

UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO
ESCOLA POLITÉCNICA
JOSÉ CARLOS MIERZWA

**DESAFIOS PARA O TRATAMENTO DE ÁGUA DE
ABASTECIMENTO E O POTENCIAL DE APLICAÇÃO DO
PROCESSO DE ULTRAFILTRAÇÃO**

CONSULTA
FT-2717

São Paulo
2009

OK

UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO
ESCOLA POLITÉCNICA
JOSÉ CARLOS MIERZWA

**DESAFIOS PARA O TRATAMENTO DE ÁGUA DE ABASTECIMENTO
E O POTENCIAL DE APLICAÇÃO DO PROCESSO DE
ULTRAFILTRAÇÃO**

Tese apresentada à Escola Politécnica da
Universidade de São Paulo para a
obtenção do Título de Livre-Docente pelo
Departamento de Engenharia Hidráulica e
Sanitária, em Saneamento Ambiental.

Defendida em 27/5/09.

São Paulo
2009

UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO

Fis. ___257

Rub. ___aca



REITORIA

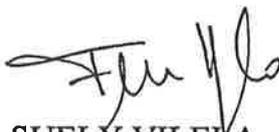
Proc. USP nº 03.1.1379.3.2

Portaria nº 946

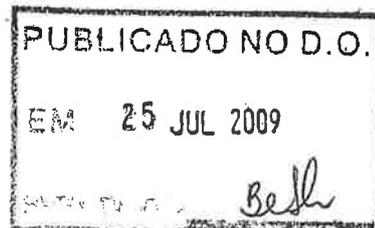
1204

A REITORA DA UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO, usando de suas atribuições legais, **EXPEDE** a presente Portaria para declarar que tendo JOSE CARLOS MIERZWA, Professor Doutor, ref. MS-3, do QDUSP-PG, em Regime de Dedicção Integral à Docência e à Pesquisa, lotado na Escola Politécnica (Departamento de Engenharia Hidráulica e Sanitária), obtido o título de Livre-Docente, conforme elementos constantes do Processo USP nº 03.1.1379.3.2, fica, a contar de 20/07/2009, designado para exercer a função de Professor Associado, ref. MS-5, do mesmo Quadro, Parte, Regime e Lotação, nos termos do artigo 84 do Estatuto da Universidade de São Paulo.

Reitoria da Universidade de São Paulo, 23 JUL 2009.


SUELY VILELA
Reitora

Por Deleg. v. o da M. Reitora
Art. 42 do Estatuto da USP
FRANCO MARIA LAJOLO
Vice-Reitor



AGRADECIMENTOS

Aos agentes financiadores do Programa de Pesquisa em Saneamento Básico, FINEP, Caixa Econômica Federal e CNPq, pelos recursos financeiros para o desenvolvimento da pesquisa.

Ao Prof. Dr. Ivanildo Hespanhol, pela significativa contribuição para o desenvolvimento de minha carreira acadêmica e ao estímulo para o desenvolvimento deste trabalho.

A todos os pesquisadores, alunos e amigos que colaboraram direta ou indiretamente para a realização da pesquisa.

RESUMO

Nesta pesquisa foi feita avaliação da viabilidade técnica e econômica do processo de ultrafiltração, com membranas enroladas em espiral, para o tratamento de água de abastecimento. O desenvolvimento deste tema levou em consideração os atuais problemas de qualidade das águas de mananciais utilizados para abastecimento e o fato do sistema convencional de tratamento de água apresentar limitações para enfrentar os novos desafios impostos. A avaliação foi feita com base nos resultados obtidos na operação de uma unidade piloto utilizando membranas de ultrafiltração com diferentes capacidades de separação. Procurou-se avaliar o desempenho operacional do sistema e também a capacidade de separação de contaminantes tradicionalmente utilizados para controle de desempenho de estações de tratamento de água, além de alguns contaminantes específicos, como nonilfenol, estrogênios naturais e etinilestradiol. A operação contínua da unidade piloto, totalizando 7.866 horas na primeira etapa e 10.600 horas na segunda, utilizando membranas com peso molecular de corte de 3.500 e 10.000 g.mol⁻¹, respectivamente, resultou em taxas médias de fluxo de 21,47 L.h⁻¹.m⁻², com pressão de 418,3 kPa, e 18,39 L.h⁻¹.m⁻², com pressão de 160,9 kPa. As remoções de cor e turbidez foram superiores a 90% e de *Escherichia coli* e coliformes totais foram de 100%. A partir dos custos de investimento e operação, determinou-se que o custo de produção de água por ultrafiltração é de US\$ 0,20 (vinte centavos de dólar), por metro cúbico e que as membranas são o item mais relevante na sua composição. Em relação aos novos riscos associados à qualidade da água, foi verificado que o etinilestradiol é o contaminante que exige maior atenção e que o processo de ultrafiltração apresentou potencial para a sua remoção. Como conclusão, pode-se afirmar que o processo de ultrafiltração apresenta elevado potencial de aplicação para tratamento de água no país.

Palavras-chave: Tratamento de água. Ultrafiltração. Avaliação de custos. PROSAB.

ABSTRACT

This work evaluates the technical and economical feasibility of ultrafiltration process for drinking water treatment, using spiral wound membranes. For the development of this research it was taken into account emerging issues related to drinking water quality and limitations of conventional water treatment systems to address these issues. The evaluation was done based on the results obtained from a pilot plant unit, using spiral wound ultrafiltration membranes with different molecular weight cut-off (MWCO), considering membrane operational performance as well as contaminant removal capacity, particularly the ones normally used for conventional drinking water treatment plants monitoring, besides nonylphenol, natural estrogens, and ethynilestradiol. Continuous operation during 7.866, and 10.600 hours using 3.500 and 10.000 g.mol⁻¹ MWCO membranes, respectively, resulted in a permeate flow rates of 21,47 L.h⁻¹.m⁻² at 418,3 kPa, and 18,39 L.h⁻¹.m⁻² at 160,9 kPa. Color and turbidity removal were higher than 90%, and *Escherichia coli* and total coliform achieved 100% removal. A preliminary cost analysis for an ultrafiltration system resulted in a treated water cost of US\$ 0.20 per cubic meter, and showed that membrane cost is the most relevant parameter. With regard the emerging risks related to drinking water quality it was determined that ethynilestradiol is the most relevant contaminant, and that its removal using ultrafiltration process could be possible. Based on these results it is concluded that ultrafiltration technology for drinking water treatment has a high potential for application in Brazil.

Keywords: Water treatment. Ultrafiltration. Costs evaluation. PROSAB.

SUMÁRIO

1. INTRODUÇÃO	1
2. OBJETIVOS.....	3
3. REVISÃO DA LITERATURA	4
3.1. Sistema convencional de tratamento de água para abastecimento .	4
3.2. Tecnologia de separação por membranas	7
3.2.1. <i>Projeto de sistemas de separação por membranas, que utilizam pressão hidráulica como força motriz.....</i>	<i>10</i>
3.3. Processos de separação por membranas para tratamento de água de abastecimento.....	12
3.4. Contaminantes orgânicos presentes em microquantidades em mananciais de água para abastecimento público	19
3.4.1. <i>Panorama sobre substâncias químicas disponíveis e sua presença em mananciais de água.....</i>	<i>21</i>
3.4.2. <i>Riscos associados aos contaminantes orgânicos potencialmente presentes em mananciais de água para abastecimento.....</i>	<i>24</i>
3.5. Presença de contaminantes orgânicos em mananciais de água para abastecimento.....	30
3.6. Remoção no tratamento.....	37
3.7. Comprometimento da qualidade da água dos mananciais da Região Metropolitana de São Paulo.....	39
3.8. Tendências para o futuro	42
4. METODOLOGIA	44
4.1. Equipe, materiais e métodos – PROSAB-04	46

4.1.1.	<i>Avaliação preliminar do potencial de utilização de sistemas de UF.....</i>	46
4.1.1.	<i>Avaliação na unidade piloto instalada no Reservatório Guarapiranga.....</i>	48
4.1.1.1.	<i>Condições operacionais da unidade piloto.....</i>	50
4.2.	Equipe, materiais e métodos PROSAB-05	56
5.	RESULTADOS E DISCUSSÃO.....	62
5.1.	Ensaio para a avaliação preliminar do processo de UF no laboratório do CIRRA	62
5.2.	Resultados do desempenho da unidade piloto - PROSAB-04.....	66
5.2.1.	<i>Desempenho operacional.....</i>	71
5.2.2.	<i>Eficiência na remoção de contaminantes.....</i>	77
5.3.	Resultados do desempenho da unidade piloto - PROSAB-05.....	81
5.3.1.	<i>Desempenho operacional.....</i>	82
5.3.2.	<i>Desempenho na remoção de contaminantes.....</i>	90
5.3.3.	<i>Avaliação da presença de perturbadores endócrinos em mananciais da RMSP e impactos sobre a saúde pública.....</i>	98
5.4.	Avaliação preliminar de custos do processo de ultrafiltração para tratamento de água de abastecimento	105
6.	CONCLUSÕES.....	110
7.	LISTA DE REFERÊNCIAS.....	113

LISTA DE FIGURAS

Figura 3.1 – Capacidade dos principais processos de separação por membranas que utilizam pressão hidráulica como força motriz	8
Figura 3.2 – Representação esquemática do funcionamento dos processos de separação por membranas na prática.	9
Figura 3.3 – Representação do ganho em inovação em função do investimento em pesquisa e desenvolvimento	14
Figura 3.4 – Distribuição das unidades de separação por membranas nos EUA	19
Figura 3.5 – Participação no valor de produção de algumas classes de atividades	22
Figura 3.6 – Representação do funcionamento do sistema endócrino com base no princípio da “gangorra” (WHO, 2002)	27
Figura 3.7 – Principais contaminantes identificados em cursos d’água nos Estados Unidos da América.	33
Figura 3.8 – Variação da condutividade elétrica da água do Reservatório Guarapiranga	41
Figura 4.1 – Indicação do local de instalação das unidades piloto utilizadas para o desenvolvimento da pesquisa.	45
Figura 4.2 – Esquema do arranjo utilizado nos ensaios por ultrafiltração	49
Figura 4.3 – Foto unidade ultrafiltração utilizada nos ensaios de laboratório	50
Figura 4.4 – Fluxograma de processo da unidade piloto de ultrafiltração do PROSAB-04	51
Figura 4.5 – Vista frontal da unidade piloto de ultrafiltração do PROSAB-04	52
Figura 4.6 – Vista lateral da unidade piloto de ultrafiltração do PROSAB-04	52
Figura 4.7 – Variação da viscosidade da água com a temperatura, para normalização da vazão de permeado.....	54

Figura 4.8 – Fluxograma da unidade piloto utilizada no PROSAB-05.....	58
Figura 4.9 – Vista geral da unidade piloto do PROSAB-05.....	59
Figura 4.10 – Vista lateral da unidade piloto do PROSAB-05	59
Figura 5.1 – Resultados do ensaio para a determinação da taxa de fluxo para a membrana de ultrafiltração com água tratada.....	63
Figura 5.2 - Valores de turbidez e condutividade do permeado produzido pelo processo de ultrafiltração no ensaio de 28/02/2005.	64
Figura 5.3 – Variação das vazões de alimentação, permeado e concentrado na unidade de ultrafiltração ao longo do ensaio com água da Represa Guarapiranga em 28/02/2005.	65
Figura 5.4 – Variação da vazão de permeado e da taxa de recuperação de água em função da pressão de operação, para o ensaio com água tratada.....	66
Figura 5.5 – Variação da taxa de fluxo de permeado normalizada pela pressão, em função da pressão de operação da unidade	67
Figura 5.6 – Variação da vazão de permeado e da taxa de recuperação de água em função da pressão de operação, para o ensaio com água do Reservatório Guarapiranga.....	68
Figura 5.7 – Recuperação da vazão de permeado após paradas não previstas.....	70
Figura 5.8 – Variação da perda de carga na membrana da unidade piloto antes da implantação dos procedimentos operacionais para melhoria de desempenho, no período de 07 a 21 de outubro de 2005	75
Figura 5.9 – Variação da perda de carga na membrana da unidade piloto após a implantação dos procedimentos operacionais para a melhoria de desempenho, no período de 26 de maio a 30 de junho de 2006	75
Figura 5.10 – Vazão de permeado e taxa global de recuperação de água pela unidade pilto PROSAB-04, ao longo de sua operação.....	76
Figura 5.11 – Desempenho da unidade piloto no período de 03 a 10/09/2007, sem a dosagem de hipoclorito de sódio, mas com o procedimento de paradas periódicas.....	83

Figura 5.12 – Desempenho da unidade piloto no período de 28/09 a 05/10/2007, com o início da dosagem de hipoclorito de sódio e paradas periódicas	84
Figura 5.13 – Desempenho da unidade piloto no período de 16/11 a 05/12/2007, sem a realização das paradas periódicas, mas com dosagem de hipoclorito de sódio.....	85
Figura 5.14 - Resultados da vazão de permeado obtida durante o período de 29/08/2007 a 22/12/2008 na unidade piloto PROSAB-05	88
Figura 5.15 – Dados de recuperação global de água na unidade piloto PROSAB-05	89
Figura 5.16 – Turbidez média obtida pelo analisador de processo na operação da unidade piloto PROSAB-05	92
Figura 5.17 - Diagrama esquemático do processo de avaliação e caracterização de riscos ambientais associados aos desreguladores	101
Figura 5.18 – Comparação do custo de tratamento de água pelos processos de ultrafiltração, convencional e convencional com carvão ativado	106
Figura 5.19 – Composição dos custos do sistema de ultrafiltração PROSAB-04	106
Figura 5.20 – Planilha de entrada de dados para cálculo do sistema de ultrafiltração.....	107
Figura 5.21 – Planilha com os resultados do dimensionamento do sistema de ultrafiltração.....	107
Figura 5.22 – Planilha do dimensionamento do sistema de limpeza química e cálculo do consumo de reagentes	108
Figura 5.23 – Planilha dos custos associados ao sistema de ultrafiltração	108
Figura 5.24 – Planilha com o custo de investimento da unidade de ultrafiltração.....	108
Figura 5.25 – Planilha com os custos de operação.....	108
Figura 5.26 – Custo do tratamento de água por ultrafiltração PROSAB-05	109

LISTA DE TABELAS

Tabela 3.1 – Valores típicos para taxa de fluxo em membranas.....	10
Tabela 3.2 – Associação de membranas enroladas em espiral em série por vaso de pressão e a taxa de recuperação de água	11
Tabela 3.3 – Variáveis de qualidade da água bruta para ensaios de micro e ultrafiltração.....	15
Tabela 3.4 – Dados de produção de fertilizantes, defensivos agrícolas e detergentes sintéticos e outros produtos no Brasil, em 2006.....	23
Tabela 3.5 – Dados sobre atendimento no abastecimento de água e coleta e tratamento de esgotos, por região geográfica do país, em 2006.	25
Tabela 3.6 – Excreção diária, em microgramas, de estrogênios pelos seres humanos	32
Tabela 3.7 – Estimativa da carga de alguns estrógenos lançada no meio ambiente por seres humanos.....	36
Tabela 3.8 – Substâncias químicas e tecnologias de tratamento avaliadas no projeto desenvolvido pela EPA	38
Tabela 3.9 – Resultados do monitoramento de algumas variáveis de qualidade da água do Reservatório Guarapiranga, no ponto de captação da SABESP.....	40
Tabela 4.1 – Características dos equipamentos utilizados para a realização das análises	48
Tabela 4.2 – Variáveis de qualidade utilizadas para avaliar o desempenho da unidade piloto de ultrafiltração	55
Tabela 5.1- Caracterização físico-química de amostras de água bruta da Represa Guarapiranga coletadas nos dias 15/2/2005 e 22/02/2005 para realização dos ensaios no CIRRA.....	62
Tabela 5.2 – Modificações na unidade piloto ao longo da operação.....	69
Tabela 5.3 – Dados sobre as operações de limpeza química da unidade piloto PROSAB-04	73

Tabela 5.4 – Resultados das análises de amostras da água bruta, realizadas pelo CIRRA (Agosto de 2005 a Abril de 2006)	78
Tabela 5.5 – Resultados das análises de amostras do permeado, realizadas pelo CIRRA (Agosto de 2005 a Abril de 2006)	78
Tabela 5.6 - Resultados das análises de amostras da água bruta, realizadas pela SABESP (Setembro de 2005 a Março de 2006).....	79
Tabela 5.7 - Resultados das análises de amostras do permeado, realizadas pela SABESP (Setembro de 2005 a Março de 2006).....	79
Tabela 5.8 – Resultados do ensaio para remoção de etinilestradiol pelo sistema de ultrafiltração.....	80
Tabela 5.9 – Dados de operação da unidade piloto PROSAB-05	87
Tabela 5.10 – Resultados das análises das amostras de água bruta para as variáveis utilizadas no controle da eficiência de remoção de contaminantes pela piloto PROSAB-05	91
Tabela 5.11 – Resultados das análises para amostras de permeado para as variáveis para controle da eficiência de remoção de contaminantes pela piloto PROSAB-05.....	91
Tabela 5.12 – Resultados do monitoramento de nonilfenol na unidade piloto PROSAB-05	93
Tabela 5.13 – Resultados do monitoramento de estrogênios na unidade piloto PROSAB-05.....	93
Tabela 5.14- Resultados do monitoramento de etinilestradiol na unidade piloto PROSAB-05.....	94
Tabela 5.15 – Resultados das análises de nonilfenol para os ensaios na unidade piloto PROSAB-05	95
Tabela 5.16 – Resultados das análises de 17-beta-estradiol para os ensaios na unidade piloto PROSAB-05	96
Tabela 5.17 – Resultados das análises de etinilestradiol para os ensaios na unidade piloto PROSAB-05	96
Tabela 5.18 – Resultado do monitoramento de nonilfenol	99
Tabela 5.19 – Resultados do monitoramento de estrogênios	99

Tabela 5.20 – Valores de CENO para Nonilfenol, 17-beta-Estradiol e Etinilestradiol.....	103
Tabela 5.21 – Relação entre as concentrações máximas dos desreguladores endócrinos identificados nos mananciais da RMBH e RMSP e valores da CENO.....	103
Tabela 5.22 – Proposta para caracterização de riscos associados à presença de desreguladores endócrinos em mananciais de abastecimento.....	104

LISTA DE ABREVIATURAS

- CAS – Chemical Abstract Service.
- CETESB – Companhia de Tecnologia Ambiental do Estado de São Paulo
- CIRRA – Centro Internacional de Referência em Reúso de Água
- CNPq – Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico
- COT – Carbono Orgânico Total
- CUFSA – Centro Universitário Fundação Santo André
- DE – Desregulador Endócrino
- DTI – Desenvolvimento Tecnológico e Industrial
- EPA – Agência Americana de Proteção Ambiental (Environmental Protection Agency)
- EPUSP – Escola Politécnica da Universidade de São Paulo
- FINEP – Financiadora de Estudos e Projetos
- IC – Iniciação Científica
- IPCS – International Programme on Chemical Safety
- MON – Materia Orgânica Natural
- NMP – Número mais porvável
- OMS – Organização Mundial de Saúde
- PROSAB – Programa de Pesquisa em Saneamento Básico
- RMBH – Região Metropolitana de Belo Horizonte
- RMSP – Região Metropolitana de São Paulo
- SABESP – Companhia de Saneamento Básico do Estado de São Paulo
- THM – Trihalometanos
- uC – Unidade de cor
- UFOP – Universidade Federal de Ouro Preto
- UNT – Unidade nefelométrica de turbidez
- uT – Unidade de turbidez
- VMP – Valor máximo permitido
- WHO – World Health Organization

1. INTRODUÇÃO

Atualmente, regiões com alto índice de urbanização vêm sofrendo com os problemas de escassez de água, resultado de uma demanda elevada e dos problemas de poluição dos corpos d'água.

Devido à ocupação desordenada dos espaços urbanos, inclusive áreas de mananciais, as principais fontes utilizadas para abastecimento humano passam a ter a sua qualidade comprometida, seja pelo lançamento de esgotos domésticos, industriais ou devido às cargas difusas. Tais despejos, por sua vez, constituem uma grande ameaça aos consumidores da água proveniente desses mananciais, principalmente devido à ampla gama de compostos químicos lançados e que não são removidos pelos processos geralmente utilizados para o tratamento da água.

Além dos contaminantes tradicionalmente contemplados na legislação relativa à qualidade da água para abastecimento humano, uma nova classe de contaminantes tem despertado preocupação, a dos desreguladores endócrinos. Estes contaminantes são importantes, pois em concentrações muito baixas são capazes de provocar alterações no sistema endócrino de organismos vivos (WHO, 2002).

Em muitos países a preocupação com esta nova classe de contaminantes já resultou no desenvolvimento de várias pesquisas e projetos sobre o tema, inclusive com o desenvolvimento de diretrizes para regulamentação do registro, distribuição e uso de substâncias com potencial de interferir no sistema endócrino de organismos vivos (CEC, 2007; CEC, 2004).

O avanço tecnológico ocorrido ao longo das últimas décadas colocou no mercado processos alternativos de tratamento de água. Os processos de separação por membranas, microfiltração, ultrafiltração, osmose reversa e a eletrodialise, os quais eram restritos a aplicações muito específicas, principalmente para produção de água com elevado grau de pureza utilizada na indústria farmacêutica, eletrônica e nuclear, ou dessalinização da água do mar para produção de água potável.

Este acontecimento foi resultado, principalmente, da ampliação da escala de produção, possibilitando que o custo de equipamentos baseados nesta tecnologia se

tornasse competitivo em relação aos sistemas tradicionalmente utilizados (MIERZWA, et al., 2008; ZACERKOWNY, 2007).

Em vários países da Europa, nos Estados Unidos e na China, além de outros países, onde as pesquisas e estudos sobre a tecnologia de separação por membranas têm avançado muito, a utilização dos processos de separação por membranas para tratamento de água já é uma opção consolidada (MICKLEY, 2006; BENTAMA, et al., 2004; NICOLAISEN, 2003; HOFMAN, et al., 1998; Ma, et al., 1998; WILBERT, et al., 1998; JACANGELO, TRUSSELL, WATSON, 1997).

No Brasil, a utilização de tecnologias de separação por membranas ainda é muito incipiente, com aplicações específicas em processos industriais, em geral, para produção de água com elevado grau de qualidade nas indústrias farmacêuticas, ou para processos de separação ou concentração na indústria alimentícia.

Este panorama reforça a necessidade do desenvolvimento de uma pesquisa sobre o desempenho de processos de separação por membranas para a avaliação do potencial da utilização desta tecnologia na produção de água potável, a partir de mananciais que apresentam problemas de qualidade.

Além disto, com o melhor conhecimento do potencial dos processos de separação por membranas para tratamento de água, será possível o desenvolvimento de novas áreas de pesquisa no país, especificamente sobre a síntese de membranas e fabricação de equipamentos para tratamento de água e efluentes.

2. OBJETIVOS

Geral:

- Avaliar o desempenho do processo de ultrafiltração, utilizando-se membranas enroladas em espiral, no tratamento de água para abastecimento público, para verificar a viabilidade técnica e econômica de sua utilização nas condições nacionais.

Específicos:

- Avaliar e discutir os atuais problemas de qualidade dos mananciais para abastecimento;
- Avaliar o desempenho operacional do processo de ultrafiltração para tratamento de água para abastecimento;
- Avaliar a presença de alguns desreguladores endócrinos em mananciais da RMSP e a sua relevância para o abastecimento de água, por meio de uma avaliação preliminar de riscos;
- Realizar uma avaliação preliminar de custos do processo de ultrafiltração com membranas enroladas em espiral para tratamento de água de abastecimento.

3. REVISÃO DA LITERATURA

3.1. Sistema convencional de tratamento de água para abastecimento

O sistema convencional de tratamento de água passou a ser amplamente utilizado a partir do final do Século XIX e começo do Século XX, a partir da constatação científica que organismos microscópicos presentes na água podiam transmitir doenças (OKUN, 2003; EPA, 2000). Inicialmente o sistema convencional de tratamento de água envolvia apenas as etapas de filtração e desinfecção e com o passar do tempo foram se tornando cada vez mais complexos, em decorrência dos elevados níveis de urbanização e industrialização, verificados em muitas regiões do Planeta.

O tratamento convencional físico-químico consiste nos processos de coagulação, floculação, sedimentação, filtração e desinfecção com cloro, tendo como principais objetivos a remoção de sólidos em suspensão e inativação de microrganismos.

A coagulação visa neutralizar as cargas elétricas das partículas, através da adição de compostos químicos que apresentam, em geral, cargas positivas (MIERZWA e HESPANHOL, 2001 a). Após o processo de coagulação, a água contendo partículas desestabilizadas é submetida ao processo de floculação, cujo objetivo é promover "choques" entre as partículas para que elas se agrupem, formando assim flocos maiores, para, posteriormente, sedimentarem nos decantadores. Para o processo de desinfecção o cloro e seus derivados podem ser destacados como principais produtos utilizados em estações de tratamento de água para consumo humano (EPA, 1999 a). Contudo, a presença de matéria orgânica natural (MON), nos mananciais, como resultado da degradação natural da vegetação e animais mortos, associada ao processo de desinfecção com cloro, chamou a atenção para os contaminantes químicos, pelo potencial de geração de compostos orgânicos

clorados, denominados de Trihalometanos (THM), subprodutos da desinfecção (OKUN, 2003).

A preocupação com os trihalometanos se deve ao potencial de danos à saúde humana pela exposição de longo prazo, principalmente o desenvolvimento de cânceres, o que conduziu ao desenvolvimento de padrões de qualidade de água mais restritivos.

Como conseqüência do potencial de formação de THM, resultado da reação química entre a MON presente na água e o cloro, principal agente de desinfecção, e maior restrição da legislação, os sistemas convencionais de tratamento de água tiveram que ser adaptados para enfrentar este novo desafio (EPA, 1999 b). O processo proposto para enfrentar este problema foi denominado de "coagulação melhorada", do inglês "*enhanced coagulation*".

O processo de coagulação melhorada refere-se ao processo empregado para possibilitar uma melhor remoção das substâncias precursoras dos subprodutos da desinfecção, ou seja, a matéria orgânica natural (EPA, 1999 b). Para isto, é necessário modificar as condições do processo de coagulação e substituir os produtos químicos tradicionalmente utilizados no sistema convencional. O controle da eficiência do processo passa a ser feita pelo monitoramento, além de variáveis como turbidez e cor, da concentração de carbono orgânico total (COT). Outro aspecto importante é que o consumo de produtos químicos é significativamente superior ao do processo convencional, o que implica em maior produção de lodo e maiores custos de tratamento.

Com a ocupação desordenada das várzeas dos mananciais, fato que ocorre em muitos dos reservatórios de abastecimento, as fontes de água potável estão se tornando comprometidas e, conseqüentemente, com dificuldades em atender os padrões de potabilidade exigidos. Tais ocupações contribuem para o surgimento de outros problemas de qualidade de água, como a eutrofização, resultado do excesso de nutrientes nos corpos d'água, com potencial de desenvolvimento de florações de algas tóxicas, como as cianobactérias (BARTRAM et al., 1999).

O fenômeno de eutrofização também pode resultar em problemas operacionais nas estações convencionais de tratamento de água, com a necessidade de alteração das condições de operação, como pré-oxidação (LI et al., 2009; CHEN, YEH e TSENG, 2009; CHEN e YEH, 2005), substituição e/ou otimização da dosagem de produtos químicos (CHENG e CHI, 2003; HRUDEY et al., 1999), com o risco de

perda de eficiência no tratamento e conseqüentemente da qualidade da água produzida.

É importante considerar, ainda, os problemas associados aos demais tipos de poluentes que podem estar presentes nos mananciais de água para abastecimento, como os produtos farmacêuticos e de higiene pessoal e a classe dos desreguladores endócrinos, amplamente pesquisados na atualidade (TERNES, GIGER e JOSS, 2006), e que serão abordados neste trabalho.

Isto demonstra a relevância do desenvolvimento de pesquisas e estudos sobre processos alternativos ao sistema convencional de tratamento, o qual passa a ser insuficiente para assegurar o fornecimento de água para abastecimento público, principalmente em regiões críticas de poluição.

Assim, técnicas mais modernas como, por exemplo, os processos de separação por membranas, podem ser uma opção, pois além de remover partículas em suspensão da água, têm capacidade para remover microorganismos, bactérias, vírus e até mesmo substâncias orgânicas e inorgânicas dissolvidas (MIERZWA e HESPANHOL, 2001 b).

Além disso, as membranas apresentam as seguintes vantagens em relação ao processo de tratamento convencional:

- Não necessitam de produtos químicos para a remoção dos contaminantes;
- A qualidade da água produzida é pouco influenciada pela qualidade da água bruta;
- Se constituem de unidades compactas, exigindo menor espaço para implantação;
- Possuem características operacionais mais simples.

Com isso, o processo de separação por membranas pode ser uma alternativa adequada para substituição, ou complementação, dos processos convencionais de tratamento de água para abastecimento público.

3.2. Tecnologia de separação por membranas

A tecnologia de separação por membranas envolve a utilização de membranas sintéticas, porosas ou semipermeáveis, orgânicas ou inorgânicas, em uma configuração adequada, para separar de um fluido, partículas sólidas de pequeno diâmetro, bactérias, vírus, moléculas orgânicas, compostos iônicos de baixo peso molecular e até gases. Para tratamento de água os processos de separação por membranas que mais se destacam são (MIERZWA e HESPANHOL, 2005):

- Microfiltração;
- Ultrafiltração;
- Nanofiltração;
- Osmose Reversa; e
- Eletrodiálise.

O que difere cada um destes processos são a capacidade de separação de contaminante e o tipo e intensidade da força motriz utilizada para promover a separação, além da forma de separação do contaminante. Na microfiltração, ultrafiltração, nanofiltração e osmose reversa, a pressão hidráulica é utilizada para promover a separação entre a água e os contaminantes e é a água que atravessa a membrana. Já no processo de eletrodiálise, a separação é obtida por uma diferença de potencial elétrico aplicado entre as membranas e, neste caso, são os contaminantes que atravessam a membrana.

A Figura 3.1 apresenta de maneira esquemática a capacidade de separação dos processos de separação por membranas que utilizam a pressão hidráulica como força motriz (MIERZWA e HESPANHOL, 2005).

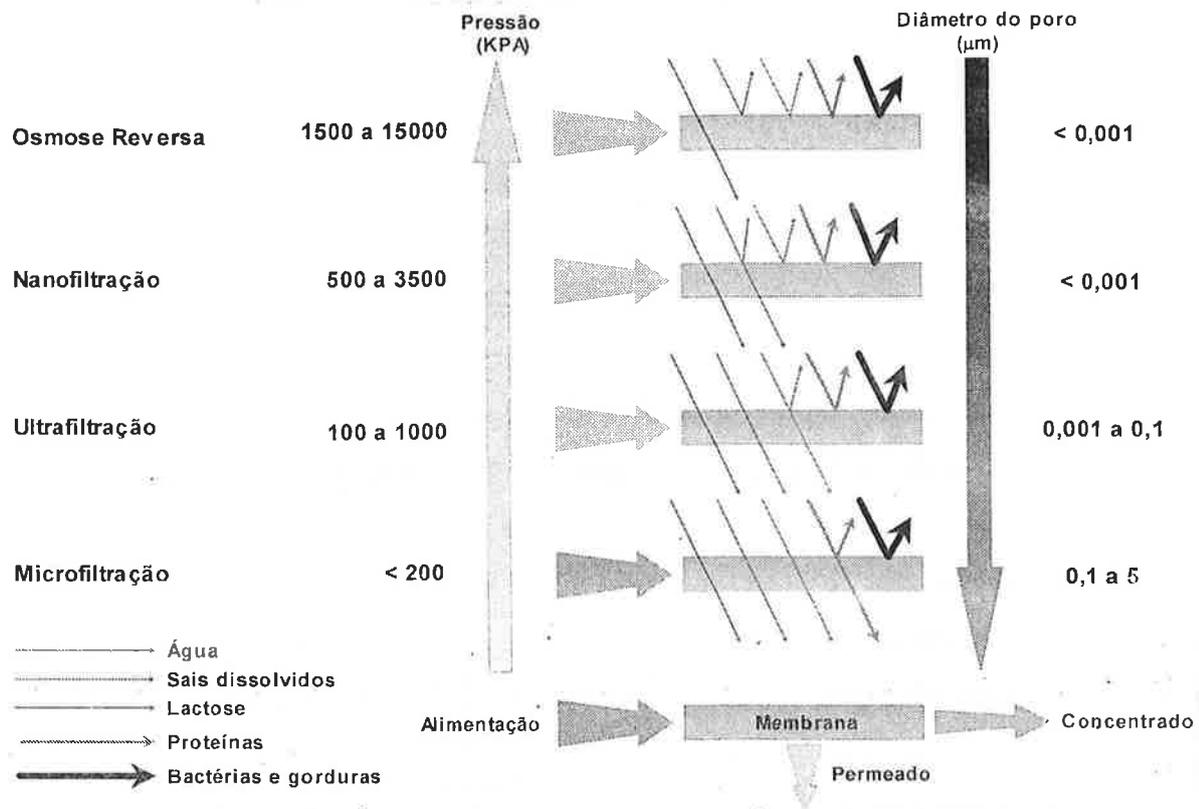


Figura 3.1. – Capacidade dos principais processos de separação por membranas que utilizam pressão hidráulica como força motriz

Muitas vezes os processos de separação por membranas são comparados com os processos de filtração convencional, contudo, várias características fazem com que estes processos sejam distintos, podendo-se destacar os seguintes aspectos:

- O fluxo de água é paralelo às membranas, ou seja, não é necessário que todo o fluido a ser tratado passe através da membrana;
- São eficientes para a separação de partículas sólidas e compostos orgânicos e inorgânicos dissolvidos, inclusive gases;
- A pressão de operação de alguns dos sistemas de separação por membranas é significativamente maior que nos processos de filtração convencional.

Nos processos de separação por membranas sempre estarão envolvidos três fluxos distintos, a alimentação, o concentrado e o permeado ou purificado. A Figura 3.2 ilustra os fluxos envolvidos nos processos de separação por membranas na prática.

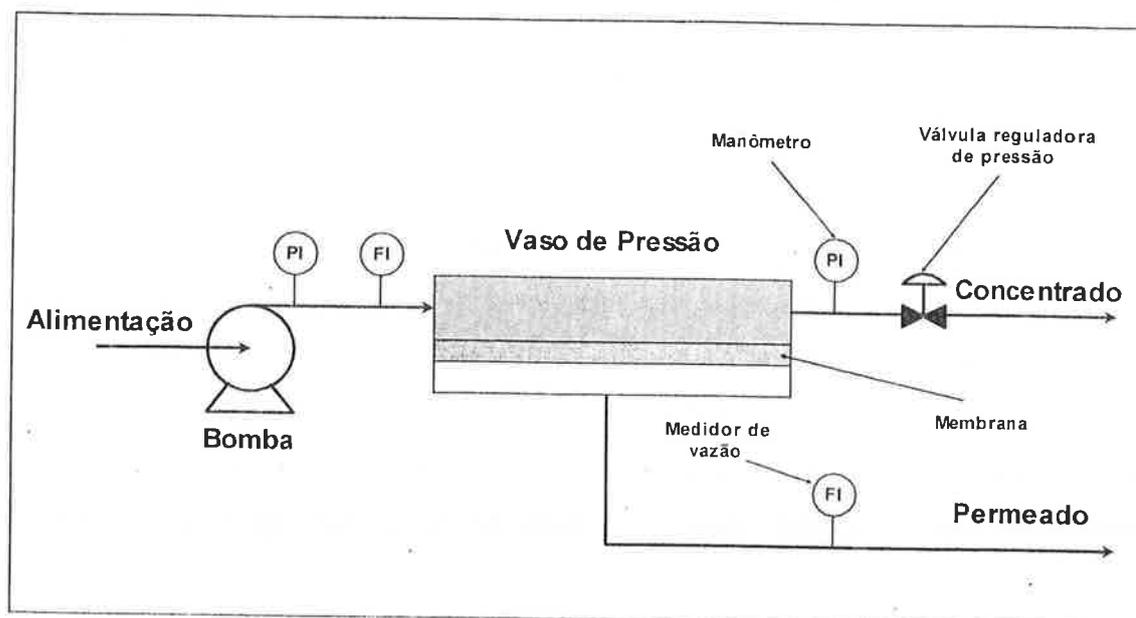


Figura 3.2 – Representação esquemática do funcionamento dos processos de separação por membranas na prática.

Dependendo do processo selecionado a conversão da alimentação em permeado ou purificado pode ser superior a 95% e a rejeição de contaminantes pode ser superior a 99% (MIERZWA e HESPANHOL, 2005).

As membranas utilizadas nos equipamentos de tratamento de água podem apresentar configurações variadas, por exemplo, placas planas, fibras ocas, tubulares e enroladas em espiral. Comercialmente, a configuração típica das membranas de osmose reversa e nanofiltração é a enrolada em espiral, para as membranas de micro e ultrafiltração existem também as configurações, tubular e fibra oca ou capilar, enquanto para a eletrodialise são utilizadas membranas planas. Dados específicos sobre cada uma das configurações disponíveis podem ser obtidos em literatura relacionada ao tema (MIERZWA e HESPANHOL, 2005; EPA, 2005; SCHNEIDER e TSUTIYA, 2001; WAGNER, 2001, WILBERT et al, 1998; AWWA, 1996), ou então, mediante consulta aos fornecedores de membranas.

Como qualquer outra tecnologia para tratamento de água, os processos de separação por membranas também apresentam vantagens e limitações. O conhecimento, principalmente, das limitações dos processos de separação por membranas é de fundamental importância para que a utilização destes processos possa resultar no máximo benefício possível, levando-se em consideração fatores técnicos e econômicos.

3.2.1. *Projeto de sistemas de separação por membranas, que utilizam pressão hidráulica como força motriz*

O desenvolvimento do projeto de sistemas de separação por membranas é feito com base nas características da água de alimentação, na qualidade a ser obtida, na vazão a ser produzida, na capacidade de produção da membrana selecionada e na taxa de recuperação estabelecida.

Com relação à capacidade de produção das membranas, na Tabela 3.1 são apresentados alguns valores para as taxas de fluxo dos tipos de membranas disponíveis.

Tabela 3.1 – Valores típicos para taxa de fluxo em membranas

<i>Processo</i>	<i>Taxa de Fluxo (L.h⁻¹.m⁻²)</i>
Osmose Reversa	15 a 25
Nanofiltração	20 a 30
Ultrafiltração ^a	25 a 50
Microfiltração ^{a, b}	Não há uma regra geral, podendo ser considerados valores entre 50 a 70 ^c

a – Em geral é necessário realizar ensaios piloto para determinar a taxa de fluxo.

b – De acordo com dados de alguns fornecedores de membranas, estes valores podem ser maiores ou menores.

c – acrescentado pelo autor.

Fonte: (WAGNER, 2001)

A taxa de recuperação de água nos sistemas de separação por membranas é função da configuração da membrana e do arranjo selecionado, variando de menos de 10 % por passagem, quando a operação é em fluxo tangencial, ou de até 100%, quando se opera com filtração total ("dead end"). Assim é necessário estudar arranjos que permitam uma maior recuperação, o que é feito colocando-se membranas em série ou trabalhando-se com a recirculação de concentrado. No caso específico de membranas enroladas em espiral, é possível fazer associações de membranas e vasos de pressão em série.

Na Tabela 3.2 são apresentados dados relacionados à quantidade de membranas enroladas em espiral que podem ser colocadas em série em um mesmo vaso de pressão e a taxa de recuperação de água obtida por vaso.

Tabela 3.2 – Associação de membranas enroladas em espiral em série por vaso de pressão e a taxa de recuperação de água

<i>Processo</i>		<i>MF</i>	<i>UF</i>	<i>NF</i>	<i>OR</i>
Número de membranas por vaso	Faixa Típico	1 a 2 2	1 a 4 3	1 a 6 6	1 a 8 6
Taxa de recuperação de água (%)		10 a 19	10 a 34	10 a 47	

Adaptado de Wagner, 2001.

Outro aspecto de grande relevância nos processos de separação por membranas refere-se aos materiais de fabricação. Isto é mais importante no caso das membranas poliméricas. Duas características de grande interesse em tratamento de água, associadas ao tipo de polímero utilizado na fabricação das membranas, são:

- Potencial para a formação de depósitos → o potencial de formação de depósitos está associado com a afinidade ou não do polímero pela água, ou seja, hidrofiliçidade ou hidrofobicidade. Membranas hidrofílicas têm uma menor propensão para a formação de depósitos, o que irá resultar em uma maior produtividade;
- Resistência a agentes oxidantes → alguns tipos de polímeros não toleram agentes oxidantes. Membranas fabricadas com esses polímeros não podem ser expostas aos agentes de oxidação como, por exemplo, cloro e seus derivados.

Por natureza, a maioria dos polímeros apresenta certo grau de hidrofobicidade e, na prática, o critério para a seleção do material da membrana é escolher aquele que é o menos hidrofóbico possível.

Com relação à resistência aos agentes de oxidação, em alguns casos é possível utilizar membranas fabricadas com materiais poliméricos que toleram determinados níveis de agentes de oxidação, ressaltando-se que esta condição acaba sendo restrita aos processos de microfiltração e ultrafiltração.

A utilização dos processos de separação por membranas exige, na maioria dos casos, sistemas de pré-tratamento, de modo a melhorar o desempenho das membranas, ao mesmo tempo em que as protegem. Para os processos de micro e ultrafiltração, as exigências com relação ao pré-tratamento são menores e podem restringir-se à utilização de sistemas de filtração para evitar a obstrução da passagem de fluido no canal de alimentação. Já para os processos de nanofiltração,

osmose reversa e eletrodialise, as exigências são maiores, visto que estes são utilizados para a separação de contaminantes solúveis.

3.3. Processos de separação por membranas para tratamento de água de abastecimento

Ainda hoje, a tecnologia mais amplamente utilizada para tratamento de água para abastecimento é o sistema convencional, contemplando as etapas de coagulação, floculação, sedimentação, filtração e desinfecção. Contudo, em países desenvolvidos, como Estados Unidos da América, Canadá e Inglaterra, a crescente preocupação com os subprodutos da desinfecção e com microrganismos específicos fez com que novas tecnologias passassem a ser consideradas, dentre as quais os processos de separação por membranas, (EPA, 2005; JACANGELO, TRUSSELL, WATSON, 1997).

De acordo com Jacangelo, Trussell e Watson (1997), a ampliação do uso dos processos de separação por membranas é resultado do aumento do número e restrições das normas sobre qualidade da água para abastecimento.

O estabelecimento, nos Estados Unidos da América, da norma sobre tratamento aprimorado de água de superfície ("*Long Term Enhanced Surface Water Treatment Rule*"), identificou os processos de separação por membranas, microfiltração, ultrafiltração, nanofiltração e osmose reversa, como opções de tratamento para atingir os níveis exigidos para a remoção de criptosporídeos (EPA, 2005).

Outra norma que merece ser destacada é a que trata dos subprodutos da desinfecção ("*Stage 2 Disinfection Byproducts Rule*"), a qual estabelece limites de concentração para os subprodutos da desinfecção na água para abastecimento público, como Trihalometanos (THMs) e Ácidos Haloacéticos (AHA). Neste caso, os processos de separação por membranas, principalmente a UF, a NF e a OR, podem remover da água, antes da etapa de desinfecção, os precursores dos THMs e AHA, ou seja, a matéria orgânica natural, além de outros compostos orgânicos sintéticos (JACANGELO, TRUSSELL, WATSON, 1997).

Fatos que demonstram a ampliação do interesse pelos processos de separação por membranas são os pedidos de verificação de tecnologias para a Agência Americana de Proteção Ambiental (USEPA).

A USEPA tem um programa de verificação de tecnologias com o objetivo de divulgar novas tecnologias ambientais através da verificação do desempenho e disseminação de informações. Várias empresas fabricantes de equipamentos têm solicitado a USEPA, através do Programa de Verificação de Tecnologias Ambientais, a emissão de parecer para certificação de seus equipamentos (NSF, 2003, 2002, 2000 a, b, c).

Além disto, é importante considerar, também, as questões de mercado e investimento em pesquisa e desenvolvimento. Por exemplo, a construção de um gráfico do retorno ou benefícios em função dos investimentos em pesquisa em desenvolvimento, mostra que, para as tecnologias convencionais, é necessário um alto investimento para um pequeno avanço em termos de inovação. Por outro lado, o investimento em novas tecnologias, como em processos de separação por membranas, pode resultar em avanços expressivos, conforme ilustra a Figura 3.3 (MALLEVALLE, ODENDAAL, WISNER, 1996).

Outro indicador da relevância do uso dos processos de separação por membranas para tratamento de água é a quantidade de pesquisas associadas a este tema.

Em 1996, Nakatsuka, Nakate e Miyano, estudaram o tratamento de água potável utilizando um sistema de ultrafiltração com membranas de fibra oca (NAKATSUKA, NAKATE e MIYANO, 1996). No estudo desenvolvido, a partir de água de um rio, foi feita a avaliação do desempenho do sistema de ultrafiltração, operando com fluxo tangencial e contralavagens periódicas, utilizando membranas de acetato de celulose e de polietersulfona.

Como resultado do estudo foi verificado que as membranas hidrofílicas, neste caso de acetato de celulose, apresentavam maior fluxo de água e que a qualidade da água produzida, por todas as membranas avaliadas, era mantida praticamente constante, mesmo com uma grande variação da qualidade da água de alimentação.

Doyen (1997) fez uma avaliação das inovações sobre o processo de ultrafiltração para a produção de água potável em grande escala. Foi feita uma revisão sobre as propriedades das membranas, tipos de módulos existentes e modos de operação dos sistemas.

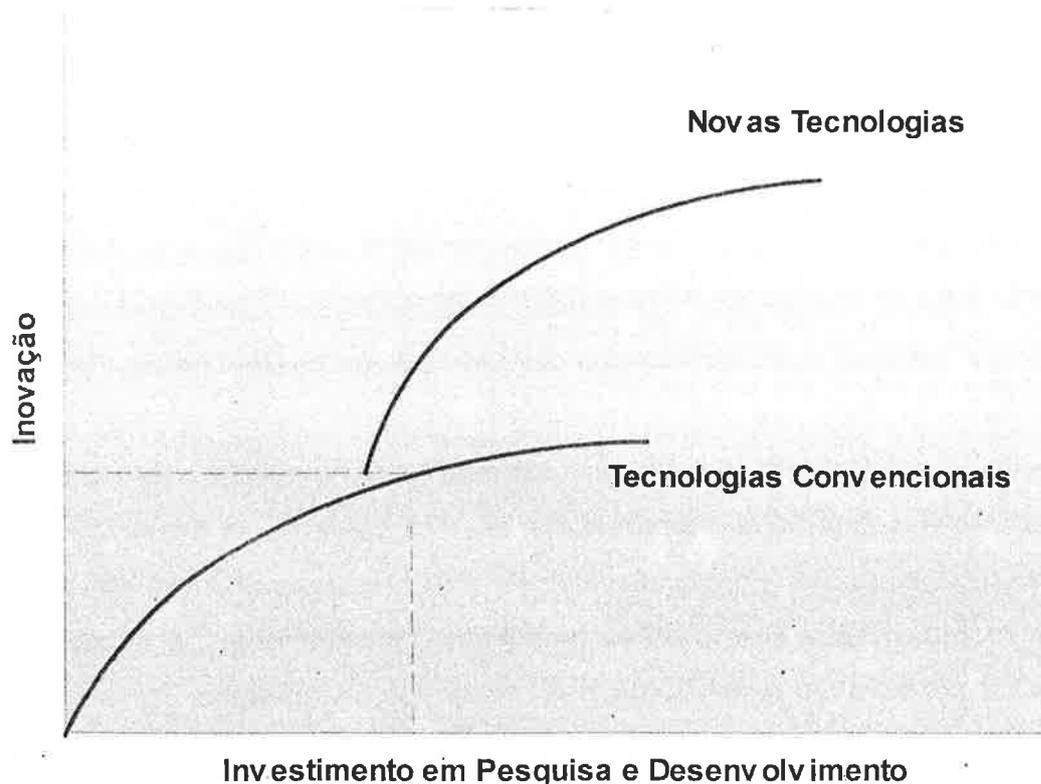


Figura 3.3 – Representação do ganho em inovação em função do investimento em pesquisa e desenvolvimento

As conclusões da avaliação feita por Doyen (1997) indicavam o crescimento potencial da utilização do processo de ultrafiltração para tratamento de água, destacando os avanços sobre as melhorias das características das membranas, do projeto dos módulos e das condições operacionais do sistema.

Pianta e colaboradores (1998) desenvolveram uma pesquisa sobre a utilização de micro e ultrafiltração para tratamento de água de abastecimento a partir de águas de nascentes cársticas. Nesta pesquisa os aspectos relacionados à variação da qualidade da água bruta, induziram a utilização de sistemas flexíveis e confiáveis de tratamento, visando garantir a qualidade da água para abastecimento público. Assim foram estudados os processos de micro e ultrafiltração em escala piloto, por um período de 15 e 12 meses, respectivamente, para remoção de material particulado e alguns compostos orgânicos específicos (PIANTA et al., 1998). A Tabela 3.3 mostra as variáveis de qualidade da água bruta utilizada nos ensaios piloto.

Tabela 3.3 – Variáveis de qualidade da água bruta para ensaios de micro e ultrafiltração

<i>Variáveis</i>	<i>Valores</i>		
	<i>Média</i>	<i>Mínimo e Máximo</i>	<i>Em eventos de chuva</i>
Turbidez (UNT)	1,45	0,1 – 4,6	130
Carbono Orgânico Total (mg.L ⁻¹)	0,9	0,6 – 1,4	6,5
Carbono Orgânico Dissolvido (mg.L ⁻¹)	0,8	0,6 – 1,2	5,1
ABS UV 254 nm (m ⁻¹)	1,4	1,2 – 1,7	16,9
Tetracloroeteno (µg.L ⁻¹)	10	1 – 18	80
Tricloroeteno (µg.L ⁻¹)	6	1 – 10	40
Atrazina (ng.L ⁻¹)	60	< 10 – 150	1400
Oocistos de criptosporídeos (nº/20 mL)	3,2	< 1 - 5	--

Fonte: Pianta et al., 1998

Nos ensaios com a unidade piloto de microfiltração foi verificado um bom desempenho para baixos valores de turbidez na água de alimentação e que elevados valores de turbidez provocavam o entupimento da membrana.

Para possibilitar a remoção de matéria orgânica natural e outros contaminantes orgânicos foi feita a dosagem de carvão ativado em pó, obtendo-se resultados satisfatórios, tanto em termos de quantidade de água produzida, como de qualidade. Em relação à unidade piloto de ultrafiltração foi verificada a influência da turbidez da água de alimentação sobre o fluxo através da membrana. Com a utilização de carvão ativado em pó, a turbidez da água de alimentação deixou de exercer influência significativa sobre o desempenho da membrana. Fazendo-se ajustes na dosagem de carvão ativado em pó foi observada uma redução significativa na concentração de tetracloroeteno, tricloroeteno e Atrazina, atingindo-se eficiências de remoção entre 75% e 90% (PIANTA et al., 1998).

A necessidade de utilizar carvão ativado em pó no sistema de ultrafiltração foi resultado do tipo de membrana selecionada, com peso molecular de corte de 100.000 g.mol⁻¹.

Com o objetivo de ampliar a capacidade de uma estação de tratamento de água de Amsterdã, Hofman e colaboradores (1998), desenvolveram uma pesquisa para avaliar o potencial de utilização do processo de ultrafiltração.

O principal objetivo da pesquisa foi avaliar o desempenho do processo de ultrafiltração para a remoção de fosfatos, sólidos em suspensão, incluindo os colóides, e também microrganismos.

Como se tratava de um manancial superficial, a qualidade da água bruta apresentou variações significativas. Foram avaliados dois tipos de membrana de ultrafiltração de configuração em fibra oca e peso molecular de corte entre 150.000 e 200.000 g.mol⁻¹ (HOFMAN et al., 1998).

Os resultados do teste em escala piloto demonstraram que o processo de ultrafiltração teria grande potencial para a ampliação do sistema de tratamento de água de Amsterdã, pois foi possível manter a operação do sistema estável, produzindo uma água de excelente qualidade.

Clever e colaboradores (2000) desenvolveram um estudo em escala piloto para o tratamento de água de rio por ultrafiltração e osmose reversa visando à produção de água de processo, ressaltando-se que apenas o processo de ultrafiltração foi avaliado. Durante o período de realização dos ensaios foram avaliados o escoamento tangencial e o escoamento perpendicular (*“dead end”*), com membranas hidrofílicas operando com contralavagens periódicas.

No sistema operando com escoamento tangencial, o fluxo de permeado através das membranas variou entre 60 e 80 L.h⁻¹.m⁻², enquanto que a taxa de recuperação de água se manteve entre 75% e 90%. Já no sistema operando com escoamento perpendicular, a produção de permeado permaneceu entre 40 e 70 L.h⁻¹.m⁻², com uma taxa de recuperação de água entre 55% e 80% (CLEVER et al., 2000). Com relação à qualidade da água produzida, para os dois modos de escoamento, a turbidez foi inferior a 0,1 UNT.

Em 2002, Arnal e colaboradores desenvolveram um estudo sobre o projeto e a construção de sistemas de potabilização de água por membranas, com aplicação em países em desenvolvimento (ARNAL et al., 2002).

Neste estudo foi avaliado o desempenho de um sistema de ultrafiltração com membrana enrolada em espiral e peso molecular de corte de 100.000 g.mol⁻¹, para tratamento de água para abastecimento, com foco na qualidade microbiológica da água produzida.

A unidade piloto foi operada por um período de 300 horas, obtendo-se um desempenho satisfatório em relação à produção e qualidade da água. A vazão média de permeado foi de 239,5 L.h⁻¹, com a unidade operando com uma pressão hidráulica de 400 a 450 kPa, enquanto a eficiência de remoção de microrganismos foi de 100%.

Outro estudo desenvolvido por Arnal e colaboradores (2004), também teve como objetivo verificar o desempenho de membranas de ultrafiltração para a remoção de microrganismos. Neste estudo foram avaliadas quatro membranas, com diferentes capacidades de retenção de contaminantes, peso molecular de corte de 10.000, 30.000, 50.000 e 100.000 g.mol⁻¹, sendo uma de poliacrilonitrila (50.000 g.mol⁻¹) e as demais de polietersulfona.

Os resultados mostraram que todas as membranas testadas eram eficientes para a retenção de microrganismos e que a permeabilidade das membranas com peso molecular de corte acima de 30.000 g.mol⁻¹ foi bastante similar, ressaltando-se que a membrana de poliacrilonitrila teve um melhor desempenho em comparação à de polietersulfona (ARNAL et al., 2004).

Finalizados os estudos em escala piloto, em 2004 foi instalada uma unidade de potabilização de água pelo processo de ultrafiltração, em uma área rural do Equador (ARNAL et al., 2007). A capacidade prevista do sistema era de 2.000 L.h⁻¹, utilizando uma membrana de ultrafiltração enrolada em espiral, com peso molecular de corte de (150.000 g.mol⁻¹), operando com pressão de, aproximadamente, 250 kPa, sem a utilização de bomba, em função da carga hidráulica disponível. Os resultados do monitoramento de seis meses de operação da unidade demonstraram a viabilidade do processo, obtendo-se eficiências de remoção de 67% e 100% para turbidez e coliformes totais e termotolerantes.

Domany e colaboradores (2002) pesquisaram, em laboratório, a remoção de substâncias húmicas da água para abastecimento pelo processo de ultrafiltração. Nos estudos foram utilizadas membranas com peso molecular de corte de 5.000, 6.000, 15.000 e 100.000 g.mol⁻¹, obtendo uma eficiência de remoção de substâncias húmicas entre 85% a 90% para uma solução sintética e entre 62% a 69%, para águas naturais.

Uma inovação na área de processos de separação por membranas foi o desenvolvimento de membranas enroladas em espiral com a possibilidade de contralavagem.

Com base nesta nova tecnologia, Lipp e colaboradores (2005), realizaram uma pesquisa na Alemanha para tratamento de água de reservatórios, utilizando membranas de micro e ultrafiltração. Durante três anos, os pesquisadores avaliaram cinco tipos diferentes de membranas, utilizando água bruta ou pré-tratada de um reservatório da região norte da Floresta Negra na Alemanha.

Pelos resultados da pesquisa foi verificado que o desempenho de membranas enroladas em espiral com contralavagem era similar ao das membranas de fibra oca, tornando esta tecnologia uma opção para aplicações futuras.

As membranas de UF avaliadas tinham um peso molecular de corte de 50.000, 100.000 e 150.000 g.mol⁻¹ e as de microfiltração apresentavam diâmetros de poro de 0,1 e 0,15 µm (LIPP et al., 2005).

Com enfoque nos problemas atuais de qualidade de água, Yoon e colaboradores (2006), estudaram os processos de separação por membranas para a remoção de compostos causadores de alterações no sistema endócrino, fármacos e produtos de higiene pessoal.

Na pesquisa foi avaliada, em laboratório, a eficiência de remoção de 52 compostos com diferentes propriedades físico-químicas, pelos processos de nanofiltração e ultrafiltração, utilizando membranas com pesos moleculares de corte de 600 g.mol⁻¹ e 8.000 g.mol⁻¹, respectivamente. A membrana de nanofiltração apresentou maior remoção dos contaminantes, com eficiências entre 44 % e 93 %, em comparação com a membrana de ultrafiltração, cuja remoção foi inferior a 40 % (YOON et al, 2006).

Outro estudo sobre a utilização de sistemas de ultrafiltração em espiral com contralavagem para tratamento de água foi feito por Rojas e colaboradores (2008), utilizando uma membrana enrolada em espiral da empresa Trisep, operando submersa. A unidade operou continuamente, por um período de 180 dias, sem que ocorressem problemas de perda de capacidade, obtendo eficiências de remoção de 96,3%, 38,1% e 100 % para turbidez, substâncias com absorção de radiação ultravioleta em 254 nm e microrganismos, respectivamente.

Os exemplos apresentados demonstram a relevância dos processos de separação por membranas para tratamento de água para abastecimento, ressaltando que não foram relatados os casos onde o processo de osmose reversa é utilizado, por já ser uma tecnologia bem consolidada.

Um levantamento feito Mickley (2006), para a avaliação da disposição final do concentrado gerado em sistemas de separação por membranas, mostrou que haviam sido instaladas nos Estados Unidos da América, até 2002, 422 unidades municipais com capacidade superior a 95 m³.dia⁻¹, sendo que os sistemas de microfiltração e ultrafiltração começaram a ser instalados a partir de 1993. A Figura 3.4 mostra a distribuição das unidades de separação por membranas por tipo de

tecnologia (MICKLEY, 2006). A capacidade total de projeto das unidades é de, aproximadamente, $45 \text{ m}^3 \cdot \text{s}^{-1}$, suficiente para abastecer 19,4 milhões de pessoas.

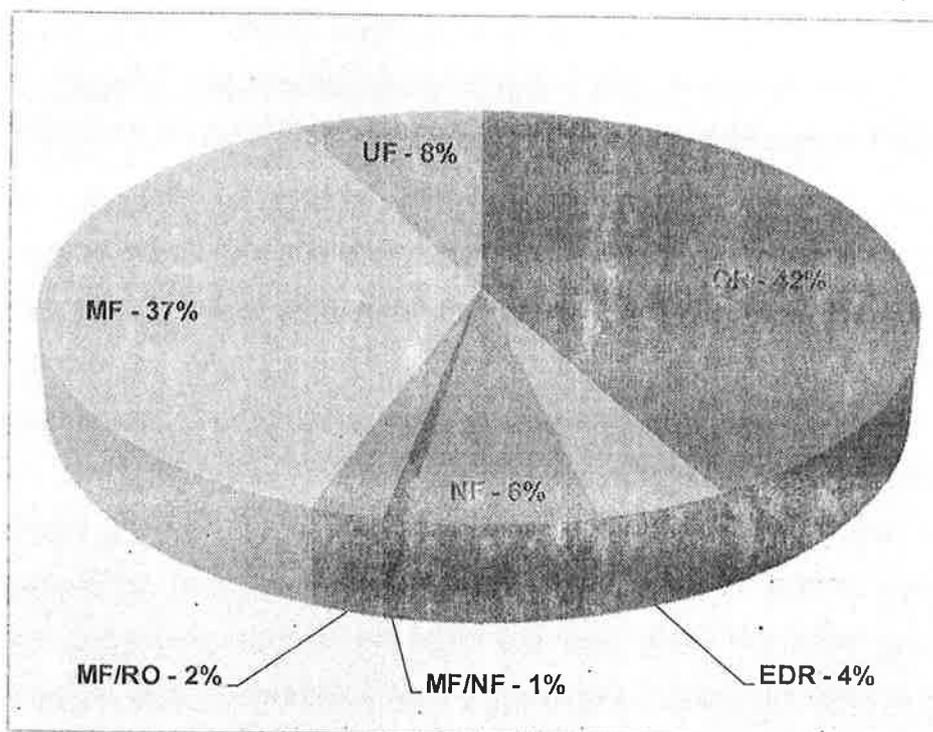


Figura 3.4 – Distribuição das unidades de separação por membranas nos EUA

3.4. Contaminantes orgânicos presentes em microquantidades em mananciais de água para abastecimento público

O avanço tecnológico ocorrido a partir da 2ª Grande Guerra Mundial colocou no mercado uma ampla variedade de substâncias ou compostos químicos utilizados para os mais variados usos como, por exemplo, formulação ou como intermediários de muitos produtos utilizados no nosso dia-a-dia, contribuindo para a melhoria da qualidade de vida do ser humano.

O desenvolvimento de medicamentos, produtos de higiene pessoal, defensivos agrícolas e aditivos alimentares, entre outros, trouxe muitos benefícios para a sociedade. Contudo, um aspecto que deve ser considerado é que, após o seu uso, ou mesmo nas etapas associadas à sua produção, esses acabam atingindo o meio

ambiente na forma de resíduos sólidos, efluentes líquidos, emissões gasosas e, até mesmo, durante a sua utilização ou pelo lançamento acidental ou indiscriminado.

Muitos dos produtos e substâncias químicas utilizadas pelos seres humanos, quando presentes no meio ambiente, são potencialmente prejudiciais à fauna, à flora e ao próprio Homem, o que constitui um grande fator de risco.

Um fenômeno que teve expansão em várias regiões do Planeta, resultante da alteração do equilíbrio de sistemas aquáticos pelo lançamento de poluentes para o ambiente, foi a eutrofização. Em decorrência da eutrofização há, em muitos casos, a proliferação de algas capazes de liberar para a água substâncias tóxicas aos seres humanos, denominadas de cianotoxinas, que mesmo em concentrações muito baixas, podem resultar em morte.

Em relação aos produtos químicos sintéticos, Harrison, Holmes e Humfrey (1997) relataram que muitos estudos de laboratório indicaram que compostos químicos presentes no meio ambiente têm potencial de causar alterações no equilíbrio hormonal dos seres humanos, resultando em uma série de problemas de saúde.

Segundo Singer (1949, apud AMARAL MENDES, 2002), o primeiro efeito sobre a saúde humana devido a substâncias químicas, foi a redução na contagem de espermatozoides dos pilotos de aviões pulverizadores de Diclorodifeniltricloroetano (DDT). Estes relatos mostram a relevância da presença de determinadas substâncias químicas no ambiente em decorrência dos efeitos potenciais na saúde humana.

A situação é mais preocupante quando são levados em consideração os grandes centros urbanos. A razão para isto está diretamente associada à variedade e quantidade de produtos químicos utilizados diariamente, uma vez que esses têm como destino final os cursos d'água, seja através dos esgotos tratados nas estações, ou pelo lançamento direto.

Por esta razão é necessário avaliar as implicações da presença de certas substâncias químicas no meio ambiente, principalmente nos mananciais de água que recebem esgotos tratados, ou *in natura*, drenagem de águas pluviais e efluentes industriais e que são, ainda, utilizados para abastecimento público.

Para contribuir com este tema, são apresentados e discutidos, a seguir, os principais aspectos relacionados aos contaminantes orgânicos presentes em microquantidades em mananciais de água para abastecimento público, incluindo o seu comportamento nos sistemas de tratamento de água e esgotos.

3.4.1. *Panorama sobre substâncias químicas disponíveis e sua presença em mananciais de água*

Para que seja possível verificar a relevância da discussão sobre a presença de contaminantes orgânicos em mananciais de água para abastecimento é necessário conhecer a realidade sobre as substâncias químicas existentes, bem como sobre o potencial que possuem de atingir os corpos d'água.

Um dado relevante para uma primeira avaliação é a quantidade de substâncias químicas existentes e quantas dessas substâncias, efetivamente, têm potencial de estarem presentes no meio ambiente. Tais informações podem ser obtidas no Serviço de Compêndio de Substâncias Químicas (CAS), órgão que faz o registro de todas as substâncias químicas desenvolvidas e utilizadas no mundo. Através de uma consulta à página eletrônica do CAS, verificou-se que, em fevereiro de 2009, existiam mais de 42,5 milhões de substâncias orgânicas e inorgânicas registradas e destas cerca de 27,8 milhões estavam disponíveis comercialmente (CAS, 2009), ressaltando-se que estes números só tendem a aumentar.

As substâncias químicas disponíveis comercialmente são utilizadas para diversas finalidades, inclusive como matéria-prima e princípios ativos nas indústrias de medicamentos, produtos de higiene pessoal, defensivos agrícolas, alimentos e desinfetantes, entre outras.

A Pesquisa Industrial de 2006 (IBGE, 2006), apresenta dados sobre os principais produtos fabricados e comercializados no Brasil. Nesta publicação os produtos são agrupados por classes de aplicação, dentre as quais se encontram:

- Fertilizantes;
- Medicamentos para uso humano;
- Medicamentos para uso veterinário;
- Inseticidas;
- Fungicidas;
- Herbicidas;
- Outros defensivos agrícolas;
- Sabões, sabonetes e detergentes sintéticos;
- Produtos de limpeza e polimento;

- Artigos de perfumaria e cosméticos.

Em termos financeiros, a produção destas classes de aplicações atingiu o valor de, aproximadamente, 58,7 bilhões de Reais, no ano de 2006, 4,4% do valor da produção de todo parque industrial brasileiro. No gráfico da Figura 3.5 é apresentada a participação no valor de produção de cada uma das classes de aplicações destacadas.

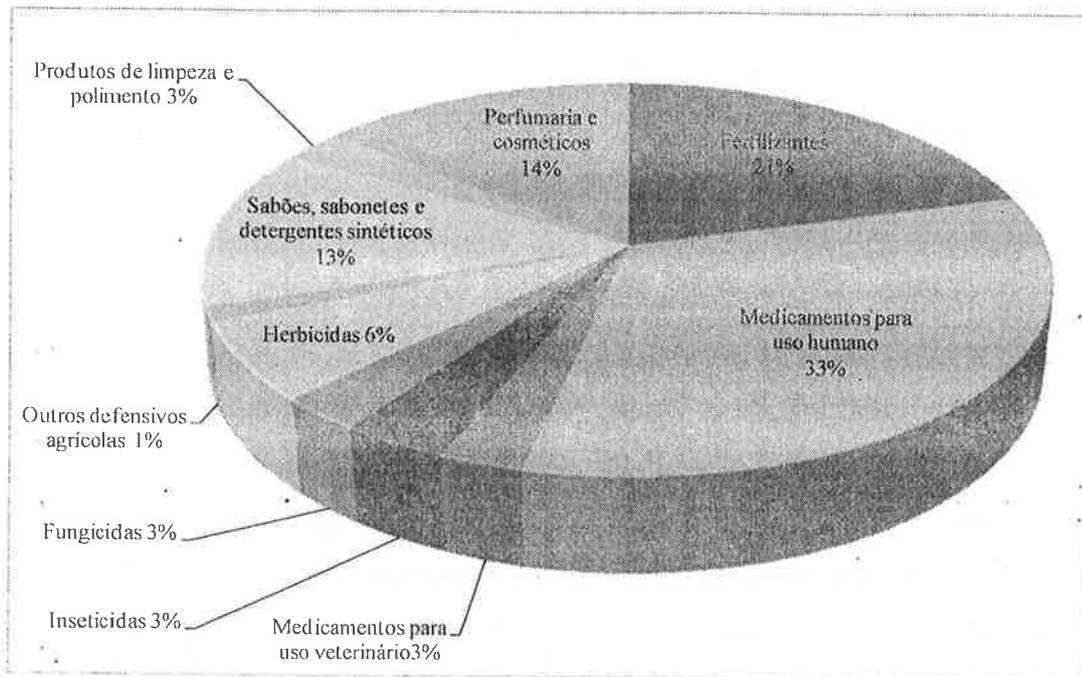


Figura 3.5 – Participação no valor de produção de algumas classes de atividades

Destaca-se que na pesquisa do IBGE não são apresentados os valores relacionados à quantidade produzida para todas as classes de aplicações e categorias de produtos. Contudo, é possível obter os dados de produção sobre alguns produtos específicos, o que pode contribuir para uma melhor compreensão da presença de certos contaminantes químicos no meio ambiente. Na Tabela 3.4 são apresentados os dados de produção de fertilizantes, defensivos agrícolas e detergentes sintéticos (IBGE, 2006).

Com relação aos defensivos agrícolas presentes em mananciais, o potencial de contaminação está diretamente associado à forma de utilização dessas substâncias e aos fenômenos de transporte envolvidos, como drenagem do escoamento superficial de água de irrigação e águas pluviais e percolação no solo, o que compromete a qualidade da água subterrânea.

Para os demais contaminantes, a sua presença nos corpos d'água depende da forma de utilização e descarte, além da existência ou não de sistemas de coleta e tratamento de esgoto e também a eficiência de remoção no sistema de tratamento.

Tabela 3.4 – Dados de produção de fertilizantes, defensivos agrícolas e detergentes sintéticos e outros produtos no Brasil, em 2006.

Produto	Quantidade	Valor da Produção (R\$)
Aubos ou fertilizantes de origem animal ou vegetal, inclusive misturados.	74.615.000 kg	123.491.000,00
Aubos ou fertilizantes com fósforo e potássio.	1.375.571.000 kg	770.101.000,00
Aubo ou fertilizantes com NPK.	16.922.761.000 kg	9.940.070.000,00
Inseticidas para uso na agricultura..	79.546.000 kg	1.635.105.000,00
Inseticidas para usos doméstico, institucional e/ou industrial.	30.225.427 kg	340.533.000,00
Fungicidas para uso na agricultura.	82.459.000 kg	1.488.801.000,00
Herbicidas para usos doméstico e industrial.	84.712 kg	5.606.000,00
Herbicidas para uso na agricultura.	253.874.000 kg	3.120.453.000,00
Amaciantes (suavizantes) de tecidos.	397.986.000 L	616.424.000,00
Detergentes ou sabões líquidos, inclusive produtos para lavagem de pisos e vidros.	684.971.000 L	1.449.020.000,00
Preparações tensoativas para lavagem e limpeza.	353.397.689 L	379.427.000,00
Sabões em pó, flocos, palhetas, grânulos ou outras formas.	1.158.061.000 Kg	2.660.026.000,00
Dentífricos, pastas e cremes dentais.	199.197.693 kg	1.992.997.000,00
Xampus para cabelos.	208.596.091 L	700.019.000,00

Fonte: IBGE, 2006.

O destaque dado aos sistemas de coleta e tratamento de esgotos é justificado pelo fato de que a maioria das substâncias químicas, utilizadas em nosso dia-a-dia, ter como destino final os esgotos, de maneira direta ou indireta. Sobre a eficiência de remoção nos sistemas de tratamento, ainda não existem informações precisas relacionadas a cada tipo de contaminante potencialmente presente nos esgotos, seja pelos elevados custos das análises, ou pela dificuldade de selecionar as variáveis que devem ser avaliadas.

Informações sobre coleta e tratamento de esgotos estão disponíveis em publicações de alguns órgãos do governo, como IBGE e Programa de Modernização do Setor de

Saneamento, através do Sistema Nacional de Informações sobre Saneamento (PMSS, 2007), e também em páginas eletrônicas de empresas de saneamento básico do país. Utilizando as fontes mencionadas, são apresentados na Tabela 3.5 os dados gerais sobre coleta e tratamento de esgotos no Brasil, o que dará subsídios para inferir sobre o potencial da presença de contaminantes químicos em mananciais, inclusive utilizados para abastecimento público.

Pelos dados apresentados na Tabela 3.5, verifica-se que os índices de coleta e tratamento de esgotos nas principais regiões brasileiras são muito baixos, ou seja, de 47,2% para coleta e 29,6% para tratamento, indicando que uma quantidade significativa de esgotos *in natura* é lançada no ambiente. Este é um forte indicativo da presença potencial de inúmeras substâncias nos corpos d'água receptores desses esgotos, inclusive mananciais utilizados para abastecimento público. Mesmo nos casos onde ocorre o tratamento de esgotos, é importante considerar que não existem dados suficientes sobre a eficiência de remoção de muitas substâncias químicas, potencialmente presentes.

Os elementos apresentados permitem concluir que a presença de vários contaminantes orgânicos em mananciais utilizados para abastecimento é uma condição real, seja devido à drenagem de áreas agrícolas, no caso de defensivos agrícolas, ou pelo lançamento de esgotos, no caso de medicamentos, produtos de higiene pessoal e detergentes sintéticos. Contudo, deve ser ponderado se a concentração com que estes contaminantes estão presentes na água é suficiente para resultar em danos à saúde humana e ao próprio meio ambiente.

3.4.2. *Riscos associados aos contaminantes orgânicos potencialmente presentes em mananciais de água para abastecimento*

Como já mencionado, uma nova classe de contaminantes presentes no meio ambiente tem despertado a preocupação de profissionais e pesquisadores das áreas, ambiental, de tratamento de água e saúde, a qual é denominada de desreguladores ou disruptores endócrinos.

Tabela 3.5 – Dados sobre atendimento no abastecimento de água e coleta e tratamento de esgotos, por região geográfica do país, em 2006.

Região	Água				Esgoto			
	População atendida (hab.)	Volume Produzido ($10^3 \text{ m}^3 \cdot \text{ano}^{-1}$)	Volume Consumido ($10^3 \text{ m}^3 \cdot \text{ano}^{-1}$)	Perda Total (%)	População Atendida (hab.)	Volume Coletado ($10^3 \text{ m}^3 \cdot \text{ano}^{-1}$)/(%) ^a	Volume Tratado ($10^3 \text{ m}^3 \cdot \text{ano}^{-1}$)/(%) ^a	
Norte	12.526.936	576.004	298.684	48,15	5.005.019	24.339 8,15	15.170 5,08	
Nordeste	49.109.851	2.737.095	1.408.276	48,55	24.571.022	464.792 33,00	422.930 30,03	
Sudeste	70.778.335	7.296.829	4.116.458	43,59	60.742.242	2.374.875 57,69	1.262.182 30,66	
Sul	25.118.129	1.763.013	999.463	43,31	16.703.287	363.433 36,36	272.392 27,25	
Centro-oeste	11.155.828	752.729	471.245	37,40	8.115.929	216.213 45,88	188.634 40,03	
Brasil	168.689.079	13.125.670	7.294.126	44,43	115.137.499	3.443.652 47,21	2.161.308 29,63	

a - Porcentagem em relação à quantidade de esgotos gerados, admitindo-se que toda a água consumida retorna como esgoto.
 Fonte: Adaptado de PMSS, 2007.

Um desregulador ou “*disruptor*” endócrino é uma substância ou mistura exógena que altera as funções do sistema endócrino e, conseqüentemente, causa danos em um organismo sadio, em seus descendentes, ou em outros grupos de organismos vivos (WHO, 2002).

O sistema endócrino é muito complexo e seria muito difícil descrevê-lo completamente, destacando-se três eixos endócrinos principais, os quais funcionam de maneira muito similar (WHO, 2002):

- Hipotálamo-*pituitário*-adrenal, ligado ao metabolismo de carboidratos, proteínas e gorduras, efeito antiinflamatório e modulação de respostas ao estresse;
- Hipotálamo-*pituitário*-gonadal, ligado ao sistema reprodutivo;
- Hipotálamo-*pituitário*-tirodial, ligado à atividade metabólica como um todo.

A função principal do sistema endócrino é manter a homeostase dos organismos vivos, de maneira a evitar variações bruscas nos níveis de hormônios / respostas em decorrência de sinais, internos ou externos ao organismo, com base no princípio da “gangorra”, conforme demonstrado na Figura 3.6.

Quando se considera os impactos potenciais dos desreguladores endócrinos nas funções corporais, devem ser considerados os seguintes pontos críticos (WHO, 2002):

- A exposição na fase adulta pode ser compensada pelos mecanismos de homeostase, de maneira a não resultar em efeitos significativos ou detectáveis;
- A exposição durante a fase de programação do sistema endócrino pode resultar em uma mudança permanente da função ou sensibilidade para os sinais de estímulo ou inibição;
- A exposição a um mesmo nível de sinal endócrino em diferentes estágios do desenvolvimento, ou diferentes estações do ano, no caso de animais, pode produzir diferentes efeitos;

- Em decorrência da comunicação entre os diferentes sistemas endócrinos os efeitos da exposição podem ocorrer de maneira imprevisível e em um sistema diferente daquele que recebeu o sinal;
- Em decorrência da imprevisibilidade dos efeitos associados aos desreguladores endócrinos é necessário ter cuidado na extrapolação de resultados de avaliações *in vitro* da atividade hormonal das substâncias para a condição *in vivo*.

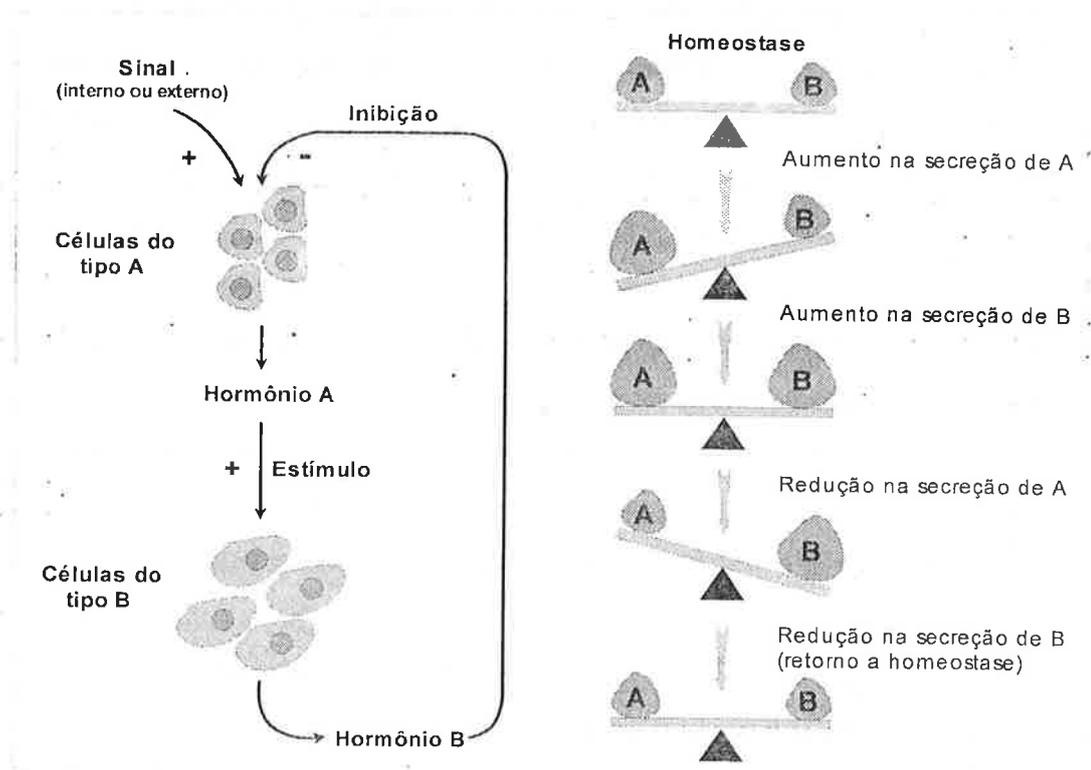


Figura 3.6 – Representação do funcionamento do sistema endócrino com base no princípio da "gangorra" (WHO, 2002)

Uma abordagem bastante ampla sobre os desreguladores endócrinos, na época ainda não tratados por esta designação, foi apresentada por Rachel Carson, com a publicação do livro *Silent Spring* (CARSON, 1962). Da publicação do livro até o presente, a situação se tornou mais complexa em função do grande número de novas substâncias químicas desenvolvidas e utilizadas pelos seres humanos.

Várias publicações têm apresentado dados com indícios dos efeitos de determinadas substâncias químicas sobre organismos vivos, inclusive sobre o Homem.

Em 1997 Harrison, Holmes e Humfrey chamavam a atenção sobre efeitos adversos na saúde reprodutiva e na fecundidade de animais e humanos. Foi destacada por estes pesquisadores, tendências para desenvolvimento de cânceres testicular no homem e de mama nas mulheres, bem como a redução na contagem de espermatozoides no homem, além de outros problemas resultantes da exposição aos compostos químicos presentes no meio ambiente, naturais ou sintéticos. Os autores concluem que é necessário desenvolver programas de pesquisa e monitoramento para identificar com maior precisão as possíveis substâncias que podem atuar como desreguladores endócrinos e também avaliar a exposição dos seres humanos e outros animais a essas substâncias.

Uma revisão sobre estrógenos e andrógenos mimetizadores e antagonistas, feita por Sonnenschein e Soto (1998), corrobora para a hipótese de que certas substâncias químicas têm efeito adverso sobre a saúde humana e de outros organismos vivos. Neste artigo, os autores relataram a feminilização de peixes machos nas proximidades dos pontos de lançamento de esgotos em rios da Inglaterra, tendo como causa, provável, os alquilfenóis resultantes da degradação de detergentes sintéticos, durante o processo de tratamento de esgotos.

Em 2002, Amaral Mendes escreveu um artigo sobre desreguladores endócrinos como o principal desafio médico relatando que existem evidências substanciais sobre atuação de certas substâncias químicas, como pesticidas e outros compostos, no sistema endócrino e reprodutivo, destacando que os efeitos podem ser atribuídos à capacidade das substâncias em:

- a) mimetizar os efeitos de hormônios endógenos;
- b) antagonizar o efeito de hormônios endógenos,
- c) desregular a síntese e metabolismo de hormônios endógenos;
- d) desregular a síntese de receptores de hormônios.

Em um artigo publicado na revista *Trends in Biotechnology*, Jones, Lester e Voulvoulis (2005), chamam a atenção para os potenciais problemas relacionados à presença de medicamentos no meio ambiente relatando sobre o risco associado ao desenvolvimento de patógenos resistentes a antibióticos. Os autores citam como exemplo, a identificação de bactérias com genes resistentes a alguns antibióticos em biofilmes inoculados com água potável na Alemanha.

Em 1997, com base na resolução WHO 50.13, o Programa Internacional sobre Segurança Química, pertencente à Organização Mundial da Saúde, Programa Ambiental das Nações Unidas e Organização Internacional do Trabalho, assumiu a responsabilidade para desenvolver uma avaliação global sobre o conhecimento científico relativo aos desreguladores endócrinos (WHO, 2002). O desenvolvimento da avaliação sobre os desreguladores endócrinos foi motivado pelo grande número de pesquisas e estudos, em muitos casos divergentes, relacionados ao tema. Como conclusões gerais da avaliação foi apontado que, embora certas substâncias químicas possam interferir com os processos hormonais, as evidências que a saúde humana tem sido afetada pela exposição a substâncias endocrinologicamente ativas ainda são muito fracas. Contudo, existem evidências suficientes para concluir que efeitos adversos mediados pelo sistema endócrino ocorreram em algumas espécies selvagens (WHO, 2002).

Um aspecto a ser considerado sobre as evidências de efeitos adversos dos desreguladores endócrinos sobre a vida selvagem é o fato das pesquisas terem sido feitas em locais onde os níveis de contaminação são elevados. Isto não elimina a possibilidade de ocorrência de efeitos adversos onde as concentrações de desreguladores endócrinos são baixas, pois muitas substâncias podem ter a sua concentração aumentada pelo processo de bioacumulação e amplificação biológica, quando tais substâncias entram na cadeia alimentar.

Evidências da presença no meio ambiente e de efeitos potenciais dos desreguladores endócrinos têm sido relatadas em vários trabalhos

desenvolvidos, principalmente, em países da Europa e nos Estados Unidos da América, ressaltando-se que nestes países as condições de saneamento básico, em especial da coleta e tratamento de esgotos, são melhores do que as encontradas no Brasil.

3.5. Presença de contaminantes orgânicos em mananciais de água para abastecimento

Por se tratar de um tema relativamente novo, os principais estudos sobre a presença, em mananciais, de contaminantes orgânicos com potencial de causar perturbações no sistema endócrino, limitam-se aos países com maior disponibilidade de recursos.

Em alguns trabalhos disponíveis são apresentados dados muito pontuais sobre o Brasil, ressaltando-se que as investigações foram feitas por pesquisadores internacionais e que a avaliação se restringiu à análise de amostras de esgoto bruto e tratado.

No trabalho desenvolvido por Ternes e colaboradores (TERNES et al., 1999), procurou-se avaliar o comportamento e a ocorrência de estrógenos em estações de tratamento de esgotos da Alemanha, do Brasil e do Canadá, além da presença em rios e cursos d'água da Alemanha e do Canadá.

Para o estudo foram coletadas amostras compostas diárias do afluente e efluente de uma estação de tratamento de esgotos próxima a Frankfurt na Alemanha (23 a 30 de novembro de 1997), e de uma estação no Rio de Janeiro (16 a 20 de junho de 1997). Além disto, foram analisadas amostras de esgoto tratado de 16 estações na Alemanha (20 a 27 de novembro de 1997), e 10 no Canadá (03 a 13 de novembro de 1997). Na Alemanha também foram analisadas amostras de 5 rios e outros 9 cursos d'água. Os compostos analisados foram:

- Estrona;
- 17 β – Estradiol;
- Mestranol;
- 17 α – Etinilestradiol;
- 17 β – Estradiol – 17 – valerato;
- 16 α – Hidroxiestrona;
- 17 β – Estradiol – 17 – acetato.

No esgoto bruto da estação de tratamento no Rio de Janeiro foram detectados os estrogênios naturais 17 β -estradiol e estrona, nas concentrações de 21 ng.L⁻¹ e 40 ng.L⁻¹, além do 17 α -etinilestradiol em menor concentração. A eficiência de remoção no sistema de tratamento foi de 78% para o 17 α -etinilestradiol, 83% para a estrona e 99,9% para o 17 β -estradiol (TERNES et al., 1999). Na estação de tratamento de esgotos da Alemanha também foi constatada a presença de 17 β -estradiol e estrona no efluente bruto, porém em menor concentração que na estação do Rio de Janeiro. Foi verificado, no entanto, que a remoção de estrona e 17 α -etinilestradiol foi menor.

Com relação às descargas de efluentes das estações de tratamento da Alemanha e do Canadá, os principais compostos que puderam ser identificados foram estrona, 17 β -estradiol, 16 α -hidroxiestrona e 17 α -etinilestradiol, na faixa de nanogramas por litro.

No caso das amostras de rios e cursos d'água da Alemanha, a estrona foi o único composto identificado, com concentrações variando entre 0,7 e 1,6 ng.L⁻¹ (TERNES et al., 1999).

Um estudo realizado pelo United States Geological Survey (USGS) mostrou que uma ampla variedade de produtos químicos da classe dos desreguladores endócrinos está presente em baixas concentrações em corpos d'água próximos a áreas de intensa urbanização e de produção animal (USGS, 2002).

No programa desenvolvido pelo USGS foram coletadas amostras de 139 corpos d'água em 30 estados americanos, para a identificação e

quantificação de substâncias químicas da classe dos desreguladores endócrinos, sendo que os resultados mais representativos foram para as regiões altamente urbanizadas e com elevada produção de gado.

Dentre os compostos químicos identificados estão o 4-nonilfenol (metabólito de detergentes não iônicos), o N-N-dietiltoluamida (repelente de insetos) e o triclosan (desinfetante antimicrobiano), entre outros (USGS, 2002). O gráfico da Figura 3.7 mostra os principais contaminantes identificados, as concentrações médias e a frequência de detecção.

Em 2002, Ying, Kookana e Ru publicaram uma revisão sobre a ocorrência e destino de esteróides hormonais no meio ambiente (YING, KOOKANA e RU, 2002). Neste artigo os autores apresentam informações sobre os níveis de estrógenos em esgotos, resíduos animais e em águas superficial e subterrânea.

Em relação ao potencial para a presença de estrógenos nos esgotos, uma informação bastante útil refere-se à quantidade de estrogênios excretados diariamente pelos seres humanos (Tabela 3.6), mostrando a relevância desta fonte.

Tabela 3.6 – Excreção diária, em microgramas, de estrogênios pelos seres humanos

Categoria	17β-estradiol	Estrona	Estriol	17α-etinilestradiol
Homens	1,6	3,9	1,5	--
Mulheres férteis	3,5	8	4,8	--
Mulheres na menopausa	2,3	4	1	--
Mulheres grávidas	259	600	6.000	--
Mulheres	--	--	--	35

Fonte: Ying, Kookana e Ru, 2002.

Boyd et al (2003) desenvolveram um estudo para avaliar a presença de fármacos e produtos de higiene pessoal em águas superficiais e tratadas na Louisiana (EUA), e Ontário (Canadá).

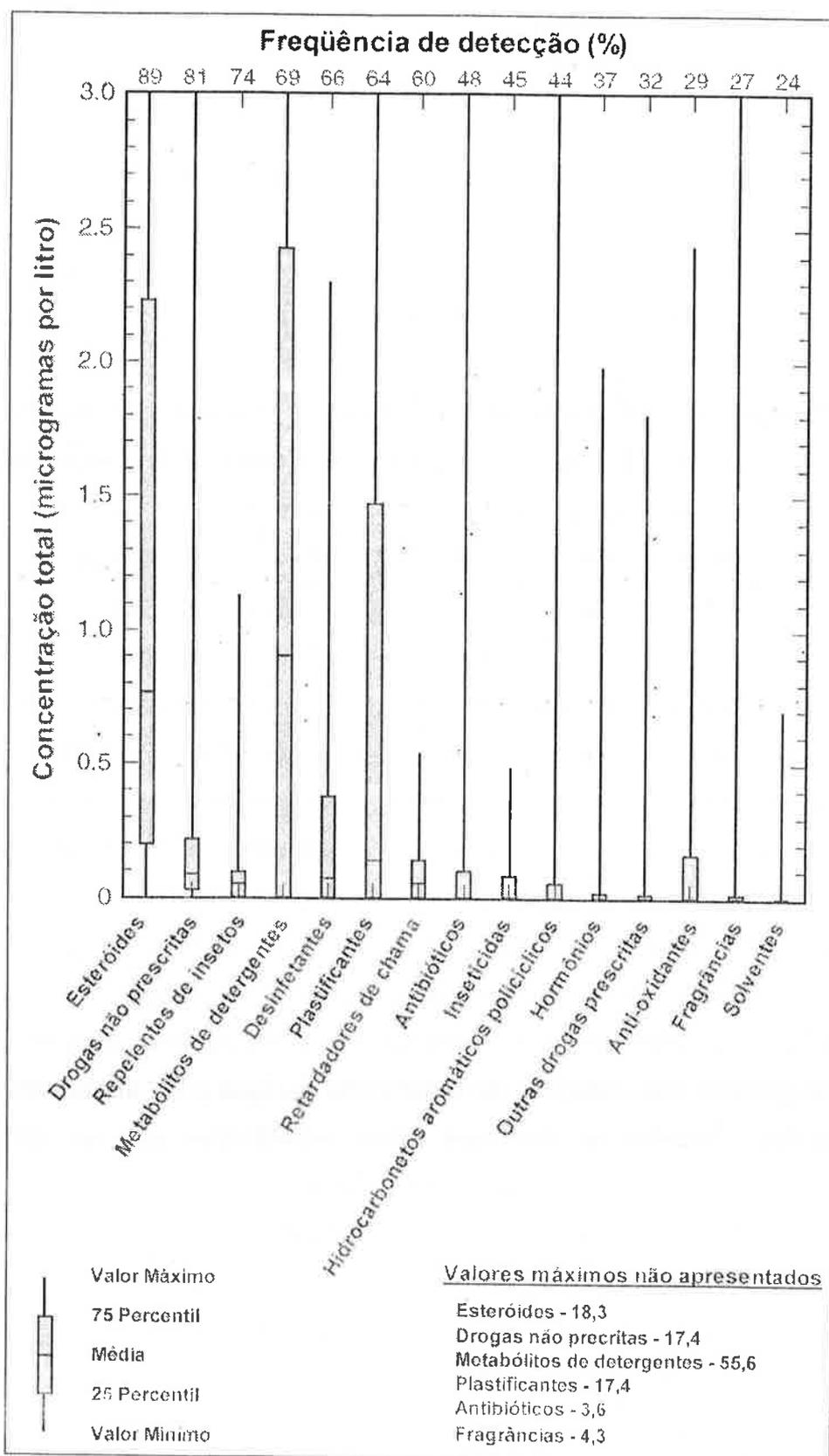


Figura 3.7 – Principais contaminantes identificados em cursos d'água nos Estados Unidos da América.

No estudo foram avaliadas onze substâncias químicas, tendo sido encontradas no efluente da estação de tratamento da Louisiana o Naproxen (analgésico antiinflamatório), em concentrações variando entre 81 a 106 ng.L⁻¹ e o Triclosan (desinfetante antimicrobiano), em concentrações variando entre 10 e 21 ng.L⁻¹. Com relação à presença de contaminantes químicos em águas superficiais, o Naproxen foi detectado tanto na Louisiana, quanto em Ontário, em concentrações variando entre 22 e 107 ng.L⁻¹ (BOYD et al, 2003).

Em Portugal (CEREJEIRA et al., 2003) e Espanha (CARABIAS-MARTÍNEZ et al., 2003), foi detectada a presença de herbicidas e inseticidas em mananciais superficiais, a maioria com valores constantes e abaixo do valor máximo permitido (VMP) pela União Européia. Apesar de não representar uma tendência, foi constatada variação sazonal de concentração, com os maiores níveis registrados na primavera, justamente após aplicação do produto, com resíduos de alguns defensivos agrícolas com valores acima do VMP europeu. Tais resultados, ainda que pontuais, sugerem uma relação entre a estação do ano e a ocorrência de contaminação por herbicidas, como uma função das atividades agrícolas em cada época do ano.

Um projeto conduzido pela União Européia, POSEIDON, entre janeiro de 2001 e junho de 2004, para desenvolver estratégias de avaliação e melhorar o desempenho para a remoção de produtos farmacêuticos e de higiene pessoal nas estações de tratamento de água para abastecimento e esgotos, permitiu concluir que estas substâncias são um grande problema para os países da Europa (TERNES, 2004).

Avaliando-se as informações apresentadas, é possível concluir que a presença de contaminantes pertencentes à classe dos desreguladores endócrinos em mananciais de água é uma realidade, mesmo em países que dispõem de uma infra-estrutura adequada de coleta e tratamento de esgotos.

A hipótese formulada é comprovada pelos resultados de uma pesquisa desenvolvida nos Estados Unidos da América, onde foram detectados

traços de diferentes fármacos, na água potável de 24 Regiões Metropolitanas importantes (MEMBRANE TECHNOLOGY, 2008), indicando que estes contaminantes não são eficientemente removidos pelos processos de tratamento empregados.

Em um trabalho desenvolvido por Soares e colaboradores (2008), é relatado que a eficiência de remoção do nonilfenol, um composto químico resultante da degradação dos detergentes a base de alquilfenol polietoxilado, em estações de tratamento de água é muito variável, entre 13% e 99%, dependendo do processo de tratamento empregado.

Como no Brasil os serviços de coleta e tratamento de esgotos ainda são precários e as atividades agrícolas são intensas pode-se inferir que além da presença de compostos orgânicos da classe dos desreguladores endócrinos em mananciais de água, as suas concentrações podem ser maiores do que aquelas observadas em países desenvolvidos.

Apenas para efeito de ilustração, utilizando-se os dados da Tabela 3.6 e da contagem da população em 2007 (IBGE, 2007) é possível obter uma estimativa da carga anual de alguns estrógenos, lançada no meio ambiente apenas pelos seres humanos e as suas concentrações nos esgotos, conforme apresentado na Tabela 3.7.

No estudo de Ghiselli (2006), na Região Metropolitana de Campinas-SP, para a avaliação da presença de desreguladores endócrinos e produtos farmacêuticos e de higiene pessoal, foi identificada a presença, em mananciais e na água tratada, de diversas substâncias como o nonilfenol e estrogênios naturais e sintéticos, além de diversos fármacos, em concentrações na faixa de ng.L^{-1} a $\mu\text{g.L}^{-1}$.

Em uma pesquisa desenvolvida para a avaliação da ocorrência de perturbadores endócrinos em três mananciais de abastecimento da Região Metropolitana de Belo Horizonte, Moreira (2008) identificou a presença de nonilfenol (44 a 1.900 ng.L^{-1}), de $17\text{-}\beta\text{-estradiol}$ (3 a 54 ng.L^{-1}), e de Ethinilestradiol ($1,5$ a 36 ng.L^{-1}). Também foi feita, neste estudo, a avaliação da presença destas substâncias na água tratada dos três mananciais estudados, constatando que os processos e

operações unitárias empregados nas estações de tratamento não são eficientes para remover tais contaminantes.

Tabela 3.7 – Estimativa da carga de alguns estrógenos lançada no meio ambiente por seres humanos

Categoria	Quantidade (milhões)	Carga anual (kg)			
		17 β - estradiol	Estrona	Estriol	17 α - etinilestradiol
Homens entre 15 e 60 anos	58,4	34,11	83,13	31,97	--
Mulheres entre 15 e 49 anos	47,1 ^a	60,17	137,53	85,52	198,56 ^b
Mulheres acima de 49 anos	17,4	14,61	25,40	6,35	--
Mulheres grávidas ^c	2,8	196,76	455,62	4.537,21	--
Total		305,65	701,68	4.661,05	198,56
Concentração potencial nos esgotos (ng.L⁻¹)^d		41,9	96,2	639,0	27,2

a – aqui foram desconsideradas as mulheres grávidas.

b – foi considerado que apenas 33% das mulheres utilizam anticoncepcionais (Paraná Online, 2008).

c – o número de mulheres grávidas foi considerado equivalente ao número de crianças com menos de um ano e um período de excreção de 9 meses.

d – foi utilizado o volume anual de água consumido, Tabela 3.5.

Os dados apresentados demonstram a relevância dessa nova classe de contaminantes, conhecidos como desreguladores endócrinos, destacando-se a importância do desenvolvimento de pesquisas específicas sobre procedimentos analíticos para a sua identificação e quantificação e sobre a capacidade das tecnologias de tratamento de água atualmente utilizadas para a sua remoção.

3.6. Remoção no tratamento

Com base no conceito de múltiplas barreiras, os sistemas de tratamento de água para abastecimento se constituem no instrumento final para assegurar a produção de uma água adequada do ponto de vista de saúde pública.

As tecnologias tradicionalmente utilizadas para tratamento de água apresentam capacidade limitada para possibilitar a remoção ou destruição de substâncias ou compostos orgânicos, que possuem potencial de geração de subprodutos com maior toxicidade, principalmente nas etapas de pré-oxidação ou desinfecção (OKUN, 2003).

Em um estudo desenvolvido por Stackelberg e colaboradores (2004), foi constatado que muitos compostos químicos, como medicamentos, fragrâncias e plastificantes, entre outros, podem passar inalterados pelos processos de tratamento de esgotos e de água para abastecimento. Neste trabalho foi relatada a presença de 25 compostos químicos, com frequência superior a 50 %, nas amostras de água coletadas na saída do sistema de tratamento de água convencional, dentre os 106 que foram analisados (STACKELBERG et al, 2004).

Jones, Lester e Voulvoulis (2005), também relatam a presença de alguns produtos farmacêuticos na água de abastecimento em diversos países. Mesmo que as concentrações estejam na faixa de nanogramas por litro, o aspecto mais importante é que estas substâncias passam incólume por sistemas convencionais de tratamento de água, possibilitando a exposição dos consumidores, o que é um fator de risco à sua saúde.

Considerando-se que no Brasil a maioria das estações de tratamento de água para abastecimento público utiliza sistema convencional, a presença potencial de uma ampla gama de compostos orgânicos na água potável não pode ser desprezada, o que requer uma maior atenção por parte de pesquisadores e profissionais que atuam na área de tratamento de água para abastecimento, principalmente nos grandes centros urbanos

As crescentes evidências dos efeitos de muitas substâncias químicas sobre o sistema endócrino do ser humano e outros organismos vivos fizeram a Agência Americana de Proteção Ambiental desenvolver um programa para determinar quais substâncias químicas poderiam ser relevantes, além de avaliar as tecnologias capazes de remover tais substâncias da água (EPA, 2001). No programa foram avaliadas as substâncias químicas e tecnologias apresentadas na Tabela 3.8.

Tabela 3.8 – Substâncias químicas e tecnologias de tratamento avaliadas no projeto desenvolvido pela EPA

Substâncias químicas		Tecnologias
Grupo	Substância / Composto	
Pesticidas	DDT	Carvão ativado granular
	Endosulfan	
	Metoxicloro	
Compostos Clorados	PCB	Coagulação e filtração Abrandamento com cal
	Dioxinas	
	Furanos	
Alquilfenóis e Alquilfenóis polietoxilados	Nonilfenol	
	Octilfenol	
Aditivos plásticos	Bisfenol A	
	Dietilftalato	
	Di-2-etilhexilftalato	

Fonte: EPA, 2001.

Como resultado do programa, a EPA concluiu que o processo de adsorção em carvão ativado granular é o mais eficiente para a remoção dos contaminantes avaliados. Uma exceção foi feita para as dioxinas, que não são solúveis em água, podendo estar apenas adsorvidas nas partículas presentes, indicando que os processos de coagulação filtração seriam eficientes para a sua remoção.

Além do processo de adsorção em carvão ativado, outras tecnologias de tratamento têm sido avaliadas e sugeridas para a remoção dessa nova classe de contaminantes (VON GUNTEN et al., 2006). Dentre as tecnologias sugeridas estão os processos de separação por membranas e a oxidação com ozônio.

3.7. Comprometimento da qualidade da água dos mananciais da Região Metropolitana de São Paulo

Para justificar a utilização de tecnologias alternativas de tratamento de água para abastecimento público é necessário dispor de um panorama relativo à qualidade das águas dos mananciais disponíveis.

Em particular, para a Região Metropolitana de São Paulo – RMSP pode ser utilizado, como exemplo, o Reservatório Guarapiranga, um dos principais mananciais de abastecimento de água da região.

O Reservatório Guarapiranga possui um perímetro de 85 km, área superficial de 33,91 km² e capacidade de armazenagem de 194 milhões de metros cúbicos de água. Em 1927, passou a ser utilizado como manancial para abastecimento público da cidade de São Paulo e, atualmente, contribui com cerca de 20% da água de abastecimento da RMSP (CETESB, 2003).

Segundo a Companhia de Tecnologia de Saneamento Ambiental do Estado de São Paulo (2003), é estimada a presença de 622 mil habitantes no entorno do Reservatório Guarapiranga, com prevalência de subhabitações nas regiões mais próximas às margens do reservatório. Com isso, desde o final da década de 1960, o reservatório vem sofrendo um contínuo processo de degradação. Durante a década de 1970, o Estado passou a definir políticas públicas para a proteção de mananciais, mas que ainda não resultaram em efeitos perceptíveis no panorama descrito.

Apesar da água do Reservatório Guarapiranga ser utilizada para abastecimento, em sua Bacia são lançados esgotos domésticos e efluentes líquidos industriais. Devido ao grande aporte de carga orgânica contendo fósforo, um acentuado processo de eutrofização tem ocorrido nos últimos anos, agravando os problemas de qualidade da água do reservatório. A partir de 1982, fenômenos de floração de algas têm sido recorrentes, afetando negativamente o sistema de tratamento para

abastecimento público. A Companhia Estadual de Saneamento Básico (SABESP) passou, então, a utilizar sulfato de cobre como algicida para controle de algas no reservatório (CETESB, 2003).

Para constatar os problemas associados à degradação da qualidade da água do Reservatório Guarapiranga foi feito um levantamento na base de dados da CETESB, sobre algumas variáveis físico-químicas indicadoras da qualidade da água do reservatório no ponto de captação da SABESP, Tabela 3.9. Os resultados apresentados, claramente, demonstram a deterioração da qualidade da água do manancial, influenciada pela ocupação humana.

Tabela 3.9 – Resultados do monitoramento de algumas variáveis de qualidade da água do Reservatório Guarapiranga, no ponto de captação da SABESP.

Variável	Ano	Meses do ano							Média
		Jan	Mar	Mai	Jul	Set	Nov		
Carbono Orgânico Dissolvido (mg.L ⁻¹)	2003	4,91	5,06	5,60	3,90	6,79	5,08	5,22	
	2004	6,57	5,55	5,42	4,40	5,31	4,84	5,35	
	2005	6,35	6,75	6,55	5,61	5,70	7,55	6,42	
	2006	5,68	5,74	6,81	3,04	4,21	5,02	5,08	
	2007	5,87	6,84	4,74	5,10	4,07	6,30	5,49	
Condutividade Elétrica (µS.cm ⁻¹)	2003	141	133	131	149	173	160	148	
	2004	143	122	130	126	154	164	140	
	2005	132	110	113	123	138	134	125	
	2006	125	114	109	117	134	133	122	
	2007	114	112	117	132	140	160	129	
Turbidez (UT)	2003	0,3	1,2	2,5	2,0	3,2	4,2	2,2	
	2004	3,3	0,8	1,9	0,4	0,4	2,8	1,6	
	2005	3,2	2,6	1,3	2,2	3,1	2,3	2,4	
	2006	1,4	< 1,0	2,5	1,6	1,9	1,6	1,8	
	2007	3,2	2,0	3,2	3,0	--	4,3	3,1	
Fósforo total (mg.L ⁻¹ , como P)	2003	0,04	0,05	0,04	0,11	0,22	0,23	0,12	
	2004	0,07	0,04	<0,03	0,10	0,06	0,04	0,06	
	2005	0,07	0,05	0,04	0,04	0,05	0,06	0,05	
	2006	0,04	< 0,02	0,03	0,06	0,06	0,12	0,06	
	2007	0,07	0,04	0,09	0,07	0,05	0,04	0,06	
Nitrogênio kjeldahl (mg.L ⁻¹ como N)	2003	0,36	0,53	1,45	0,65	1,11	2,56	1,11	
	2004	1,60	0,35	0,59	0,76	0,94	1,33	0,93	
	2005	0,77	0,94	0,38	0,90	0,69	1,58	0,88	
	2006	0,71	0,57	0,63	0,81	1,20	0,40	0,72	
	2007	0,55	0,82	0,69	0,82	0,85	1,01	0,79	

Fonte: CETESB, 2004, 2005, 2006, 2007 e 2008.

A variável condutividade elétrica pode dar uma indicação do nível de comprometimento da qualidade da água do Reservatório Guarapiranga, pois, em geral, valores superiores a $100 \mu\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$ indicam ambientes impactados (CETESB, 2002). Na Figura 3.8 é apresentada a evolução da variação da condutividade elétrica do Reservatório Guarapiranga de 1989 a 2007 (CETESB 2002, 2003, 2004, 2005, 2006, 2007 e 2008).

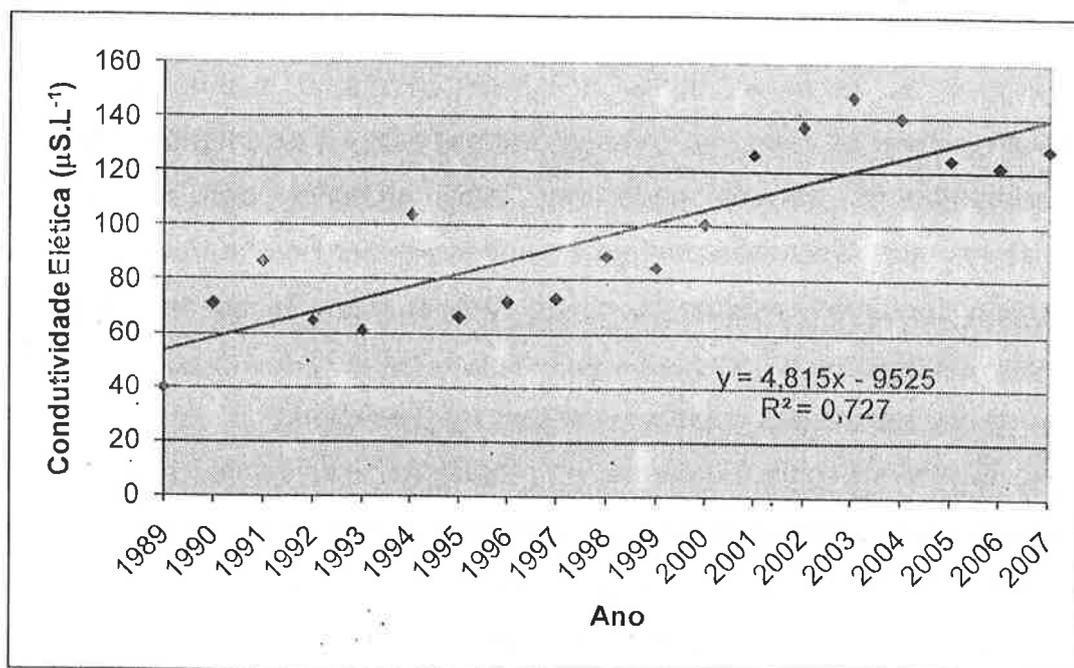


Figura 3.8 – Variação da condutividade elétrica da água do Reservatório Guarapiranga

Além da preocupação com os contaminantes apresentados, deve ser considerada, ainda, a presença potencial de outros contaminantes orgânicos como fármacos e produtos de higiene pessoal, que podem resultar em riscos para a saúde humana, conforme já discutido.

As condições observadas no Reservatório Guarapiranga indicam o comprometimento da qualidade das águas de mananciais próximos a áreas urbanas reforçando a necessidade de estudos para avaliação de tecnologias de tratamento que sejam capazes de atender aos desafios que estão sendo impostos para o setor de saneamento ambiental.

Ressalta-se que a mesma condição observada no Reservatório Guarapiranga também pode ser observada em outros mananciais da

RMSP, o que pode ser constatado pela avaliação dos dados disponibilizados pela CETESB.

3.8. Tendências para o futuro

Mantendo-se os atuais níveis de desenvolvimento e urbanização, a pressão sobre os recursos hídricos tenderá a ser mais intensa. Com os assentamentos urbanos cada vez mais próximos dos mananciais utilizados para abastecimento público, os baixos índices de tratamento de esgotos sanitários atualmente observados e a ampliação da oferta de novas substâncias e compostos químicos, o abastecimento de água para as populações desses centros urbanos será um desafio.

Para que seja possível enfrentar os problemas relacionados à qualidade da água para abastecimento é necessário investir em pesquisas para avaliação dos impactos que os compostos orgânicos presentes em microquantidades nos mananciais podem ter sobre a saúde humana e como eles se comportam nos sistemas de tratamento.

A colaboração entre instituições de pesquisa e companhias de abastecimento de água é de extrema importância para garantir que não sejam consolidadas posições extremas em relação a essa nova classe de contaminantes, que em última análise não atende aos interesses da sociedade como um todo.

Não se deve superestimar e muito menos negligenciar os riscos potenciais que podem estar associados a esta ampla variedade de substâncias e compostos químicos que atingem os nossos mananciais e, conseqüentemente, a água que é consumida.

O desenvolvimento tecnológico trouxe grandes benefícios para a humanidade, com inovações em várias áreas do conhecimento, inclusive para o tratamento de água. Assim, os desafios atuais devem ser enfrentados com todas as ferramentas disponíveis.

No caso das tecnologias de tratamento de água, em muitas situações o sistema convencional é a opção mais adequada para possibilitar a obtenção de uma água segura para o consumo humano, enquanto em outras são necessárias tecnologias modernas e eficientes.

Além disto, deve-se considerar o desafio da expansão dos centros urbanos, o que acaba dificultando a adoção do conceito de sistemas centralizados de tratamento de água, principalmente pelos custos associados à rede de distribuição. A tendência atual é a adoção de sistemas descentralizados e, para isto, os processos de separação por membranas são uma opção bastante adequada (PETER-VARBANETS et al., 2008), principalmente pelo fato de ser um processo físico e poder ser facilmente automatizado, o que reduz os custos de operação desses sistemas.

Estar consciente dos principais problemas sobre a qualidade da água para abastecimento público e das opções disponíveis para enfrentá-los são, talvez, o maior desafio que deve ser superado pelos profissionais e pesquisadores ligados à área de saneamento básico, bem com as companhias que atuam no setor.

4. METODOLOGIA

O presente estudo consolida os resultados obtidos com o desenvolvimento de dois projetos de pesquisa no âmbito do Programa de Pesquisa em Saneamento Básico – PROSAB, edital nº 04/2003 (PROSAB-04) e nº 05/2006 (PROSAB-05), com recursos da Financiadora de Estudos e Projetos – FINEP, Caixa Econômica Federal e Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico - CNPq. Trata-se de pesquisa pioneira no país, sobre a aplicação da tecnologia de separação por membranas para tratamento de água de abastecimento. O Projeto desenvolvido no PROSAB-04 teve vigência de março/2004 a julho/2006 e o desenvolvido no PROSAB-05 de Agosto/2006 a novembro/2008.

Os dois projetos de pesquisa foram desenvolvidos a partir da montagem e operação de unidades pilotos, utilizando membranas de ultrafiltração enroladas em espiral. As unidades operaram em regime contínuo, junto à estação elevatória de água para a Estação Alto da Boa Vista, pertencente a SABESP, localizada próxima ao Reservatório Guarapiranga, conforme indicado na Figura 4.1.

No PROSAB-04 o principal objetivo do projeto de pesquisa foi avaliar o desempenho do sistema de ultrafiltração com relação à estabilidade de operação da membrana e a eficiência de remoção de alguns contaminantes de interesse para o tratamento de água para abastecimento público. Já no PROSAB-05 procurou-se obter uma melhor compreensão da influência de algumas condições operacionais no desempenho do sistema e a avaliação da eficiência da membrana utilizada na remoção de alguns contaminantes orgânicos.

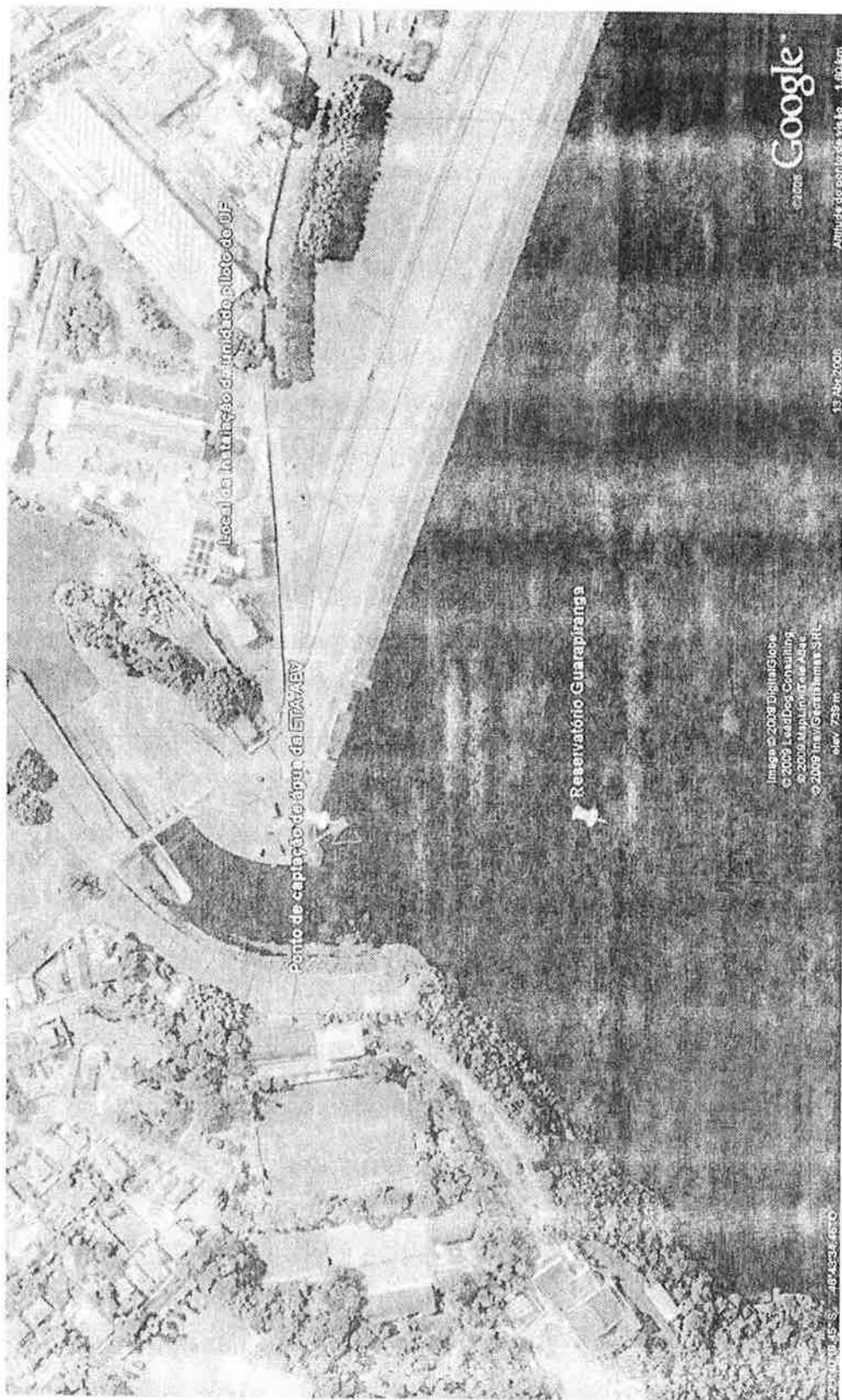


Figura 4.1 – Indicação do local de instalação das unidades piloto utilizadas para o desenvolvimento da pesquisa.

4.1. Equipe, materiais e métodos – PROSAB-04

O desenvolvimento deste projeto contou com a participação da equipe relacionada a seguir:

José Carlos Mierzwa	Coordenador – Professor EPUSP;
Caio Pompeu Cavallieri	Estagiário – Aluno de graduação EPUSP;
Camilo Fragoso Giorgi	Estagiário – Aluno de graduação EPUSP;
Luana Di Beo Rodrigues	Bolsista DTI – CNPq, Pesquisadora;
Maurício Costa Cabra	Bolsista DTI – CNPq, Pesquisador;
Maurício F. de F. Jardim	Bolsista IC – CNPq / EPUSP;
Silvia M. C. de M. Carrara	Bolsista DTI – CNPq, Pesquisadora;
Thiago Mathio	Bolsista IC – CNPq / EPUSP.

4.1.1. *Avaliação preliminar do potencial de utilização de sistemas de UF*

A avaliação preliminar de desempenho do processo de ultrafiltração foi realizada no laboratório do Centro Internacional de Referência em Reúso de Água – CIRRA/IRCWR, utilizando-se uma unidade piloto disponível no local e água proveniente do Reservatório Guarapiranga, trazida por meio de caminhão tanque da SABESP.

Foram utilizadas membranas de ultrafiltração na configuração enrolada em espiral, fabricada pela empresa Osmonics, modelo GK-4040F, de filme fino composto e capacidade para separação de moléculas orgânicas com peso molecular maior ou igual a 3.500 g.mol^{-1} . A pressão de operação na membrana pode variar de 483 a 2.758 kPa, com uma taxa de produção de água, prevista pelo fabricante, de $28,26 \text{ L.h}^{-1}.\text{m}^{-2}$ ($25 \text{ }^\circ\text{C}$),

para uma pressão de 517 kPa. A área de membrana por módulo é de 8,36 m² (GE-Osmonics, 2006).

A unidade utilizada, que se encontra instalada no CIRRA, foi fornecida pela empresa Perenne Equipamentos e Sistemas de Água Ltda, sendo que nos ensaios preliminares foram utilizadas duas membranas instaladas em um único vaso de pressão.

A unidade piloto também dispõe de um sistema de pré-tratamento, constituído por filtro tipo bolsa, para retenção de partículas de até 50 µm, e um conjunto de filtros tipo cartucho, para retenção de partículas com até 5µm de diâmetro, cujo principal objetivo é assegurar que não ocorra entupimento dos canais de água de alimentação das membranas.

O monitoramento do desempenho do sistema foi realizado através de medidas de turbidez, pH e condutividade elétrica, análises das concentrações de nitrogênio amoniacal, fósforo total, ortofosfato e microcistinas, na água bruta, no permeado e no concentrado.

Todos os ensaios foram realizados seguindo os procedimentos estabelecidos pelo Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater 20th edition, com exceção da determinação de microcistinas.

A determinação de microcistinas na água foi feita pelo ensaio por imunossorbente com enzima conjugada (ELISA), utilizando-se kits adquiridos da empresa Beacon Analytical Systems, Inc., representada no Brasil pela empresa All Quality.

Na tabela 4.1 estão relacionados os equipamentos utilizados para a realização das análises de caracterização.

A amostra de água bruta do Reservatório Guarapiranga foi analisada para determinação dos parâmetros de controle, assim como para a realização dos ensaios na unidade piloto de ultrafiltração, cujos parâmetros de operação foram definidos na etapa de planejamento.

Antes do início do ensaio com a água do manancial foi feito um ensaio utilizando-se água da rede pública de abastecimento, visando obter a taxa de fluxo da membrana com água tratada, para efeito de comparação posterior.

Tabela 4.1 – Características dos equipamentos utilizados para a realização das análises

<i>Tipo de análise</i>	<i>Equipamento</i>	<i>Fabricante</i>
Microcistina	Leitora de tiras Modelo Quick Elisa	Drake Eletrônica Comércio Ltda
Turbidez	Turbidímetro AP-2000	Policontrol Instrumentos Analíticos para Meio Ambiente
pH	pH-metro INL-10	INATEC Equipamentos Analíticos Ltda
Condutividade elétrica	Condutivímetro INL-30	INATEC Equipamentos Analíticos Ltda
Fósforo total e ortofosfato	Espectrofotômetro B-382	Micronal S/A

Durante a realização do ensaio na unidade piloto foram registradas as condições de operação do sistema, destacando-se as pressões de entrada e saída nos filtros cartucho e vaso de pressão e vazões de permeado, concentrado e de recirculação. A Figura 4.2 ilustra, esquematicamente, o arranjo utilizado nos ensaios, enquanto a Figura 4.3 mostra uma foto da unidade piloto utilizada.

4.1.1. Avaliação na unidade piloto instalada no Reservatório Guarapiranga

Com base nos resultados obtidos nos ensaios preliminares no laboratório do CIRRA, foi montada a unidade piloto junto à captação de água da SABESP, no Reservatório Guarapiranga. Na instalação piloto foi utilizada apenas uma membrana (GK-4040F), instalada em um vaso de pressão construído em material polimérico reforçado com fibra de vidro. O fluxograma de processo da unidade piloto está representado na Figura 4.4, com a indicação dos principais componentes. As Figuras 4.5 e 4.6 mostram detalhes da unidade piloto do PROSAB-04.

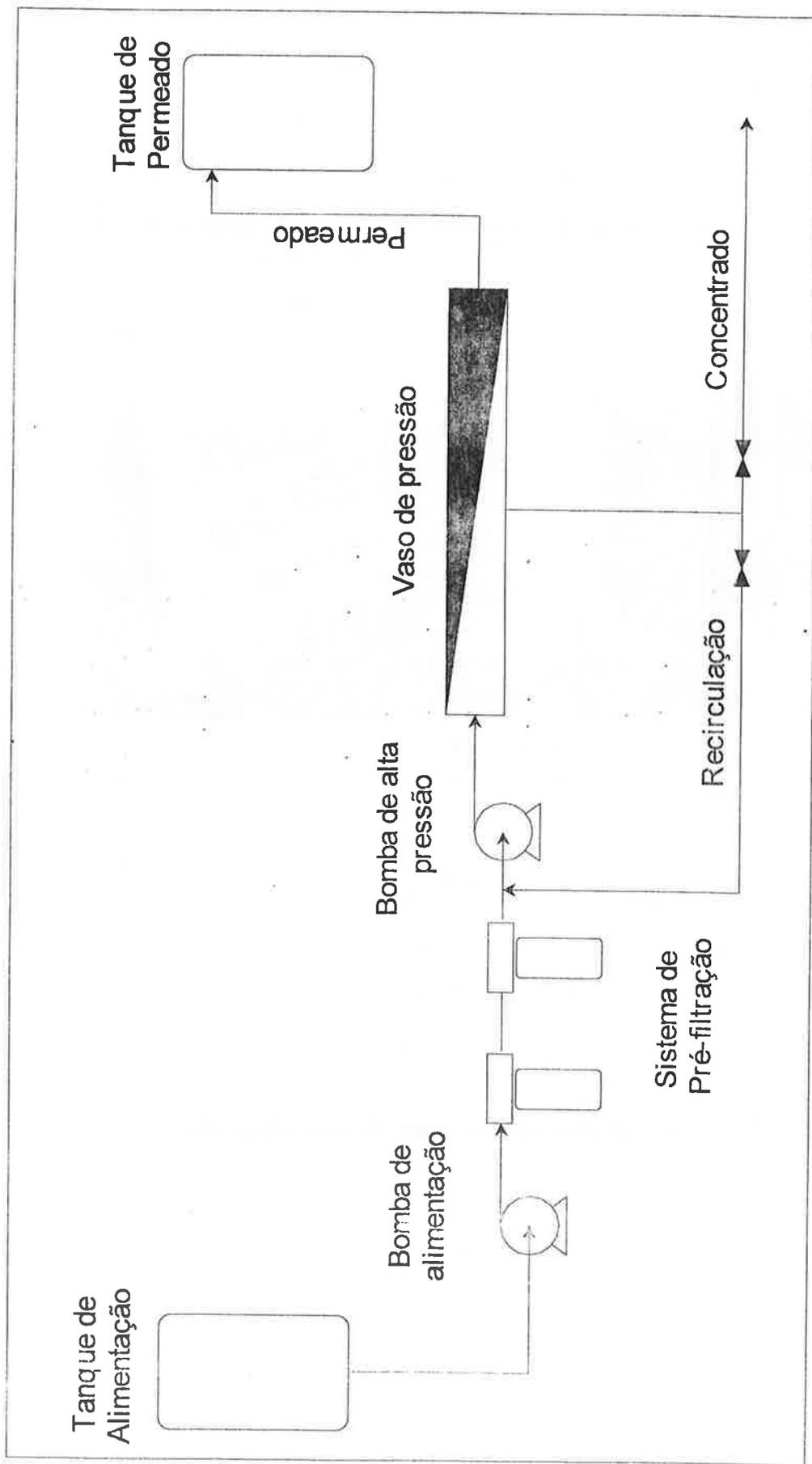


Figura 4.2 – Esquema do arranjo utilizado nos ensaios por ultrafiltração

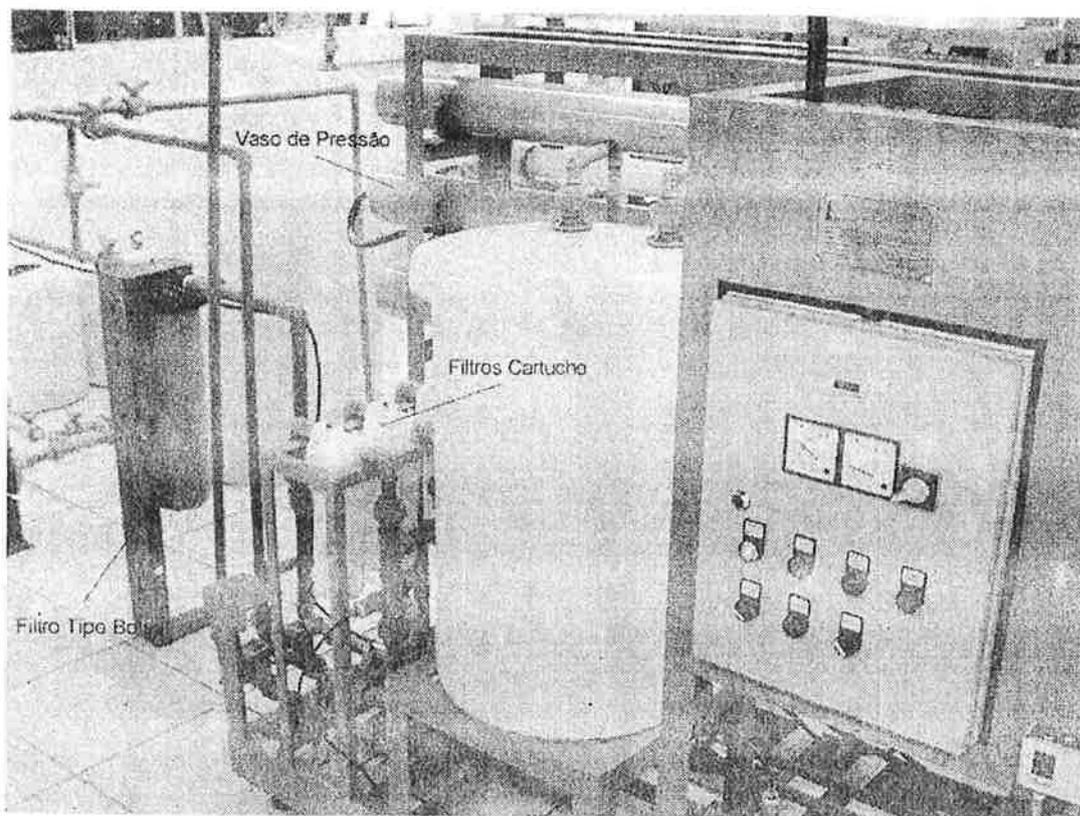


Figura 4.3 – Foto unidade ultrafiltração utilizada nos ensaios de laboratório

Deve ser observado que alguns dos componentes apresentados no fluxograma da Figura 4.4 foram instalados ao longo da operação da unidade piloto, pelos motivos que serão apresentados nos resultados.

4.1.1.1. Condições operacionais da unidade piloto

Na concepção da unidade piloto foi prevista a operação contínua, por meio da captação de água a partir da adutora de água bruta da elevatória do Reservatório Guarapiranga.

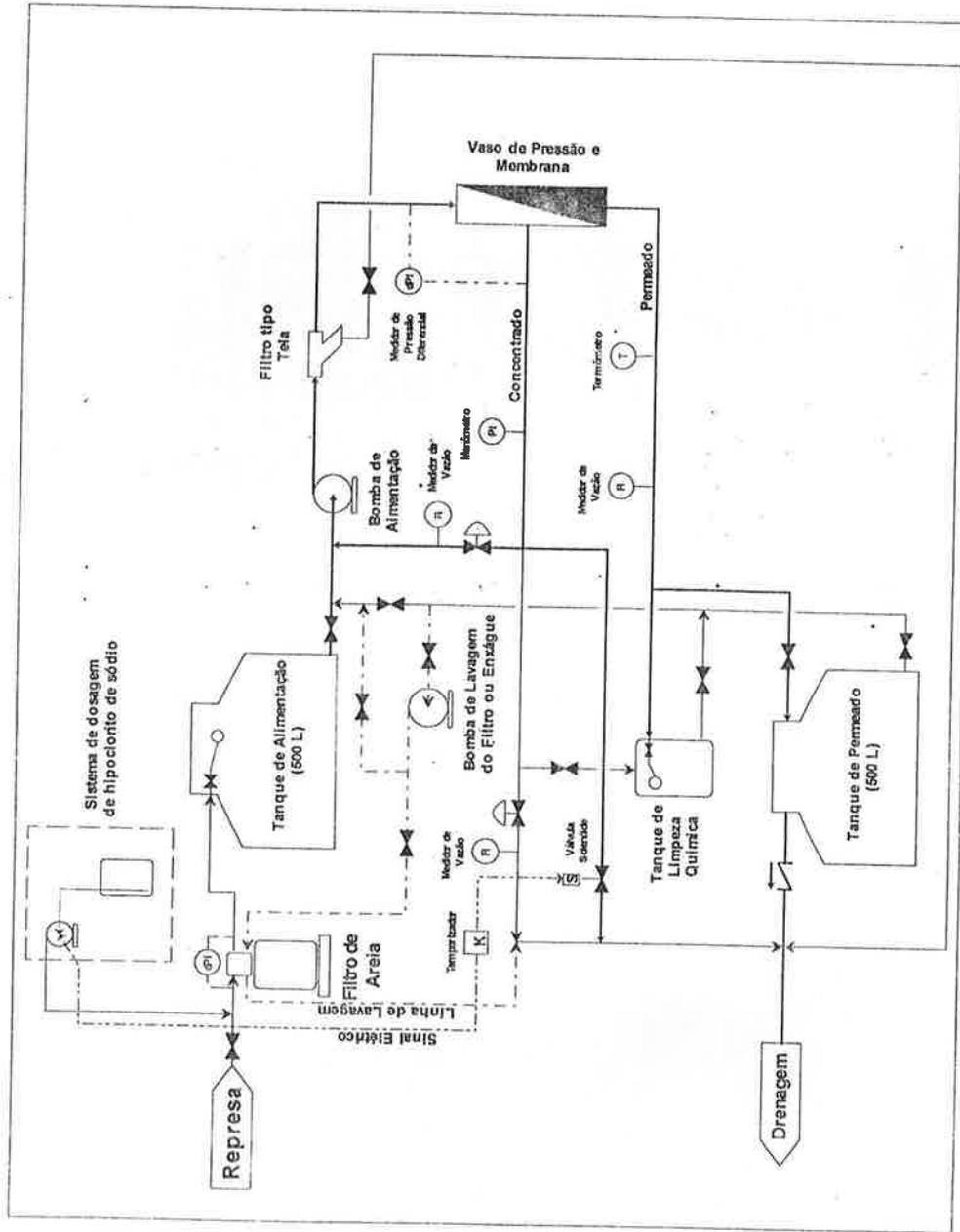


Figura 4.4 – Fluxograma de processo da unidade piloto de ultrafiltração do PROSAB-04

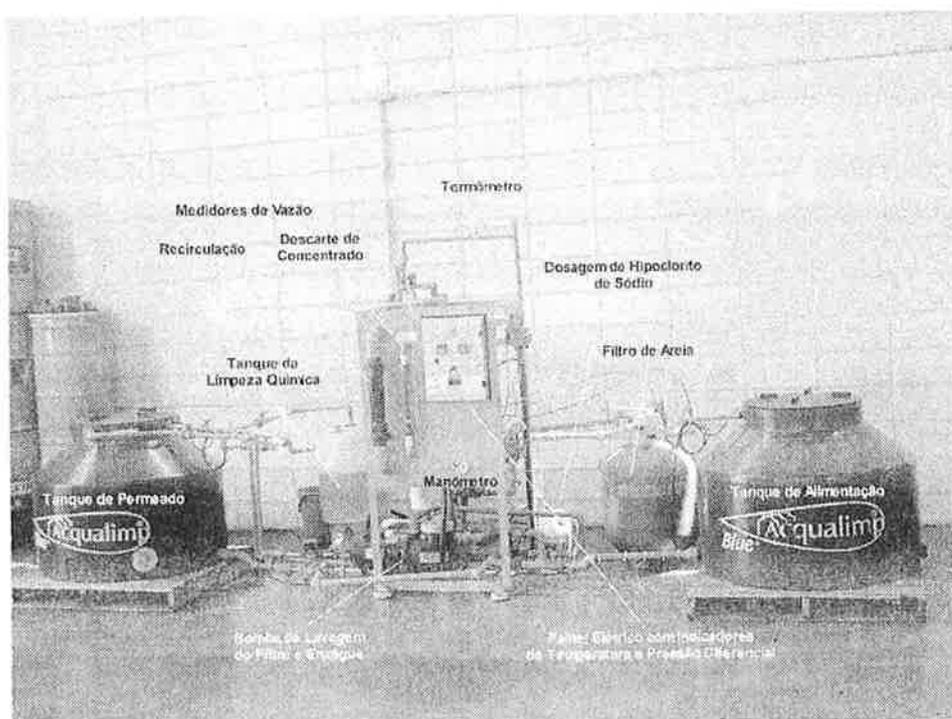


Figura 4.5 – Vista frontal da unidade piloto de ultrafiltração do PROSAB-04

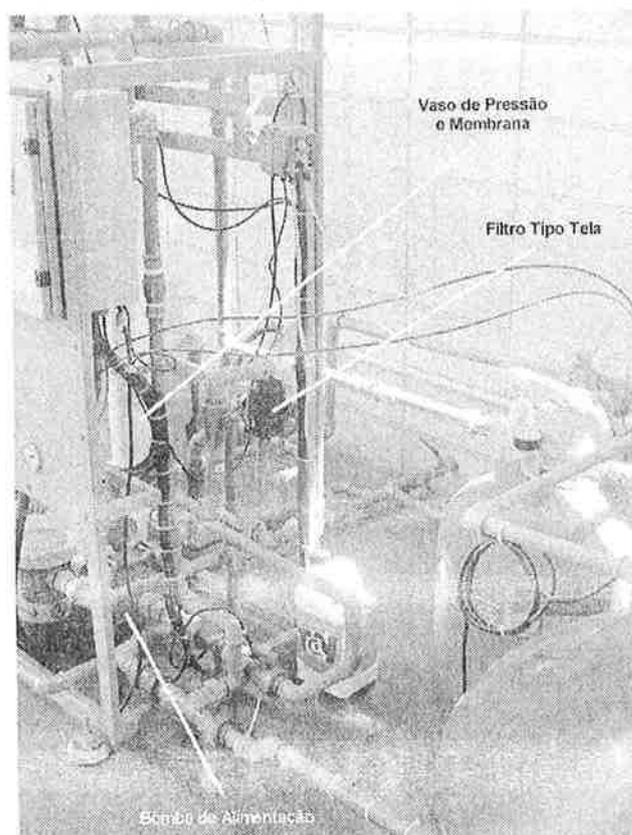


Figura 4.6 – Vista lateral da unidade piloto de ultrafiltração do PROSAB-04

Antes de colocar a unidade em operação contínua, foi feito um ensaio para avaliar a taxa de produção de água do sistema em função da pressão aplicada na membrana, tanto para água tratada como para a água do Reservatório. A pressão nestes ensaios variou de 120 a 500 KPa, sendo que para cada valor de pressão estabelecido foram coletados dados em intervalos de 5 minutos. A alteração da pressão foi feita a cada 30 minutos.

A água bruta é conduzida por tubulação de 25 mm de diâmetro para o tanque de alimentação com capacidade para 500 L, construído em material polimérico, passando pelo filtro de areia, com área de filtração de 0,19 m², modelo 19CFA4-M, da Jacuzzi.

Do tanque de alimentação, por bombeamento, a água passa pelo filtro tipo tela e deste alimenta o vaso de pressão onde se localiza a membrana de ultrafiltração. A pressão na membrana é controlada por meio de válvulas de descarga de concentrado instaladas na linha de recirculação e na linha de descarte de concentrado.

Para possibilitar uma maior recuperação de água pelo sistema, o concentrado é recirculado para a sucção da bomba de alimentação e somente uma parcela é descartada. Tanto na linha de recirculação como na de descarga de concentrado foram instalados medidores de vazão do tipo rotâmetro.

O permeado deixa o vaso de pressão por uma tubulação central de 12 mm e segue para o tanque de permeado, passando pelo sensor de temperatura e por um medidor de vazão tipo turbina.

As operações de limpeza química, quando necessárias, foram realizadas promovendo-se, inicialmente, o enxágüe da membrana com o permeado produzido e posterior limpeza com solução de hidróxido de sódio e detergente, através da circulação da solução contida no tanque de limpeza química e enxágüe final com permeado.

Na fase inicial a unidade piloto foi operada com descarga contínua de concentrado, controlando-se a vazão por meio de uma válvula agulha instalada a montante do rotâmetro na respectiva linha.

Para avaliar o desempenho do sistema, em intervalos regulares, a cada duas horas, eram registrados pelos operadores da SABESP, em planilha, os valores de temperatura, vazões de permeado e recirculação, vazão ou volume de concentrado descartado, pressão na membrana e perdas de carga na membrana e no filtro de areia.

Os dados da unidade piloto foram digitalizados em planilhas Excel, para posterior tratamento. Dados sobre a vazão do sistema foram normalizados para a temperatura de 25 °C, utilizando-se os dados relativos à viscosidade da água (Equação 4.1).

$$\text{Vazão}_{25^\circ\text{C}} = \text{Vazão}_T * (\text{Viscosidade}_T / \text{Viscosidade}_{25^\circ\text{C}}) \quad \text{Equação (4.1)}$$

Onde:

$\text{Vazão}_{25^\circ\text{C}} / T \rightarrow$ vazão de permeado à temperatura de 25°C e a temperatura T, medida;

$\text{Viscosidade}_{25^\circ\text{C}} / T \rightarrow$ Viscosidade da água a 25°C e na temperatura medida.

A Figura 4.7 apresenta a curva de variação da viscosidade com a temperatura e a respectiva equação para o cálculo, obtida a partir dos dados disponíveis no Handbook of Chemistry and Physics (LIDE, 2009).

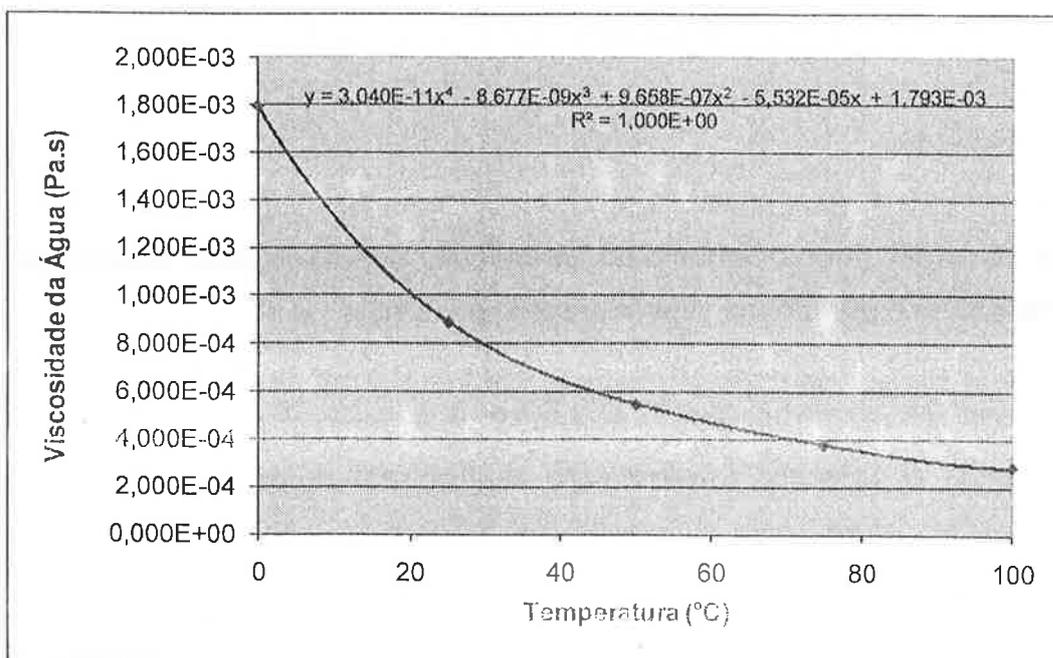


Figura 4.7 – Variação da viscosidade da água com a temperatura, para normalização da vazão de permeado

Para o controle da eficiência da unidade piloto, em termos de remoção de contaminantes, foram coletadas amostras da água bruta, permeado e concentrado, para a realização de análises físico-químicas e microbiológicas, com frequência semanal. As coletas eram feitas pela SABESP e pela equipe de pesquisa. As amostras coletadas pela equipe de pesquisa eram analisadas no laboratório do CIRRA, sendo que só foram realizadas análises de variáveis físicas e químicas. As variáveis de qualidade para avaliação do desempenho do processo de ultrafiltração estão apresentadas na Tabela 4.2.

Tabela 4.2 – Variáveis de qualidade utilizadas para avaliar o desempenho da unidade piloto de ultrafiltração

<i>Variável</i>	<i>Analisados no Laboratório do CIRRA^a</i>	<i>Analisados no Laboratório da SABESP^b</i>
Absorção de radiação UV a 254 nm	X	.
Alcalinidade total	X	X
Carbono Orgânico		X
Coliformes totais		X
Condutividade elétrica	X	
Contagem de algas		X
Cor aparente	X	X
Dureza total	X	
<i>Escherichia Coli</i>		X
Etinilestradiol ^c	X	
Ferro		X
Fósforo total	X	
Manganês		X
Microcistinas ^c	X	
Nitrogênio Kjeldahl e amoniacal	X	
Nonilfenol ^c	X	
pH	X	X
Turbidez	X	X

a – quando não for especificado utilizou-se os procedimentos estabelecidos no Standards Methods for the Examination of Water and Wastewater. 20th edition (APHA, 2000).

b – as análises foram realizadas pela SABESP, seguindo-se os mesmos procedimentos utilizados para o controle da qualidade da água de suas estações.

c – Análise pelo método de enzima conjugada e imunosorbente (ELISA), utilizando se Kits da BEACON Analytical Systems Inc e da Abraxis Kits para microcistinas de da Abraxis Kits para os demais contaminantes.

As análises de Carbono Orgânico Total foram realizadas utilizando-se a técnica de combustão catalítica e detector de radiação infravermelha não dispersiva (NDIR), em um analisador modelo 5000A da Shimadzu, as medidas de absorção de radiação ultravioleta foram feitas em espectrofotômetro UV/Visível da Micronal, modelo B382, e as medidas de turbidez e cor utilizando-se equipamentos de bancada da Policontrol, AP2000 e Aquacolor.

4.2. Equipe, materiais e métodos PROSAB-05

O desenvolvimento deste projeto contou com a participação da equipe relacionada a seguir:

José Carlos Mierzwa	Coordenador – Professor EPUSP;
Daniel Cursino da Cruz	Bolsista IC – CNPq / EPUSP;
Davi Costa Marques	Bolsista IC – CNPq / CUFSA;
Gabriele Malta Corrêa	Bolsista IC – CNPq / EPUSP;
Karine Raquel Landenberger	Bolsista IC – CNPq / EPUSP;
Luciana R. Valadares Veras	Bolsista DTI – CNPq, pesquisadora;
Maurício Costa Cabral da Silva	Bolsista DTI – CNPq, pesquisador;
Raphael Rodrigues	Bolsista IC – CNPq / EPUSP.

Com base nos resultados obtidos durante a operação do projeto desenvolvido no âmbito do edital nº 04 do PROSAB, a unidade piloto de ultrafiltração foi modificada, principalmente com relação aos instrumentos de medição de vazão, pressão e temperatura, de maneira a possibilitar a aquisição automática dos dados. Adicionalmente, foi instalado um turbidímetro de processo na linha de permeado e um sistema de aquisição de dados automático Field Logger, da Novus Produtos Eletrônicos Ltda. Outra alteração foi a substituição da membrana modelo GK-4040F, por uma membranas da GE-Osmonics, modelo PW-4040F, de polietersulfona, com PMC de $10.000 \text{ g.mol}^{-1}$, pressão de operação típica

de 500 a 930 kPa e taxa de fluxo de 15 a 40 L.h⁻¹.m⁻² (25 °C), com área útil de 7,9 m² (DESAL, 2006).

A Figura 4.8 apresenta o fluxograma de processo da unidade piloto e as Figuras 4.9 e 4.10, as fotos da vista geral e lateral da unidade piloto. Neste projeto, também, procurou-se manter o sistema em operação contínua.

As linhas grossas na Figura 4.8 indicam o fluxo de água na operação normal do sistema, as linhas finas o fluxo na limpeza química e as tracejadas o fluxo para a contralavagem do filtro de areia.

Para a avaliação do desempenho da unidade piloto o Field Logger foi programado para fazer aquisições dos dados, em intervalos de um minuto no início dos testes e depois a cada três minutos, de pressão (PE), perda de carga no filtro de areia e na membrana (dPE), vazão de permeado (FE-1) e de recirculação (FE-2), temperatura (TE-1) e turbidez do permeado (AE-1). O sistema operou com descarga periódica de concentrado, através do controle por temporizador e válvula solenóide (S-1), com uma descarga de 10 segundos a cada 10 minutos. A medida da vazão de concentrado foi feita com base na medida do volume descartado e o número de descartes a cada hora. Além desta operação, o sistema foi programado para realizar interrupções em seu funcionamento a cada 24 horas, e, em seguida, descargas com duração de 2 minutos, com o auxílio de um temporizador (paradas periódicas). A utilização deste procedimento se mostrou eficiente, conforme será constatado pela análise dos resultados de desempenho.

Sempre que necessário a operação do sistema era interrompida para o processo de limpeza química, utilizando-se uma solução de hidróxido de sódio e detergente para limpeza e ácido peracético para a sanitização, com base no procedimento descrito para a pesquisa no PROSAB-04.

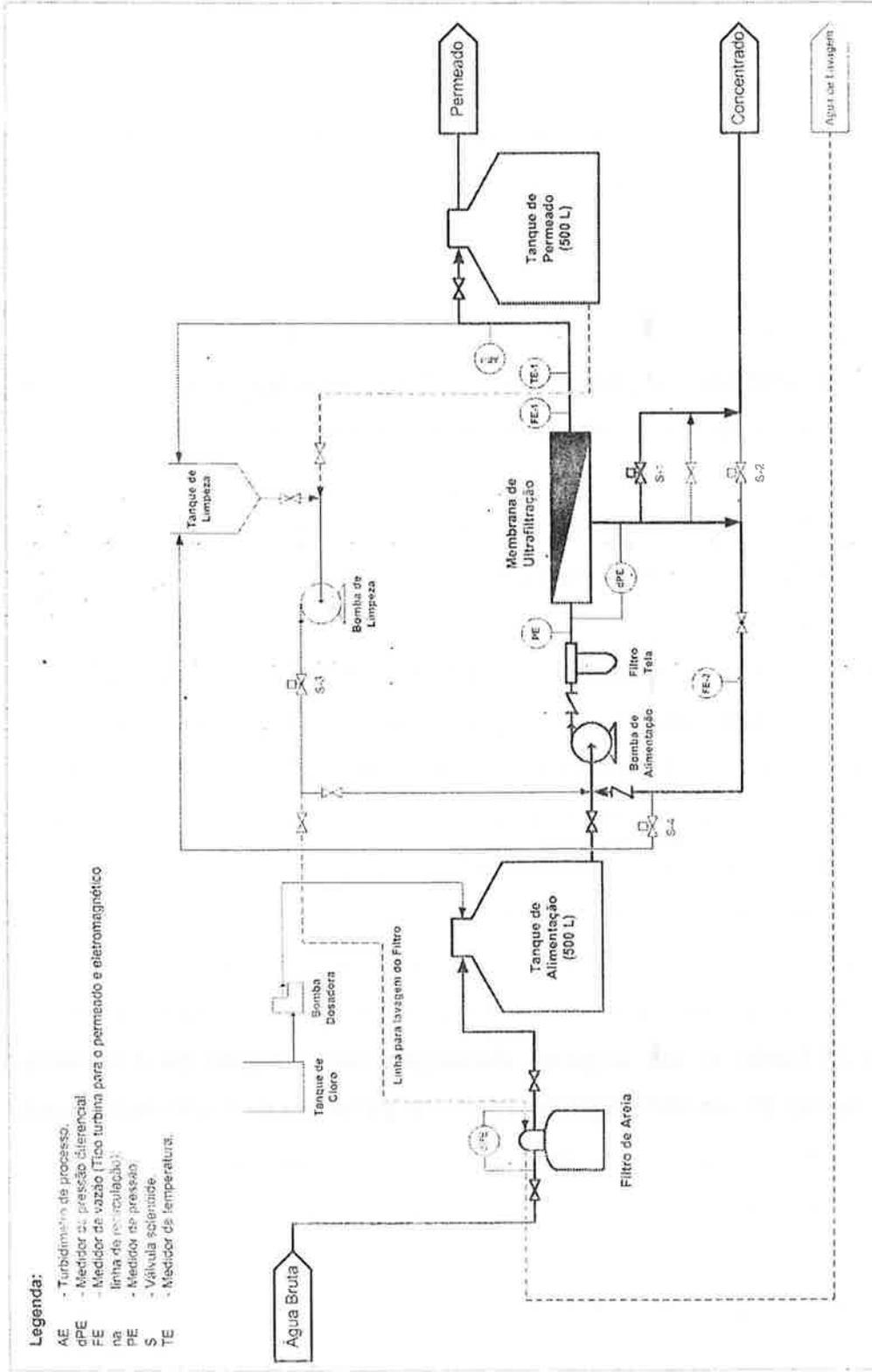


Figura 4.8 – Fluxograma da unidade piloto utilizada no PROSAB-05

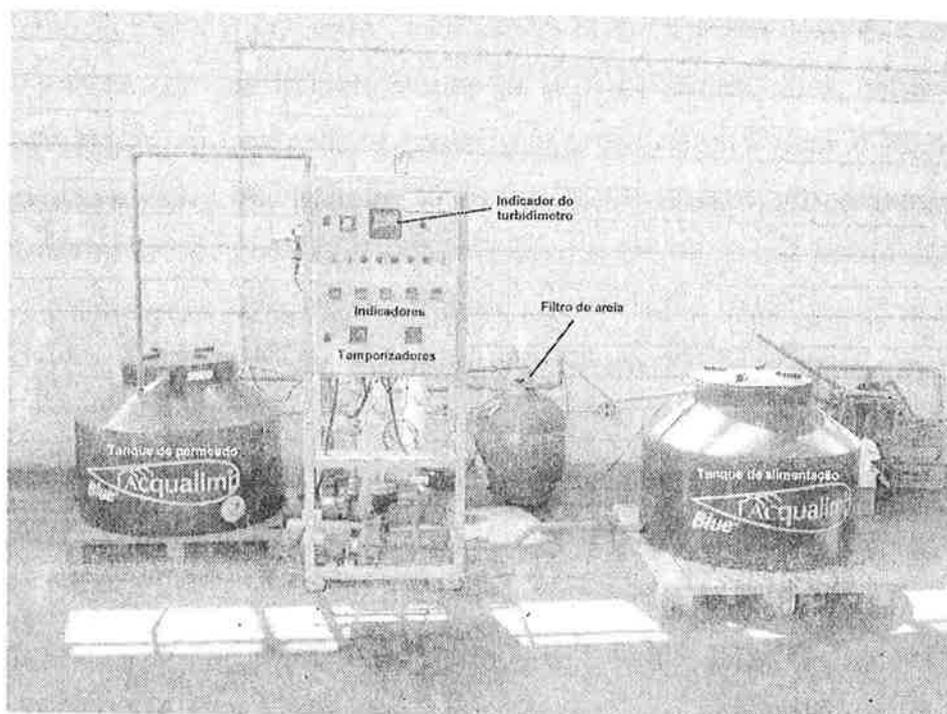


Figura 4.9 – Vista geral da unidade piloto do PROSAB-05

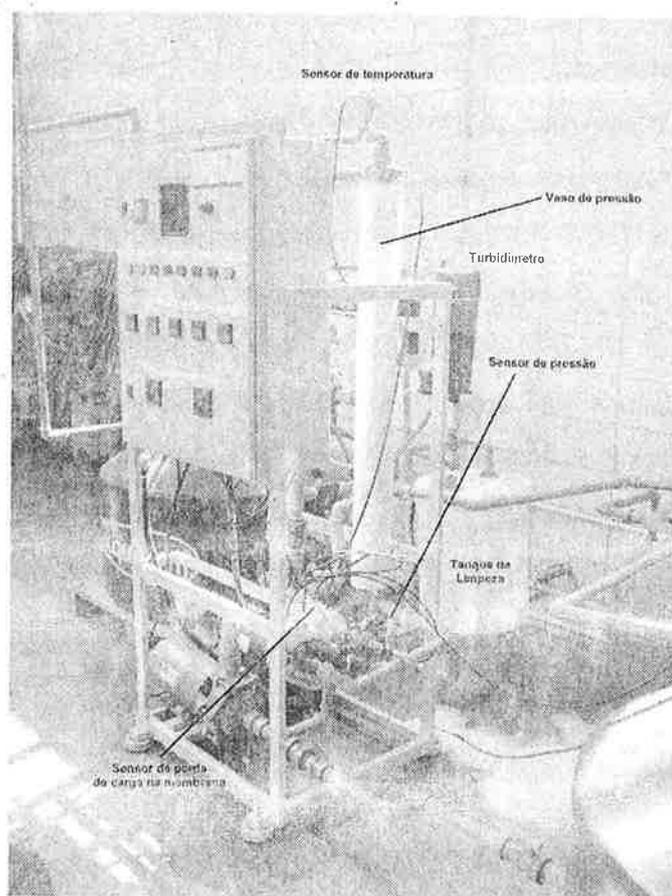


Figura 4.10 – Vista lateral da unidade piloto do PROSAB-05

A avaliação da eficiência de remoção de contaminantes foi feita através da análise em laboratório de amostras periódicas da água bruta, permeado e concentrado, as quais foram realizadas no Laboratório de Saneamento da Escola Politécnica e no CIRRA, utilizando-se os procedimentos descritos no *Standards Methods for the Examination of Water and Wastewater*. 20th edition. As variáveis analisadas foram:

- Absorção de Radiação UV em 254 nm;
- Alcalinidade;
- Carbono Orgânico Dissolvido;
- Coliformes totais;
- Condutividade elétrica;
- Cor aparente;
- Dureza;
- *Escherichia Coli*;
- pH;
- Turbidez.

As análises de coliformes totais e *Escherichia coli* foram feitas utilizando-se o método de reagente específico, Idexx – Colilert.

As análises de COT foram feitas pelo analisador TOC-V CPH, da Shimadzu, as de absorção de radiação UV em espectrofotômetro UV/Visível UV-Mini 1240 da Shimadzu e as medidas de turbidez e cor aparente em equipamentos da Policontrol, AP-2000 e Acquacolor.

Além das variáveis relacionadas, também foram realizadas análises de estrogênios, 17 α -etinilestradiol e nonilfenol, inclusive em amostras de água da Represa Billings e do Rio Cotia, a montante da estação de tratamento de água operada pela companhia estadual.

As análises dos desreguladores endócrinos foram realizadas pelo método ELISA, utilizando-se kits da Abraxis, PN 590071 para estrogênios (Estrona, 17- β -Estradiol e Estriol), PN 590051 para etinilestradiol e PN 590012 para nonilfenol. Para concentração de amostras foram seguidos os procedimentos indicados nos kits, sendo as análises feitas em leitora Quick Elisa da empresa Drake. Também foram feitos ensaios de

intercalibração para estes micropoluentes com a Universidade Federal de Ouro Preto, que realizava as análises por cromatografia líquida de alto desempenho.

5. RESULTADOS E DISCUSSÃO

5.1. Ensaio para a avaliação preliminar do processo de UF no laboratório do CIRRA

A Tabela 5.1 apresenta os valores de pH, condutividade elétrica, demanda bioquímica de oxigênio e as concentrações de nitrogênio e fósforo da água coletada na Represa Guarapiranga, junto ao ponto de captação da Sabesp, para a realização dos ensaios no CIRRA.

Tabela 5.1- Caracterização físico-química de amostras de água bruta da Represa Guarapiranga coletadas nos dias 15/2/2005 e 22/02/2005 para realização dos ensaios no CIRRA

Amostra	pH	Condutividade Elétrica ($\mu\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$)	Turbidez (uT)	Nitrogênio Amoniacal ($\text{mg N-NH}_3\cdot\text{L}^{-1}$)	Fósforo total ($\text{mg PO}_4\cdot\text{L}^{-1}$)	Ortofosfato ($\text{mg PO}_4\cdot\text{L}^{-1}$)
1 (15/2/2005)	7,32	225	1,89	0,58	<0,08	<0,08
2 (22/2/2005)	7,27	133	2,16	0,91	<0,08	<0,08

Comparando-se os valores da Tabela 5.1 com os da Tabela 3.9, verifica-se que os resultados estão coerentes, com exceção do valor de condutividade elétrica da Amostra 01, que foi significativamente maior do que o reportado pela CETESB.

A Figura 5.1 apresenta os dados obtidos no ensaio para a determinação da taxa de fluxo utilizando-se água da SABESP. A média para a taxa de fluxo de permeado foi de $35,3 \text{ L}\cdot\text{h}^{-1}\cdot\text{m}^{-2}$, a uma pressão de 563,7 kPa e temperatura de $29 \text{ }^\circ\text{C}$ ($\mu = 8,108 \times 10^{-04}$). Com a normalização para 25°C

($\mu = 8,899 \times 10^{-04}$) e pressão de 517 kPa, a taxa de fluxo é de $29,5 \text{ L.h}^{-1}.\text{m}^{-2}$, 4,4% superior ao indicado pelo fabricante da membrana, mas dentro de uma faixa de variação aceitável, que é de 10%.

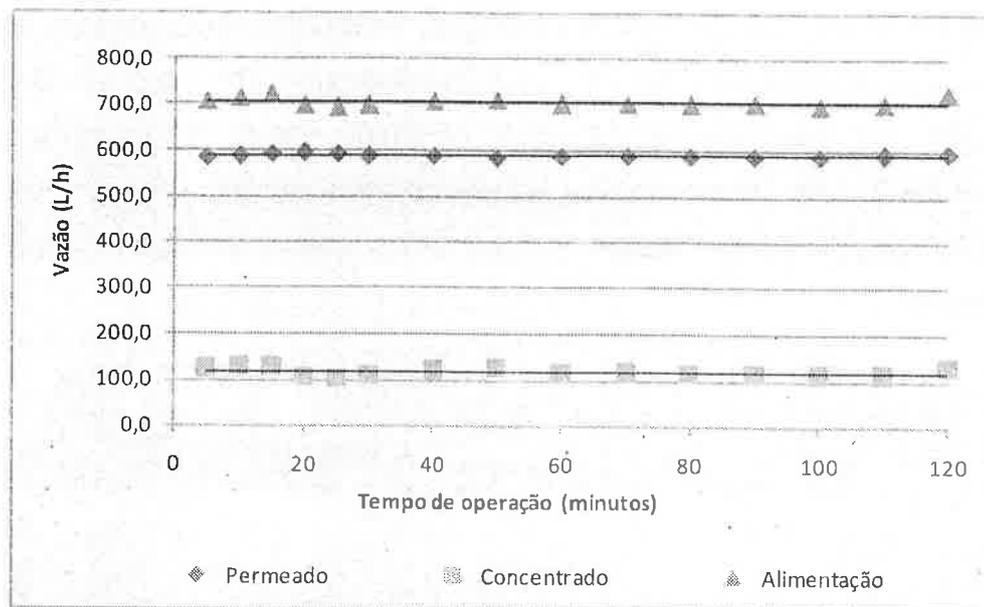


Figura 5.1 – Resultados do ensaio para a determinação da taxa de fluxo para a membrana de ultrafiltração com água tratada

Avaliando-se a Figura 5.1 verifica-se que o sistema se manteve estável em relação às vazões de permeado e concentrado, condição já esperada em função da qualidade da água utilizada no ensaio.

Na Figura 5.2 são apresentados os dados de variação da turbidez e da condutividade elétrica do permeado produzido a partir do processo de ultrafiltração da água da Represa Guarapiranga, no teste realizado no dia 28/02/2005. A condutividade elétrica da água bruta era de $129,4 \mu\text{S}.\text{cm}^{-1}$ e a turbidez de $1,55 \text{ uT}$.

Pela análise do gráfico da Figura 5.2, pode ser constatado que houve uma elevada remoção de turbidez, que variou entre 78% e 89%. Por outro lado, verifica-se um ligeiro aumento na condutividade elétrica do permeado produzido ao longo do tempo. Esta elevação foi mais significativa a partir das 12:20 h, após 1,5 horas de operação, passando de $102,2$ para $118,0 \mu\text{S}.\text{cm}^{-1}$, fato que pode justificado pela redução da vazão do concentrado, que passou de 120 para 65 L.h^{-1} , resultando no aumento da condutividade elétrica da água circulando pela membrana.

Mesmo que as membranas de UF não sejam capazes de reter espécies dissolvidas de baixo peso molecular, observa-se, na Figura 5.2 que nos primeiros 90 minutos de operação a condutividade elétrica do permeado era ligeiramente inferior à da alimentação, indicando uma pequena taxa de rejeição de espécies iônicas, aproximadamente 22%. Quando há um aumento da recuperação de água, também ocorre o aumento da concentração dos contaminantes circulando pelo sistema, mas a taxa de rejeição se mantém, resultando em uma maior passagem para o permeado.

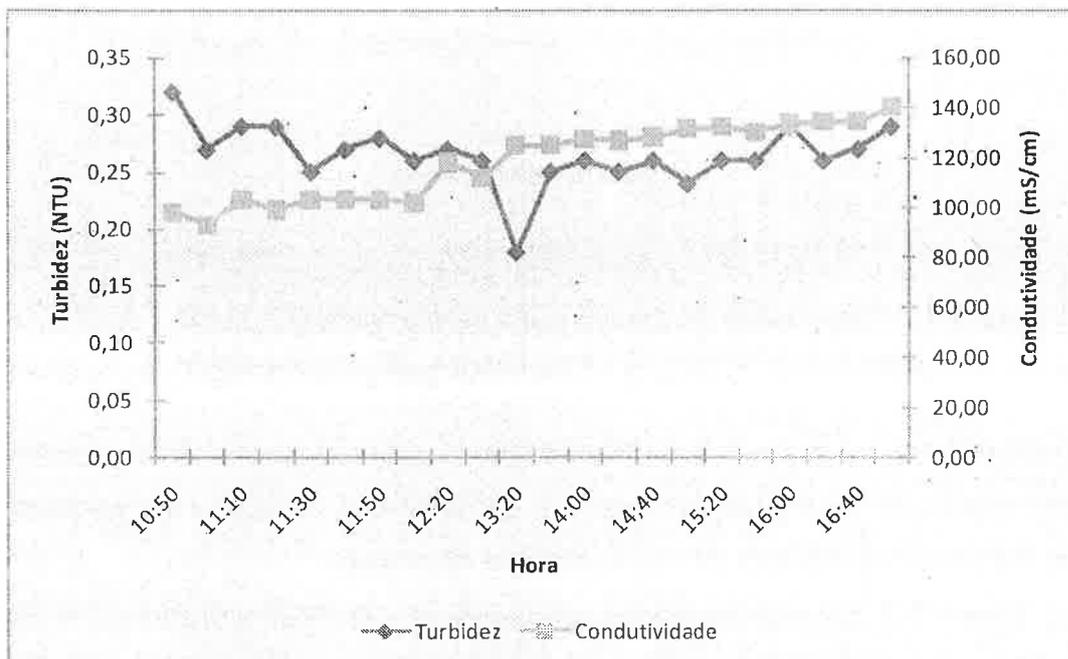


Figura 5.2 - Valores de turbidez e condutividade do permeado produzido pelo processo de ultrafiltração no ensaio de 28/02/2005.

A Figura 5.3 apresenta os dados sobre as vazões de alimentação, permeado e concentrado, podendo-se verificar que a vazão de água produzida foi mantida constante ao longo do ensaio, o que é um bom indicativo para o desempenho da membrana. A recuperação de água no sistema foi próxima de 90% e a taxa de fluxo de permeado de $28,2 \text{ L.h}^{-1}.\text{m}^{-2}$ a uma pressão de 451 kPa e temperatura de $27 \text{ }^{\circ}\text{C}$. Esta taxa de fluxo, quando comparada com aquela obtida no ensaio com água limpa é bastante satisfatória, principalmente se for considerado que a

pressão de operação da unidade, durante a realização do ensaio, foi menor.

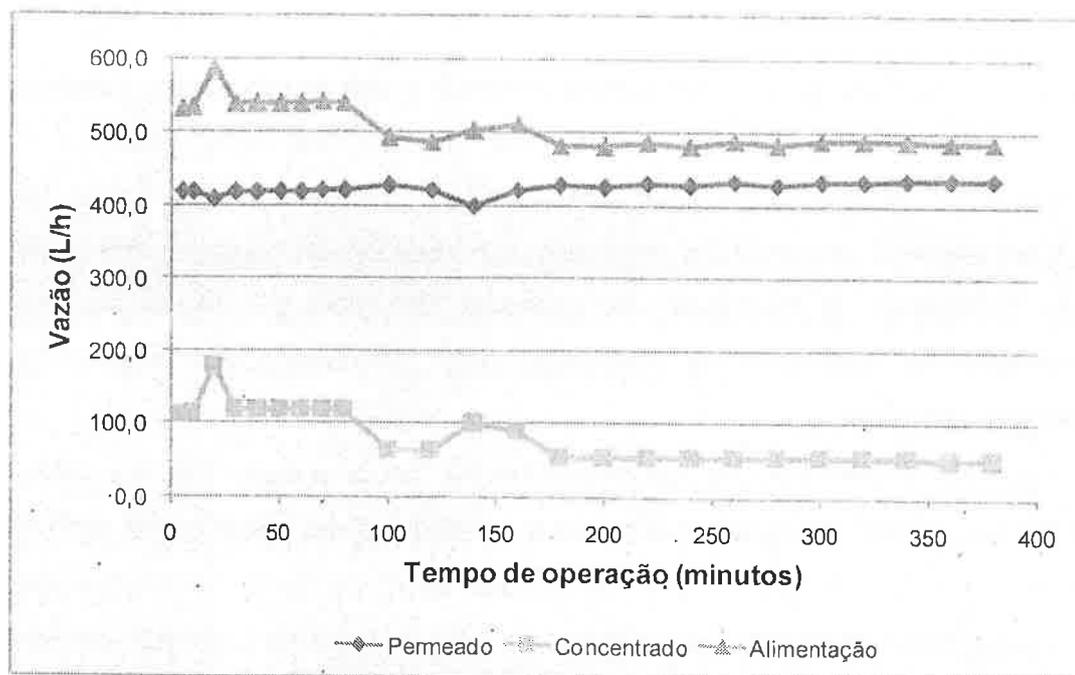


Figura 5.3 – Variação das vazões de alimentação, permeado e concentrado na unidade de ultrafiltração ao longo do ensaio com água da Represa Guarapiranga em 28/02/2005.

Com relação à turbidez (Figura 5.2), mesmo com o aumento da taxa de recuperação de água, não houve uma variação significativa no seu valor, indicando que a eficiência da membrana é mantida para esta variável.

A análise de microcistina na água bruta da Represa Guarapiranga, pelo método ELISA, resultou em um valor médio (triplicata), menor do que $0,1 \mu\text{g.L}^{-1}$, limite de detecção do método. No permeado da unidade de ultrafiltração, também, não foi detectada a presença de microcistina. Já no concentrado foi verificada a presença de microcistina na concentração de $0,24 \mu\text{g.L}^{-1}$, constatando-se que a mesma foi retida pela membrana. Cabe observar que a presença de microcistina no concentrado da unidade de ultrafiltração pode ser devida as algas que foram retidas e depois sofreram lise celular.

Os resultados obtidos foram bastante satisfatórios, dando subsídios para a concepção e montagem da unidade piloto, necessária à continuidade da pesquisa.

5.2. Resultados do desempenho da unidade piloto - PROSAB-04

Após a montagem da unidade piloto, antes do início da operação contínua do sistema, foram realizados dois ensaios, um com água tratada da SABESP, realizado entre 30 e 31/05/2005, e outro com água bruta do Reservatório Guarapiranga, realizado em 06/06/2005, para a definição das condições de operação da unidade. Os ensaios consistiram na avaliação da produção de permeado pela membrana em função da pressão aplicada.

A Figura 5.4 apresenta os resultados do ensaio com água tratada, onde pode ser verificado que a vazão de permeado varia linearmente com a pressão, enquanto que a taxa de recuperação de água na membrana varia exponencialmente. Considerando-se que a máxima recuperação por passagem recomendada é de 10%, para efeito de avaliação da produção de permeado deve ser considerada a pressão de 450 kPa, que resulta em uma vazão de 233,6 L.h⁻¹ e um fluxo de 27,94 L.h⁻¹.m⁻² ($6,21 \times 10^{-02}$ L.h⁻¹.m⁻².kPa⁻¹).

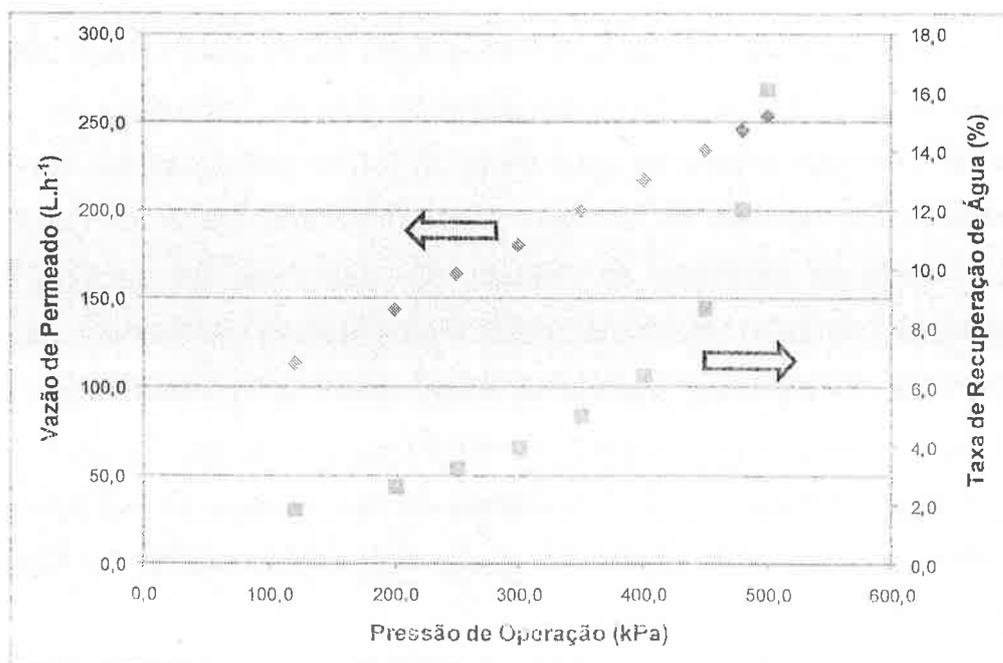


Figura 5.4 – Variação da vazão de permeado e da taxa de recuperação de água em função da pressão de operação, para o ensaio com água tratada

Para verificar se a pressão de operação proposta está adequada pode ser feita a avaliação da variação do acréscimo da taxa de fluxo normalizada pela pressão, em função da pressão de operação, conforme apresentado na Figura 5.5.

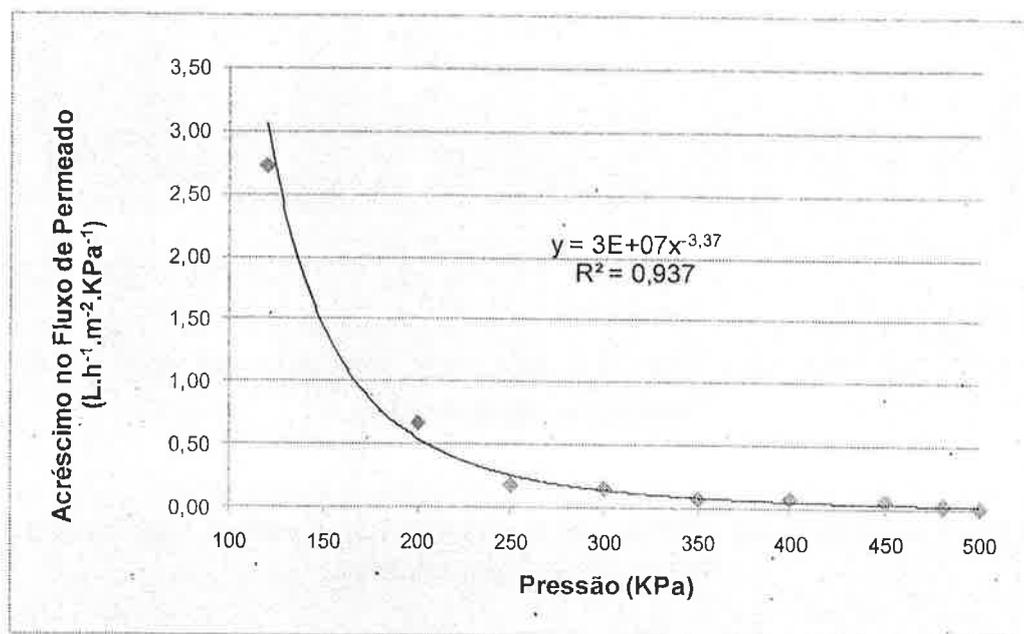


Figura 5.5 – Variação da taxa de fluxo de permeado normalizada pela pressão, em função da pressão de operação da unidade

Analisando-se a Figura 5.5 observa-se que o acréscimo na taxa de fluxo em função da pressão é reduzido, sendo que a partir de 400 kPa, praticamente não há mais acréscimo do fluxo de permeado. Não seria, assim, econômico operar a unidade com pressão superior a este valor.

A Figura 5.6 mostra os resultados dos ensaios com a água do Reservatório Guarapiranga, onde se observa o mesmo comportamento verificado no ensaio com água tratada. Considerando-se o critério de recuperação de água por passagem, a pressão de operação deve ser de 450 kPa, resultando em uma vazão de permeado de 230,1 L.h⁻¹ e um fluxo de 27,52 L.h⁻¹.m⁻² ($6,12 \times 10^{-02}$ L.h⁻¹.m⁻².kPa⁻¹), ligeiramente inferior ao obtido com água tratada, o que já era esperado, pois em águas naturais existem substâncias que afetam de forma negativa o fluxo de água através da membrana.

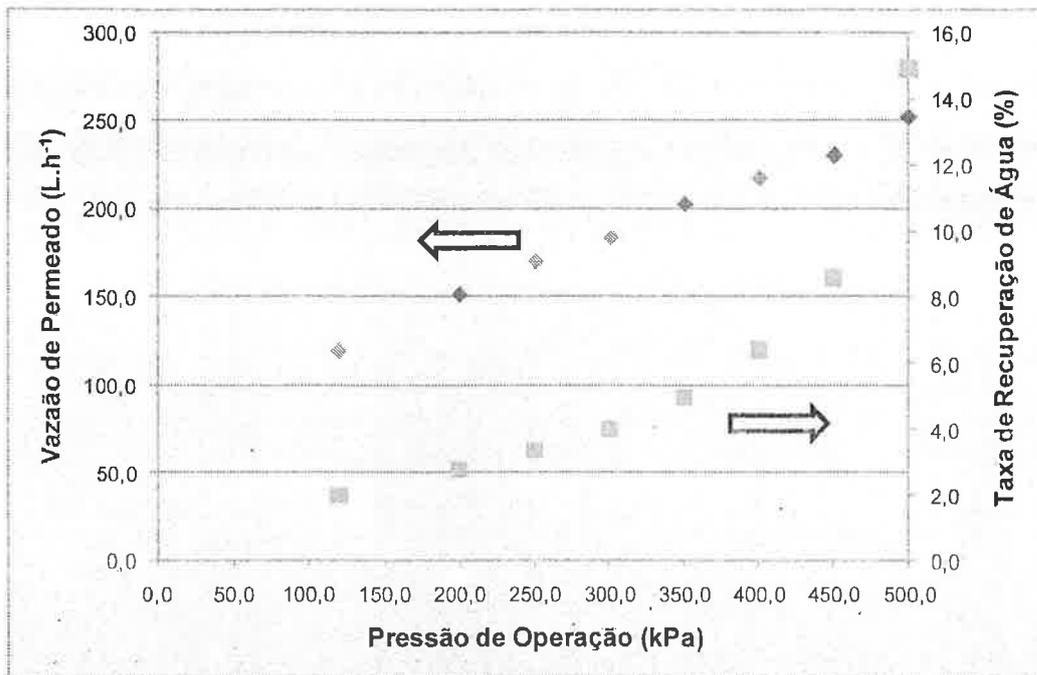


Figura 5.6 – Variação da vazão de permeado e da taxa de recuperação de água em função da pressão de operação, para o ensaio com água do Reservatório Guarapiranga

Com base nestes resultados, foi definido que a unidade piloto deveria operar com uma pressão de 450 kPa e taxa de recuperação de água na membrana inferior a 10%.

O início da operação da unidade piloto de forma contínua foi em 11/07/2005. Contudo em função de ajustes necessários, a operação contínua foi iniciada, efetivamente, a partir de 01/08/2005, sendo mantida a sua operação até 03/08/2006, totalizando 7.866 horas de operação contínua. Na Tabela 5.2 são apresentadas as principais modificações implantadas na unidade piloto ao longo da operação.

A substituição do rotâmetro da linha de concentrado foi devido a problemas de escala, pois a escala do rotâmetro instalado era de 0 a 100 L.minuto⁻¹, enquanto a vazão de concentrado situava-se na faixa de 20 a 40 L.h⁻¹. A instalação do filtro de areia foi necessária, pois o filtro tela inicialmente previsto estava sendo colmatado muito rapidamente.

Tabela 5.2 – Modificações na unidade piloto ao longo da operação

Data	Modificação
02/08/2005	Substituição do rotâmetro da linha de concentrado.
25/08/2005	Instalação do filtro de areia na linha de água bruta, antes do reservatório de alimentação.
07/10/2005	Alteração do modo de descarte de concentrado de contínuo para intermitente.
24/10/2005	Substituição da válvula solenóide de descarte de concentrado de 1 polegada para ½ polegada.
27/12/2005	Instalação do sistema de dosagem de hipoclorito de sódio na água bruta.
13/04/2006	Adoção do procedimento de paradas periódicas do sistema a cada 24 horas, com a instalação de um temporizador para controle.
26/04/2006	Utilização do ácido peracético como agente de sanitização.

Devido à dificuldade em manter estável a descarga de concentrado ao longo da operação, foi adotado o procedimento de descarga intermitente, controlada por temporizador.

Ao longo da operação da unidade piloto constatou-se uma relação direta entre a perda de vazão de permeado e a perda de carga na membrana, devido, possivelmente, a formação de biofilme, de forma que foi instalado um sistema para dosagem de hipoclorito de sódio na água bruta, em concentração de $2,0 \text{ mg.L}^{-1}$.

Durante o acompanhamento da operação da unidade piloto, foi observado que, após interrupções não previstas, a vazão de permeado aumentava. Este fenômeno foi avaliado pela realização de alguns testes de parada e enxágue da membrana, comprovando a melhora na produção da unidade, como mostra a Figura 5.7. Isto levou a adoção do procedimento de paradas periódicas de forma automatizada.

Devido à problemas relacionados à perda de fluxo na membrana e na recuperação da capacidade de produção da unidade após as operações de limpeza e sanitização, o uso de cloro como sanitizante foi substituído pelo ácido peracético, em uma concentração, na limpeza química, de 0,2% de peróxido de hidrogênio e 0,15 % de ácido peracético. Foi utilizado o produto Proxitane 1512 da Peróxidos do Brasil Ltda.

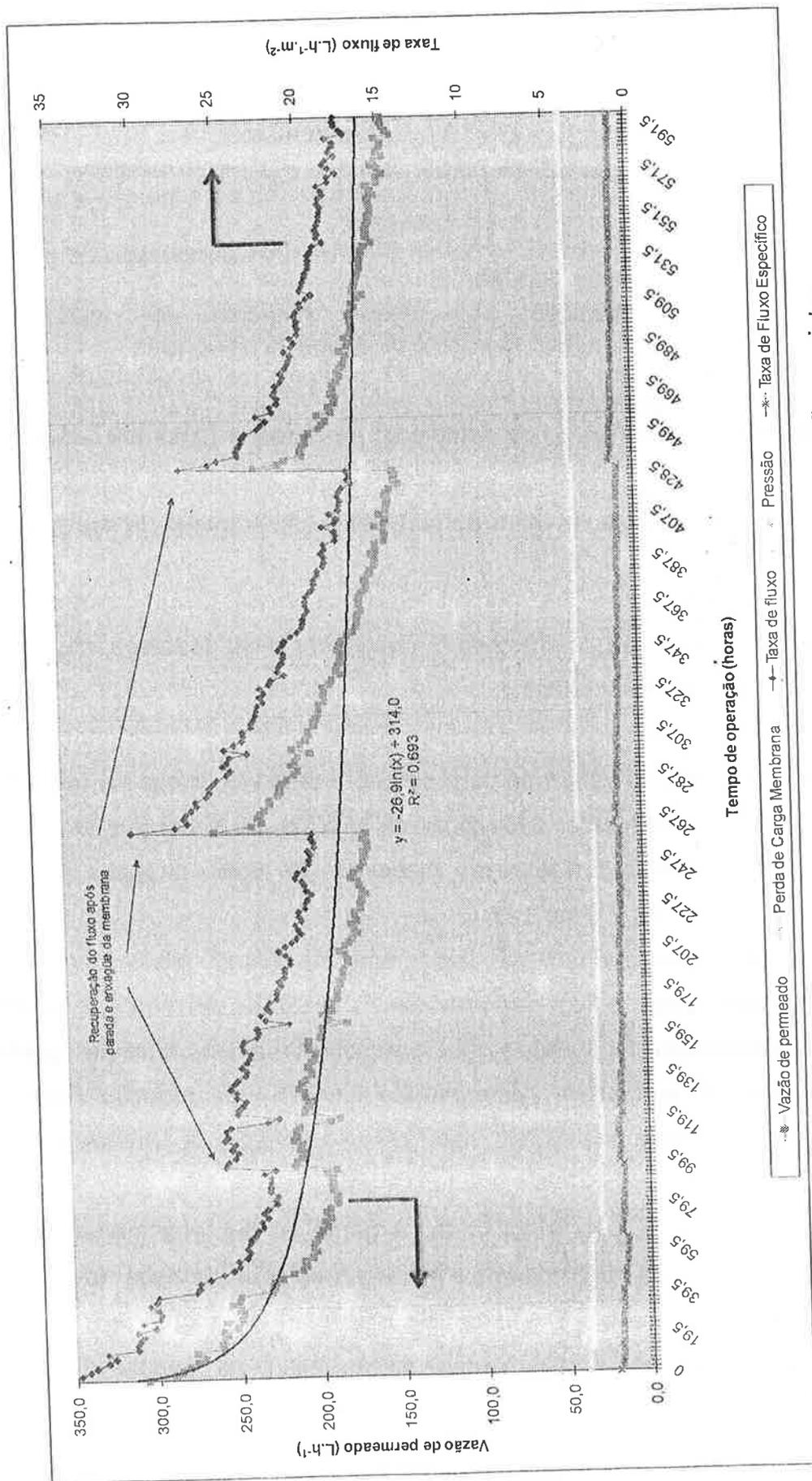


Figura 5.7 – Recuperação da vazão de permeado após paradas não previstas

5.2.1. Desempenho operacional

Durante o período de operação da unidade piloto, a vazão normalizada média de permeado foi de 179,5 L.h⁻¹ e a pressão de 418,3 kPa, com valores de vazão mínimo e máximo de 144,4 e 245,4 L.h⁻¹ e taxa média de recuperação de água de 85%.

A taxa de fluxo normalizada pela pressão, através da membrana, foi igual a $5,13 \times 10^{-02}$ L.h⁻¹.m⁻².kPa⁻¹. Comparando-se este valor com o obtido com água tratada da SABESP ($6,21 \times 10^{-02}$ L.h⁻¹.m⁻².kPa⁻¹) e no primeiro teste com a água do Reservatório Guarapiranga ($6,12 \times 10^{-02}$ L.h⁻¹.m⁻².kPa⁻¹), verifica-se uma perda de fluxo de 17,4% e 16,2%, respectivamente. Tal resultado já era previsto, por conta da interação de contaminantes presentes na água com a membrana. Ressalta-se que a perda de vazão no período inicial da operação é mais significativa, devido à ocorrência de depósitos irreversíveis.

É importante observar que durante a operação da unidade piloto vários fatores podem ter contribuído para esta perda de fluxo, principalmente o fato da mesma não ter sido operada nas condições mais adequadas, desde o início. Contudo, apenas para efeito de comparação, para membranas de nanofiltração e osmose reversa, que operam em condições mais restritivas em relação à qualidade da água de alimentação, como critério de projeto, admiti-se uma perda de fluxo de 10% ao ano.

Um estudo desenvolvido por Barbot e Moulin (2008), sobre o tratamento de água para piscina pelo processo de ultrafiltração, porém com membranas de fibra oca, resultou em uma perda de fluxo nas membranas de 29,6%, após 18 meses de operação, o que seria equivalente a uma perda de 20,9% em um ano, calculada utilizando-se a Equação 5.1, admitindo-se que a perda anual é constante.

$$P_t = 1 - (1 - P_{\text{mensal}})^n \quad (\text{Equação 5.1})$$

Onde:

P_t = perda de fluxo no tempo t (meses)

P_{mensal} = perda de fluxo mensal (relação entre as vazões de permeado em um período de 30 dias);

n = número de meses.

A perda de fluxo através da membrana é importante para a determinação da sua vida útil. Como exemplo, para membranas de nanofiltração e osmose reversa, onde se admite uma perda de fluxo de 10% ao ano (HYDRANAUTICS, 2006), a estimativa da vida útil da membrana é de cinco anos. Considerando-se estes dados, pode-se inferir que a máxima perda de fluxo no sistema, antes da substituição das membranas seja de 41%, calculada a partir da equação 5.1. Admitindo-se que este seja o valor limite de perda de fluxo para a membrana de ultrafiltração, a vida útil, estimada para a membrana utilizada é de 3 anos, que está dentro da faixa citada por Wagner (2001), que é de 2 a 4 anos.

Verifica-se que o valor de perda de fluxo resultante no sistema avaliado não é discrepante daqueles verificados na prática, enfatizando-se que ela pode ser menor se o sistema operar em condições mais adequadas.

Cabe observar que a perda de fluxo através da membrana e, conseqüentemente a sua vida útil, depende das condições de operação do sistema como, por exemplo, freqüência das operações de limpeza química. Na Tabela 5.3 são apresentados os dados relativos às operações de limpeza química, realizadas ao longo da operação do sistema, assim como o tempo de operação entre limpezas.

Analisando-se os dados da Tabela 5.3, verifica-se que no início da operação da unidade piloto (até 17 de janeiro de 2006), as operações de limpeza química eram feitas, em média, a cada 211 horas. Com as alterações implantadas houve uma redução significativa da freqüência de limpeza, que passou a ser realizada a cada 443,5 horas até 17/04/2006 e 847,2 horas, a partir desta data.

Tabela 5.3 – Dados sobre as operações de limpeza química da unidade piloto PROSAB-04

Período	Tempo de operação (horas)	Realização da limpeza química	Observações
01 a 25/08/2005	218,0	25/08/2005	
06 a 29/09/2005	353,0	29/09/2005	Limpeza alcalina e ácida.
29/09 a 07/10/2005	189,5	07/10/2005	
07 a 21/10/2005	331,0	21/10/2005	Início da descarga intermitente de concentrado.
21/10 a 01/11/2005	258,2	01/11/2005	Substituição da válvula de descarga de concentrado.
01 a 07/11/2005	142,5	07/11/2005	
07 a 16/11/2005	213,0	16/11/2005	Utilização de Extran Alcalino para limpeza.
16 a 25/11/2005	210,0	25/11/2005	
25/11 a 05/12/2005	236,8	05/12/2008	
05 a 12/12/2005	165,0	12/12/2005	
12 a 20/12/2005	190,0	20/12/2005	
20 a 27/12/2005	163,5	27/12/2005	
27/12/2005 a 03/01/2006	165,5	03/01/2005	Início da dosagem de hipoclorito de sódio em 27/12/2005, 1,5 mg.L ⁻¹ .
03 a 09/01/2006	141,0	09/01/2006	
09 a 17/01/2006	188,0	17/01/2006	Alteração no procedimento de limpeza química, a membrana passou a ser mantida na solução de limpeza por uma hora (molho). Aumento da dosagem de hipoclorito de sódio para 2,0 mg.L ⁻¹ .
17 a 31/01/2006	306,0	31/01/2006	
31/01 a 14/02/2006	332,0	14/02/2006	Melhoria na produção de permeado.
14/02 a 03/03/2006	505,0	17/03/2006	
03 a 28/03/2006	596,5	28/03/2006	Testes de parada e enxágüe da membrana, para verificar a melhoria no desempenho.
28/03 a 17/04/2006	478,0	17/04/2006	Início das operações automáticas de paradas periódicas em 13/04/2006.
17/04 a 26/05/2006	932,0	26/06/2006	Início da utilização de ácido peracético para sanitização do sistema em 26/06/2006.
26/05 a 30/06/2006	794,0	30/06/2006	
30/06 a 03/08/2006	815,5	03/08/2006	Dasativação da unidade piloto.

Estes resultados mostram que os procedimentos operacionais e modificações implantadas contribuíram de maneira significativa para a melhoria do desempenho do sistema de ultrafiltração.

Dentre os procedimentos adotados, a realização de paradas periódicas do sistema e a utilização do ácido peracético como agente de sanitização se mostraram bastante eficientes, pois possibilitaram reduzir a frequência das operações de limpeza química em, praticamente, 50%.

O efeito das operações periódicas de parada sobre o desempenho do sistema está associado ao efeito de relaxamento e ação mecânica na remoção de materiais acumulados e mantidos na superfície da membrana durante o processo de produção de água pelo efeito da pressão exercida pela água e pelo transporte convectivo. No instante em que a pressão do sistema é reduzida com o desligamento da bomba de alimentação, cessa o fluxo de permeado e, com isto, o transporte convectivo, cessando também a força atuante sobre os materiais acumulados na superfície da membrana, decorrente da pressão. Quando é feito o enxágüe, isto é, com a válvula de descarte de concentrado completamente aberta, a ação hidrodinâmica resultante remove o material presente, o que permite um aumento na produção de água do sistema quando este volta a operar normalmente, o que também influencia na frequência de limpeza química.

A influência dos procedimentos operacionais adotados pode ser constatada com base na comparação da variação da perda de carga na membrana antes e depois da adoção destes, Figuras 5.8 e 5.9.

Comparando-se as expressões que relacionam a perda de carga na membrana com o tempo de operação nas Figuras 5.8 e 5.9, verifica-se que o coeficiente da expressão da perda de carga com o tempo de operação, na condição onde não era adotado o procedimento de paradas periódicas (0,00099), é praticamente o dobro daquele onde são feitas as paradas periódicas (0,00049). Outro aspecto a ser considerado é que, com este procedimento, a ação do hipoclorito de sódio favorece a melhoria do desempenho, pela menor concentração de matéria orgânica na superfície da membrana.

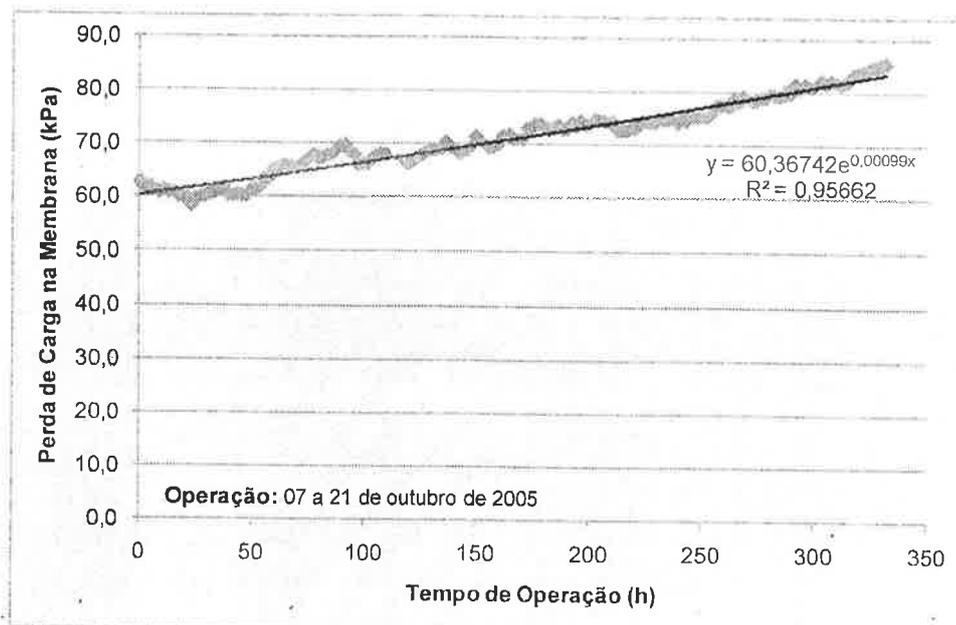


Figura 5.8 – Variação da perda de carga na membrana da unidade piloto antes da implantação dos procedimentos operacionais para melhoria de desempenho, no período de 07 a 21 de outubro de 2005

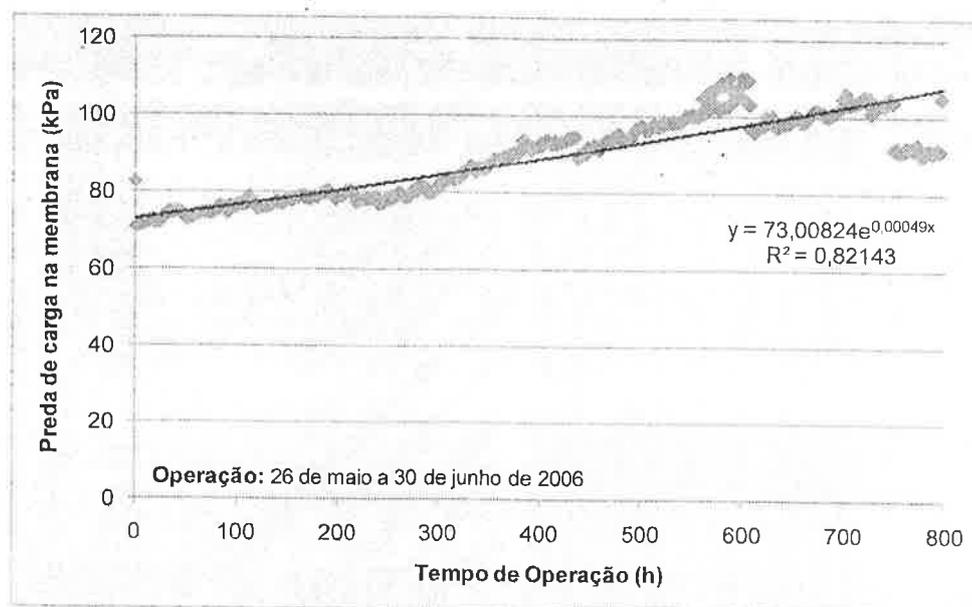


Figura 5.9 – Variação da perda de carga na membrana da unidade piloto após a implantação dos procedimentos operacionais para a melhoria de desempenho, no período de 26 de maio a 30 de junho de 2006

O gráfico da Figura 5.10 apresenta os dados sobre a produção de permeado e taxa de recuperação de água pela unidade piloto ao longo de todo o período de avaliação de desempenho.

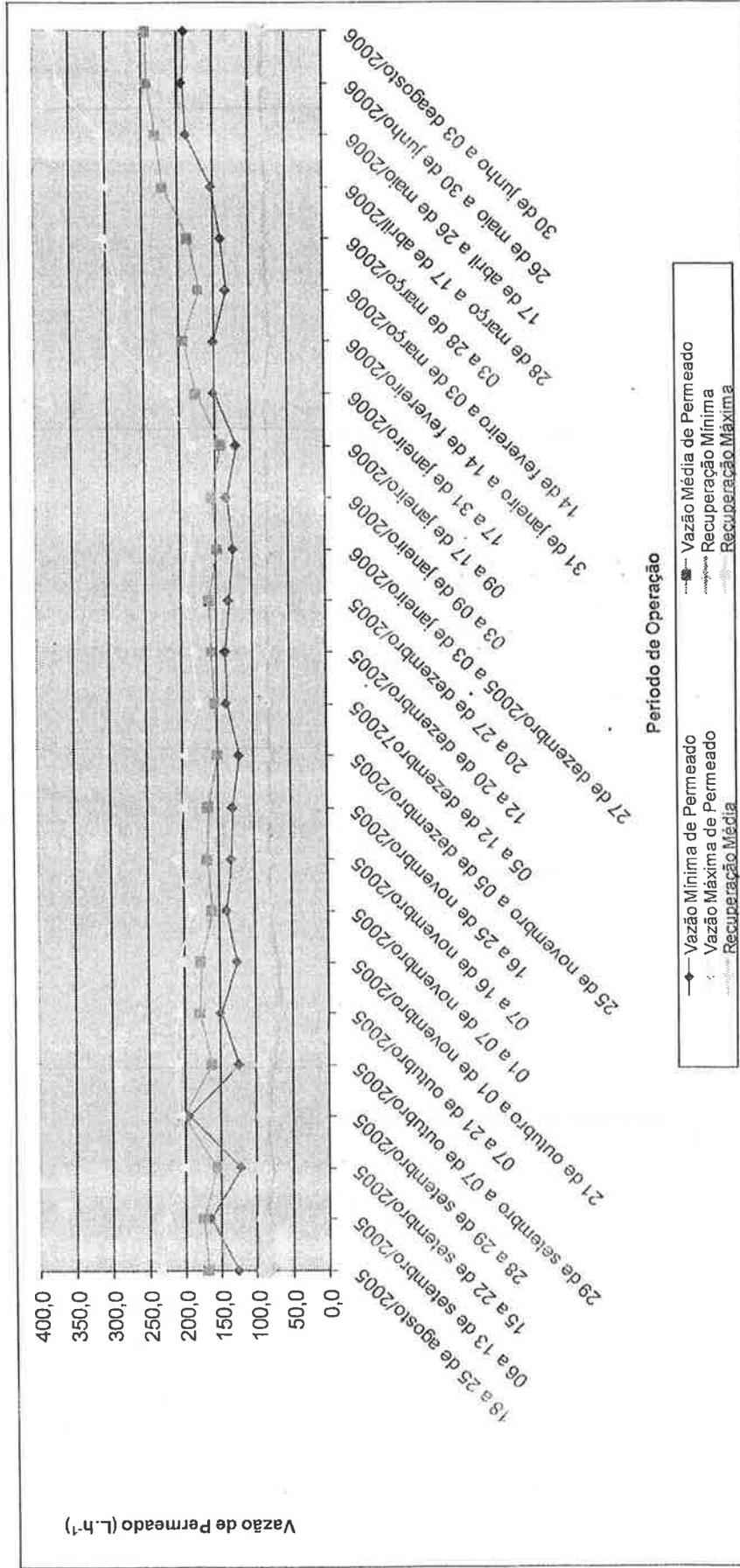


Figura 5.10 – Vazão de permeado e taxa global de recuperação de água pela unidade piloto PROSAB-04, ao longo de sua operação.

Pela análise da Figura 5.10, constata-se que a melhoria na produção de permeado, a partir de 17 de janeiro de 2006, ocorreu a partir da adoção dos procedimentos operacionais discutidos.

Tomando-se como base apenas os dados a partir de 17/01/2006, a vazão média de permeado é de $209,6 \text{ L.h}^{-1}$, com uma pressão de 384 kPa, que resulta em uma taxa de fluxo de $25,1 \text{ L.h}^{-1}.\text{m}^{-2}$ ($6,5 \times 10^{-02} \text{ L.h}^{-1}.\text{m}^{-2}.\text{kPa}^{-1}$), praticamente o mesmo valor obtido no primeiro ensaio com a água do Reservatório Guarapiranga. Estes resultados demonstram a necessidade de re-avaliar a perda de fluxo da membrana com o tempo e conseqüentemente a estimativa de sua vida útil, mesmo porque o ensaio para a determinação das condições de operação da unidade piloto teve curta duração e não foram utilizados os procedimentos operacionais otimizados.

5.2.2. *Eficiência na remoção de contaminantes*

Ao longo da operação, a unidade piloto de ultrafiltração se mostrou bastante eficiente na remoção dos contaminantes avaliados para o controle do seu desempenho. As Tabelas 5.4 a 5.7 mostram os resultados das análises realizadas.

Em nenhuma das amostras analisadas pelo CIRRA foi detectada a presença de etinilestradiol e nonilfenol, em concentração superior aos limites de detecção dos métodos, enfatizando-se que não foi utilizado o procedimento de extração em fase sólida para concentração da amostra, o que melhoraria a sensibilidade do método.

Para obter dados sobre a capacidade de remoção de etinilestradiol, foi realizado em 12 de junho de 2006 um teste, com duração de uma hora, fazendo a dosagem de um anticoncepcional comercial no tanque de alimentação da unidade piloto. Foram utilizados dois comprimidos do anticoncepcional NEOVLAR da Shering, com uma massa de etinilestradiol

de 50 µg por comprimido, de forma a obter uma concentração final, na água de alimentação do sistema, de 0,2 µg.L⁻¹. Durante a realização do ensaio a válvula de alimentação do tanque de água bruta permaneceu fechada.

Tabela 5.4 – Resultados das análises de amostras da água bruta, realizadas pelo CIRRA (Agosto de 2005 a Abril de 2006)

Variáveis	Nº de Amostras	Valores			Desvio Padrão
		Média	Mínimo	Máximo	
Absorção de Radiação UV (cm ⁻¹)	17	0,09	0,07	0,13	0,01
Alcalinidade (mg CaCO ₃ .L ⁻¹)	20	40,98	37,62	61,66	5,09
Condutividade elétrica (µS.cm ⁻¹)	25	141,86	109,00	170,90	16,63
Cor aparente (mg Pt-Co.L ⁻¹)	22	29,1	13,5	52,0	8,87
Dureza total (mg CaCO ₃ .L ⁻¹)	22	33,36	30,41	37,95	1,82
Fósforo Total (mg P.L ⁻¹)	11	0,03	0,02	0,06	0,01
Microcistinas (µg.L ⁻¹)	12	< 0,1	< 0,1	0,15	ND
Nitrogênio Amoniacal (mg N.L ⁻¹)	10	0,17	0,04	0,33	0,1
Nitrogênio Kjeldahl (mg N.L ⁻¹)	12	1,83	0,65	4,33	1,14
Nitrogênio orgânico (mg N.L ⁻¹)	9	1,30	0,79	2,09	0,44
pH (unidades)	23	7,52	6,71	8,78	0,37
Turbidez (uT)	21	3,02	1,36	4,31	0,92

ND - Não determinado

Tabela 5.5 – Resultados das análises de amostras do permeado, realizadas pelo CIRRA (Agosto de 2005 a Abril de 2006)

Variáveis	Nº de Amostras	Valores			Desvio Padrão	Eficiência média de
		Média	Mínimo	Máximo		
Absorção de Radiação UV (cm ⁻¹)	17	0,03	0,02	0,08	0,01	66,7%
Alcalinidade (mg CaCO ₃ .L ⁻¹)	20	37,02	31,35	41,28	2,15	9,7%
Condutividade elétrica (µS.cm ⁻¹)	25	133,92	105,00	159,30	14,45	5,6%
Cor aparente (mg Pt-Co.L ⁻¹)	22	1,8	< 1	3,5	1,27	93,7%
Dureza total (mg CaCO ₃ .L ⁻¹)	22	29,80	25,26	35,90	2,27	10,7%
Fósforo Total (mg P.L ⁻¹)	11	0,02	< 0,01	0,04	0,01	33,3%
Microcistinas (µg.L ⁻¹)	12	< 0,1	< 0,1	< 0,1	--x--	--x--
Nitrogênio Amoniacal (mg N.L ⁻¹)	10	0,19	0,09	0,63	0,16	--x--
Nitrogênio Kjeldahl (mg N.L ⁻¹)	12	0,83	0,09	2,49	0,67	54,6%
Nitrogênio orgânico (mg N.L ⁻¹)	9	0,60	0,28	1,85	0,48	53,8%
pH (unidades)	23	7,36	6,84	7,86	0,22	--x--
Turbidez (uT)	21	0,20	0,05	0,47	0,12	93,4%

Tabela 5.6 - Resultados das análises de amostras da água bruta, realizadas pela SABESP (Setembro de 2005 a Março de 2006)

Variável	Nº de Amostras	Média	Valores		Desvio Padrão
			Mínimo	Máximo	
Alcalinidade (mg CaCO ₃ .L ⁻¹)	79	33,20	28,00	36,00	1,8
Carbono Orgânico Total (mg C.L ⁻¹)	24	4,57	3,64	5,37	0,38
Coliformes Totais (NMP.100 mL ⁻¹)	18	1,47E+04	3,00E+02	1,60E+05	3,70E+04
Contagens de Algas (UPA.mL ⁻¹)	27	7,09E+03	1,68E+03	5,00E+04	9,40E+03
Cor aparente (mg Pt-Co/L)	80	32,6	30,0	80,0	17,8
<i>Escherichia Coli</i> (NMP.100 mL ⁻¹)	18	2,42E+02	0,00E+00	1,70E+03	4,85E+02
Ferro (mg Fe.L ⁻¹)	81	0,02	0,00	0,17	0,03
Manganês (mg Mn.L ⁻¹)	81	0,03	0,00	0,27	0,05
pH (unidades)	82	7,40	7,00	8,00	0,24
Turbidez (uT)	82	2,89	1,66	8,84	0,87

Tabela 5.7 - Resultados das análises de amostras do permeado, realizadas pela SABESP (Setembro de 2005 a Março de 2006)

Variável	Nº de Amostr	Média	Valores		Desvio Padrão	Eficiência de Remoção (%)
			Mínimo	Máximo		
Alcalinidade (mg CaCO ₃ .L ⁻¹)	79	31,46	26,00	36,00	2,07	5,24%
Carbono Orgânico Total (mg C.L ⁻¹)	24	1,08	0,29	2,10	0,59	76,37%
Coliformes Totais (NMP.100 mL ⁻¹)	18	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	100,00%
Contagens de Algas (UPA.mL ⁻¹)	27	7,60E-01	0,00E+00	3,73E+00	9,40E-01	99,99%
Cor aparente (mg Pt-Co/L)	80	3,7	2,5	5,0	1,25	88,79%
<i>Escherichia Coli</i> (NMP.100 mL ⁻¹)	18	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	100,00%
Ferro (mg Fe.L ⁻¹)	81	0,01	0,00	0,11	0,02	50,00%
Manganês (mg Mn.L ⁻¹)	81	0,01	0,00	0,13	0,02	66,67%
pH (unidades)	82	7,24	6,80	7,60	0,17	--
Turbidez (uT)	82	0,13	0,07	0,55	0,07	95,50%

Após a dosagem e homogeneização do etinilestradiol no tanque de alimentação foram coletadas amostras da água bruta, do permeado e do concentrado. As amostras foram analisadas utilizando-se o kit da empresa Abraxis Kits. Os resultados obtidos são apresentados na Tabela 5.8.

Tabela 5.8 – Resultados do ensaio para remoção de etinilestradiol pelo sistema de ultrafiltração

Tempo de Operação (minutos)	Concentração ($\mu\text{g.L}^{-1}$)			Eficiência de Remoção (%)
	Água Bruta	Permeado	Concentrado	
0	0,21
10	...	< 0,05	0,10	> 76,7
20	...	< 0,05	0,15	> 76,7
30	...	< 0,05	0,20	> 76,7
40	...	< 0,05	0,19	> 76,7
50	...	< 0,05	0,19	> 76,7
60	0,22	< 0,05	0,26	> 76,7

Pelos dados apresentados, verifica-se que o sistema de ultrafiltração permite a obtenção de água com elevado grau de qualidade, garantindo uma eficiência de 100% na remoção de *Escherichia coli* e coliformes totais, mesmo sem a utilização do processo de desinfecção, pois, mesmo antes do início da dosagem de cloro, os valores de remoção eram elevados. Um aspecto que deve ser destacado é a capacidade de remoção de substâncias que absorvem radiação ultravioleta na faixa de 254 nm, associadas à formação de TMH, cuja eficiência foi superior a 66%, e de COT, eficiência superior a 76%, valores que, dificilmente, são obtidos com o uso de sistemas convencionais de tratamento.

Um estudo realizado por Chen (2007), sobre a eficiência de sete tipos de sistema de tratamento de água potável, mostrou que as eficiências de remoção de substâncias que absorvem radiação ultravioleta em 254 nm e COT variaram de 19% a 36% e de 2% a 30%, respectivamente. Neste estudo foram avaliados sistemas combinando o processo convencional, carvão ativado, carvão biologicamente ativo, pré-oxidação com permanganato de potássio e ozônio e desinfecção com cloro livre e combinado.

Outra questão a ser destacada diz respeito ao potencial da unidade de ultrafiltração em remover perturbadores endócrinos, no caso deste trabalho, o 17- α -etinilestradiol, obtendo-se uma eficiência superior a 76% no ensaio realizado. É importante observar que o mecanismo de remoção, não está associado simplesmente à exclusão pela membrana, uma vez

que a massa molecular desta substância é muito inferior ao PMC da membrana. Possivelmente, o processo de remoção envolva a adsorção do contaminante no material em suspensão e na matéria orgânica presentes na água bruta e na própria membrana. Tal hipótese está baseada no fato de que a concentração do etinilestradiol no concentrado ser, no início do ensaio, inferior à concentração na água bruta, ocorrendo uma elevação ao longo do tempo.

A hipótese formulada pode ser comprovada avaliando-se algumas propriedades físico-químicas do etinilestradiol, como o coeficiente de partição octanol e água (K_{OW}) e carbono orgânico água (K_{OC}). Dados disponíveis na literatura apresentam valores do $\log K_{OW}$ e $\log K_{OC}$, próximos de 3,9 e 3,8 (YOUNG et al., 2004), indicando que tais substâncias são hidrofóbicas (CLEMENTS, 1996).

Os resultados obtidos com o projeto de pesquisa desenvolvido no âmbito do PROSAB-04 demonstram o potencial do uso da tecnologia de ultrafiltração para tratamento de água, considerando-se os problemas de qualidade que os mananciais utilizados para abastecimento vêm apresentando, em especial nas grandes regiões metropolitanas.

5.3. Resultados do desempenho da unidade piloto - PROSAB-05

A partir dos resultados obtidos com a unidade piloto no edital nº 04 do PROSAB procurou-se avaliar, com mais detalhes, a influência da dosagem de hipoclorito de sódio e paradas periódicas no desempenho de sistemas de ultrafiltração que utilizam membranas enroladas em espiral. Neste projeto não foram realizados ensaios para a determinação das condições operacionais do sistema, adotando-se aquelas em que a taxa de recuperação de água pela membrana ficasse abaixo de 10%.

A operação da unidade piloto, após as devidas modificações e ajustes começou em 29 de agosto de 2007, ainda sem a dosagem de hipoclorito

de sódio na alimentação. Assim, para efeito de comparação, serão utilizados os dados do período de 29/08 a 20/09/2007, como os valores de referência. Neste período, a vazão média de permeado foi de 208,3 L.h⁻¹, com uma pressão média de 133,3 kPa, recuperação na membranas de 7,3%, resultando nas taxas de fluxo de 26,37 L.h⁻¹.m⁻² e 1,98 x10⁻⁰¹ L.h⁻¹.m⁻².kPa⁻¹.

Em relação à vazão de permeado e taxa de fluxo, não normalizadas pela pressão, os resultados são próximos daqueles obtidos no PROSAB-04, quando do ensaio para determinação das condições de operação da membrana, porém com pressões diferentes.

A unidade piloto operou continuamente de 29/08/2007 a 22/12/2008, totalizando mais de 10.600 horas de operação, com produção média de 145,3 L.h⁻¹ de permeado, com uma pressão média de 160,9 kPa, resultando nas taxas de fluxo de 18,39 L.h⁻¹.m⁻² e 1,14x10⁻⁰¹ L.h⁻¹.m⁻².kPa⁻¹.

Comparando-se os resultados obtidos no início da operação do sistema com os valores acima, observa-se uma perda significativa do fluxo de água através da membrana. Contudo, a simples comparação dos valores obtidos pode conduzir a interpretações equivocadas por conta dos testes realizados para avaliação dos procedimentos operacionais no desempenho do sistema.

5.3.1. *Desempenho operacional*

Para demonstrar a influência das condições de operação estudadas, paradas periódicas e dosagem de hipoclorito de sódio, no desempenho do sistema e da variação da perda de carga com o tempo nas Figuras 5.11 a 5.13, são mostrados os gráficos de desempenho elaborados pelo programa do sistema de aquisição de dados da unidade piloto, para três condições operacionais avaliadas.

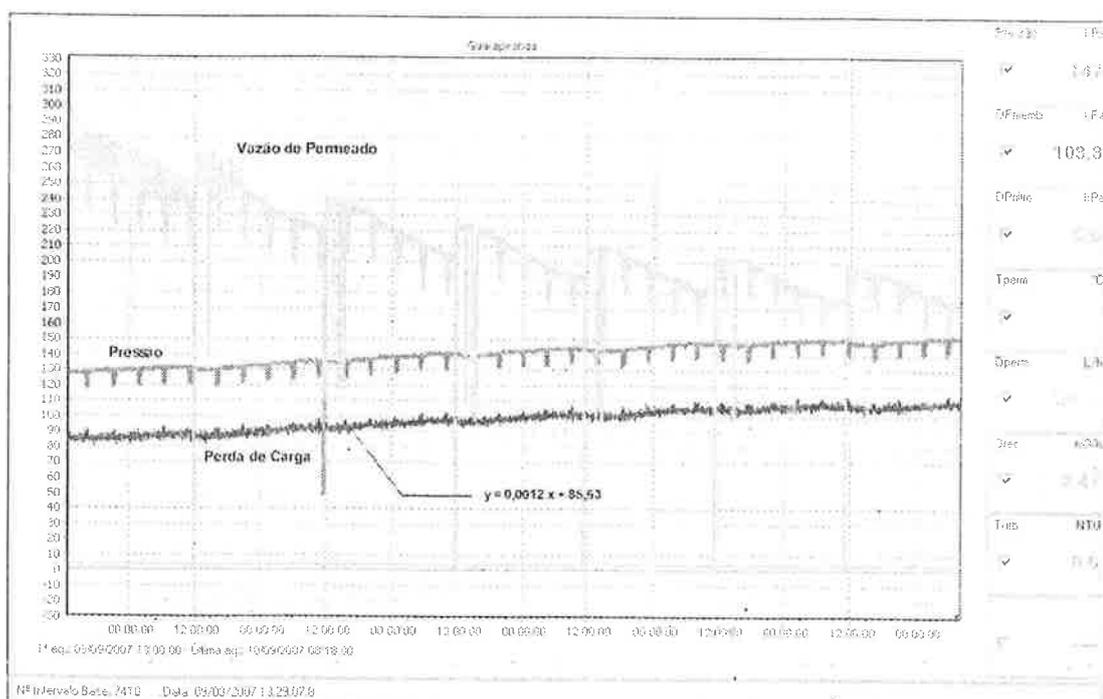


Figura 5.11 – Desempenho da unidade piloto no período de 03 a 10/09/2007, sem a dosagem de hipoclorito de sódio, mas com o procedimento de paradas periódicas

Pelo gráfico da Figura 5.11 é possível observar que em uma semana o fluxo de permeado, sem a dosagem de hipoclorito de sódio, foi reduzido a menos de 60% do inicial, mas que entre cada parada diária houve uma recuperação do fluxo. Também é possível observar um aumento progressivo na perda de carga na membrana, assim como da pressão de alimentação.

Analisando-se a Figura 5.12 em comparação com a Figura 5.11, verifica-se que a dosagem de hipoclorito de sódio tem influência positiva sobre o fluxo de permeado, o qual sofre menor redução com o tempo de operação. No dia 02/10, ocorreu um problema elétrico que desativou o temporizador da válvula de descarte de concentrado e o sistema funcionou com recirculação total de concentrado, o que ocasionou a perda de vazão de permeado, aumento da pressão e da perda de carga no sistema. Após a normalização do descarte de concentrado a vazão de permeado foi recuperada e a perda de carga na membrana ficou estabilizada. As equações de ajuste linear da perda de carga com o tempo resultaram em coeficientes angulares negativos.

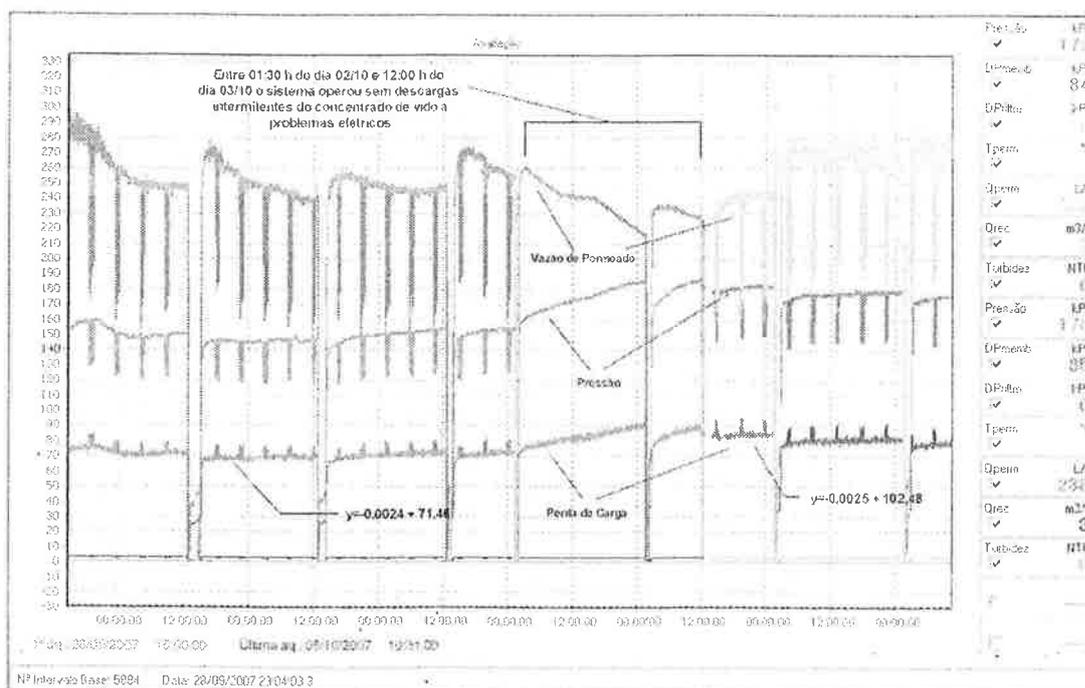


Figura 5.12 – Desempenho da unidade piloto no período de 28/09 a 05/10/2007, com o início da dosagem de hipoclorito de sódio e paradas periódicas

Na Figura 5.13, no início da operação do sistema, embora a vazão de permeado se mantivesse relativamente estável, claramente observa-se um aumento significativo da perda de carga na membrana e da pressão de alimentação do sistema e, mesmo assim, a vazão de permeado começou a cair. O ajuste linear da variação da perda de carga com o tempo resultou em um coeficiente angular superior ao obtido com o sistema operando sem dosagem de hipoclorito, porém com paradas periódicas. No dia 27/11/2007 foi feito o ajuste da pressão do sistema para 150 kPa, diminuindo, ainda mais, a vazão de permeado. Após o ajuste, a pressão de alimentação e a perda de carga voltaram a subir muito rapidamente sem qualquer alteração significativa na vazão de permeado, indicando problemas com a membrana. Em 30/11/2007 foi realizada uma operação de limpeza química emergencial para tentar recuperar a produção do sistema, observando-se que houve recuperação da vazão de permeado, porém ela foi sendo reduzida rapidamente.

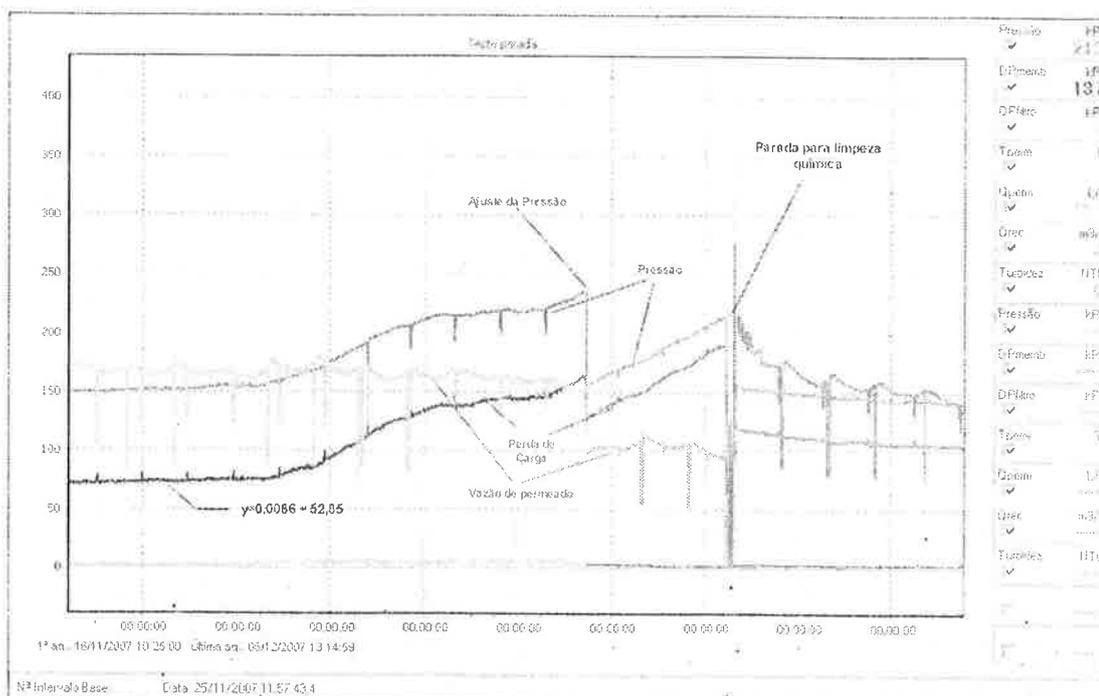


Figura 5.13 – Desempenho da unidade piloto no período de 16/11 a 05/12/2007, sem a realização das paradas periódicas, mas com dosagem de hipoclorito de sódio

Analisando em conjunto os resultados dos testes realizados pode-se afirmar que as operações periódicas de parada e a utilização do hipoclorito de sódio são fundamentais para o desempenho do sistema de ultrafiltração. Com isto, a hipótese formulada na discussão, sobre a influência das operações periódicas no desempenho operacional da unidade piloto do projeto de pesquisa no âmbito do PROSAB-04, fica comprovada (item 5.2.1).

A partir de 18/12/2007 a unidade piloto voltou a operar com as paradas periódicas e dosagem de hipoclorito. Na Tabela 5.9 são apresentados os dados relativos às operações de parada para limpeza química e outras informações sobre o modo de operação do sistema. Observa-se que, a partir de 28/03/2008, a unidade piloto passou a operar em condições mais estáveis, com um intervalo médio entre limpezas químicas de 894 horas, praticamente o mesmo obtido na unidade piloto PROSAB-04, após a adoção dos procedimentos operacionais discutidos. Contudo, em decorrência dos problemas ocorridos e da utilização de procedimentos

não otimizados nos testes, a produção de permeado foi reduzida em relação ao início de operação da unidade. Contudo, observa-se que a capacidade da membrana estava sendo recuperada gradativamente. Apenas para comparação, a vazão média de permeado no período entre 28/03 a 22/12/2008 foi de $132,4 \text{ L.h}^{-1}$ e a pressão de $161,7 \text{ kPa}$, resultando em taxas de fluxo de $16,76 \text{ L.h}^{-1}.\text{m}^{-2}$ e $1,04 \times 10^{-01} \text{ L.h}^{-1}.\text{m}^{-2}.\text{kPa}$, inferiores àquelas obtidas no início da operação da unidade.

Cabe observar que a pressão de operação utilizada, bem como a taxa de recuperação de água pela membrana estiveram abaixo dos valores recomendados pelo fornecedor da membrana, de forma que o desempenho do sistema pode ser melhorado. É, portanto, indicada a realização de um ensaio específico para determinar a pressão ótima de trabalho.

Na Figura 5.14 são apresentados os resultados das vazões de permeado ao longo da operação da unidade piloto, onde pode ser constatada, com auxílio dos dados da Tabela 5.9, a influência dos procedimentos operacionais no seu desempenho. Os picos de vazão de permeado resultaram da alteração do modo de funcionamento da válvula solenóide instalada na linha de recirculação de concentrado para a bomba alimentação do sistema, que fecha por 10 segundos durante o descarte de concentrado, que ocorre a cada 10 minutos, elevando a pressão no sistema.

Durante a operação da unidade piloto a taxa global média de recuperação de água foi de 89,7%. Na Figura 5.15 são apresentados os dados sobre a variação da taxa de recuperação de água durante a operação da unidade piloto.

Tabela 5.9 – Dados de operação da unidade piloto PROSAB-05

Período de Operação	Data da Limpeza	Tempo de operação entre limpezas (horas)	Observações
29/08 a 03/09/2007	3-set	114,6	
03/09 a 10/09/2007	10-set	163,3	Medidor de temperatura e turbidímetro inoperantes.
11/09 a 14/09/2007	14-set	67,3	Medidor de temperatura inoperante.
14/09 a 20/09/2007	20-set	142,0	Sanitização do sistema com ácido peracético após limpeza química
21/09 a 28/09/2007	28-set	167,0	Início da dosagem de hipoclorito de sódio na alimentação em 28/09/2007.
28/09 a 31/10/2007	31-out	768,4	Os dados relativos ao período de 07 a 16/11/2007 foram perdidos, mas o sistema operou continuamente.
31/10 a 16/11/2007	16/nov	401,6	Interrupção das paradas periódicas em 16/11/2007, para avaliar a influência desta operação sobre o desempenho do sistema. Em 30/11 foi realizada uma operação de limpeza química emergencial.
16/11 a 05/12/2007	5/dez	454,1	A operação do sistema foi mantida sem as paradas periódicas no período.
05/12 a 18/12/2007	18/dez	306,4	Retorno das paradas periódicas do sistema em 18/12/2007. Problemas com a dosagem de hipoclorito na alimentação.
18/12/2007 a 14/01/2008	14/jan	650,5	
14/01 a 16/01/2008	16/out	43,9	
16/01 a 28/01/2008	28/jan	279,3	Devido ao baixo desempenho do sistema foi feita uma limpeza química mais enérgica.
29/01 a 18/03/2008	18/mar	592,6	Neste período ocorreram diversas falhas elétricas no sistema, que ocasionaram a interrupção da operação da unidade.
18/03 a 27/03/2008	27/mar	215,2	Limpeza química mais enérgica, devido à problemas na dosagem de cloro no período anterior.
28/03 a 24/04/2008	24/abr	640,3	
25/04 a 07/05/2008	7/mai	312,0	Houve problemas na coleta dos dados da unidade.
08/05 a 10/07/2008	10/jul	1510,9	Limpeza química enérgica.
11/07 a 02/09/2008	2/set	1254,4	
03/09 a 07/10/2008	7/out	815,1	
08/10 a 15/11/2008	19/nov	1007,7	
21/11 a 22/12/2008	22/dez	717,4	Problemas na dosagem de cloro após a limpeza química realizada em 19/11, com perda de desempenho do sistema.

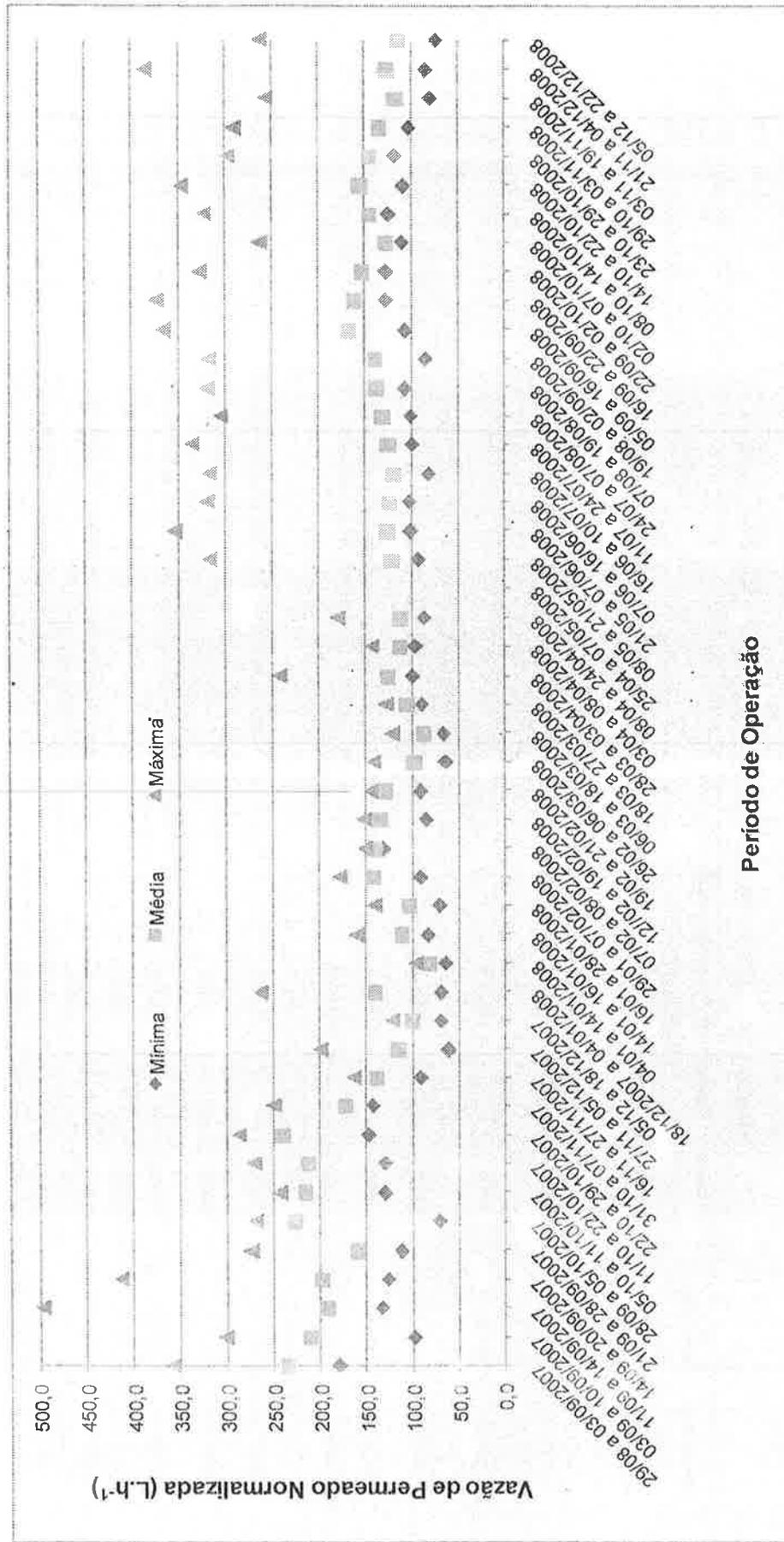


Figura 5.14 - Resultados da vazão de permeado obtida durante o período de 29/08/2007 a 22/12/2008 na unidade piloto PROSAB-05

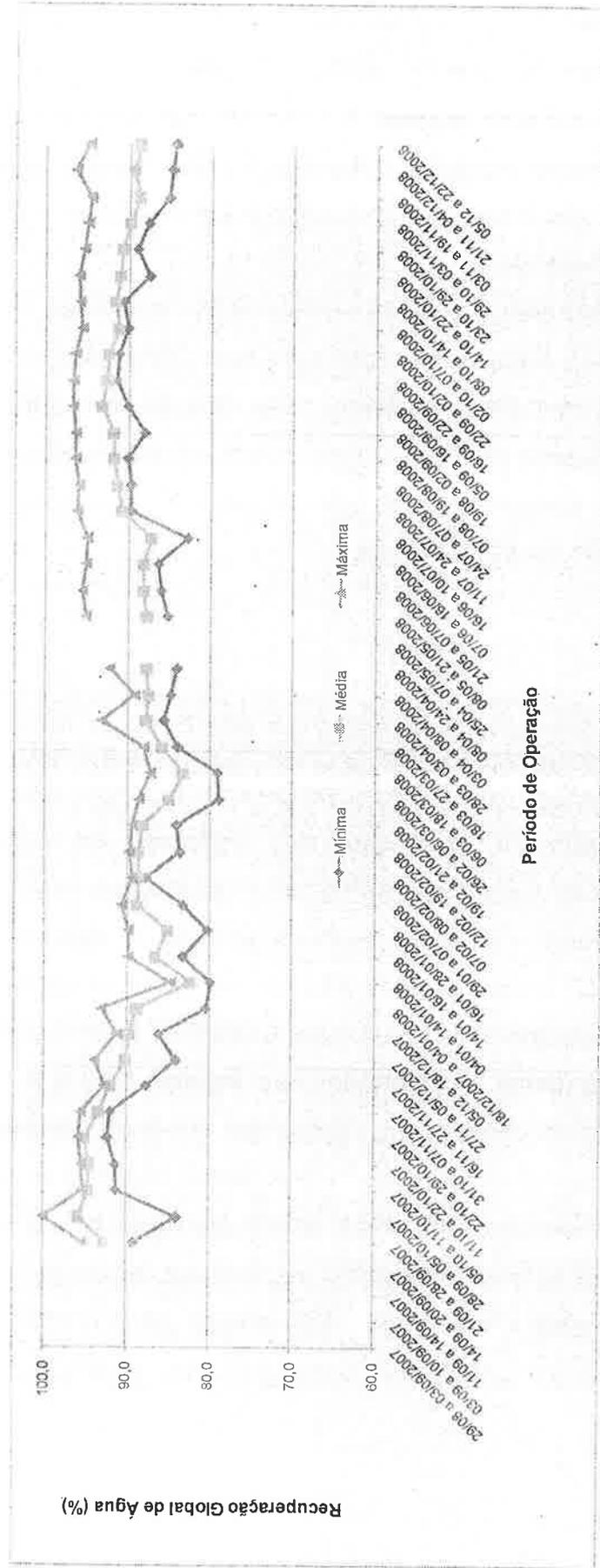


Figura 5.15 – Dados de recuperação global de água na unidade piloto PROSAB-05

Um dado relevante sobre a operação de sistemas de separação por membranas, obtido durante o desenvolvimento do projeto, é que o procedimento de limpeza química tem efeito significativo sobre o seu desempenho, pois em algumas ocasiões foi necessária a utilização de condições de limpeza mais enérgicas para tentar recuperar a capacidade de produção da membrana.

Ressalta-se que durante o período de operação do sistema não foi feita uma avaliação mais detalhada do procedimento de limpeza química para a obtenção dos melhores resultados, em relação à recuperação da produção de permeado. Enfatiza-se que este é um item fundamental a ser considerado no desenvolvimento de projetos e na implantação de sistemas com base nesta tecnologia.

5.3.2. Desempenho na remoção de contaminantes

Como mencionado, a avaliação da eficiência de remoção de contaminantes pela unidade de ultrafiltração foi feita com base na coleta e análise de amostras de água bruta, permeado e concentrado. Nas Tabelas 5.10 e 5.11 são apresentados os resultados obtidos na análise das variáveis controladas, no período de 21/09/2007 a 16/10/2008.

Analisando-se os dados apresentados nas Tabelas 5.10 e 5.11, verifica-se que o sistema de ultrafiltração apresentou um bom desempenho com relação à remoção das variáveis monitoradas, obtendo-se valores de 100% para *Escherichia coli* e coliformes totais e superiores a 90% para a remoção de cor e turbidez. Um ponto que merece destaque é a remoção de Carbono Orgânico Dissolvido, que atingiu valor médio de 60,7%, indicando a capacidade para separação de moléculas orgânicas dissolvidas.

Tabela 5.10 – Resultados das análises das amostras de água bruta para as variáveis utilizadas no controle da eficiência de remoção de contaminantes pela piloto PROSAB-05

Variável	Número de amostras ^a	Unidade	Mínimo	Média	Máximo	Desvio Padrão
Absorção de Radiação UV ₂₅₄	22	cm ⁻¹	0,030	0,103	0,307	0,063
Alcalinidade	11	mg CaCO ₃ .L ⁻¹	37,74	40,89	48,96	3,46
Carbono Orgânico Dissolvido (COD)	24	mg C.L ⁻¹	3,12	5,47	14,63	3,18
Coliformes Totais	14	NMP/100 mL	63	824	2420	974
Condutividade Elétrica	23	µS.cm ⁻¹	136,07	185,36	687,00	110,83
Cor Aparente	20	uC	25,33	61,36	190,00	38,97
Dureza	11	mg CaCO ₃ .L ⁻¹	39	47	52	3,7
<i>Escherichia Coli</i>	16	NMP/100 mL	0	49	306	81
pH	24	Unidade de pH	7,0	7,8	11,5	0,9
Turbidez	23	uT	1,0	3,5	11,2	3,0

a - Amostras coletas semanalmente ou quinzenalmente.

Tabela 5.11 – Resultados das análises para amostras de permeado para as variáveis para controle da eficiência de remoção de contaminantes pela piloto PROSAB-05

Variável	Número de amostras ^a	Unidade	Mínimo	Média	Máximo	Desvio Padrão	Eficiência de Remoção Média (%)
Absorção de Radiação UV ₂₅₄	23	cm ⁻¹	0,017	0,052	0,115	0,019	49,5
Alcalinidade	11	mg CaCO ₃ .L ⁻¹	33,66	40,80	53,04	5,64	0
Carbono Orgânico Dissolvido (COD)	23	mg C.L ⁻¹	1,90	2,16	11,61	7,46	60,5
Coliformes Totais	14	NMP/100 mL	0	0	2	0,6	100,0
Condutividade Elétrica	23	µS.cm ⁻¹	136,07	185,07	478,66	65,74	0
Cor Aparente	20	uC	2,00	5,00	13,33	3,00	91,9
Dureza	11	mg CaCO ₃ .L ⁻¹	42	49	65	6,4	0
<i>Escherichia Coli</i>	16	NMP/100 mL	0	0	0	0	100,0
pH	24	Unidade de pH	7,0	7,4	8,0	0,2	–
Turbidez	23	uT	0,1	0,2	0,8	0,2	94,3

a - Amostras coletas semanalmente ou quinzenalmente.

Em comparação aos resultados obtidos na unidade piloto PROSAB-04 verifica-se uma menor eficiência na remoção de substâncias que absorvem radiação ultravioleta no comprimento de onda de 254 nm e também de carbono orgânico, o que já era previsto em função do PMC da membrana utilizada. Contudo, os resultados são bastante satisfatórios, pois superam aqueles obtidos pelas tecnologias de tratamento de água estudadas por Chen (2007).

O monitoramento em linha da turbidez resultou em valores significativamente inferiores aos obtidos pela medida em laboratório, o que se justifica pela melhor precisão do equipamento e pelo fato da medida não depender do uso de vidrarias que podem causar

Tabela 5.12 – Resultados do monitoramento de nonilfenol na unidade piloto PROSAB-05

Data	Unidade	Piloto Guarapiranga			Observação
		Bruta	Permeado	Concentrado	
10/1/2008	ng/L	< 50	< 50	< 50	Com extração
15/1/2008	ng/L	< 50	< 50	136	Com extração
22/2/2008	ng/L	< 50	< 50	113	Com extração
29/2/2008	ng/L	< 50	< 50	175	Com extração
9/5/2008	ng/L	< 50	< 50	< 50	Com extração
26/5/2008	ng/L	< 50	< 50	< 50	Com extração
10/6/2008	ng/L	< 50	< 50	< 50	Com extração
1/7/2008	ng/L	< 50	< 50	< 50	Com extração
Mínimo		< 50	< 50	< 50	
Média	ng/L	< 50	< 50	141	
Máximo		< 50	< 50	175	
Desvio Padrão		ND	ND	31	

ND - Não determinado

Limite de detecção do método com o processo de extração em fase sólida = 50 ng/L

Tabela 5.13 – Resultados do monitoramento de estrogênios na unidade piloto PROSAB-05

Data	Unidade	Piloto Guarapiranga			Observação
		Bruta	Permeado	Concentrado	
12/11/2007	ng/L	< 0,5	< 0,5	< 0,5	Com extração
14/1/2008	ng/L	< 0,5	< 0,5	< 0,5	Com extração
22/1/2008	ng/L	< 0,5	< 0,5	0,72	Com extração
29/1/2008	ng/L	< 0,5	< 0,5	< 0,5	Com extração
9/5/2008	ng/L	< 0,5	< 0,5	< 0,5	Com extração
26/5/2008	ng/L	< 0,5	< 0,5	< 0,5	Com extração
10/6/2008	ng/L	< 0,5	< 0,5	< 0,5	Com extração
1/7/2008	ng/L	7,5	14,6	11,4	Com extração
Mínimo		< 0,5	< 0,5	< 0,5	
Média	ng/L	7,5	14,6	6,06	
Máximo		7,5	14,6	11,4	
Devio Padrão		ND	ND	7,6	

Limite de detecção do método com o processo de extração em fase sólida = 0,5 ng/L

Em relação aos estrogênios (Tabela 5.13), verifica-se que, em apenas uma das datas que foram feitas coletas a amostra de água bruta apresentou concentração significativamente superior ao limite de detecção do método e, consqüentemente, as amostras de permeado e concentrado, ainda são superiores aos da água bruta. Vale ressaltar que este é um ponto isolado, indicando a necessidade da continuidade do monitoramento desta variável. De qualquer forma, o valor obtido encontra-se dentro da faixa dos valores repostados na literatura (MOREIRA, 2008; USGS, 2002).

Tabela 5.14- Resultados do monitoramento de etinilestradiol na unidade piloto PROSAB-05

Data	Unidade	Piloto Guarapiranga			Observação
		Bruta	Permeado	Concentrado	
22/1/2008	ng/L	< 0.5	< 0.5	< 0.5	Com extração
29/1/2008	ng/L	< 0.5	< 0.5	< 0.5	Com extração
19/2/2008	ng/L	< 0.5	< 0.5	< 0.5	Com extração
25/2/2008	ng/L	< 0.5	< 0.5	< 0.5	Com extração
9/5/2008	ng/L	< 0.5	< 0.5	< 0.5	Com Extração
26/5/2008	ng/L	< 0.5	< 0.5	< 0.5	Com Extração
10/6/2008	ng/L	< 0.5	< 0.5	< 0.5	Com Extração
Minimo		< 0.5	< 0.5	< 0.5	
Média	ng/L	< 0.5	< 0.5	< 0.5	
Máximo		< 0.5	< 0.5	< 0.5	

Limite de detecção do método com o processo de extração em fase sólida = 0,5 ng/L

Em relação ao etinilestradiol, Tabela 5.14, nem mesmo nas amostras de concentrado foi detectada a sua presença.

Como consequência da baixa frequência de detecção dos desreguladores endócrinos no Reservatório Guarapiranga, optou-se pela realização de três ensaios com a adição de concentrações conhecidas destas substâncias. Para isto foram utilizadas soluções preparadas com padrões de 4-Nonilfenol (Riedel-de Haën – 99,9%) e 17-beta-Estradiol (Sigma-Aldrich – 97%), cedidos pela Universidade Federal de Ouro Preto - UFOP, que integra a Rede 1 - Tema Água, do PROSAB-05, e com um anticoncepcional comercial, contendo 21 drágeas com 35 µg de etinilestradiol por drágea (Diane 35 - Schering), adquirido em farmácia.

Em todos os ensaios procurou-se produzir soluções que resultassem nas concentrações finais de 150 µg.L⁻¹ de 4-nonilfenol, e 1,5 µg.L⁻¹ de 17-beta-estradiol e de etinilestradiol. Após a preparação de uma solução concentrada, foi feita a adição no tanque de alimentação da unidade piloto, de 500 litros, previamente preenchido com a água bruta do Reservatório Guarapiranga. Cada teste teve a duração, aproximada, de duas horas, tendo sido coletadas uma amostra da água bruta e cinco amostras de permeado e de concentrado em cada teste. Algumas das amostras foram enviadas à UFOP para análise por cromatografia líquida.

Os resultados obtidos nos ensaios de remoção de desreguladores endócrinos pelo processo de ultrafiltração, no Reservatório Guarapiranga, realizados nos dias 24, 28 e 30 de julho de 2008, estão apresentados nas Tabelas 5.15 a 5.17. Analisando-se os dados apresentados, pode ser observada uma discrepância entre os resultados obtidos, tanto pelo método ELISA, como por cromatografia líquida/espectrometria de massas.

Tabela 5.15 – Resultados das análises de nonilfenol para os ensaios na unidade piloto PROSAB-05

Data	Tempo após o início do ensaio	Concentrações ($\mu\text{g.L}^{-1}$)					
		Permeado		Concentrado		Bruta	
		EPUSP	UFOP	EPUSP	UFOP	EPUSP	UFOP
24/7/2008	20	< 5	63,7	< 5	64,5		
	40	< 5	NA	< 5	NA		
	60	< 5	56,2	< 5	51,0	< 5	67
	80	< 5	NA	< 5	NA		
	100	< 5	36,4	< 5	65,3		
28/7/2008	20	< 5	54,2	< 5	53,5		
	40	< 5	NA	< 5	NA		
	60	< 5	48,3	< 5	51,5	< 5	0,38
	80	< 5	NA	< 5	NA		
	100	< 5	44,8	< 5	41,4		
30/7/2008	20	< 5	43,1	< 5	43,2		
	40	< 5	NA	< 5	NA		
	60	< 5	25,2	< 5	44,7	< 5	31,4
	80	< 5	NA	< 5	NA		
	100	< 5	59,7	< 5	44,7		

NA = não analisada

No caso específico do nonilfenol, em função do padrão utilizado, os resultados pelo método ELISA já eram esperados, pois nas ocasiões em que se tentou uma intercalibração com o método de cromatografia, utilizando-se o mesmo padrão, foi verificado que o Kit utilizado não era sensível a este composto, ao contrário do que ocorreu quando da análise de amostras naturais. Contudo, mesmo para os resultados por cromatografia líquida/espectrometria de massas, observa-se uma discrepância nos resultados, que pode estar associada ao fato de adicionar o contaminante em água natural e não ter sido realizado o procedimento de limpeza da amostra e extração. O valor esperado para a concentração de nonilfenol na água bruta era de $150 \mu\text{g.L}^{-1}$.

Tabela 5.16 – Resultados das análises de 17-beta-estradiol para os ensaios na unidade piloto PROSAB-05

Data	Tempo após o início do ensaio	Concentrações ($\mu\text{g.L}^{-1}$)					
		Permeado		Concentrado		Bruta	
		EPUSP	UFOP	EPUSP	UFOP	EPUSP	UFOP
24/7/2008	20	< 0,05	< LD	< 0,05	< LD		
	40	< 0,05	NA	< 0,05	NA		
	60	< 0,05	53,8	< 0,05	48,9	< 0,05	64,5
	80	< 0,05	NA	< 0,05	NA		
	100	< 0,05	< LD	< 0,05	< LD		
28/7/2008	20	< 0,05	< LD	0,42	< LD		
	40	< 0,05	NA	0,27	NA		
	60	< 0,05	46,5	0,68	49,5	1,14	< LD
	80	< 0,05	NA	0,27	NA		
	100	< 0,05	42,9	0,31	< LD		
30/7/2008	20	< 0,05	41,2	< 0,05	41,5		
	40	< 0,05	NA	< 0,05	NA		
	60	< 0,05	23,9	< 0,05	42,9	0,2	< LD
	80	< 0,05	NA	< 0,05	NA		
	100	< 0,05	57,3	< 0,05	42,9		

LD = 1,5 $\mu\text{g.L}^{-1}$

NA = não analisada

Tabela 5.17 – Resultados das análises de etinilestradiol para os ensaios na unidade piloto PROSAB-05

Data	Tempo após o início do ensaio	Concentrações ($\mu\text{g.L}^{-1}$)					
		Permeado		Concentrado		Bruta	
		EPUSP	UFOP	EPUSP	UFOP	EPUSP	UFOP
24/7/2008	20	0,11	0,77	0,07	1,38		
	40	0,17	NA	0,14	NA		
	60	< 0,05	0,59	0,18	0,8	< 0,05	0,77
	80	< 0,05	NA	0,15	NA		
	100	< 0,05	1,13	0,29	0,54		
28/7/2008	20	0,24	0,45	0,98	2,99		
	40	< 0,05	NA	1,76	NA		
	60	0,07	< LQ	2,82	0,93	1,80	< LQ
	80	0,11	NA	1,18	NA		
	100	< 0,05	0,41	1,36	0,49		
30/7/2008	20	< 0,05	0,82	0,24	0,89		
	40	< 0,05	NA	1,15	NA		
	60	< 0,05	1,15	0,18	0,37	0,31	0,69
	80	0,32	NA	< 0,05	NA		
	100	< 0,05	3,67	< 0,05	1,19		

LQ = 5 $\mu\text{g.L}^{-1}$ (houve problemas para concentração da amostra).

NA = não analisada

Em relação aos resultados para estrogênios, neste caso 17-beta-estradiol, observa-se que a discrepância entre os resultados da EPUSP e UFOP foi

muito maior. A concentração esperada deste contaminante na água bruta era de $1,5 \mu\text{g.L}^{-1}$. Por fim, verifica-se que os resultados das análises de etinilestradiol foram as que apresentaram menor divergência, porém ela ainda foi significativa. Da mesma forma que para o 17-beta-estradiol, a concentração esperada de etinilestradiol na água bruta era de $1,5 \mu\text{g.L}^{-1}$.

Apenas para efeito de uma avaliação preliminar, tomando-se como base os resultados da EPUSP, para as análises de 17-beta-estradiol e etinilestradiol, do dia 28/07/2008, uma vez que os valores de concentração na água bruta estiveram próximos ao valor esperado. Estes resultados mostram que a unidade de ultrafiltração foi capaz de remover tais desreguladores endócrinos, mesmo com o concentrado apresentando valores de concentração, na maioria das amostras, inferiores à alimentação. Tomando-se como base os valores encontrados no permeado e a concentração na água bruta, obtem-se eficiências médias de remoção de 95,6% e 94,2% para o 17-beta-estradiol e para o etinilestradiol, respectivamente. Um aspecto a ser observado é que os valores utilizados nos ensaios são significativamente superiores aos encontrados naturalmente nos mananciais, exigindo cautela na sua interpretação.

Em relação ao etinilestradiol, verifica-se uma concordância com os resultados obtidos no ensaio realizado durante a operação da unidade piloto PROSAB-04, quando a eficiência de remoção foi superior a 76,7%. Como no PROSAB-05 o PMC da membrana utilizada foi superior ao da membrana utilizada no PROSAB-04, a hipótese de remoção indireta do etinilestradiol torna-se mais consistente. O mesmo pode ser inferido para o 17-beta-estradiol.

Um estudo desenvolvido por Jermann e colaboradores (2008), sobre a influência da matéria orgânica natural na remoção de Ibuprofen e estradiol por ultrafiltração, utilizando membranas de polietersulfona (PES), com PMC de $100.000 \text{ g.mol}^{-1}$, mostrou que a retenção de estradiol pode ter um acréscimo de até 40%, na presença de MON. Membranas com carácter

hidrofóbico, como o caso da membrana de PES, podem adsorver centenas de miligramas de estradiol por metro quadrado.

Assim, para uma avaliação mais precisa da eficiência de remoção dos perturbadores endócrinos pelo processo de ultrafiltração é necessário realizar um ensaio de maior duração, com dosagem contínua dessas substâncias.

Os resultados obtidos com o desenvolvimento do projeto PROSAB-05 permitem concluir que o processo de ultrafiltração apresenta grande potencial para utilização em sistemas de tratamento de água para abastecimento, complementando e ratificando os dados obtidos no projeto PROSAB-04.

5.3.3. *Avaliação da presença de perturbadores endócrinos em mananciais da RMSP e impactos sobre a saúde pública*

Além do monitoramento de desreguladores endócrinos no Reservatório Guarapiranga também foi feita a avaliação no Rio Cotia, em um ponto a montante da Estação de Tratamento Baixo Cotia e no Reservatório Billings, junto à estação elevatória de Pedreira.

Foi detectada a presença de estrogênios naturais e do nonilfenol, com maior frequência no Rio Cotia e Reservatório Billings, enquanto que no Reservatório Guarapiranga, em apenas uma das amostras foi possível detectar a presença de estrogênios. A concentração de nonilfenol variou de 51 a 2.185 ng.L⁻¹, enquanto a concentração de estrogênios variou de 0,72 a 17,1 ng.L⁻¹. A concentração de etinilestradiol, nos três mananciais, sempre esteve abaixo do limite de detecção do método, que com o processo de extração em fase sólida chega a 0,5 ng.L⁻¹. Os resultados obtidos nas análises estão apresentados nas Tabelas 5.18 e 5.19.

Tabela 5.18 – Resultado do monitoramento de nonilfenol

Data	Concnetração (ng.L ⁻¹)			Observação
	Guarapiranga	Billings	Baixo Cotia	
10/1/2008	< 50	< 50	< 50	Com extração
15/1/2008	< 50	115	51	Com extração
22/2/2008	< 50	96	< 50	Com extração
29/2/2008	< 50	114	841	Com extração
9/5/2008	< 50	1057	NA	Com extração
26/5/2008	< 50	295	982	Com extração
10/6/2008	< 50	1168	1719	Com extração
1/7/2008	< 50	1767	2185	Com extração
Mínimo	< 50	< 50	< 50	
Média	< 50	659	1156	
Máximo	< 50	1767	2185	
Desvio Padrão	ND	669	826	

Tabela 5.19 – Resultados do monitoramento de estrogênios

Data	Concnetração (ng.L ⁻¹)			Observação
	Guarapiranga	Billings	Baixo Cotia	
12/11/2007	< 0,5	0,83	2,28	Com extração
14/1/2008	< 0,5	< 0,5	< 0,5	Com extração
22/1/2008	< 0,5	1,47	1,71	Com extração
29/1/2008	< 0,5	1,11	1,17	Com extração
9/5/2008	< 0,5	< 0,5	< 0,5	Com extração
26/5/2008	< 0,5	0,80	< 0,5	Com extração
10/6/2008	< 0,5	< 0,5	< 0,6	Com extração
1/7/2008	7,5	17,1	6,6	Com extração
Mínimo	< 0,5	< 0,5	< 0,5	
Média	7,5	6,56	3,16	
Máximo	7,5	17,1	6,6	
Desvio Padrão	ND	9,1	3,0	

A faixa de concentração de nonilfenol obtida neste estudo é similar aos valores reportados por Moreira (2008), Raimundo (2007), Mibu *et al.* (2004) e Solé *et al.* (2000), mas é menor que a faixa de concentração reportada por Ghiselli (2006), Yang, Luan e Lan (2006) e Lagana *et al.* (2004).

Os valores de concentração obtidos para o estradiol e estrogênios estão de acordo com os valores relatados na maioria dos trabalhos relacionados ao monitoramento destas substâncias, conforme levantamento elaborado por Moreira (2008). A mesma consideração pode ser feita para o etinilestradiol que é, normalmente, de difícil detecção e está presente

sempre em menor concentração quando comparado com o estradiol e estrogênios.

Pelos resultados obtidos, verifica-se que ocorre a presença de perturbadores endócrinos nos mananciais da RMSP, assim como em outros mananciais utilizados para abastecimento, em diversas regiões do país. Contudo, a simples presença de perturbadores endócrinos nos mananciais não implica em um dano à saúde dos consumidores, sendo necessário realizar uma avaliação de risco para uma avaliação mais precisa.

Na Figura 5.17 é apresentado um diagrama esquemático de um procedimento para a avaliação e caracterização de riscos, associados aos desreguladores endócrinos, proposto por Knacker *et al.* (2006).

Para se adotar este procedimento é necessário ter disponível as concentrações dos perturbadores endócrinos na água e as concentrações de efeito não observado, que são obtidas por estudos epidemiológicos.

O documento preparado pelo IPCS (WHO, 2002 – Chapter 5, p. 63), apresenta as faixas de dose de desregulador endócrino que resultaram em efeitos adversos nas cobaias utilizadas nos testes, pela exposição intraperitoneal para o nonilfenol e oral para o estradiol e etinilestradiol. Os valores para efeitos observados são apresentados abaixo:

- Nonilfenol → 0,8 a 8 mg.kg⁻¹.d⁻¹;
- Estradiol → 0,82 a 4,12 mg.kg⁻¹.d⁻¹;
- Etinilestradiol → 0,02 a 2 µg.kg⁻¹.d⁻¹.

Os menores valores apresentados podem ser admitidos como sendo as menores doses para efeito observado, portanto, de acordo com o procedimento da Organização Mundial da Saúde - OMS (WHO, 2006), é possível estimar concentração de efeito não observado (CENO) para os desreguladores endócrinos em questão, em função do consumo de água.

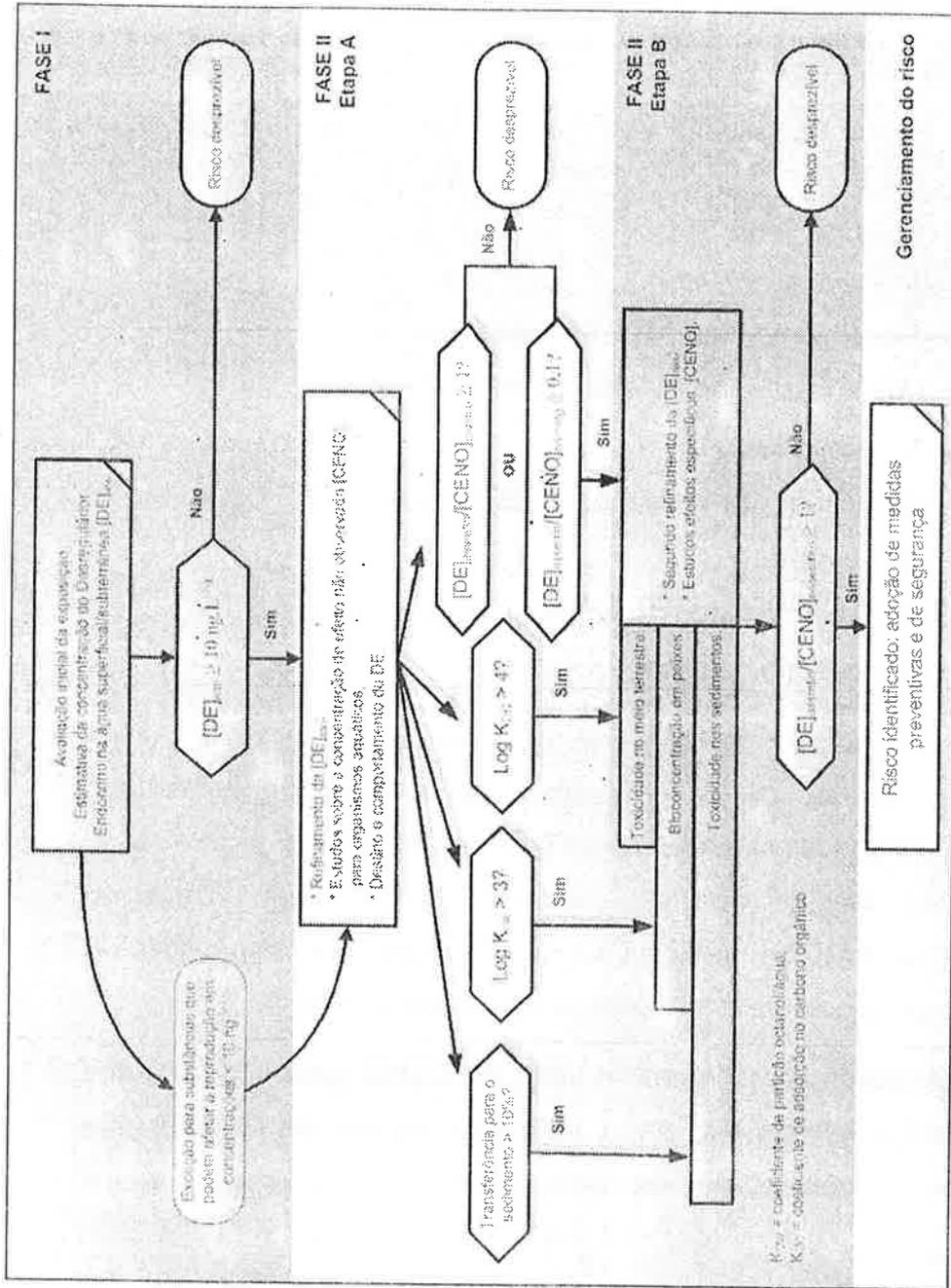


Figura 5.17 - Diagrama esquemático do processo de avaliação e caracterização de riscos ambientais associados aos desreguladores

Adaptando-se o procedimento da OMS, os valores de CENO para substâncias químicas são obtidos pelas relações apresentadas a seguir:

$$DDA = (DENO \text{ ou } MDEO)/FI \quad \text{equação 5.2}$$

$$CENO = (DDA*MC*FA)/C \quad \text{equação 5.3}$$

Onde:

- DDA – Dose diária aceitável;
- DENO – Dose para efeito não observado;
- MDEO – Menor dose para efeito observado;
- FI – Fator de incerteza;
- CENO – Concentração para efeito não observado
- MC – Peso corpóreo;
- FA – Fração da IDT atribuída à água;
- C – Consumo diário de água.

Como para os mananciais monitorados na RMSP não foram obtidos resultados, para o etinilestradiol, acima do limite de detecção do método utilizado, serão considerados na avaliação os resultados obtidos no estudo de Moreira (2008), relativos ao monitoramento de mananciais da RMBH, uma vez que estes foram obtidos no âmbito do PROSAB-05.

Para que seja possível determinar o valor do CENO para cada um dos desreguladores é necessário, ainda, definir os valores de FI e FA que serão utilizados, bem como estabelecer qual o grupo crítico para a exposição. Apenas para efeito de avaliação, em função das muitas incertezas associadas à obtenção, principalmente, de FA, uma vez que este pode variar de 0 (zero) a 1 (um), a Tabela 5.20 apresenta os possíveis valores da CENO para os desreguladores endócrinos considerados no estudo desenvolvido, adotando-se um valor de FI igual a 100, conforme recomendado pelo OMS (WHO, 2006).

Tabela 5.20 – Valores de CENO para Nonilfenol, 17-beta-Estradiol e Etinilestradiol

FA	CENO								
	Nonilfenol ($\mu\text{g.L}^{-1}$)			17-beta-Estradiol ($\mu\text{g.L}^{-1}$)			Etinilestradiol (ng.L^{-1})		
	Bebês	Crianças	Adultos	Bebês	Crianças	Adultos	Bebês	Crianças	Adultos
0,1	5,33	8,00	24,00	5,47	8,20	24,60	0,13	0,20	0,60
0,2	10,67	16,00	48,00	10,93	16,40	49,20	0,27	0,40	1,20
0,3	16,00	24,00	72,00	16,40	24,60	73,80	0,40	0,60	1,80
0,4	21,33	32,00	96,00	21,87	32,80	98,40	0,53	0,80	2,40
0,5	26,67	40,00	120,00	27,33	41,00	123,00	0,67	1,00	3,00
0,6	32,00	48,00	144,00	32,80	49,20	147,60	0,80	1,20	3,60
0,7	37,33	56,00	168,00	38,27	57,40	172,20	0,93	1,40	4,20
0,8	42,67	64,00	192,00	43,73	65,60	196,80	1,07	1,60	4,80
0,9	48,00	72,00	216,00	49,20	73,80	221,40	1,20	1,80	5,40
1,0	53,33	80,00	240,00	54,67	82,00	246,00	1,33	2,00	6,00
Massa Corpórea (kg)	5,00	10,00	60,00						
Consumo de água (L)	0,75	1,00	2,00						

Com base nos valores de concentração para o efeito não observado apresentados na Tabela 5.20 e valores de concentração de desreguladores endócrinos encontrados nos mananciais estudados nas Regiões Metropolitanas de Belo Horizonte e de São Paulo, é possível fazer a caracterização dos riscos destes poluentes. Utilizando-se os maiores resultados obtidos no monitoramento dos mananciais da RMBH e da RMSP, ou seja, pior cenário em termos da análise de risco, obtém-se a Tabela 5.21.

Tabela 5.21 – Relação entre as concentrações máximas dos desreguladores endócrinos identificados nos mananciais da RMBH e RMSP e valores da CENO

FA	Relação $[\text{DE}]_{\text{AS}}/\text{CENO}$								
	Nonilfenol			17-beta-Estradiol			Etinilestradiol		
	Bebês	Crianças	Adultos	Bebês	Crianças	Adultos	Bebês	Crianças	Adultos
0,1	0,41	0,27	0,09	0,01	0,00	0,00	405,00	270,00	90,00
0,2	0,20	0,14	0,05	0,00	0,00	0,00	202,50	135,00	45,00
0,3	0,14	0,09	0,03	0,00	0,00	0,00	135,00	90,00	30,00
0,4	0,10	0,07	0,02	0,00	0,00	0,00	101,25	67,50	22,50
0,5	0,08	0,05	0,02	0,00	0,00	0,00	81,00	54,00	18,00
0,6	0,07	0,05	0,02	0,00	0,00	0,00	67,50	45,00	15,00
0,7	0,06	0,04	0,01	0,00	0,00	0,00	57,86	38,57	12,86
0,8	0,05	0,03	0,01	0,00	0,00	0,00	50,63	33,75	11,25
0,9	0,05	0,03	0,01	0,00	0,00	0,00	45,00	30,00	10,00
1,0	0,04	0,03	0,01	0,00	0,00	0,00	40,50	27,00	9,00
Concentração considerada para avaliação (ng.L^{-1})	2.185			36,8			54		

Considerando-se os fatores de incerteza utilizados para a determinação dos valores da CENO, propõem-se os valores apresentados na Tabela 5.22 para caracterização de riscos associados aos desreguladores endócrinos, contemplados neste estudo.

Tabela 5.22 – Proposta para caracterização de riscos associados à presença de desreguladores endócrinos em mananciais de abastecimento

Relação [DE]_{AS}/CENO	Risco
< 0,01	Inexistente
0,01 a 0,1	Desprezível
0,1 a 1,0	Baixo
1 a 10	Moderado
10 a 100	Médio
> 100	Alto

Embora não seja comum a utilização do termo inexistente para riscos, neste trabalho esta indicação foi utilizada para que fosse possível contemplar o maior fator de incerteza que pode ser considerado pelo método proposto pela OMS, que é 10.000.

Comparando-se os valores apresentados nas Tabelas 5.21 e 5.22, verifica-se que a relevância dos desreguladores para a água de abastecimento público é, em ordem decrescente, etinilestradiol, nonilfenol e 17-beta-estradiol. Para estes desreguladores, o grupo mais crítico é o dos bebês, em primeiro lugar por ser o grupo sujeito à maior exposição e em segundo, pelo fato dos efeitos dos desreguladores endócrinos ser mais relevante para os organismos em que o sistema endócrino ainda esteja em desenvolvimento.

Uma vez feita a caracterização do risco associado aos desreguladores endócrinos, torna-se necessário desenvolver estratégias para gerenciar este risco. No caso específico da água para abastecimento público, esta estratégia passa, necessariamente, pela adoção de tecnologias de tratamento que sejam capazes de remover estes contaminantes.

No estudo em questão, para que seja possível atingir um nível de risco aceitável, [DE]_{AS}/CENO, considerando-se o grupo crítico, a tecnologia de tratamento a ser adotada deve ter uma eficiência para a remoção de etinilestradiol superior a 97,5% para a condição mais favorável e 99,8% para a mais crítica, ou seja, o log de remoção deve estar compreendido entre 1,61 e 2,6.

Embora os resultados obtidos com o desenvolvimento dos ensaios na unidade piloto de ultrafiltração, tanto no PROSAB-04, como no PROSAB-05, tenham indicado valores de remoção para o etinilestradiol superiores a 76 % e 94%, o que é um indicativo do potencial de aplicação desta tecnologia, são necessários estudos mais aprofundados. De qualquer forma, o sistema convencional de tratamento de água, segundo Moreira (2008), não é suficiente, pois no monitoramento da água tratada de três mananciais avaliados foi detectada a presença de etinilestradiol e nonilfenol, antes da etapa de desinfecção.

5.4. Avaliação preliminar de custos do processo de ultrafiltração para tratamento de água de abastecimento

Como um dos produtos obtidos no desenvolvimento do projeto de pesquisa no âmbito do PROSAB-04, foi feita uma avaliação preliminar de custos da utilização do sistema de ultrafiltração, para uma estação de tratamento com capacidade de 100 L.s^{-1} , suficiente para abastecer 43.200 pessoas, comparando o custo de instalação e operação com os sistemas convencional e convencional com carvão ativado (MIERZWA et al., 2008). Com o resultado deste estudo, foi obtida a curva do custo do metro cúbico da água tratada em função do tempo de amortização do investimento, Figura 5.18, sendo os valores referentes a março de 2006.

Pela análise da Figura 5.18 verifica-se que o custo de tratamento pelo sistema de ultrafiltração é superior ao convencional, porém fica próximo do custo do sistema convencional, complementado com carvão ativado. A inclusão do sistema de carvão ativado ao sistema convencional na comparação se justifica pelo fato deste arranjo possibilitar a obtenção de uma água com qualidade mais próxima àquela obtida pelo processo de ultrafiltração.

É importante destacar, também, que no custo do sistema de ultrafiltração, o item mais oneroso são as membranas, conforme pode ser verificado na Figura 5.19, uma vez que estas devem ser importadas.

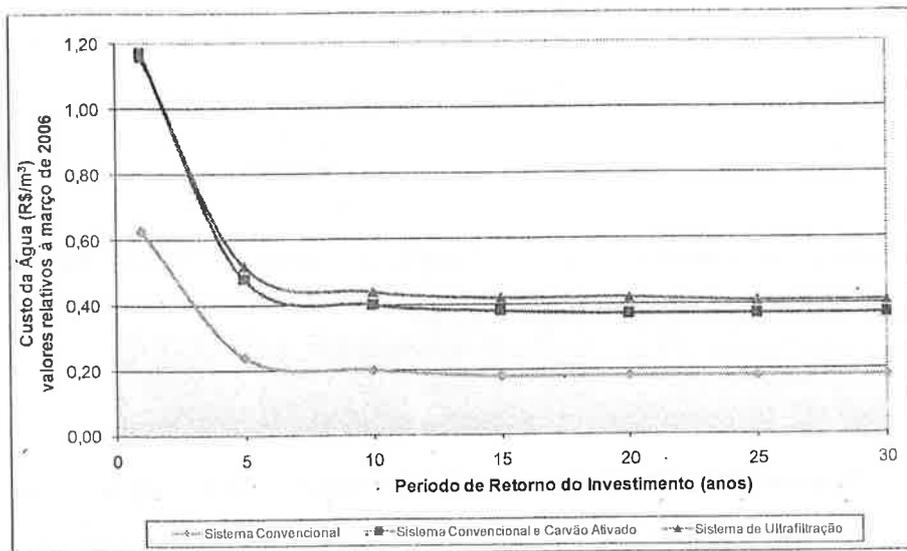


Figura 5.18 – Comparação do custo de tratamento de água pelos processos de ultrafiltração, convencional e convencional com carvão ativado

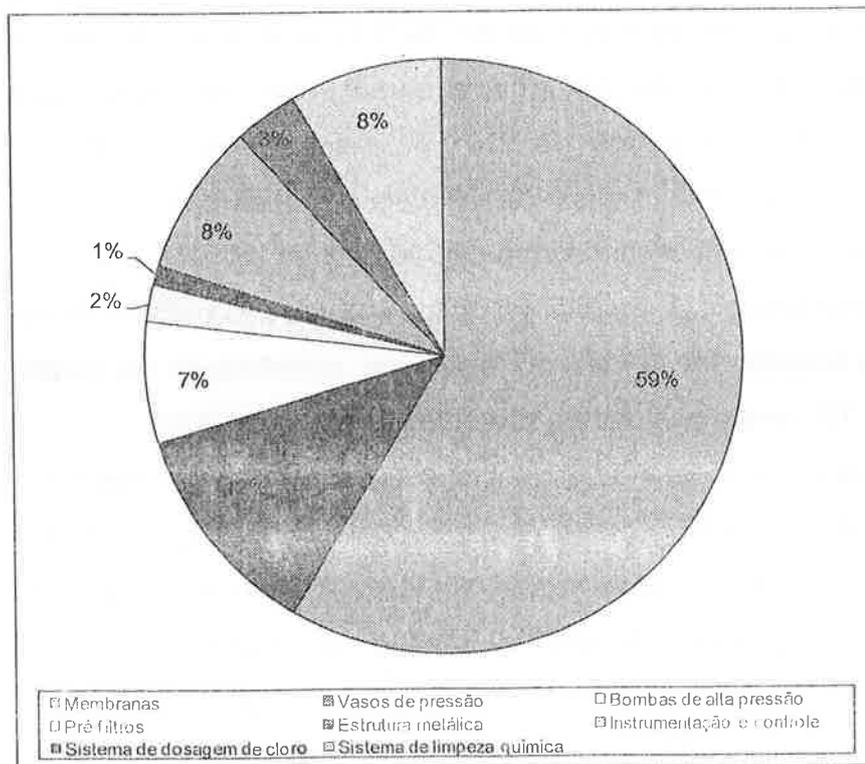


Figura 5.19 – Composição dos custos do sistema de ultrafiltração PROSAB-04

Com base nos resultados obtidos no desenvolvimento do projeto no âmbito do PROSAB-05, da composição de custos da Figura 5.19 e consulta a um fornecedor de membranas, foi desenvolvida uma planilha para dimensionamento e cálculo do custo de sistemas de ultrafiltração. Os resultados estão apresentados nas Figuras 5.20 a 5.25, considerando-se os valores em dólares. Os custos de produtos químicos, energia, insumos, montagem e mão de obra foram obtidos através de consulta a fornecedores e à SABESP.

Dados de Entrada:

Vazão de permeado:	100,0	L/s
Taxa de fluxo:	16,4	L/h.m ²
Taxa de recuperação global:	90,0	%
Taxa de recuperação por membrana:	8,0	%
Número de membranas por vaso de pressão:	3	membranas
Número de subsistemas:	4	unidades
Pressão de operação (Transmembrana + perda de carga):	200,0	kPa
Diâmetro da membrana (4" ou 8"):	8	Polegadas
Área de membrana por módulo:	32,5	m ²
Custo de membrana ⁽¹⁾ :	1100,00	US\$/R\$
Vida útil das membranas:	3,0	anos
Custo de energia:	0,10	US\$ ou R\$/kw.h
Rendimento da bomba:	65,0	%
Dosagem de cloro na alimentação:	1,5	mg/L
Custo do terreno:	200,00	US\$ ou R\$/m ²
Custo do tratamento de efluente:	4,20	US\$ ou R\$/m ³
Custo do hidróxido de sódio:	1,00	US\$ ou R\$/kg
Custo do detergente:	2,00	US\$ ou R\$/kg
Custo do sanitizante:	5,00	US\$ ou R\$/l
Custo do cloro:	1,00	US\$ ou R\$/kg
Cotação do Dólar:	2,38	R\$/ US\$

(1) - Informação Inviectproagua 01/01/2009.

Figura 5.20 – Planilha de entrada de dados para cálculo do sistema de ultrafiltração

Resultados por Subsistema:

Área de membranas por subsistema:	4891,30	m ²	
Número de vasos de pressão calculados:	51	vasos	
(1) - Arranjo 2 X:	26		52
(2) - Arranjo 3 X:	17		51
(3) - Arranjo 4 X:	13		52
(4) - Arranjo 5 X:	11		55
(5) - Arranjo 6 X:	9		54
(6) - Arranjo 7 X:	8		56
(7) - Arranjo 8 X:	7		56
(8) - Arranjo 9 X:	6		54
(9) - Arranjo 10 X:	6		60
Qual o arranjo a ser utilizado?		5	
Número mínimo de membranas para o arranjo selecionado:	162	membranas	
Vazão de alimentação da unidade:	27,8	L/s	
Vazão da bomba de alimentação do subsistema:	113,0	L/s	
Verificação da vazão de alimentação do subsistema:		Vazão de alimentação OK!	
Vazão de concentração:	2,8	L/s	
Vazão de recirculação:	85,2	L/s	
Potência do motor da bomba de alimentação:	34,76	kw	

Figura 5.21 – Planilha com os resultados do dimensionamento do sistema de ultrafiltração

Limpeza Química:

Volume do tanque de limpeza química:	6304	L
Vazão máxima da bomba de limpeza química:	810	m ³ /h
Consumo de NaOH:	5,0	Kg
Consumo de detergente:	15,8	Kg
Consumo de Sanitizante (Proxitane 1512 - 15%):	18,8	L
Consumo de água para enxágue:	180,0	m ³
Volume de efluentes:	198,9	m ³ /Limpeza

Figura 5.22 – Planilha do dimensionamento do sistema de limpeza química e cálculo do consumo de reagentes

Custos:

Membranas:	178.200,00	US\$/R\$
Custo de energia:	0,04	US\$ ou R\$/m ³
Custo do cloro:	1.314,00	US\$ ou R\$/ano
Custo do hidróxido de sódio:	60,52	US\$ ou R\$/ano
Custo do detergente:	376,76	US\$ ou R\$/ano
Custo do Sanitizante:	1.125,76	US\$ ou R\$/ano

Figura 5.23 – Planilha dos custos associados ao sistema de ultrafiltração

Custo do Sistema:

Componente	%	Custo (US\$ / R\$)	Custo Total (US\$ / R\$)
Membranas	58,3	178.200,00	712.800,00
Vasos de pressão	11,7	35.762,26	143.049,06
Bombas de alta pressão	6,6	29.173,58	80.694,34
Pre-filtros	2,0	6.113,21	24.452,83
Estrutura metálica	1,5	4.584,91	18.339,62
Instrumentação e controle	8,2	25.064,15	100.256,80
Sistema de dosagem de cloro	3,4	10.392,45	41.569,81
Sistema de limpeza química	8,2		100.256,80
Subtotal		305.660,36	1.222.041,51
Construção e montagem	20,0	61.132,05	244.528,30
Custo do terreno (250 m ²)			50.000,00
Custo Total do Sistema		366.792,45	1.517.169,81

Figura 5.24 – Planilha com o custo de investimento da unidade de ultrafiltração

Custo de Operação

Item	Custo anual (US\$ / R\$)
Mão de obra	40.956,84
Produtos químicos	11.514,16
Reposição de membranas	237.600,00
Custo com energia	116.054,80
Custo de disposição de efluentes ^a	10.025,21
Custo total de operação	416.151,00

a - Disposição do efluente da limpeza química no sistema de esgotos.

Figura 5.25 – Planilha com os custos de operação

Com base nos valores apresentados é possível obter o custo do tratamento da água por ultrafiltração, relativo ao PROSAB-05, que é próximo de US\$ 0,20 (vinte centavos de dólares), a partir de um período de retorno de 15 anos, conforme mostrado na Figura 5.26. Foi considerado no cálculo que a substituição das membranas seria efetuada a cada três anos.

É importante mencionar que a estimativa do custo de tratamento do sistema de ultrafiltração para o PROSAB-05, está muito próxima daquela obtida para o sistema do PROSAB-04, ressaltando-se que as membranas, por serem importadas, são as que resultam em maior impacto no custo do sistema.

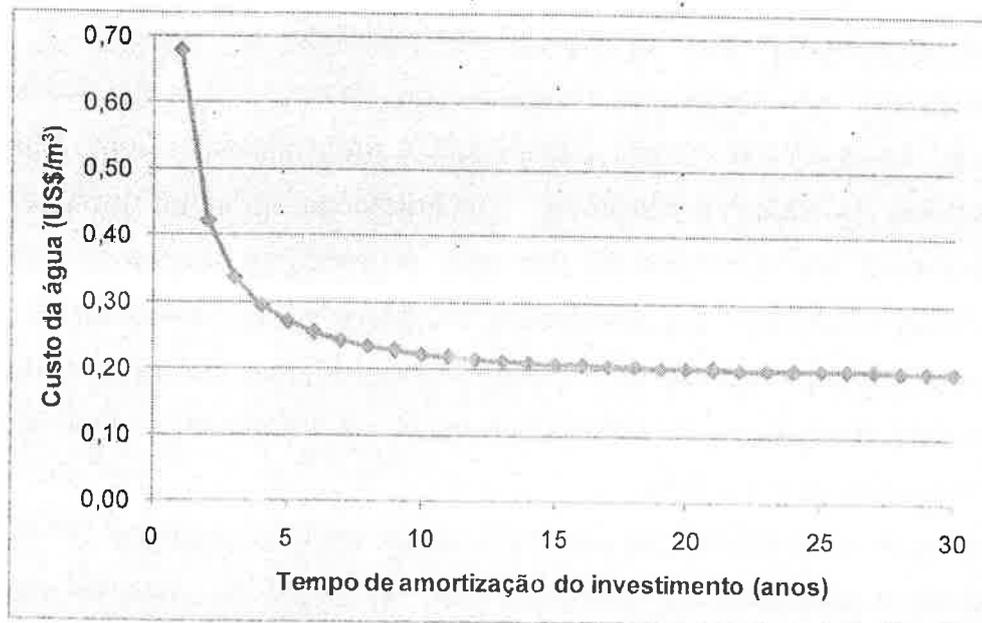


Figura 5.26 – Custo do tratamento de água por ultrafiltração PROSAB-05

6. CONCLUSÕES

Devido aos atuais problemas de poluição dos mananciais utilizados para abastecimento público, o que é confirmado pelos dados sobre a quantidade de substâncias e compostos químicos disponíveis no mercado e baixos índices de coleta e tratamento de esgotos, foi constatado que o tratamento de água para abastecimento é um grande desafio na atualidade.

O monitoramento do nonilfenol, de estrogênios naturais e de etinilestradiol, no âmbito do Programa de Pesquisa em Saneamento Básico, revelou que estas substâncias estão presentes em alguns mananciais da RMSB e RMBH em concentrações variadas, na faixa de nanogramas até microgramas por litro. A presença destas, e outras substâncias químicas nos mananciais, caracterizam um perigo para o ser humano, considerando-se que a maioria das estações de tratamento de água para abastecimento utiliza o processo convencional, o qual não é eficiente para sua remoção.

A avaliação e caracterização dos riscos associados ao nonilfenol, 17-beta-estradiol e etinilestradiol revelaram que, do ponto de vista de saúde pública, o etinilestradiol e o nonilfenol, respectivamente, são os que despertam maior preocupação, principalmente para o grupo de bebês, que foi caracterizado como o mais crítico. Para o etinilestradiol, considerando-se a faixa de concentração encontrada nos mananciais da RMBH, verificou-se que a eficiência de remoção a ser atingida pelos sistemas de tratamento de água deve ser superior a 97,5% para a condição mais favorável e 99,8% para a mais crítica.

Como resultado do desenvolvimento de dois projetos de pesquisa no âmbito do Programa de Pesquisa em Saneamento Básico, editais n° 04 e

nº 05, através da instalação e operação de uma unidade piloto no Reservatório Guarapiranga foi possível concluir que:

O processo de ultrafiltração, utilizando membranas enroladas em espiral, é uma tecnologia com grande potencial para aplicação no tratamento de água para abastecimento.

A operação contínua da unidade piloto, totalizando 7.866 horas no PROSAB-04 e 10.600 horas no PROSAB-05, utilizando membranas com PMC de corte de 3.500 e 10.000 g.mol⁻¹, respectivamente, resultou em taxas médias de fluxo de 21,47 L.h⁻¹.m⁻², com pressão de 418,3 kPa, e 18,39 L.h⁻¹.m⁻², com pressão de 160,9 kPa. Os valores da taxa de fluxo encontram-se dentro das faixas especificadas pelos fornecedores das membranas.

Foi verificado que a utilização de procedimentos operacionais adequados, como dosagem de hipoclorito de sódio e paradas periódicas para enxágue, possibilitam reduzir a frequência das operações de limpeza química e aumentam a produção de permeado, resultando na melhoria do desempenho global do sistema. Com estes procedimentos operacionais o tempo médio entre as operações de limpeza química chegou a 871 horas. Embora as taxas de fluxo de água, através das membranas, tenham ficado dentro da faixa especificada, em uma instalação para tratamento de água elas poderão ser superiores, uma vez que, nos ensaios realizados, as mesmas foram submetidas a condições operacionais severas.

A operação de sistemas de ultrafiltração pode ser otimizada por meio do estudo da produção de permeado em função da pressão de operação.

Em relação à eficiência de remoção de contaminantes, as membranas avaliadas apresentaram desempenho bastante satisfatório, obtendo-se remoções de 100% para *Escherichia coli*, coliformes totais e fitoplâncton, 76,4% e 60,5% para Carbono Orgânico Total e 66,7% e 49,8% para substâncias que absorvem radiação ultravioleta em 254 nm. Estes valores são, significativamente, superiores aos que podem ser obtidos pelo uso de sistemas convencionais de tratamento.

A remoção de turbidez e cor, através das medidas em laboratório, foi superior a 90%, obtendo-se, no permeado, valores médios inferiores a 2 uT e 3 uC, respectivamente. O valor médio da turbidez medida pelo equipamento de processo instalado na unidade piloto PROSAB-05 foi de 0,03 uT.

Testes realizados para a remoção de etinilestradiol indicaram o potencial da tecnologia de ultrafiltração, com as membranas utilizadas, obtendo-se eficiências de remoção superior a 76% no PROSAB-04 e superior a 94% no PROSAB-05. As remoções obtidas podem estar associadas ao fenômeno de adsorção do etinilestradiol nos sólidos e matéria orgânica presentes na água bruta e também na membrana, caracterizando um processo indireto de remoção.

Finalmente, a partir de uma avaliação preliminar de custos, obteve-se que o custo de tratamento de água por ultrafiltração, considerando-se o investimento e a operação do sistema, é de US\$ 0,20 por metro cúbico de água produzida. Este resultado demonstra a viabilidade econômica do processo de ultrafiltração em relação aos sistemas tradicionalmente utilizados no tratamento de água para abastecimento público, principalmente quando se considera os problemas atuais de qualidade encontrados em muitos mananciais.

Com base na avaliação de custos realizada, verificou-se que o item mais relevante para o sistema de ultrafiltração são as membranas, as quais não são fabricadas no país. Esta condição se traduz em uma oportunidade para o desenvolvimento de novos estudos e pesquisas, tanto para a aplicação da tecnologia de separação por membranas, como também para a fabricação de membranas e equipamentos.

7. LISTA DE REFERÊNCIAS

AMARAL MENDES, J.J. The endocrine disrupters: a major medical challenge. **Food and Chemical Toxicology**, v. 40, n. 6, p. 781-788, June, 2002.

ARNAL, J.M. et al. Design and construction of water potabilization membrane facility and its application to the third world countries. Preliminary tests. **Desalination**, v. 145, n. 1-3, p. 305-308, September, 2002.

ARNAL, J.M. et al. Selection of the most suitable ultrafiltration membrane for water disinfection in developing countries. **Desalination**, v. 168, n. 15, p. 265-270, August, 2004.

ARNAL, J.M. et al. Aquapot: UF real application for water potabilization in developing countries. Problems location and solutions adopted. **Desalination**, v. 204, n. 1-3, p. 316-321, February, 2007.

BARBOT, E.; MOULIN, P. Swimming pool water treatment by ultrafiltration-adsorption process. **Journal of Membrane Science**, v. 314, n. 1-2, p. 50-57, April, 2008.

BARTRAM, J. et al. Introduction. In: CHORUS, I.; BARTRAM, J. (Editors). **Toxic cyanobacteria in water: A guide to their public health consequences, monitoring and management**. Edited by. World Health Organization. 1999. 400p.

BENTAMA, J. et al. Technological innovation for the production of drinking water by membrane processes. **Desalination**, v. 168, n. 1-4, p. 283-286, August, 2004.

BOYD, G.R. et al. Pharmaceuticals and personal care products (PPCPs) in surface and treated waters of Louisiana, USA and Ontario, Canada. **The Science of Total Environment**, v. 311, p. 135-149, 2003.

BRASIL. Instituto Brasileiro de Geografia e Estatística (IBGE). **Pesquisa Industrial – Produto**. Volume 25, número 2. Rio de Janeiro: 188 p., 2006.

_____. **Contagem da população 2007 – Agregado por setores censitários**. Tabela (em formato zip). Disponível em: <http://www.ibge.gov.br/home/estatistica/populacao/contagem2007/default.shtm>.

Acesso em: 22 de janeiro de 2009.

BRASIL. Programa de Modernização do Setor de Saneamento (PMSS). **Diagnóstico dos serviços de água e esgotos – 2006**. Parte 1 – Texto: Visão geral da prestação de serviços. Ministério das Cidades, Secretaria Nacional de Saneamento Ambiental. Brasília, DF. 2007.

CARABIAS-MARTÍNEZ, R. et al Evolution over time of the agricultural pollution of waters in an area of Salamanca and Zamora (Spain). **Water Research**, v. 37, p. 928-938, 2003.

CARSON, R. **Silent Spring – With an introduction by Vice President Al Gore**. Houghton Mifflin Company. New York. 1962/2004: 368 p.

CEREJEIRA, M. J. ET al. Pesticides in Portuguese surface and ground waters. **Water Research**, v.37, p.1055-1063, 2003.

CHEN, C. ET al. Comparison of seven kinds of drinking water processes to enhance organic material removal: A pilot test. **Science of the Total Environment**, v. 382, n. 1, p. 93-102, August, 2007.

CHEN, J.J.; YEH, H.H. The mechanisms of potassium permanganate on algae removal. **Water Research**, v. 39, p. 4420-4428, 2005.

CHEN, J.J.; YEH, H.H.; TSENG, I.C. Effect of ozone and permanganate on algae coagulation removal – Pilot and bench scale tests. **Chemosphere**, v. 74, n. 6, p. 840-846, February, 2009.

CHENG, W.P.; CHI, F.H. Influence of eutrophication on the coagulation efficiency in reservoir water. **Chemosphere**, v. 53, n. 7, p. 773-778, 2003.

CLEMENTS, R.D. (Editor). Estimating toxicity of industrial chemicals to aquatic organisms using Structure-activity Relationships. U.S. Environmental Protection Agency. Washington, 1996.

CLEVER, M. et al. Process water production from river water by ultrafiltration and reverse osmosis. *Desalination*, v.131, n. 1-3, p. 325-336, December, 2000.

COMUNIDADE EUROPEIA. Commission of the European Communities (CEC). **COMMISSION STAFF WORKING DOCUMENT on implementation of the Community Strategy for Endocrine Disrupters - a range of substances suspected of interfering with the hormone systems of humans and wildlife (COM (1999) 706)**. SEC (2004) 1372, Brussels, 28/10/2004.

COMUNIDADE EUROPEIA. Commission of the European Communities (CEC). **COMMISSION STAFF WORKING DOCUMENT on the implementation of the "Community Strategy for Endocrine Disrupters" - a range of substances suspected of interfering with the hormone systems of humans and wildlife (COM (1999) 706), (COM (2001) 262) and (SEC (2004) 1372)**. SEC (2007) 1635. Brussels, 30/11/2007.

DESAL Membrane Products. **Element specifications – PW4040F ultrafiltration, post-treatment of RO and NF**. GE-Osmonics, 2006. Disponível em: <http://www.desalwater.com/Literature.asp?Model=PW4040F>, Acesso em: 31 de março de 2006.

DOMANY, Z. et al. Humic substances removal from drinking water by membrane filtration. *Desalination*, v.145, n. 1-3, p. 333-337, September, 2002.

DOYEN, W. Latest development in ultrafiltration for large scale drinking water applications. *Desalination*, v. 113, n.2-3, p. 165-177, November, 1997.

ESTADOS UNIDOS. American Water Works Association (AWWA). **Water treatment – Membrane processes**. American Water Works Association Foundation, Lyonnaise des Eaux, South Africa Water Research Commission. McGraw-Hill. 1996.

_____. Environmental Protection Agency (EPA) - a. **Alternative disinfectants and oxidants guide manual**. United States Environmental Protection Agency. Office of Water: April, 1999. (EPA 815-R-99-014).

_____. b. **Enhanced coagulation and enhanced precipitative softening guidance manual**. United States Environmental Protection Agency. Office of Water: May, 1999. (EPA 815-R-99-012).

_____. **The history of drinking water treatment**. United States Environmental Protection Agency. Office of Water: February, 2000. (EPA 816-F-00-006).

_____. **Removal of endocrine disruptor chemicals using drinking water treatment processes**. United States Environmental Protection Agency. Office of Research and Development: March, 2001. (EPA 625-R-00-015).

_____. **Membrane filtration. guidance manual**. United States Environmental Protection Agency. Office of Water: November, 2005. (EPA 815-R-06-009).

_____. American Public Health Association (APHA), American Water Works Association (AWWA), Water Environmental Federation (WEF). **Standard methods for the examination of water and wastewater**. 21 ed. Washington: APHA-WEF, 2000.

_____. National Sanitation Foundation (NSF) a. **Physical removal of Cryptosporidium oocysts and Giardia cysts in drinking water**. Acquasource North America. Ultrafiltration system model A35. Environmental Technology Verification Report. NSF 00/07/EPADW395. May 2000.

_____. b. **Physical removal of microbiological and particulate contaminants in drinking water**. Ionics UF-1-7T Ultrafiltration Membrane System. Environmental Technology Verification Report. NSF 00/13/EPADW395. September 2000.

_____. c. **Physical removal of microbiological and particulate contaminants in drinking water**. Hydranautics, HYDRACap Ultrafiltration Membrane System. Environmental Technology Verification Report. NSF 00/04/EPADW395. September 2000.

_____. **Physical removal of criptosporidium oocysts; E colli, and Bacillus spores in drinking water.** Pall Corporation. Microza microfiltration 3-inch unit, Model 4 UFD40004-45. System. Environmental Technology Verification Report. NSF 02/18/EPADW395. March, 2002.

_____. **Physical removal of microbiological and particulate contaminants in drinking water.** US Filter DM10C. Mcrofiltration Membrane System. Environmental Technology Verification Report. NSF 03/07/EPADWCRT. June, 2003.

_____. United States Geological Survey (USGS). **Pharmaceuticals, hormones, and other organic wastewater contaminants in U.S. streams.** June 2002, (USGS Fact Sheet FS-027-02).

_____. Chemical Abstract Service (CAS). **The latest CAS Registry Number and Substance Count.** Disponível em: <http://www.cas.org/cgi-bin/cas/regreport.pl>. Acesso em: 05 de Fevereiro de 2009.

GE-OSMONICS. **Ultrafiltration membranes elements – G-20.** Manufacturer's Data sheet. 2006.

GHISELLI G., **Avaliação da qualidade das águas destinadas ao abastecimento público na região de Campinas: ocorrência da determinação dos interferentes endócrinos (IE) e produtos farmacêuticos e de higiene pessoal (PFHP).** 2006. 190 p. Tese (Doutorado). Instituto de Química, Universidade Estadual de Campinas, Campinas, SP, 2006.

HARRISON, P.T.C.; HOLMES, P.; HUMFREY, C.D.N. Reproductive health in human and wildlife: are adverse trends associated with environmental chemical exposure? **The Science of the Total Environment**, v. 205, n. 2-3, p 97-106, October, 1997.

HOFMAN, J.A.M.H. et al. Enhanced surface water treatment by ultrafiltration. **Desalination**, v. 119, n. 1-3, p. 113-125, September, 1998.

HRUDEY, S. et al. Remedial measures. In: CHRORUS, I.; BARTRAM, J. (Editors). **Toxic cyanobacteria in water: A guide to their public health consequences, monitoring and management.** Edited by. World Health Organization. 1999. 400p.

HYDRANAUTICS. **IMSDesign Integrated Membrane Solutions**. Software Hydranautics – Sistema de membranas v.2006 – Menu Ajuda – Design Limits. 2006.

JACANGELO, J.G; TRUSSELL, R.R; WATSON, M. Role of membrane technology in drinking water treatment in the United States. **Desalination**, v. 113, n. 2-3, p. 119-127, November, 1997.

JERMANN, D. et al. The role of NOM fouling for the retention of estradiol and ibuprofen during ultrafiltration. **Journal of Membrane Science**, *In press*. doi:10.1016/j.memsci.2008.12.016. Disponível em: <http://www.sciencedirect.com>. Acesso em: 27 de janeiro de 2009.

JONES, O.A.; LESTER, J.N.; VOULVOULIS, N. Pharmaceuticals: a threat to drinking water? **Trends in Biotechnology**, v. 23, n. 4, p. 163-167, 2005.

KNACKER, T.; LIEBIG, M.; MOLTMANN, J.F. Environmental risk assessment. In: TERNES, T.A.; JOSS, A. (Editors). **Human pharmaceuticals, hormones and fragrances. The challenge of micropollutants in urban water management**. IWA Publishing. Cornwall, UK. 2006. 453p.

LAGANA A. et al. Analytical methodologies for determining the occurrence of endocrine disrupting chemicals in sewage treatment plants and natural waters. **Analytica Chimica Acta**, v. 501, p. 79-88, 2004.

LI, T. et al. Impact of preozonation on the performance of coagulated flocs. **Chemosphere**, *In press*. Disponível em: <http://www.sciencedirect.com>. Acesso em: 28 de janeiro de 2009.

LIDE, D.R. (Editor-in-Chief). **CRC Handbook on chemistry and physics**. 89th edition. 2008-2009. Taylor and Francis Group LLC. 2009.

LIPP, P. et al. Treatment of reservoir water with a backwashable MF/UF spiral wound membrane. **Desalination**, v. 179, n. 1-3, p. 83-94, July, 2005.

MA, W.; et.al. Application of membrane technology for drinking water. **Desalination**, v. 119, n. 1-3, p. 127-131, September, 1998.

MALLEVIALLE, J.; ODENDAAL, P.E.; WISNER, M.R. The emergence of membranes in water and wastewater treatment. In: AWWA Research Foundation, Lyonnaise des Eaux, South Africa Water Research Commission. **Water Treatment Membrane Processes**. McGraw-Hill. 1996.

MEMBRANE TECHNOLOGY. Research trends: Application of UF membrane filtration for removing humic acid from drinking water. **Membrane Technology**, v. 2008, n. 10, p. 11-13, October, 2008.

MIBU, K. et al. Distribution of estrogen, nonylphenol and its derivatives in the sediments of a shallow lake. **Water Science and Technology**, v. 50, n. 5, p.173-179, 2004.

MICKLEY, M.C. Membrane concentrate disposal: Practices and regulation (Second edition). Desalination and water purification research and development program report n° 123. U.S. Department of Interior – Bureau of Reclamation. April 2006.

MIERZWA, J.C.; HESPANHOL, I. – a. Procedimentos e técnicas de tratamento de efluentes para eliminar o potencial de riscos – Parte 2. **Gerenciamento Ambiental**. Ano 3, n° 13. Jan./Fev. 2001. p. 43-47.

MIERZWA, J.C.; HESPANHOL, I. – b. Procedimentos e técnicas de tratamento de efluentes para eliminar o potencial de riscos – Parte 4. **Gerenciamento Ambiental**. Ano 3, n° 15. Jul./Ago. 2001. p. 33-397.

MIERZWA, J.C.; HESPANHOL, I. Técnicas para o tratamento de água na indústria. In: MIERZWA, J.C; HESPANHOL, I. **Água na indústria – Uso racional e reúso**. Oficina de Textos, São Paulo, 2005. 144 p.

MIERZWA, J.C. ET al. Tratamento de água para abastecimento por ultrafiltração: Avaliação comparativa através dos custos diretos de implantação e operação com os sistemas convencional e convencional com carvão ativado. **Engenharia Sanitária e Ambiental**, v. 13, n. 1, p. 78-87, jan/mar, 2008.

MOREIRA, D. S.; **Desenvolvimento de métodos cromatográficos para monitoramento dos perturbadores endócrinos nonilfenol e α -estradiol em mananciais de abastecimento de água**. 2008. 108 p.

Dissertação (Mestrado), Programa de Pós-Graduação em Engenharia Ambiental, Universidade Federal de Ouro Preto, Minas Gerais, 2008.

NAKATSUKA, S.; NAKATE, I.; MIYANO, T. Drinking water treatment by using ultrafiltration hollow fiber membranes. **Desalination**, v. 106, n. 1-3, p. 55-61, August, 1996.

NICOLAISEN, B. Developments in membrane technology for water treatment. **Desalination**, v. 153, n. 1-3, p. 355-360, February, 2003.

OKUN, D.A. Drinking water and public health protection. In: PONTIUS, F.W. (Editor) **Drinking water regulation and health**. John Wiley and Sons, Inc. 2003. 1029 p.

PARANÁ ONLINE. Estudo revela falta de utilização da pílula anticoncepcional. Vida e Saúde – Notícias. Março de 2008. Disponível em: <http://www.parana-online.com.br/canal/vida-e-saude/news/287108/>. Acesso em 19/01/2009.

PETER-VARBANETS, M. et al. Decentralized systems for potable water and the potential of membrane technology. **Water Research**, v. 43, n. 2, p. 245-265, February, 2009.

PIANTA, R. et al. Micro and ultrafiltration of karstic spring water. **Desalination**, v. 117, n. 1-3, p. 61-71, September, 1998.

RAIMUNDO, C. C. M. **Ocorrência de interferentes endócrinos e produtos farmacêuticos nas águas superficiais da bacia do rio Atibaia**. 2007. Dissertação (Mestrado), Instituto de Química, Universidade Estadual de Campinas. Campinas – SP, 2007.

ROJAS, J.C. et al. Potabilization of low MON reservoir water by ultrafiltration spiral wound membranes. **Journal of Hazardous Materials**, v. 158, n. 2-3, p. 593-598, October, 2008.

SÃO PAULO. Companhia de Tecnologia de Saneamento Ambiental do Estado de São Paulo (CETESB). **Relatório de qualidade das águas interiores do estado de São Paulo 2001 / CETESB**. São Paulo: CETESB, 2002.

_____. **Relatório de qualidade das águas interiores do estado de São Paulo 2002 / CETESB**. São Paulo: CETESB, 2003.

_____. **Relatório de qualidade das águas interiores do estado de São Paulo 2003 / CETESB**. São Paulo: CETESB, 2004.

_____. **Relatório de qualidade das águas interiores do estado de São Paulo 2004 / CETESB**. São Paulo, CETESB, 2005.

_____. **Relatório de qualidade das águas interiores do estado de São Paulo 2005 / CETESB**. São Paulo, CETESB, 2006.

_____. **Relatório de qualidade das águas interiores do estado de São Paulo 2006 / CETESB**. São Paulo, CETESB, 2007.

_____. **Relatório de qualidade das águas interiores do estado de São Paulo 2007 / CETESB**. São Paulo, CETESB, 2008.

SOARES, A. et al. Nonylphenol in the environment: A critical review on occurrence, fate, toxicity and treatment in wastewaters. **Environment International**, v. 34, n. 7. p. 1033-1049, October, 2008.

SCHNEIDER, R. P, TSUTIYA, M. T. **Membranas Filtrantes para o tratamento de água, esgoto e água de reúso**. ABES - Associação Brasileira de Engenharia Sanitária e Ambiental. São Paulo, 2001. 234 p.

SOLÉ, M. et al. Long-term exposure effects in vitellogenin, sex hormones, and biotransformation enzymes in female carp in relation to a sewage treatment works. **Ecotoxicology and Environmental Safety**, v. 56, p.373–380, 2003.

SONNENSCHNEIN, C.; SOTO, A. M. An updated review of environmental estrogen and androgen mimics and antagonists. **The Journal of Steroid Biochemistry and Molecular Biology**. v. 65, n. 1-6, p. 143-150, April-June, 1998.

STACKELBERG, P.E. et al. Persistence of pharmaceutical compounds and other organic wastewater contaminants in a conventional drinking water treatment plant. **Science of the Total Environment**, v. 329, n. 1-3, p. 99-113, August, 2004.

TERNES, T. A.; STUMPF, M.; MUELLER, J., HABERER, K., WILKEN, R. -D., SERVOS, M. Behavior and occurrence of estrogens in municipal sewage treatment plants- I. Investigations in Germany, Canada and Brazil.

The Science of the Total Environment, v. 225, n. 1-2, p. 81-90, January, 1999.

TERNES, T.A. **Assessment of technologies for the removal of pharmaceuticals and personal care products in sewage and drinking water facilities to improve indirect potable water reuse**. POSEIDON Project. Report related to the overall project duration: January 1st, 2001 – June 30th, 2004. August, 2004. Disponível em: <http://www.eu-poseidon.com>, Acesso em: 11 de junho de 2006.

TERNES, T. A.; GIGER, W.; JOSS, A. Introduction. In: TERNES, T.A.; JOSS, A. (Editors) **Human pharmaceuticals, hormones and fragrances. The challenge of micropollutants in urban water management**. IWA Publishing. Cornwall, UK. 2006. 453p.

VON GUNTEN, U. et al. Removal of PPCP during drinking water treatment. In: TERNES, T.A.; JOSS, A. (Editors) **Human pharmaceuticals, hormones and fragrances. The challenge of micropollutants in urban water management**. IWA Publishing. Cornwall, UK. 2006. 453p.

WAGNER, J. **Membrane filtration handbook – Practical tips and hints. Second Edition**, Revision 2. Osmonics Filtration and Separation Group. Minnetonka, 2001. 128 p.

WILBERT, M.C. et al. **The desalting and water treatment manual: A guide to membranes for municipal water treatment**. R-98-05. 2nd edition. U.S. Department of the Interior. Bureau of Reclamation. July 1998.

WORLD HEALTH ORGANIZATION (WHO). **Global assessment of the state-of-the-science of Endocrine Disruptors**. Edited by Terri Damstra; Sue Barlow; Aake Bergman; Robert Kavlock; Glen Van Der Kraak. International Programme on Chemical Safety. 2002.

WORLD HEALTH ORGANIZATION (WHO). **Guidelines for drinking-water quality – First Addendum to Third Edition Volume 1 – Recommendations**. WHO Library Cataloguing-in-Publication Data. 2006.

YANG, L.; LUAN, T.; LAN, C. Solid-phase microextraction with on-fiber silylation for simultaneous determinations of endocrine disrupting

chemicals and steroid hormones by gas chromatography–mass spectrometry. **Journal of Chromatography A**, v.1104, n. 1-2, p.23-32, February, 2006.

YING, G.G.; KOOKANA, R.; RU, Y. Occurrence and fate of hormone steroids in the environment. **Environment International**, v. 28, n. 6, p. 545-551, December, 2002.

YOON, Y. et al. Nanofiltration and uyltrafiltration of endocrine disrupting compounds, pharmaceuticals and personal care products. **Journal of Membrane Science**, v. 270, n. 1-2, p. 88-100, February, 2006.

YOUNG, W.F. et al. **Proposed Predicted-No-Effect-Concentrations (PNECs) for Natural and Synthetic Steroid Oestrogens in Surface Waters**. Environment Agency, Bristol, 2004. (R&D Technical Report P2-T04/1).

ZACERKOWNY, O. Membrane technology's 25 years evolution. **Filtration+Separation**, v. November, p. 32-34, November, 2007.

