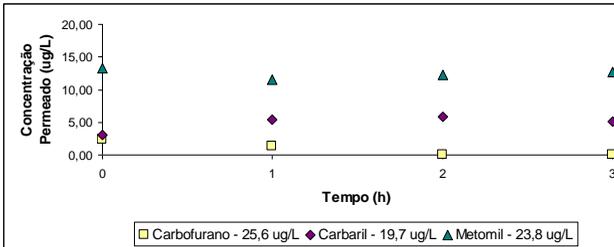
A concentração de metomil no permeado variou significativamente dependendo da concentração inicial na água de

alimentação, sendo menores que aproximadamente 5 µg/L para as concentrações de alimentação mais baixas até maiores que 30 µg/L para as concentrações de alimentação mais elevadas. Esse fato demonstra a dominância da difusividade no processo de transferência de massa, em que a concentração de alimentação interfere na concentração de permeado.

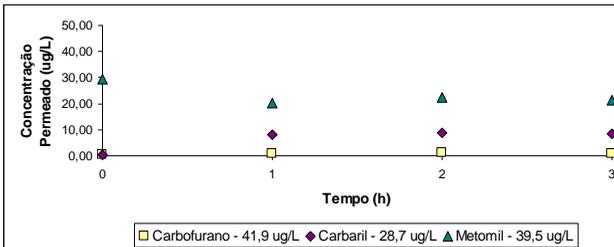
Figura 29: Concentração de permeado ao longo do tempo de filtração utilizando a membrana de osmose inversa OI-3218 à 80 psi para diferentes níveis de concentração de alimentação. (a) C1; (b) C2; (c) C3; (d) C4.



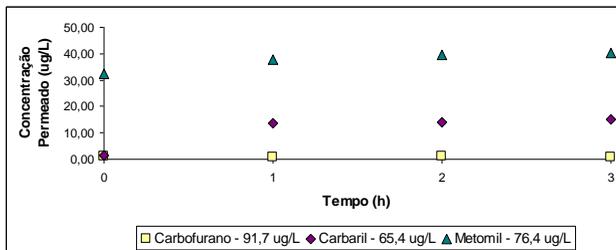
(a)



(b)

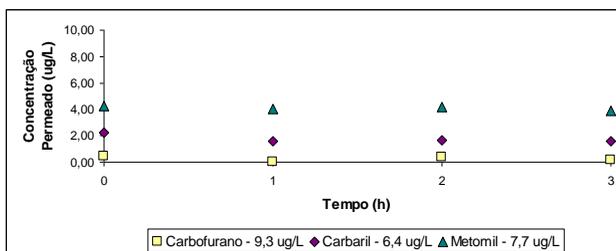


(c)

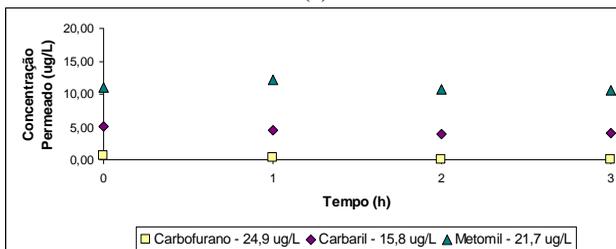


(d)

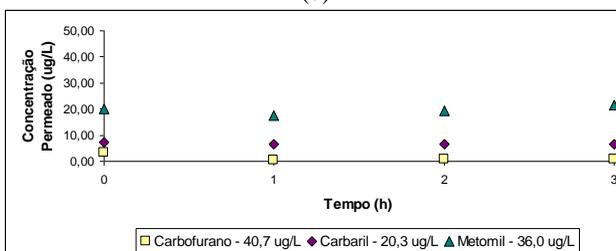
Figura 30: Concentração de permeado ao longo do tempo de filtração utilizando a membrana de osmose inversa OI-3218 à 110 psi para diferentes níveis de concentração de alimentação. (a) C1; (b) C2; (c) C3; (d) C4.



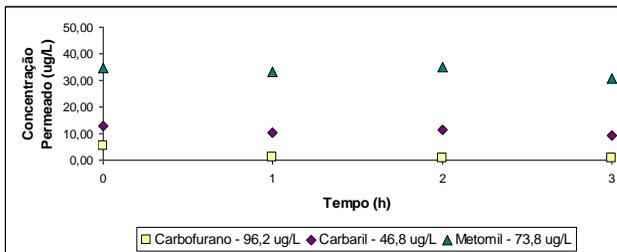
(a)



(b)



(c)



(d)

Na análise da Tabela 9 verifica-se que para cumprir as legislações vigentes, em termos de valores máximos permitidos para os defensivos agrícolas, as membranas serão eficientes dependendo da concentração na água a ser tratada.

Tabela 9: Concentração média na alimentação e no permeado, eficiência média de remoção e desvio padrão.

Nível	Parâmetros	80 psi			110 psi		
		Carbaril	Carbofurano	Metomil	Carbaril	Carbofurano	Metomil
C1	C Alimentação (µg/L)	7,5	9,2	8,5	6,4	9,3	7,7
	DP	0,8	0,3	0,5	0,2	0,2	0,2
	C Permeado (µg/L)	1,9	0,5	4,8	1,8	0,2	4,1
	DP	0,4	0,7	0,5	0,3	0,2	0,2
	Eficiência de Remoção (%)	73,7	94,9	43,4	72,6	97,5	46,7
	DP	7,1	7,7	3,6	5,5	2,2	1,9
C2	C Alimentação (µg/L)	19,7	25,6	23,8	15,8	24,9	21,7
	DP	3,2	1,6	0,7	0,4	0,6	0,6
	C Permeado (µg/L)	4,9	0,9	12,4	4,4	0,2	11,2
	DP	1,2	1,2	0,7	0,5	0,3	0,7
	Eficiência de Remoção (%)	74,2	96,4	47,8	72,3	99,1	48,5
	DP	8,9	4,5	2,4	3,7	1,0	3,6
C3	C Alimentação (µg/L)	28,7	41,9	39,5	20,6	40,7	36,0
	DP	8,3	2,8	3,0	0,8	1,6	3,4
	C Permeado (µg/L)	6,5	0,7	23,4	6,7	1,3	19,5
	DP	4,0	0,2	4,2	0,4	1,3	1,7
	Eficiência de Remoção (%)	73,8	98,3	41,4	67,3	96,6	45,0
	DP	17,0	0,5	6,6	2,4	3,6	10,3
C4	C Alimentação (µg/L)	63,3	92,0	76,4	46,8	96,2	73,9
	DP	15,3	14,3	8,4	2,9	2,4	0,9
	C Permeado (µg/L)	11,2	0,9	37,5	11,0	2,0	33,4
	DP	6,5	0,2	3,5	1,5	2,2	1,9
	Eficiência de Remoção (%)	80,8	99,0	50,3	76,7	97,9	54,7
	DP	12,0	0,2	8,3	1,9	2,2	3,0

DP = desvio padrão

A eficiência média de remoção dos carbamatos através da membrana de osmose inversa OI-3218 foram: maiores que 67% para o carbaril, maiores que 94% para o carbofurano e maiores que 41% para o metomil.

5.5. NANOFILTRAÇÃO E OSMOSE INVERSA NA REMOÇÃO DOS CARBAMATOS EM ÁGUA NATURAL

Para a realização dos ensaios de remoção dos defensivos agrícolas com água natural, primeiramente foi realizada a caracterização da água natural utilizada.

Para isso, três tipos de água foram caracterizadas e os parâmetros SDI, MFI e turbidez foram avaliados para verificar se atingiriam os requisitos da água de alimentação das membranas de nanofiltração e osmose inversa, conforme especificações dos fabricantes e referências bibliográficas.

5.5.1. Caracterização da Água Natural

As variáveis de qualidade da água foram avaliadas após diferentes pré-tratamentos, assim os três diferentes tipos de água foram denominados da seguinte maneira:

- Água 1: Água da Lagoa do Peri submetida à coagulação e filtração direta em filtro com esferas de poliestireno;
- Água 2: Água da Lagoa do Peri submetida à coagulação e filtração direta em filtro com esferas de poliestireno + submetida à filtração em filtro cartucho de 5 μm .
- Água 3: Água da Lagoa do Peri submetida à coagulação e filtração direta em filtro com esferas de poliestireno + submetida à filtração em filtro cartucho de 5 μm + passagem em carvão ativado.

5.5.1.1. *Água Natural Utilizada na Nanofiltração*

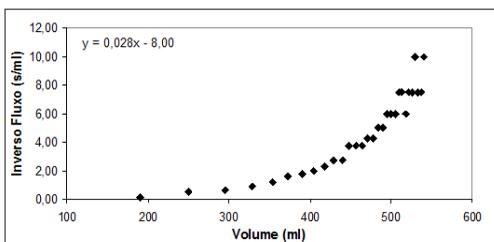
Nos testes realizados para avaliar a água que seria utilizada no ensaio com a membrana de nanofiltração foram apenas avaliadas a Água 1 e 2, devido a problemas operacionais relacionados ao sistema de carvão ativado que impossibilitou sua utilização. Os resultados obtidos com as duas águas avaliadas estão apresentados na Tabela 10. Pode-se verificar que o filtro cartucho de 5 μm atuou na redução da turbidez, condutividade, sólidos totais dissolvidos, carbono orgânico dissolvido e SDI.

Tabela 10: Caracterização das águas estudadas.

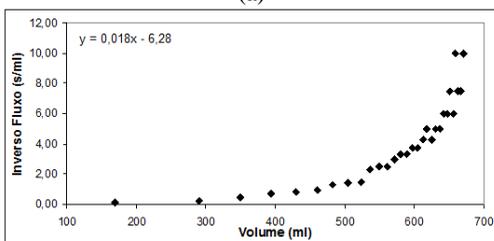
Parâmetros	Água 1	Água 2
pH	6,93	6,33
Turbidez (uT)	0,79	0,65
Temperatura (°C)	19,2	20,1
Cor Aparente (uH)	13	16
Cor Verdadeira (uH)	1	2
Condutividade (uS/cm)	61,7	59,0
STD (mg/L)	39,5	37,8
COD (mg/L)	3,421	2,373
SDI	19,55	19,20

Nas Figuras 31. a, b está apresentado graficamente as curvas de MFI. Pode-se verificar que a Água 2 apresenta uma menor inclinação do que a Água 1 que representa que o filtro de de 5 μm também atuou em uma diminuição no valor do MFI.

Figura 31: Curva de MFI que correlaciona o fluxo inverso com o volume total filtrado. (a) Água 1; (b) Água .



(a)



(b)

Apesar dos valores de SDI e MFI estarem acima dos valores recomendados para a água de alimentação da membrana de

nanofiltração, selecionou-se a Água 2 para dar continuidade nos testes, sendo esta utilizada para a fortificação com defensivos agrícolas para avaliar a remoção de defensivos agrícolas através na membrana em água natural. A Água 2 foi selecionada já que apresentou valores menores de SDI e MFI, e também devido ao menor valor de turbidez, quando comparado com a Água 1.

5.5.1.2. *Água Natural Utilizada na Osmose Inversa*

Para o ensaio com a membrana de osmose inversa, selecionou-se dentre a Água 1, 2 e 3, aquela que melhor apresentou resultados de SDI, MFI e turbidez. Os parâmetros avaliados na caracterização das águas estão apresentados na Tabela 11.

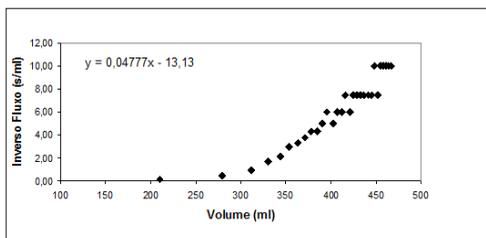
O filtro cartucho de 5 μm possibilitou a redução da turbidez, cor aparente, condutividade e sólidos totais dissolvidos. A combinação do filtro cartucho de 5 μm e carvão ativado atuaram na diminuição da cor aparente, carbono orgânico dissolvido e SDI.

Tabela 11: Caracterização das águas estudadas.

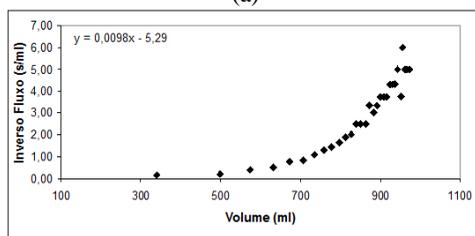
Parâmetros	Água 1	Água 2	Água 3
pH	7,04	7,18	6,62
Turbidez (uT)	1,85	0,64	0,65
Temperatura (°C)	24,3	23,6	24,2
Cor Aparente (uH)	37,3	15,3	10,3
Cor Verdadeira (uH)	2,3	4,3	3,7
Condutividade (uS/cm)	71,5	61,7	87,6
STD (mg/L)	45,7	39,5	56,1
COD (mg/L)	2,86	2,85	0,91
SDI	19,73	19,73	18,15

Nas Figuras 32. a, b, c, estão apresentadas as curvas de MFI para cada uma das águas avaliadas. Verifica-se que na Figura 32. c há um menor coeficiente angular do que as outras duas águas, sendo assim, pode-se afirmar que a combinação de pré-tratamento cartucho de 5 μm mais carvão ativado atuaram na diminuição do MFI.

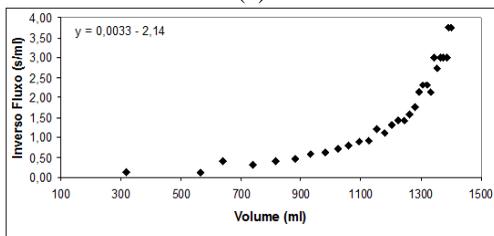
Figura 32: Curva de MFI que correlaciona o fluxo inverso com o volume total filtrado. (a) Água 1; (b) Água 2; (c) Água 3.



(a)



(b)



(c)

Os valores de SDI e MFI para as águas avaliadas foram maiores que os recomendados para a água de alimentação para a membrana de osmose inversa, assim escolheu-se a Água 3 para dar continuidade aos ensaios com fortificação de defensivos agrícolas, já que esta água apresentou melhores resultados desses parâmetros.

5.5.1.3. Pré-Tratamentos as Membranas de Nanofiltração e Osmose Inversa

Os pré-tratamentos utilizados neste estudo, que antecederam as membranas de nanofiltração e osmose inversa, não apresentaram resultados satisfatórios, já que os valores do SDI foram de 19,20 e 18,15 para a membrana de nanofiltração e osmose inversa, respectivamente. Os valores ideais do SDI são de até 2 para osmose e até 3 para nanofiltração (Duranceau, 2011).

De acordo com Alhadidi et al. (2012) há cada vez mais dúvidas sobre a confiabilidade dos resultados de SDI, por exemplo: fabricantes de membranas de microfiltração e ultrafiltração são freqüentemente confrontados, já que o SDI da água filtrada por essas membranas pode dar maior do que 3. Do ponto de vista teórico, é difícil de explicar que a água filtrada através de membranas com poros menores que 0,02 μm tem SDI maior que 3.

Mesmo assim, o SDI é atualmente considerado o teste definitivo para medir o potencial de fouling da água de alimentação nas membranas de nanofiltração e osmose inversa.

5.5.2. Remoção dos Carbamatos através das Membranas Utilizando Água Natural

5.5.2.1. Nanofiltração na Remoção dos Carbamatos em Água Natural

Para os ensaios de nanofiltração, primeiramente toda a água da Lagoa do Peri que havia sido submetida à coagulação e filtração direta descendente em filtro com material sintético, foi levada à filtração em filtro de 5 μm . Os 200 litros de água foram armazenados em um reservatório e foi realizada a fortificação com o objetivo de se atingir 20 $\mu\text{g/L}$.

As amostras foram coletadas antes da passagem pela membrana e no permeado, a cada dez minutos, e os resultados obtidos para os parâmetros avaliados estão apresentado na Tabela 12 e Figura 33. O ensaio foi realizado utilizando-se 70 psi de pressão.

Os dados apresentados na Tabela 12 permitem verificar que a membrana de nanofiltração atua na redução da condutividade, turbidez,

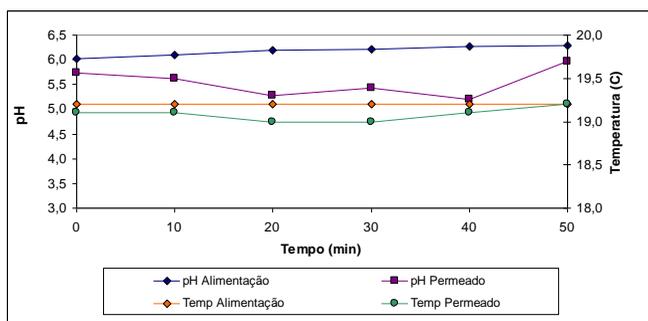
cor aparente, cor verdadeira e sólidos totais dissolvidos, fazendo com que, no permeado, esses parâmetros se encontrem em valores muito baixos ou até mesmo nulos.

Tabela 12: Valores médios e desvio padrão dos parâmetros analisados na alimentação da membrana de nanofiltração e permeado.

	Alimentação		Permeado	
	Média	DP	Média	DP
Condutividade (uS/cm)	63,5	0,6	7,0	4,6
Turbidez (uT)	0,6	0,1	0,3	0,1
Cor Aparente (uH)	10,8	0,7	0,0	0,0
Cor Verdadeira (uH)	2,8	0,4	0,0	0,0
STD (mg/L)	40,6	0,4	4,5	2,9

Na Figura 33 tem-se o comportamento ao longo do tempo do pH e da temperatura tanto da alimentação quanto do permeado que não apresentaram variações significativas. Diferentemente do que ocorreu nos ensaios com água destilada, neste ensaio não houve variação de temperatura, pois não foi realizada a recirculação do permeado e do concentrado.

Figura 33: Valores de pH e temperatura da água de alimentação da membrana e do permeado ao longo do tempo de filtração.



Os valores de eficiência de remoção dos carbamatos através da membrana de nanofiltração e a concentração obtida no permeado ao longo do tempo de filtração estão apresentados na Figura 34 e na Tabela 13.

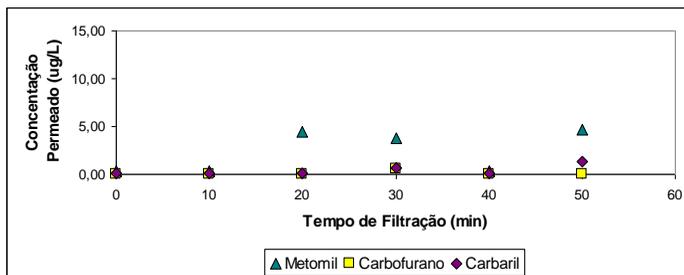
A análise da Figura 34 permite verificar que os valores de concentração de carbofurano foram menores que 1 µg/L durante todo o tempo de filtração. Dessa maneira, pode-se concluir que a membrana de nanofiltração NF90-4040 é uma alternativa para remoção deste carbamato em águas para abastecimento público já que é capaz de obter concentrações menores que a concentração máxima permitida para água potável que é de 7 µg/L (BRASIL, 2011).

As concentrações do carbaril no permeado também foram baixas, menores do que 2 µg/L. No Brasil não há limites restritivos para esse agrotóxico porém atenderia a legislação de outros países como Canadá que estabelece um limite de 90 µg/L (HEALTH CANADA, 2010) e a Austrália de 30 µg/L (NRMMC, 2011).

O metomil foi o agrotóxico que apresentou concentrações mais elevadas, porém menores que 5 µg/L. Como no caso anterior, o Brasil também não possui valores máximos permitidos para este agrotóxico, porém encontra-se abaixo do limite máximo permitido pela legislação australiana de 20 µg/L (NRMMC, 2011).

A legislação mais rigorosa quanto aos valores máximos permitidos de defensivos agrícolas em águas de abastecimento público é a da Comunidade Européia que estabelece 0,1 µg/L para qualquer agrotóxico e 0,5 µg/L para a soma dos defensivos agrícolas na água (CEE, 1998). Esses limites são tão restritivos que o método cromatográfico utilizado neste trabalho, não permite calculá-los com precisão.

Figura 34: Concentração dos carbamatos no permeado ao longo do tempo de filtração utilizando a membrana de nanofiltração com fortificação de aproximadamente 20 µg/L.



Com a análise da Tabela 13 verifica-se que a eficiência de remoção dos defensivos agrícolas através da membrana de nanofiltração NF90-4040 foi maior para o carbofurano, seguido do carbaril e metomil. Essa foi a mesma ordem obtida em todos os ensaios quando utilizado água destilada. Como mencionado anteriormente, essa diferença ocorreu devido as propriedades de cada carbamato.

As eficiências médias de remoção dos carbamatos através da membrana de nanofiltração NF90-4040 foram maiores que 90% em todos os casos.

Tabela 13: Concentração média na alimentação e no permeado, eficiência média de remoção e desvio padrão.

	Carbaril	Carbofurano	Metomil
$C_{média}$ Alimentação (µg/L)	20,5	17,4	23,0
Desvio Padrão	2,8	1,0	2,4
$C_{média}$ Permeado (µg/L)	0,4	0,1	2,3
Desvio Padrão	0,5	0,2	2,3
Eficiência _{média} de Remoção (%)	97,9	99,5	90,2
Desvio Padrão	2,8	1,3	9,0

5.5.2.2. *Osmose Inversa na Remoção dos Carbamatos em Água Natural*

Para os ensaios com a membrana de osmose inversa, primeiramente toda a água da Lagoa do Peri que havia passado por coagulação e filtração direta descendente em filtro com material sintético, foi submetida a filtração em filtro de 5 μm e a filtração em cartucho de carvão ativado. Os 200 litros de água foram armazenados em um reservatório e foi realizada a fortificação com o objetivo de atingir 20 $\mu\text{g/L}$.

As amostras foram coletadas antes da entrada da membrana e no permeado, a cada dez minutos, e os resultados obtidos para os parâmetros avaliados estão apresentado na Tabela 14 e Figura 35. O ensaio foi realizado utilizando 110 psi de pressão.

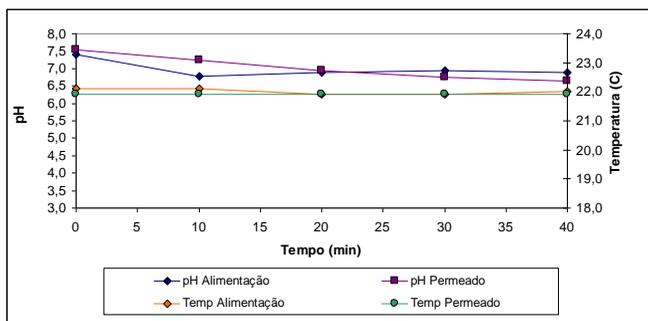
Verifica-se que a membrana de osmose inversa OI-3218 atuou na redução da condutividade, turbidez, cor aparente e verdadeira, e sólidos totais dissolvidos (Tabela 14).

Tabela 14: Valores médios e desvio padrão dos parâmetros analisados na alimentação da membrana de osmose inversa e permeado.

	Alimentação		Permeado	
	Média	DP	Média	DP
Condutividade (uS/cm)	67,5	3,3	5,6	3,5
Turbidez (uT)	1,1	0,1	0,1	0,1
Cor Aparente (uH)	24,2	4,7	0,4	0,5
Cor Verdadeira (uH)	3,0	0,7	0,4	0,5
STD (mg/L)	43,2	2,1	3,6	2,6

Na Figura 35 tem-se a representação gráfica do comportamento do pH e da temperatura, tanto da água de alimentação quanto do permeado, ao longo do tempo de filtração. Verifica-se que não houve variações significativas desses valores.

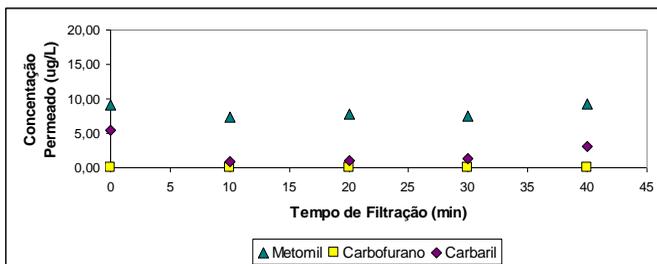
Figura 35: Valores de pH e temperatura da água de alimentação da membrana e do permeado ao longo do tempo de filtração.



Os valores de eficiência de remoção dos carbamatos através da membrana de osmose inversa e a concentração dos defensivos agrícolas obtidas no permeado ao longo do tempo de filtração estão apresentados na Figura 36 e na Tabela 15.

A análise da Figura 36 mostra que a membrana de osmose inversa é eficiente na remoção do carbofurano apresentando valores menores do que o limite de detecção do método de quantificação utilizado. Atende assim a legislação brasileira que estabelece como valor máximo permitido 7 $\mu\text{g/L}$. Para o carbaril, as concentrações obtidas foram em torno de 2 $\mu\text{g/L}$ e do metomil entre 6 $\mu\text{g/L}$ e 10 $\mu\text{g/L}$. No Brasil não há valores estabelecidos para a presença desses defensivos agrícolas na água para abastecimento público, porém, como mencionado no caso da nanofiltração encontram-se abaixo dos valores máximos permitidos das legislações canadense e australiana.

Figura 36: Concentração dos carbamatos no permeado ao longo do tempo de filtração utilizando a membrana de osmose inversa com fortificação de aproximadamente 20 µg/L.



Na tabela 15 pode-se verificar que a eficiência média de remoção dos carbamatos através da membrana de osmose inversa seguiu a mesma tendência de quando foi utilizada água destilada e o mesmo que ocorreu com a membrana de nanofiltração, que seguiu ordem do peso molecular dos defensivos agrícolas, sendo que, quanto maiores, maior eficiência.

As eficiências médias de remoção foram de aproximadamente 84% para o carbaril, 100% para o carbofurano e 63% para o metomil.

Tabela 15: Concentração média de alimentação e permeado, eficiência média de remoção e desvio padrão.

	Carbaril	Carbofurano	Metomil
$C_{\text{média}}$ Alimentação (µg/L)	16,1	19,1	22,7
Desvio Padrão	1,4	1,7	2,2
$C_{\text{média}}$ Permeado (µg/L)	2,4	0,0	8,2
Desvio Padrão	2,9	0,0	0,9
Eficiência $_{\text{média}}$ de Remoção (%)	84,4	100,0	63,4
Desvio Padrão	14,4	0,0	6,5

5.6. COMPARAÇÃO DA EFICIÊNCIA DE REMOÇÃO DOS CARBAMATOS ATRAVÉS DA MEMBRANA DE NANOFILTRAÇÃO E OSMOSE INVERSA QUANDO UTILIZADO ÁGUA DESTILADA E ÁGUA NATURAL

A avaliação dos resultados tem por objetivo verificar se a água de alimentação interfere na remoção dos carbamatos quando utilizado processos com membranas de nanofiltração e osmose inversa.

A Figura 37 apresenta os valores médios de eficiência de remoção dos três carbamatos estudados quando utilizada a membrana de nanofiltração à 70 psi e com uma concentração na alimentação de aproximadamente 20 µg/L, quando em água destilada e água natural.

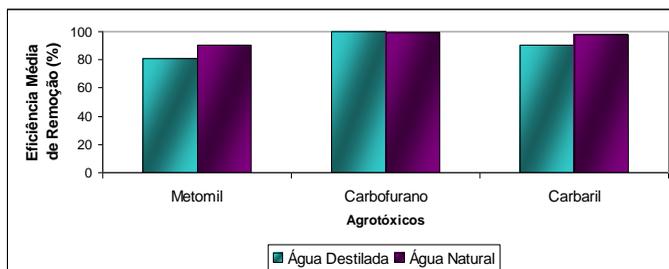
Verifica-se que quando utilizado a água natural na alimentação da membrana com a fortificação dos defensivos agrícolas houve uma tendência ao aumento da eficiência de remoção para todos os defensivos agrícolas do que quando utilizado a água destilada.

Houve um aumento de 90% em água destilada para 98% em água natural para a eficiência de remoção do carbaril.

Para o carbofurano a eficiência média de remoção foi de 99% 100% para as diferentes águas de alimentação utilizadas.

A eficiência média de remoção do metomil através da membrana NF90-4040 aumentou de 81% em água destilada para 90% em água natural.

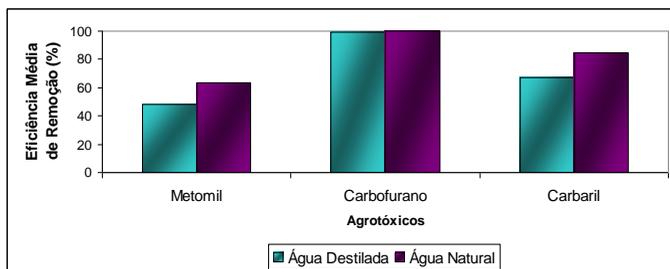
Figura 37: Eficiência de remoção dos carbamatos através da membrana de nanofiltração à 70 psi e com concentração na alimentação aproximadamente de 20 µg/L quando utilizado água destilada e água natural.



A mesma tendência ao aumento da eficiência de remoção dos defensivos agrícolas quando utilizado água natural em comparação a água destilada foi observada para a membrana de osmose inversa OI-3218 à 110 psi, com concentração na alimentação de aproximadamente 20 µg/L (Figura 38).

No caso do carbaril esse aumento foi de 67% para 84%. Para o carbofurano não houve diferença significativas. Para o metomil houve um aumento da eficiência média de remoção através da membrana de osmose inversa de 48% para 63% quando utilizado a água natural.

Figura 38: Eficiência de remoção dos carbamtos através da membrana de osmose inversa à 110 psi e com concentração na alimentação aproximadamente de 20 µg/L quando utilizado água destilada e água natural.



A água natural interferiu na eficiência de remoção dos carbamatos de forma positiva, aumentando essa eficiência quando comparado com a utilização de água destilada na alimentação das membranas de nanofiltração e osmose inversa.

A influência da composição da água de alimentação na eficiência de remoção de defensivos agrícolas por membranas de nanofiltração e osmose inversa já vem sendo observada por outros pesquisadores. Plakas e Karabelas (2012) afirmam que o pH, força iônica e a presença de matéria orgânica são fatores da água de alimentação que influenciam na remoção dos defensivos agrícolas.

A presença de matéria orgânica e sua influência na remoção dos defensivos agrícolas quando utilizado membrana de nanofiltração foi citada por Berg et al. (1997). Zhang et al. (2004) concluiu que a presença da matéria orgânica na água de alimentação aumenta a retenção de defensivos agrícolas por membranas de nanofiltração.

6. CONCLUSÕES

Diante dos resultados obtidos neste estudo, pode-se concluir que:

- ◆ O método analítico utilizado para quantificação dos carbamatos, método EPA 531.2 com as modificações realizadas (fase móvel, gradiente da fase móvel, fluxo, tempo de corrida) permitiu avaliar a eficiência das membranas na remoção dos mesmos. A validação do método: seletividade, linearidade, precisão, limites de detecção e quantificação, forneceu valores confiáveis de concentração dos carbamatos nos ensaios e em limites que puderem ser discutidos com os limites máximos permitidos por legislação brasileira e legislações internacionais.
- ◆ Em curto período de tempo (5 horas) não há degradação dos carbamatos em solução aquosa à temperatura de 30° C.
- ◆ Os pré-tratamentos utilizados não foram eficientes para atingir os critérios SDI (Silt Density Index) e MFI (Modified Fouling Index). Dessa maneira, outros pré-tratamentos devem ser buscados, como por exemplo, a utilização da ultrafiltração, pois esses índices são atualmente os considerados para medir o potencial de fouling da água de alimentação.
- ◆ A membrana de nanofiltração NF90-4040 foi eficiente na remoção dos carbamatos em água natural advinda da Lagoa do Peri submetida à pré-tratamentos, possibilitando atingir valores de concentração no permeado menores que 2 µg/L do carbaril, menores que 1 µg/L da carbofurano e menores que 5 µg/L para o metomil, que atendem os limites estabelecidos pela legislação brasileira, australiana e canadense. As eficiências médias de remoção proporcionadas por essa membrana foram de 98% para o carbaril, 99% para o carbofurano e 90% para o metomil, ou seja, em água natural a eficiência de remoção da membrana de nanofiltração foi maior do que 90% para todos os carbamatos estudados.
- ◆ A eficiência de remoção dos carbamatos através da membrana de osmose inversa OI-3218 em água natural advinda da Lagoa do Peri permitiu atingir valores abaixo do limite de detecção para o carbofurano 0,33 µg/L, menores do que 2 µg/L para o

carbaril e entre 6 µg/L e 10 µg/L para o metomil. Conseguindo, na maioria das vezes, que esses valores fossem abaixo das legislação nacional e internacional. As eficiências foram maiores que 84%, 100% e 63% para carbaril, carbofurano e metomil, respectivamente.

- ◆ A comparação entre a eficiência de remoção dos carbamatos através das membranas de nanofiltração e osmose inversa utilizando diferentes águas de alimentação: água destilada e água natural, permitiram concluir que a utilização da água natural proporcionou um aumento na eficiência de remoção.

7. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ANDREI, E. **Compêndio de Defensivos Agrícolas**. 6ed. São Paulo: Org. Andrei Ed., 1999.

ASTM. (2001) D4189-95 **Standard Test Method for Silt Density Index (SDI) of Water**, American Society for Testing and Materials, Philadelphia.

Agência Nacional de Vigilância Sanitária (ANVISA). Disponível em: <<http://portal.anvisa.gov.br/wps/portal/anvisa/anvisa/home><http://portal.anvisa.gov.br/wps/portal/anvisa/anvisa/home>>. Acesso em 08 de dezembro de 2011.

Agência Nacional de Vigilância Sanitária (ANVISA). Anexo Regulamento Técnico M17 – Metomil. Brasília: 1985.

Agência Nacional de Vigilância Sanitária (ANVISA). Anexo Regulamento Técnico CO6 – Carbofurano. Brasília: 2003.

Agência Nacional de Vigilância Sanitária (ANVISA). Anexo Regulamento Técnico C03 – Carbaril. Brasília: 2006.

Agência Nacional de Vigilância Sanitária (ANVISA); Resolução RE nº 899, de 29/05/2003.

ALHADIDI, A. et al. Using SDI, SDI⁺ and MFI to evaluate fouling in a UF/RO desalination pilot plant. **Desalination**, v. 285, p. 153-162, 2012.

BAILEY, H.C.; DIGIORGIO, C.; KROLL, K.; MILLER, J.L.; HINTON, D.E.; STARRETT, G. Development of procedures for identifying pesticide toxicity in ambient waters: carbofuran, diazinon, chlorpyrifos. **Environmental Toxicology and chemistry**, New York, v. 15, n.6, p. 837-845, 1996.

BALAKRISHNAN, M.; DUA, M.; KHAIRNAR, P. N. 2001. Significance of membranes type and feed stream in the ultrafiltration of sugar juice. **Journal of Separation Science and Technology**. 36 (4): 619-637.

BAKER, R. W.; **Membrane Technology and Applications**. 2ª Ed. Menlo Park, Califórnia: John Wiley e Sons, 2004. 545p.

BASSETTI, F. J. **Preparação, caracterização e aplicação de membranas poliméricas microporosas assimétricas**, 2002. 180p. Tese (Doutorado em Ciência e Tecnologia de Materiais). – Faculdade de Engenharia Química – UNICAMP, 2002.

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

BORTOLUZZI, E. C.; RHEINHEIMER, D. S.; GONÇALVES, C. S.; PELLEGRINI, J. B. R.; ZENELLA, R.; COPETTI, A. C. C. Contaminação de águas superficiais por defensivos agrícolas em função do uso do solo numa microbacia hidrográfica de Agudo, RS. **Revista Brasileira de Engenharia Agrícola e Ambiental**. V. 10, n. 4, p. 881-887, 2006.

BRASIL. Decreto Federal nº 6913 de 23 de julho de 2009. Acresce dispositivos ao Decreto nº 4.074, de 4 de janeiro de 2002, que 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 defensivos agrícolas, seus componentes e afins.2009.

BRASIL. Ministério da Saúde. Secretaria de Vigilância em Saúde. Coordenação-Geral da Vigilância em Saúde Ambiental. Portaria N 518, 2004. 34 p.

BRASIL. Ministério da Saúde. Secretaria de Vigilância em Saúde. Coordenação-Geral da Vigilância em Saúde Ambiental. Portaria N 2914, 2011.

BRITO, M.N.; AMARANTE JUNIOR, O.P.; POLESE, L.; SANTOS, T.C.R.; RIBEIRO, M.L. Avaliação da exatidão e da precisão de análise de resíduos de pesticidas mediante ensaios de recuperação. Pesticidas: **Revista Ecotoxicologia e Meio Ambiente**. Curitiba, v. 12, n. p. 155-168, 2002.

BRITO, M.N.; AMARANTE JUNIOR, O.P.; POLESE, L.; RIBEIRO, M.L. Validação de métodos analíticos: estratégia e discussão. Pesticidas: **Revista Ecotoxicologia e Meio Ambiente**. Curitiba, v. 13, p.129-146, 2003.

CASS, Q. B., DEGANI, A. L. G. **Desenvolvimento de métodos por HPLC: fundamentos, estratégias e validação**. São Carlos: EdUFScar, 77p, 2001.

CEE - Comunidade Econômica Européia. Directiva 98/83/CE relativa a qualidade de águas destinadas ao consumo humano. Jornal Oficial da Comunidade Européia, n.L330/32, 23p, 1998. Disponível em <<http://eurlex.europa.eu/LexUriServ/LexUriServ.do?uri=OJ:L:1998:330:0032:0054:PT:PDF>>. Acesso em 09 de janeiro de 2012.

CHEN, S.-SHING; 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, p. 103-111, 2004.

CRITTENDEN, J. C.; TRUSSELI, R. R.; HAND, D. W.; HOWE, K. J.; TCHOBANOGLIOUS, G. **MHW's Water Treatment: Principles and Design**. John Wiley & Sons, 3rd ed. USA, 1901p., 2012.

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

DE KOK; HIEMSTRA, M. Low ng/l-level determination of twenty N-methylcarbamate pesticides and twelve of their polar metabolites in surface water via off-line solid-phase extraction and high-performance liquid chromatography with post-column reaction and fluorescence detection. **Journal of chromatography**, v. 623, p. 265-276, 1992.

DESAL, 2004. **Pure Water – Membrane Technology and Applications – Product Catalog**.

DURANCEAU, S. J.; TAYLOR, J. S.; ALEXANDER, A. (2011). Membranes. In J. K. Edzwald (Ed.), **WATER QUALITY & TREATMENT - A Handbook on Drinking Water** (6th ed., Vol. 1,

pp. 1-106). Mc Graw Hill. Edzwald, J. K. Water Quality and Treatment – A Handbook on Drinking Water. 6ª Ed. American Water Works Association. Mc Graw Hill, 2011.

FAO/WHO – FOOD AND AGRICULTURE ORGANIZATION/WORLD HEALTH ORGANIZATION. Data sheet on pesticides nº 56 – Carbofuran. Food and Agriculture Organization of the United Nations and World Health Organization, 1985.

HABERT, A. C.; BORGES, C. P.; NOBREGA, R. (2006). **Processo de separação com membranas**. Rio de Janeiro: E-papers, 2006. 180p.

HEALTH AND WELFARE CANADA. **Guidelines for Canadian drinking water quality**. Ottawa, Ontario. 1991.

HEALTH CANADA. Summary of guidelines for Canadian drinking water. Disponível em < http://www.hc-sc.gc.ca/ewh-semt/alt_formats/hecs-sesc/pdf/pubs/water-eau/2010-sum_guide_res_recom/sum_guide-res_recom-eng.pdf >. Acesso em 04 de janeiro de 2012.

HERMIA, J., 1982, Constant pressure blocking filtration laws – application to power-law non-Newtonian fluids. Trans IChem. 60:83-187.

HILAL, N.; AL-ZOUBI, H.; MOHAMMAD, A. .; DARWISH, N. A.; Nanofiltration of highly concentrated salt solutions up to seawater salinity. **Desalination**, v. 184, p. 315-326, 2005.

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

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.

LAUTENSCHLAGER, S. R.; **Otimização do processo de ultrafiltração no tratamento avançado de efluentes e águas superficiais**. Tese (Doutorado) – Escola Politécnica da Universidade de

São Paulo. Departamento de Engenharia Hidráulica e Sanitária. São Paulo, 2006.

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

MACKAY, DONALD Multimedia environmental models: the fugacity approach. Michigan: Lewis Publishers. 1991. 257p.

MARCHESAN, E.; SARTORI, G. M. S.; AVILA, L. A.; MACHADO, S. L. O.; ZANELLA, R.; PRIMEL, E. G.; MACEDO, V. R. M.; MARCHESAN, M. G. Resíduos de defensivos agrícolas na água de rios da Depressão Central do Estado do Rio Grande do Sul, Brasil. **Ciência Rural, Santa Maria**, v. 40, p. 1053-1059, 2010.

MARTINEZ, C.O.; SILVA, C. M. M. S.; FAY, E. F.; ABAKERLI, R. B.; MAIA; A. H. N. M.; DURRANT, L. C. The effects of moisture and temperature on the degradation of sulfentrazone. **Geoderma**, v.147, n.1, p.56-62, 2008.

MICHELAN, D. C. G. S. (2010). **Filtração em margem de rio precedendo a filtração lenta, para remoção de carbofurano, em tratamento de água para consumo humano**. 2010. Tese (Doutorado em Engenharia Ambiental). Universidade Federal de Santa Catarina. Programa de Pós-Graduação em Engenharia Ambiental. Florianópolis – Santa Catarina/Brasil.

MIERZWA, J. C.; SILVA, M. C. C.; RODRIGUES, L. B.; HESPANHOL, I. Tratamento de água para abastecimento público por ultrafiltração: avaliação comparativa através dos custos diretos de implantação e operação com os sistemas convencional e convencional com carvão ativado. **Eng. Sanit. Ambient.** n. 1, vol. 13, p. 78-87, 2008.

MIERZWA, J. C.; HESPANHOL, I. **Água na Indústria – Uso Racional e Reúso**. Editora Oficina de Textos. São Paulo, 144 p. 2005.

MINISTÉRIO DO MEIO AMBIENTE (2011). **Secretaria de Mudanças Climáticas e Qualidade Ambiental – Gerência de Segurança Química – Defensivos agrícolas**. Disponível em <<http://www.mma.gov.br/sitio/>>

<index.php?ido=conteudo.monta&idEstrutura=143&idMenu=7242> >.
Acesso em 10 de janeiro de 2012.

NISHI, L. **Estudos dos Processos de Coagulação/Floculação Seguido de Filtração com Membranas para Remoção de Protozoários Parasitas e Células de Cianobactérias**. Universidade Federal de Maringá. 2011.

NOBREGA, R., HABERT, A.C., BORGES, C.P., 2003, **Processos de Separação com Membranas** – Escola Piloto em Engenharia Química. COPPE/UFRJ. 132 p.

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

OLIVEIRA-FILHO, E. C.; LIMA, J. E. F. W. **Potencial de Impacto da Agricultura sobre os Recursos Hídricos na Região do Cerrado**. Embrapa Cerrados. Planaltina, DF. 2002.

OPAS. Organização Pan-Americana de Saúde. **Manual de vigilância da saúde de populações expostas a defensivos agrícolas**. Brasília, Edição de 2000. 1997. 72p.

PÁDUA, V. L. **Remoção de microorganismos emergentes e microcontaminantes orgânicos no tratamento de água para consumo humano**; Sens, M. L.; Paschoalato, C. F. P. R.; Coelho, E. R. C.; Dalsasso, R. L.; Góis Santos, D. C.; Di Bernardo Dantas, A.; Martinez, M. S.; Casagrande, J.; Di Bernardo, L., eds.; Abes: Rio de Janeiro, 2009, cap. 6.

PLAKAS, K. V., & KARABELAS, A. J. (2011). Removal of pesticides from water by NF and RO membranes — A review. **Desalination**. 2011.

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

QUEENSLAND HEALTH. Carbamate Insecticides. World Health. Queensland: [s.n.], 2002

RELATÓRIO DE DESENVOLVIMENTO HUMANO 2006. Além da escassez: poder, pobreza e a crise mundial da água. Disponível em <<http://www.pnud.org.br/rdh/>>. Acesso em 23 de janeiro de 2012.

RIBANI, M.; BOTTOLI, C. B. G.; COLLINS, C. H.; JARDIM, I. C. S. F.; MELO, L. F. C.; Validação em métodos cromatográficos e eletroforéticos. **Quím. Nova**, v. 27, n. 5. 2004.

RIBEIRO, M. L. **Remoção de Compostos Orgânicos de Águas por Ultra e Nanofiltração em Membranas Poliméricas**, 2002. Universidade Federal do Rio Grande do Sul.

RISSATO, S. R. **Determinação de resíduos de pesticidas em tabaco através de métodos analíticos de alta eficiência (SFE, HPLC, HRGC, CZE)**. São Carlos, SP, 1995. 164 p. Tese (Doutorado em Química), Universidade de São Paulo.

SANCHES, S. M.; SILVA, C. H. T. P.; CAMPOS, S. X.; VIEIRA, E. M.; Pesticida e seus respectivos riscos associados à contaminação da água. Pesticidas: **Revista de Ecotoxicologia e Meio Ambiente**, v. 13, p. 53-58, 2003.

SANCHES, S.; PENETRA, A.; RODRIGUES, A.; FERREIRA, E.; CARDOSO, V. V.; BENOLIEL, M. J.; CRESPO, M. T. B.; PEREIRA, V. J.; CRESPO, J. C. Nanofiltration of hormones and pesticides in different real drinking water sources. **Separation and Purification Technology**, v. 94, p. 44-53, 2012.

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

SARKAR, B.; VENKATESWRALU, N.; RAO, R. N.; BHATTACHARJEE, C.; KALE, V. Treatment of pesticide contaminated surface water for production of potable water by a

coagulation-adsorption-nanofiltration approach. **Desalination**, v. 212, n. 1-3, p. 129-140, 2007.

SCHAFER, A.I., FANE, A.G., WAITE, T.D., 2004, Nanofiltration—Principles and Applications, 1st ed., **Elsevier Advanced Technology**, Oxford.

SCHNEIDER, R. P.; TSUTIYA; M. T. **Membranas filtrantes para o tratamento de água, esgoto e água de reúso**. 1ª Ed. São Paulo: Associação Brasileira de Engenharia Sanitária e Ambiental, 2001.

SENS, M. L.; DALSSASSO, R. L.; MONDARDO, R. I.; MELO FILHO, L. C. (2006). **Filtração em margem. In: Pádua, V. L. (coord). Contribuição ao estudo da remoção de cianobactérias e microcontaminantes orgânicos por meio de técnicas de tratamento de água para consumo humano**. Rio de Janeiro: ABES – Prosab 4, 173-236p.

SILVA, CELSO LUIZ. **Análise da vulnerabilidade ambiental aos principais pesticidas recomendados para sistemas de produção de algodão, arroz, café, cana-de-açúcar, citros, milho e soja**. Universidade Estadual de Campinas: Faculdade de Engenharia Agrícola. Campinas. 2004.

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

SINDAG - SINDICATO NACIONAL DA INDÚSTRIA DE PRODUTOS PARA DEFESA AGRÍCOLA. Disponível em: <<http://www.sindag.com.br>>. Acesso em 08 de dezembro de 2011.

SINDAG - SINDICATO NACIONAL DA INDÚSTRIA DE PRODUTOS PARA DEFESA AGRÍCOLA - SINDAG. **Brasil supera os EUA no uso de agroquímicos – 2009a**. Disponível em <http://www.sindag.com.br/noticia.php?News_ID=1399>. Acesso em 10 de janeiro de 2012.

SINDAG - SINDICATO NACIONAL DA INDÚSTRIA DE PRODUTOS PARA DEFESA AGRÍCOLA. **Produtor usa mais**

agrotóxico que o necessário – 2009b. Disponível em <http://www.sindag.com.br/noticia.php?News_ID=1890>. Acesso em 10 de janeiro de 2012.

SINDAG - SINDICATO NACIONAL DA INDÚSTRIA DE PRODUTOS PARA DEFESA AGRÍCOLA . Agroquímicos: vendas sobem no acumulado do ano - 2011. Disponível em <http://www.sindag.com.br/noticia.php?News_ID=2209>. Acesso em 10 de janeiro de 2012.

SPADOTTO, C.; Gomes, M. A, F.; Luchini, L. C.; Andréa, M. M.. **Monitoramento do Risco Ambiental de Defensivos agrícolas, princípios e recomendações.** EMBRAPA. Doc ISSN 1516-4891. Dez.2004.

SOLOMON, K. R.; BAKER, D. B.; RICHARDS, R. P.; KENNETH, R. D.; KLAINE, S. J.; LAPOINT, T. W.; KENDALL, R.J.; WEISSKOPF, C. P.; GIDDINGS, J. M.; GIESY, J. P.; HALL JR, L. W.; WILLIAMS, W. M. - Ecological Risk Assessment of Atrazine in North American Surface Waters, **Environ. Toxicol. Chem.**, v. 15, n. 1; p. 31-76, 1996.

STOPPELLI, I. M. de B. **Agricultura Ambiente e Saúde: uma abordagem sobre o risco do contato com os defensivos agrícolas a partir de um registro hospitalar de referência regional.** 2005. 155 p. Tese (Doutorado em Ciências da Engenharia Ambiental). Programa de Pós Graduação em Ciências da Engenharia Ambiental. Universidade de São Paulo. Escola de Engenharia de São Carlos. São Carlos.

SUCEN – Superintendência de Controle de Endemias. Segurança em controle químico de vetores. 2000. Disponível em <<http://www.saude.sp.gov.br/sucen-superintendencia-de-controle-de-endemias/programas/seguranca-do-trabalhador/seguranca-em-controle-quimico-de-vetores>>. Acesso em 15 de julho de 2013.

TANAKA, T., ABE, K.-I., ASAKAWA, H., YOSHIDA, H., NAKANISHI, K., 1994, Filtration characteristics and structure of cake in crossflow filtration of bacterial suspension. **Journal of Fermentation and Bioengineering** 78: 455–461.

TEPUS, B., SIMONIC, M., & PETRINIC, I. (2009). Comparison between nitrate and pesticide removal from ground water using

adsorbents and NF and RO membranes. **Journal of hazardous materials**, 170(2-3), 1210-1217. doi:10.1016/j.jhazmat.2009.05.105

TOPP, E.; VALLAEYS, T.; SOULAS, G.; Pesticides microbial degradation and effects on microorganisms. In: VAN ELSAS, J. D.; JANSSON, J. K; TREVORS, J. T. **Modern soil microbiology**. New York, USA: Mercel Dekker, 1997. p. 547-575.

TSUTIYA, M. T.; SCHNEIDER, R. P. **Tratamento de Água e Esgoto Através de Membranas Filtrantes**. SANEAS, 1999.

USEPA. What is a Pesticide Disponível em <www.epa.gov/pesticides/whatis.html>. Acessado em.

VALLE, C. E.; **Qualidade Ambiental: ISO 14000**. 5ª Ed. São Paulo: Editora Senac São Paulo. 2004.

VAN DER BRUGGEN et al. Nanofiltration as a treatment method for the removal of pesticides from ground waters. **Dessalination**. V. 117, p. 139-147, 1998.

VAN DER BRUGGEN, B.; 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, p. 239-248, 2001.

WANG, W.; YE, Q. F.; DING, .; HAN, A. L.; WANG, H. Y.; LU, L.; GAN, J. Influence of soil factors on the dissipation of a new pyrimidinyloxybenzoic herbicide ZJ0273. **Journal of Agricultural and Food and Chemistry**, v.58, n.5, p.3062-3067, 2010.

WHO – WORLD HEALTH ORGANIZATION. Carbofuran in drinking-water. Background document for preparation of WHO Guidelines for drinking-water quality. Geneva, World Health Organization. 2003.

WHO – WORLD HEALTH ORGANIZATION. Carbaryl in drinking-water. Background document for preparation of WHO Guidelines for drinking-water quality. Geneva, World Health Organization. 2008.

WHO – WORLD HEALTH ORGANIZATION. Guidelines for drinking-water quality. Geneva, World Health Organization. 4rd ed. 2011.

ZHANG ET AL. (2004). Removal of pesticides by nanofiltration: effect of the water matrix. **Separation and Purification Technology**, v. 38, p. 163-172, 2004.