

YASMIN OLIVEIRA GOMES

REMOÇÃO DE CARGAS ORGÂNICAS UTILIZANDO
BIORREATOR COM MEMBRANA DE ULTRAFILTRAÇÃO
SUBMERSA

Trabalho Final de Curso, apresentado como exigência do curso de Engenharia Química, da Universidade Federal da Paraíba como requisito para obtenção do título de bacharel em Engenharia Química.

Orientador: Prof. Dr. Rennio Felix de Sena

João Pessoa - PB

2022

YASMIN OLIVEIRA GOMES

**REMOÇÃO DE CARGAS ORGÂNICAS UTILIZANDO BIORREATOR COM
MEMBRANA DE ULTRAFILTRAÇÃO SUBMERSA**

Trabalho Final de Curso, apresentado como exigência do curso de Engenharia Química, da Universidade Federal da Paraíba como requisito para obtenção do título de bacharel em Engenharia Química.

Aprovado em 27 de abril de 2022.

BANCA EXAMINADORA



Prof. Dr. Rennio Felix de Sena (UFPB/CT/DEQ)

Orientador



Prof. Dr. Genaro Zenaide Clericuzi (UFPB/CT/DEQ)

Examinador



Prof.^a Dr.^a Veruscka Araújo Silva (UFPB/CT/DEQ)

Examinadora

“Façamos o nosso melhor, o restante Deus fará.”

São Padre Pio

AGRADECIMENTOS

A Deus, por tudo.

A toda minha família, pela paciência, encorajamento, renúncias e dedicação.

Ao Prof. Dr. Rênnio Felix de Sena, pela orientação, apoio e confiança.

Aos professores do curso de Engenharia Química, essenciais para a minha formação.

Aos colegas de laboratório, pela colaboração e disposição.

Aos amigos que estiveram ao meu lado durante essa caminhada.

A todos aqueles que, de algum modo, contribuíram para a realização desse trabalho.

RESUMO

Pesquisas relativas ao reaproveitamento das águas estão sendo realizadas no mundo todo, diante das preocupações e do comprometimento dos recursos hídricos, indispensáveis à vida. O desenvolvimento de técnicas de pós-tratamento de efluentes utilizando biorreatores com membranas filtrantes tem alcançado soluções eficientes e economicamente viáveis para muitos problemas de filtração convencionais, separação e/ou clarificação. Além disso, as técnicas primárias utilizadas atualmente nas estações de tratamento de efluentes não são eficazes na remoção dos contaminantes emergentes, tais como os fármacos. Nesse contexto, esse trabalho teve por objetivo avaliar a aplicação do tratamento de um efluente sintético de uma indústria de sucos, bem como a capacidade de remoção e degradação do paracetamol, utilizando um biorreator de membrana (BRM) de ultrafiltração submersa. Para isso, no biorreator, tanto o efluente utilizado quanto o permeado foram caracterizados por meio da DQO, DBO e COT (Carbono Orgânico Total) através de um espectrofotômetro. Além disso, uma solução padrão do fármaco foi adicionada ao BRM e o permeado analisado no Espectrofotômetro UV-Vis. Os resultados obtidos mostram para a membrana de ultrafiltração remoção de 80,7% de DQO, 70,4% de DBO e 81,6% de COT, enquanto para os testes com o fármaco, mostrou-se não aplicável, pois não foi verificado nenhum mecanismo de remoção. Em relação à cor do permeado obtido após o processo de filtração do efluente sintético de uma indústria de sucos, os resultados foram visivelmente satisfatórios.

Palavras-chave: tratamento de efluentes; membrana de ultrafiltração; paracetamol.

ABSTRACT

Research on the reuse of water is being carried out all over the world, given the concerns and commitment of water resources, which are essential for life. The development of effluent post-treatment techniques using bioreactors with filter membranes has achieved efficient and economically viable solutions for many conventional filtration, separation and/or clarification problems. Furthermore, the primary techniques currently used in wastewater treatment plants are not effective in removing emerging contaminants, such as pharmaceuticals. Therefore, it is necessary to use tertiary techniques, such as adsorption. In this context, this work aimed to evaluate the application of the treatment of a synthetic effluent from a juice industry, as well as the ability to remove and degrade paracetamol, using a submerged ultrafiltration membrane bioreactor (BRM). Furthermore, it also aimed to study the adsorption of paracetamol with activated carbon as an adsorption agent. For this, in the bioreactor, both the effluent used and the permeate were characterized by means of COD, BOD and TOC through the Pastel-UV equipment. In addition, a standard drug solution was added to the BRM and the permeate analyzed in the UV-Vis Spectrophotometer. The results obtained show for the ultrafiltration membrane removal of 80.7% of COD, 70.4% of BOD and 81.6% of TOC, while for the tests with the drug, it was not applicable, as it was not verified no removal mechanism. Regarding the turbidity and color of the permeate obtained after the filtration process of the synthetic effluent from a juice industry, the results were visibly satisfactory. Activated charcoal, on the other hand, showed considerable efficiency for the removal of paracetamol in which there was adsorption of at least 50% for all tests performed, and the highest percentage was 79.1% for the test with a concentration of 10 mg/L of the drug.

Keywords: wastewater treatment; ultrafiltration membrane; paracetamol.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 - Fluxograma de um processo de lodos ativados clássico.	20
Figura 2 - Biorreator com membrana a) externa ao tanque; b) submersa no tanque.	22
Figura 3 - Esquema do processo de separação por membranas.	23
Figura 4 - Configuração do módulo de membrana a) plana; b) espiral; c) tubular; d) fibra oca.	28
Figura 5 - Representação do fenômeno de polarização por concentração.	32
Figura 6 - Diagrama de um a) biorreator com membranas; b) tratamento de efluentes convencional.	34
Figura 7 - Estrutura química do paracetamol	40
Figura 8 - Esquema do biorreator de membrana.	42
Figura 9 - Equipamento Pastel UV.	43
Figura 10 - Biorreator de Membrana (BRM).	45
Figura 11 - Análise de DQO para efluente e permeado, no Pastel UV.	46
Figura 12 - Análise de DBO para efluente e permeado, no Pastel UV.	46
Figura 13 - Análise de COT para efluente e permeado, no Pastel UV.	47
Figura 14 - Espectro de absorbância <i>versus</i> comprimento de onda (nm), do espectrofotômetro UV-vis para as amostras de paracetamol.	48
Figura 15- Curva de calibração para concentrações de 1,0 a 9,0 mg/L de paracetamol em permeado.	49
Figura 16 - Concentração do Paracetamol no permeado.	50

LISTA DE QUADROS

Quadro 1 - Espécies retidas pelos diferentes tipos de membranas.	25
Quadro 2 - Características das membranas de filtração.	26
Quadro 3 - Fatores que afetam o <i>fouling</i>	31
Quadro 4 - Propriedades Físico-químicas do Paracetamol.	40

SUMÁRIO

1. INTRODUÇÃO.....	11
1.1 OBJETIVOS GERAIS.....	13
1.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS.....	13
2. REVISÃO TEÓRICA	14
2.1 TRATAMENTO DE EFLUENTES	14
2.1.1 Indicadores de qualidade da água	15
2.1.1.1 Turbidez	15
2.1.1.2 Cor.....	15
2.1.1.3 Demanda bioquímica de oxigênio (DBO)	16
2.1.1.4 Demanda química de oxigênio (DQO).....	17
2.1.1.5 Carbono orgânico total (COT)	17
2.1.1.6 Potencial hidrogeniônico (pH)	18
2.1.1.7 Presença de nutrientes.....	18
2.1.2 Lodo ativado convencional	19
2.2 BIORREATORES COM MEMBRANAS.....	21
2.2.1 Características do processo	24
2.2.1.1 Características das membranas.....	25
2.2.1.2 Configuração das membranas.....	26
2.2.2 Incrustações na membrana	29
2.2.2.1 Polarização por concentração	31
2.2.3 Aplicações dos processos de filtração com membranas	32
2.2.3.1 Comparação com o tratamento de efluentes convencional	33
2.2.4 Reúso de água tratada.....	35
2.2.4.1 Reúso no Brasil e no mundo	36
2.2.4.2 Disposição do concentrado	37
2.3 FÁRMACOS	38

2.3.1 Paracetamol	39
3 MATERIAIS E MÉTODOS.....	41
3.1 EQUIPAMENTOS.....	41
3.2 PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL	42
3.2.1 Biorreator de membrana.....	42
3.2.2 Coleta de amostras e análises realizadas	43
3.2.3 DQO, DBO e COT	43
3.2.4 Análise de degradação do fármaco no BRM	43
4 RESULTADOS E DISCUSSÃO	44
4.1 ACOMPANHAMENTO DO BIORREATOR DE MEMBRANA.....	44
4.1.1 Eficiência do tratamento	45
4.1.1.1 DQO, DBO e COT	45
4.1.1.2 Cor e turbidez	47
4.1.1.3 Teste de remoção do fármaco alvo	47
5 CONCLUSÃO.....	51
6 REFERÊNCIAS	52

1. INTRODUÇÃO

Durante o processo produtivo industrial, efluentes são gerados e, muitas vezes, podem poluir ou contaminar o solo e a água, caso sejam descartados de forma indevida. A Norma Brasileira NBR 9800/1987 define efluentes de processo industrial como: “despejos líquidos provenientes das áreas de processamento industrial, incluindo os originados nos processos de produção, as águas de lavagem de operação de limpeza e outras fontes, que comprovadamente apresentem poluição por produtos utilizados ou produzidos no estabelecimento industrial.”.

Além de retornar ao meio ambiente após o tratamento adequado, a água também pode ser reutilizada. Os motivos para reúso de águas residuárias são múltiplos e, na maioria das vezes, predominam os derivados do aumento da pressão sobre os recursos hídricos (JUDD e JEFFERSON, 2003), mas também podem advir do alto custo de abastecimento de água em algumas localidades, bem como pela maior exigência nas legislações, reduzindo o limite para descarga de poluentes nos corpos receptores e restringindo o volume de descarga (FLORIDO, 2011).

Nesse sentido, Niwa (et al.) (2016) relatam que, nos processos industriais, a saída tem sido o reúso, em decorrência do aumento da demanda de água e por essa ser uma fonte limitada, a recuperação e reutilização de águas residuais industriais é essencial. Soma-se a esses fatores, a legislação ambiental cada vez mais rigorosa que, segundo Hoinkis (et al.) (2012), tornou a gestão de recursos hídricos uma questão operacional e ambiental importante e uma ferramenta para o programa de desenvolvimento industrial sustentável.

O Biorreator de Membranas (Membrane Bioreactor – MBR) vem como alternativa viável ao combinar o processo de tratamento biológico de lodos ativados com a separação por membrana, nesse caso de ultrafiltração, produzindo um efluente tratado de alta qualidade (Holbrook, Massie e Novak, 2005). Portanto, trata-se de uma tecnologia de tratamento compacta que tem várias vantagens sobre os sistemas biológicos convencionais.

Sobre essa esteira, algumas dessas vantagens incluem menor área de implantação (ausência de decantadores secundários) (CHIEMCHAI SRI et al., 1993), possibilidade de atingir alta concentração de biomassa, capacidade de operar em uma ampla faixa de idade do lodo com baixos tempos de detenção hidráulico (TDH) (ZHANG et al., 1997), alta remoção de sólidos e matéria orgânica, alta remoção de patógenos (KOLEGA et al., 1991), baixa produção de lodo (CHAIZE e HUYARD, 1991) e flexibilidade na operação (VISVANATHAN et al., 2000).

Assim, essa tecnologia vem sendo estudada e aplicada, principalmente na área da indústria de processamento de alimentos (Tambosi, 2008). Em contrapartida, o MBR tem como desvantagens principais: o alto custo de implantação e o alto consumo de energia na aeração do lodo com altos teores de sólidos suspensos e no bombeamento dos sistemas de membrana (WEF, 2006).

Ademais, quanto aos fármacos, estes também precisam ser destinados corretamente após seu consumo, pois são microcontaminantes ambientais (da ordem de $\mu\text{g.L}^{-1}$ e ng.L^{-1}) bioativos que possuem características lipofílicas e frequentemente apresentam baixa biodegradabilidade no ambiente. Propriedades como essas apresentam um grande potencial de acumulação biológica nos organismos e alta permanência no meio ambiente (CHRISTENSEN, 1998).

Nesse contexto, o paracetamol é um dos mais utilizados e possui metabolização incompleta no organismo-alvo. Dessa forma, ele é excretado praticamente inalterado, contaminando a rede de esgotos e conseqüentemente os corpos hídricos, com probabilidade de retornar ao consumo humano (RHEINHEIMER, 2016).

Diante disso, o presente trabalho visa analisar, em momentos distintos, o uso de um biorreator de membrana de ultrafiltração submersa tanto para o tratamento de um efluente sintético de uma indústria de sucos, bem como para a remoção e degradação do paracetamol.

1.1 OBJETIVOS GERAIS

Avaliar a viabilidade da aplicação de membranas de ultrafiltração submersa para o tratamento de efluente sintético de uma indústria de sucos, bem como para a remoção de paracetamol.

1.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS

- Caracterizar o efluente sintético da indústria de sucos e o permeado gerado a partir da avaliação de parâmetros de DQO, DBO e COT.
- Avaliar a remoção de um composto persistente (paracetamol) pela membrana.

2. REVISÃO TEÓRICA

2.1 TRATAMENTO DE EFLUENTES

Com intuito de diminuir ou remover os poluentes presentes em uma solução aquosa, o tratamento de efluentes é realizado. É possível optar por processos físicos, químicos ou biológicos, tanto individualmente quanto combinados. De acordo com Silva (2009), há três etapas para o tratamento de efluentes, denominadas de tratamento primário, secundário e terciário.

No início do processo, ocorre a remoção dos sólidos suspensos e a separação dos materiais sobrenadantes (óleos e gorduras), normalmente através de métodos físicos (sedimentação e flotação, por exemplo). Esse é o tratamento primário e sua função é preparar o efluente para o tratamento posterior, a fim de aumentar a eficiência do processo (SILVA, 2009). Jerônimo (2010) considera que há uma etapa de tratamento preliminar ao tratamento primário, objetivando a remoção de sólidos grosseiros, como areia, detritos minerais e/ou óleos e graxas, tendo esses como destino principal os aterros sanitários ou industriais. No tratamento primário, então, seriam removidos sólidos sedimentáveis e parte da matéria orgânica, mas em ambas as etapas predominam os mecanismos físicos de remoção de poluentes.

Após isso, ocorre a remoção de compostos solúveis e sólidos suspensos biodegradáveis, a qual é a finalidade do tratamento secundário. Dentre os processos possíveis de serem aplicados nessa fase estão os biológicos aeróbios (remoção através da incorporação dos poluentes solúveis nas células dos microrganismos (os quais serão retidos no decantador secundário) e biológicos anaeróbios (substrato consumido por bactérias que produzem gases, como o metano, retirados do sistema em seguida). O volume do efluente a ser tratado, a sua biodegradabilidade e a disponibilidade de espaço físico são fatores que influenciam na seleção do processo biológico (SILVA, 2009). Nessa etapa também podem ser removidos, eventualmente, nitrogênio e fósforo (JERÔNIMO, 2010).

Para finalizar, há o tratamento terciário ou avançado, onde se busca a remoção de contaminantes específicos ou o reuso do efluente como fonte de água. São exemplos de processos aplicados nesse estágio a remoção de resíduos orgânicos ou compostos que conferem cor ao líquido através da adsorção com carvão ativado e a remoção de solutos dissolvidos por meio de processos de separação com membranas (SILVA, 2009). Segundo Jerônimo (2010), “o tratamento terciário é bastante raro no Brasil”.

2.1.1 Indicadores de qualidade da água

2.1.1.1 Turbidez

A turbidez de uma amostra de água é o grau de atenuação de intensidade que um feixe de luz sofre ao atravessá-la, devido à presença de sólidos em suspensão, tais como partículas inorgânicas e também detritos orgânicos. Os esgotos sanitários e diversos efluentes industriais provocam elevações na turbidez das águas. Um exemplo típico deste fato ocorre em consequência das atividades de mineração, onde os aumentos excessivos de turbidez têm provocado formação de grandes bancos de lodo em rios e alterações no ecossistema aquático (PIVELI, 2000).

A alta turbidez reduz a fotossíntese de vegetação enraizada submersa e algas. Esse desenvolvimento reduzido de plantas pode, por sua vez, suprimir a produtividade de peixes. Logo, a turbidez pode influenciar nas comunidades biológicas aquáticas. Além disso, afeta adversamente os usos doméstico, industrial e recreacional de uma água (PIVELI, 2000).

2.1.1.2 Cor

A cor de uma amostra de água também está associada ao grau de redução de intensidade que a luz sofre ao atravessá-la, a qual se dá por absorção de parte da radiação eletromagnética devido à presença de sólidos dissolvidos, principalmente, material em estado coloidal orgânico e inorgânico.

Nesse contexto, os esgotos domésticos se caracterizam por apresentarem predominantemente matéria orgânica em estado coloidal, além de diversos efluentes industriais, que contêm taninos (efluentes de curtumes, por exemplo), anilinas (efluentes de indústrias têxteis, indústrias de pigmentos etc.), lignina e celulose (efluentes de indústrias de celulose e papel, da madeira etc.) (PIVELI, 2000).

Há também compostos inorgânicos capazes de causar cor na água. Os principais são os óxidos de ferro e manganês, que são abundantes em diversos tipos de solo. Alguns outros metais presentes em efluentes industriais conferem-lhes cor, mas, em geral, íons dissolvidos pouco ou quase nada interferem na passagem da luz.

O problema maior de cor na água é, em geral, o estético, já que causa um efeito repulsivo na população. A análise relativa da coloração consiste basicamente na observação visual da amostra (PIVELI, ca. 2000).

2.1.1.3 Demanda bioquímica de oxigênio (DBO)

Sabe-se que o principal efeito ecológico da poluição orgânica em um curso d'água é o decréscimo de teores de oxigênio dissolvido. Para o tratamento de esgotos ou efluentes industriais por processos aeróbios, é fundamental o adequado fornecimento de oxigênio para que os microrganismos possam realizar os processos metabólicos conduzidos à estabilização da matéria orgânica (von SPERLING, 1995).

A demanda bioquímica de oxigênio (DBO) de uma água retrata, então, a quantidade de oxigênio requerida para estabilizar, através de processos bioquímicos, a matéria orgânica carbonácea (von SPERLING, 1995). É uma indicação indireta, portanto, de carbono orgânico biodegradável. É normalmente considerada como a quantidade de oxigênio consumido durante um determinado período de tempo, numa temperatura de incubação específica (PIVELI, ca. 2000).

2.1.1.4 Demanda química de oxigênio (DQO)

Demanda química de oxigênio (DQO) é um parâmetro que diz respeito à quantidade de oxigênio consumido por materiais e por substâncias orgânicas e minerais, que se oxidam sob condições definidas. No caso de águas, o parâmetro torna-se particularmente importante por estimar o potencial poluidor (no caso, consumidor de oxigênio) de efluentes domésticos e industriais, assim como por estimar o impacto dos mesmos sobre os ecossistemas aquáticos (ZUCCARI *et al.*, 2005). Portanto, a DQO é monitorada como parâmetro de estabilização da matéria orgânica. Quanto maior sua eficiência de remoção, maior será a degradação do resíduo (SGORLON *et al.*, 2011).

A principal diferença entre DBO e DQO está presente na nomenclatura de ambos os testes. Enquanto que a DBO se relaciona a uma oxidação bioquímica da matéria orgânica, realizada inteiramente por microrganismos, a DQO corresponde a uma oxidação química da matéria orgânica, obtida através de um oxidante em meio ácido (von SPERLING, 1995).

2.1.1.5 Carbono orgânico total (COT)

O carbono orgânico total é a concentração de carbono orgânico oxidado a CO₂, em um forno a alta temperatura, e quantificado por meio de analisador infravermelho. A análise de COT considera as parcelas biodegradáveis e não biodegradáveis da matéria orgânica, não sofrendo interferência de outros átomos que estejam ligados à estrutura orgânica, quantificando apenas o carbono presente na amostra (PIVELI, 2000).

O carbono orgânico em água doce origina-se da matéria viva e também como componente de vários efluentes e resíduos. Sua importância ambiental deve-se ao fato de servir como fonte de energia para bactérias e algas, além de complexar metais. A parcela formada pelos excretos de algas cianofíceas pode, em concentrações elevadas, tornar-se tóxica, além de causar problemas estéticos. O carbono orgânico total na água também é um indicador útil do grau de poluição do corpo hídrico (PIVELI, 2000).

2.1.1.6 Potencial hidrogeniônico (pH)

Nos ecossistemas formados nos tratamentos biológicos de esgotos, o pH é uma condição que influi decisivamente no processo. Normalmente, a condição de pH que corresponde à formação de um ecossistema mais diversificado e ao tratamento mais estável é a de neutralidade, tanto em meios aeróbios como nos anaeróbios, servindo como um indicador de equilíbrio.

A influência do pH sobre os ecossistemas aquáticos naturais dá-se diretamente devido a seus efeitos sobre a fisiologia das diversas espécies, também o efeito indireto é muito importante podendo, em determinadas condições de pH, contribuir para a precipitação de elementos químicos tóxicos como metais pesados; outras condições podem exercer efeitos sobre as solubilidades de nutrientes (CETESB, 2012).

É possível que alguns efluentes industriais possam ser tratados biologicamente em seus valores naturais de pH, por exemplo, em torno de 5. Nesta condição, entretanto, o meio talvez não permita uma grande diversificação hidrobiológica, mas pode acontecer que os grupos mais resistentes, como algumas bactérias e fungos, tornem possível a manutenção do tratamento eficiente e estável (PIVELI, 2000)

2.1.1.7 Presença de nutrientes

Nos reatores biológicos das estações de tratamento de esgotos, o carbono, o nitrogênio e o fósforo têm que estar presentes em proporções adequadas para possibilitar o crescimento celular sem limitações nutricionais. Com base na composição das células dos microrganismos que formam parte dos tratamentos, costuma-se exigir uma relação DBO:N:P mínima de 100:5:1 em processos aeróbios e uma relação DQO:N:P de, pelo menos, 350:7:1 em reatores anaeróbios (CETESB, 2009).

As exigências nutricionais podem variar de um sistema para outro, principalmente em função do tipo de substrato. Os esgotos sanitários são bastante diversificados em compostos orgânicos; já alguns efluentes industriais possuem composição bem mais restrita, com efeitos sobre o ecossistema a ser formado nos reatores biológicos para o tratamento e sobre a relação C:N:P (carbono:nitrogênio:fósforo) (CETESB, 2009).

No tratamento de esgotos sanitários, estes nutrientes encontram-se em excesso, não havendo necessidade de adicioná-los artificialmente (muitas vezes, o problema está em removê-los). Entretanto, alguns efluentes industriais, como é o caso das indústrias de papel e celulose, por exemplo, são compostos basicamente de carboidratos, não possuindo praticamente nitrogênio e fósforo. Assim, a estes devem ser adicionados certas quantidades de nutrientes, de forma a ajustar as proporções recomendadas, utilizando-se produtos comerciais (CETESB, 2009).

2.1.2 Lodo ativado convencional

O impacto sócio-ambiental da poluição dos corpos d'água evidenciou a necessidade do desenvolvimento de processos que fossem capazes de remover os constituintes físico químicos e biológicos que compunham as águas residuárias, principalmente a matéria carbonácea nas formas suspensa ou dissolvida, nutrientes (nitrogênio e fósforo), os metais pesados e os microrganismos patogênicos (METCALF; EDDY, 2003).

Dentre os diversos processos de tratamento de efluentes existentes merecem destaque os sistemas de tratamento biológico que se utilizam de microrganismos, muitas vezes presentes no próprio efluente, para consumir os substratos biodegradáveis, oxidando-os a produtos estabilizados com baixo potencial poluidor (CAMPOS, 1999).

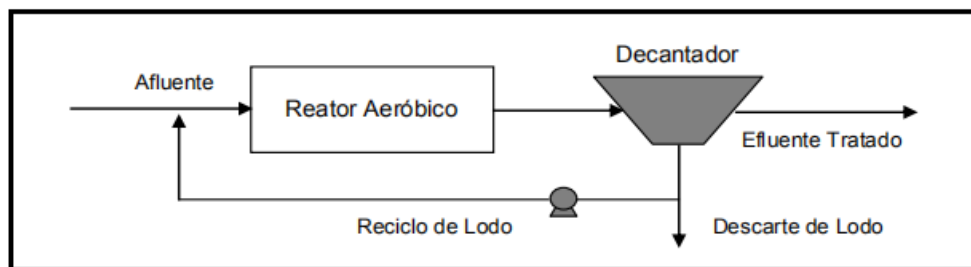
Nessa perspectiva, opta-se pelo tratamento com lodo ativado quando se tem grande quantidade de efluente e reduzidos requisitos de área. Este tratamento tem sido amplamente utilizado a nível mundial, tanto para tratamento de despejos domésticos quanto de despejos industriais (von SPERLING, 1996 apud MACHADO,

2010). Em contra partida, este sistema requer um índice de mecanização superior ao de outros sistemas de tratamento e, conseqüentemente, exige maior consumo de energia elétrica e alto grau de controle operacional (MOUSSA et al., 2004).

De acordo com a classificação apresentada anteriormente, esse é um tratamento secundário, onde a matéria orgânica solúvel e em suspensão é removida e convertida em flocos microbianos para, por fim, serem separados da mistura pelo método gravitacional. O lodo ativado pode ser definido como uma massa ativa de microrganismos, capazes de estabilizar os contaminantes presentes no efluente (SILVA, 2009).

Por definição, o processo de lodos ativados, como ilustrado na Figura 1, consiste de três componentes básicos: um reator aerado em que os microrganismos são mantidos em suspensão; um sistema de separação sólido-líquido, usualmente um tanque de sedimentação; e um sistema de reciclo para retornar os sólidos (lodo) da unidade de separação sólido-líquido de volta ao reator aeróbico (METCALF; EDDY, 2003).

Figura 1 - Fluxograma de um processo de lodos ativados clássico.



Fonte: Adaptado de Bezerra (2010)

Ambos, o lodo ativado e a matéria orgânica proveniente do efluente sanitário ou industrial, são introduzidos, misturados e aerados em tanques de aeração (reator biológico), onde uma cultura de bactérias aeróbias e facultativas é mantida em suspensão. As bactérias realizam a oxidação da matéria orgânica e, a seguir, um decantador em série permite a separação dos flocos microbianos, provocando parcial adensamento do material sedimentado. O sobrenadante clarificado pode ser descartado ou seguir para o tratamento terciário. Enquanto isso, parte do lodo

sedimentado é recirculado para o tanque de aeração, promovendo maior concentração de microrganismos e reativação da população de bactérias, aumentando a eficiência do processo (MACHADO, 2010 e SILVA, 2009).

O tratamento aeróbio de efluentes através de lodos ativados apresenta vantagens, dentre elas o fato de as bactérias aeróbias serem menos susceptíveis à inibição por diversas substâncias químicas, o curto tempo de adaptação do lodo ao resíduo de interesse, a menor possibilidade de geração de efluente com aspecto desagradável, a grande flexibilidade de operação e a elevada eficiência do tratamento. Os principais organismos envolvidos são bactérias, protozoários, fungos e algas. Destes, as bactérias são os mais importantes na estabilização da matéria orgânica (von SPERLING, 1996 apud MACHADO, 2010).

2.2 BIORREADORES COM MEMBRANAS

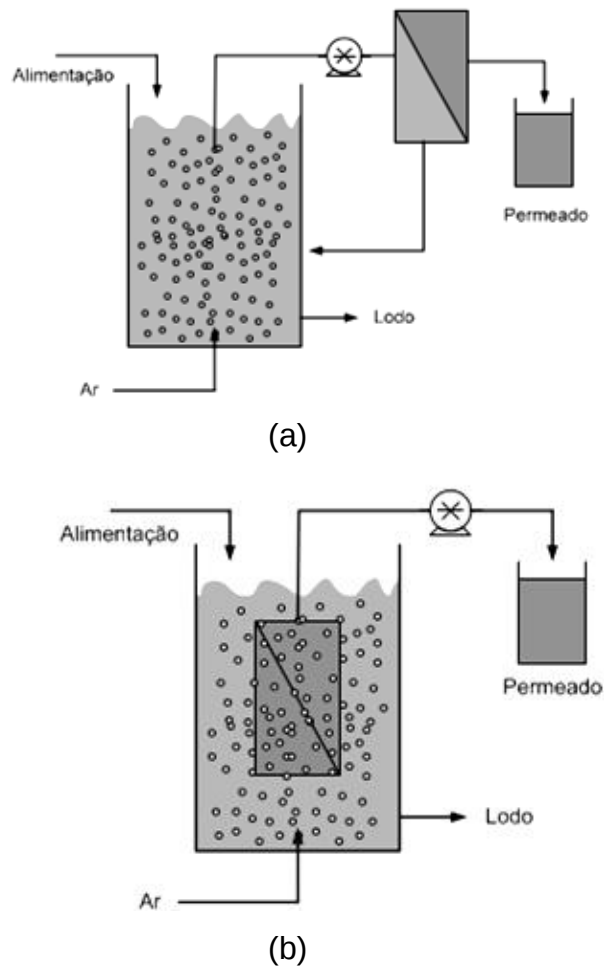
A filtração é um processo que envolve a separação de material particulado e coloidal de um líquido. Na filtração ou separação por membranas a faixa de tamanho das partículas se estende até incluir as substâncias dissolvidas (tipicamente compreendidas entre 0,0001 a 1,0 m) (METCALF; EDDY, 2003). Ou seja, segundo Cheryan (1998), a membrana funciona como uma barreira física que permite a passagem de certas substâncias em detrimento de outras.

Sob esse viés, sabe-se que os biorreatores com membrana combinam o processo de tratamento biológico com a separação por membrana, sendo semelhantes ao tratamento com lodo ativado, exceto pelo sistema de separação do lodo e da água tratada. Ao reter totalmente a biomassa, as membranas substituem os decantadores das estações de tratamento convencionais e produzem um efluente tratado de alta qualidade, com uma redução significativa da área ocupada pelas suas instalações (HOLBROOK, MASSIE e NOVAK, 2005).

De início, na década de 60, o uso de membranas filtrantes não atraiu muito interesse, pois apresentavam um alto custo e elevado potencial de perda de desempenho devido às incrustações. Além disso, havia a necessidade de um espaço especial para as instalações externas (Figura 2 a), bem como altas pressões

e velocidades tangenciais para auxiliar na filtração. Entretanto, Yamamoto *et al.* (1989) apresentaram uma nova forma de disposição do sistema, onde as membranas foram colocadas dentro do reator (Figura 2 b). Assim, fluxos modestos podiam ser aplicados e o borbulhamento de ar comprimido contribuía para o controle de incrustações e aeração do processo. Desde então, aprimoramentos foram sendo introduzidos, como a redução de custos na produção das membranas, o que permitiu a ampliação desses sistemas para a escala industrial (SILVA, 2009).

Figura 2 - Biorreator com membrana a) externa ao tanque; b) submersa no tanque.



Fonte: Adaptado de Silva (2009)

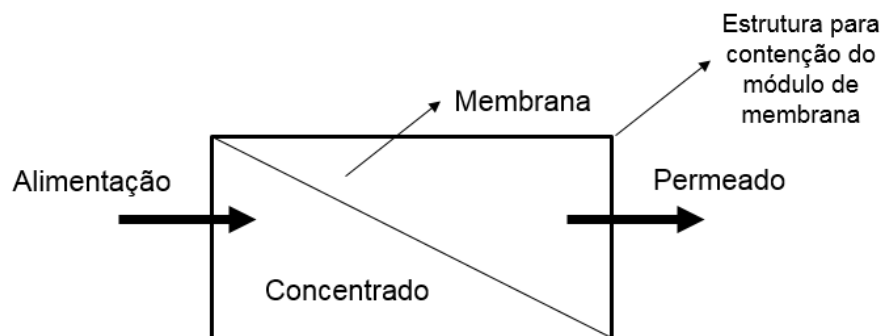
Tanto os biorreatores com módulo externo ao tanque de aeração quanto com módulo submerso ao tanque estão comercialmente disponíveis no mercado, atualmente. No primeiro caso, o BRM é simples, estável e de fácil operação, mas

apresenta alto consumo energético para que se mantenha a diferença de pressão necessária à permeação, bem como para fornecer velocidade à suspensão. No caso das membranas submersas, uma das principais vantagens é o baixo consumo energético, apesar do fluxo de permeado obtido ser menor, quando comparados ao módulo externo.

No BRM com módulo submerso, a aeração tem como objetivo a manutenção da limpeza na superfície da membrana, o fornecimento de oxigênio para a comunidade microbiana e a manutenção da suspensão de biomassa no interior do reator, resultando em um meio homogeneizado. Sendo assim, a turbulência existente no tanque aerado ajuda a produzir condições de operação satisfatórias para manter o fluxo praticamente constante e a taxa de aumento da pressão transmembrana (PTM) relativamente baixa (SILVA, 2009).

A figura 3 apresenta um esquema simplificado do processo de separação por membranas submersas, onde tanto material particulado coloidal quanto constituintes dissolvidos no meio podem ser removidos.

Figura 3 - Esquema do processo de separação por membranas.



Fonte: Adaptado de Barbosa (2009).

Com a aplicação de uma força motriz (diferença de pressão hidrostática), o solvente (conteúdo do interior do biorreator, onde há efluente e lodo ativado) é forçado a atravessar a membrana semipermeável. Então, a vazão de efluente é dividida em duas linhas distintas, denominadas permeado e concentrado. O permeado é a parcela que passa através da membrana, enquanto que o concentrado é a parcela enriquecida com solutos ou sólidos, retidos pela membrana (para o caso da Figura 2 a.) (BARBOSA, 2009).

Dessa forma, o uso de membranas pode ser considerado uma extensão dos processos de filtração clássica. As diferenças básicas são o tamanho do poro e a pressão necessária para a operação.

2.2.1 Características do processo

As técnicas de filtração em membrana mais empregadas são Microfiltração (MF), Ultrafiltração (UF), Nanofiltração (NF) e Osmose Inversa (OI), respectivamente classificadas do maior ao menor diâmetro de poro. Dentre as diferenças entre essas técnicas, estão a pressão exercida sobre a membrana e o tamanho dos poros superficiais, o que altera a capacidade de retenção das partículas (VAN DER BRUGGEN *et al.*, 2003). Apesar de ser um tratamento que apresenta custo elevado, a água obtida possui alto grau de pureza e há baixa utilização de produtos químicos, além de pouco espaço ser necessário para as instalações, sendo o sistema de fácil automação e operação (XIA *et al.*, 2005).

Em relação ao tamanho dos poros, a membrana de microfiltração (MF) é adequada para a remoção de sólidos em suspensão, incluindo microrganismos maiores, como protozoários e bactérias. Pode ser utilizada, ainda, como proteção para as membranas de nanofiltração e osmose inversa. Vírus e macromoléculas orgânicas, até um tamanho de cerca de 20 nm, são retidos pela membrana de ultrafiltração (UF). Com essa membrana é possível chegar a padrões de alta qualidade do permeado. Ambas são utilizadas, principalmente, para o tratamento de esgoto sanitário e efluentes industriais, visando o reúso da água tratada (SILVA, 2014).

Para componentes orgânicos menores e íons multivalentes, aplica-se a membrana de nanofiltração (NF), onde a pressão osmótica começa a ter influência sobre o fluxo de solvente através da membrana. Assim, o mecanismo envolvido não é de apenas filtração, mas também solubilidade e difusão. A membrana de osmose inversa (OI), por sua vez, é indicada para a remoção de todos os componentes dissolvidos. Sua principal aplicação é na dessalinização de água do mar e de água

salobra (WINTGENS *et al.*, 2005). O quadro 1 apresenta as diferentes espécies retidas em cada tipo de membrana.

Quadro 1 - Espécies retidas pelos diferentes tipos de membranas.

Espécies	Massa Molecular (Da)	Tamanho (nm)	Espécies Retidas (Faixa útil)			
			MF	UF	NF	OI
Leveduras e Fungos		$10^3 - 10^4$	x			
Células bacterianas		$300 - 10^4$	x			
Colóides		$100 - 10^3$	x	x		
Vírus		3 - 300	x	x		
Proteínas	$10^4 - 10^6$	2 - 10		x	x	
Polissacarídeos	$10^4 - 10^6$	2 - 10		x	x	
Enzimas	$10^4 - 10^6$	2 - 5		x	x	
Açúcares	200 - 400	0,8 - 1,0			x	x
Íons inorgânicos	10 - 100	0,2 - 0,4			x	x

Fonte: Adaptado de Fane (1994)

Dentre as características que se destacam ao diferenciar as membranas utilizadas em cada processo, estão a porosidade, a seletividade e a permeabilidade. Strathmann (2001) afirma que o desempenho ou a eficiência de uma membrana são determinados pela alta seletividade e o fluxo do permeado. Além disso, há quatro configurações de membranas: planas (em placas), espiral, tubulares e fibra oca (TAMBOSI, 2008).

2.2.1.1 Características das membranas

A porosidade da membrana relaciona a parte sólida e os poros da membrana, isto é, pode ser considerada como a quantidade de vazios em sua estrutura (PELEGRIN, 2004). A seletividade, por sua vez, depende da distribuição dos diâmetros dos poros, sendo de fundamental importância para a caracterização da membrana. Entretanto, não há um diâmetro definido, mas sim uma faixa em torno de um diâmetro médio. Finalmente, o material que atravessa a membrana é quantificado pela sua permeabilidade (LAPOLLI *et al.*, [ca. 2000]). O volume que

permeia através da membrana por unidade de área e tempo é indicado como o fluxo de permeado (SILVA, 2014). O quadro 2 apresenta algumas características para cada processo.

Quadro 2 - Características das membranas de filtração.

	MF	UF	NF	OI
Pressão (bar)	0,1 - 2	0,1 - 5	3 - 20	5 – 120
Tamanho dos poros (nm)	> 50	2 – 50	< 2	< 2
Mecanismos de separação	Exclusão por tamanho		Efeitos de carga	Solução - Difusão

Fonte: Adaptado de Silva (2014)

As membranas sintéticas comerciais, em sua grande maioria, são preparadas a partir de materiais poliméricos com características químicas e físicas variadas. Membranas de materiais inorgânicos são produzidas há mais de 20 anos, mas só recentemente começaram a disputar o mercado com as membranas poliméricas. As membranas inorgânicas apresentam uma vida útil maior e facilidade de limpeza, mas são bem mais caras do que as poliméricas (HABERT, 2006).

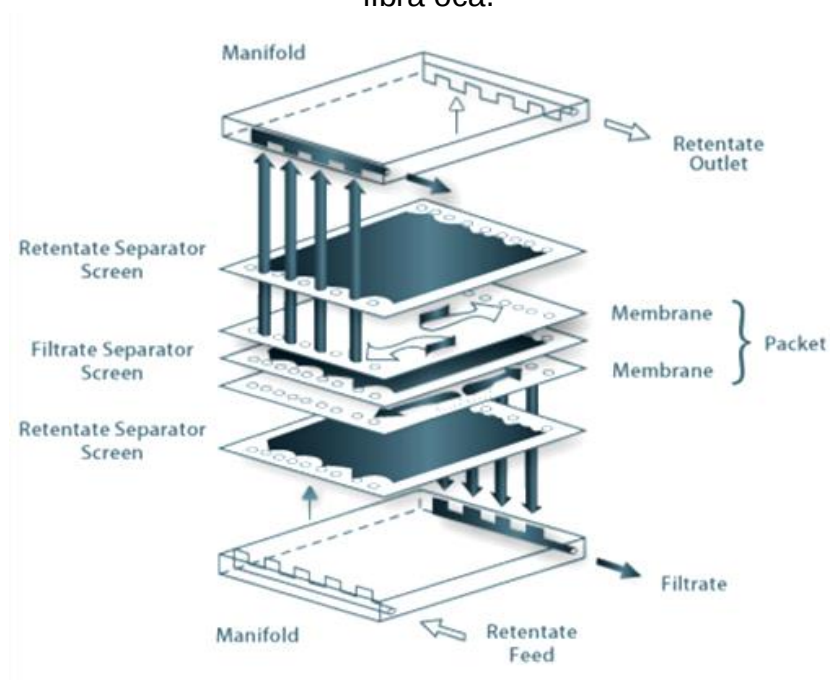
2.2.1.2 Configuração das membranas

A configuração da membrana é o modo como a mesma é montada (em um módulo) e orientada em relação ao fluxo de água. É o ponto chave na determinação do desempenho de todo o processo. Basicamente, há duas geometrias para a configuração das membranas: plana e cilíndrica. Para a geometria plana, há a configuração placa e espiral, enquanto que, para a cilíndrica, pode-se ter tanto uma configuração tubular quanto em fibra oca (HABERT, BORGES e NÓBREGA, 2006). A configuração das membranas deve ser selecionada a fim de atender alguns aspectos, como simplicidade de manuseio, facilidade de limpeza e baixo volume morto. Esses sistemas contêm ainda, além das membranas, estruturas de suporte da pressão e vácuo e canais de alimentação e remoção do permeado e do concentrado (SCHNEIDER e TSUTIYA, 2001 apud SILVA, 2014).

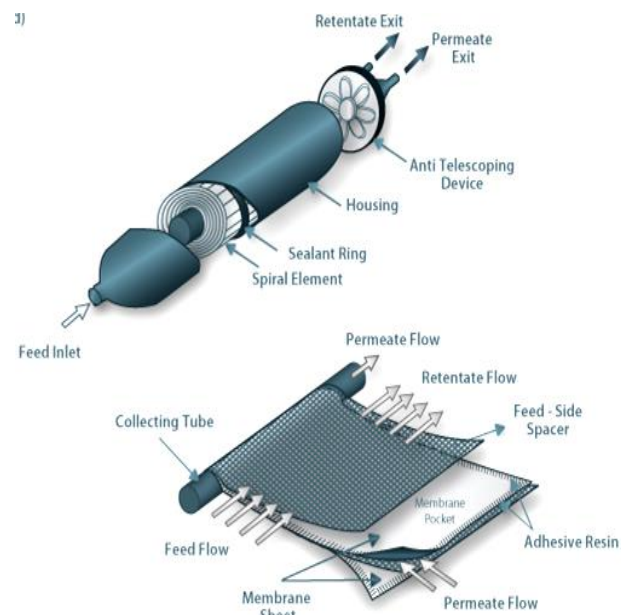
Em relação ao tipo plano, o mais comum é o de placas delgadas, recobertas em ambas as faces pelas membranas. Elas são dispostas paralelamente, separadas por espaçadores e suportes porosos. As placas contêm ranhuras em que flui o permeado até um tubo central, por onde é coletado (Figura 4 a). Já a configuração da membrana em espiral, uma das mais comuns nas indústrias, é constituída por membranas planares; suportes e espaçadores são fixados e enrolados ao redor de um tubo coletor central (Figura 4 b). A solução a ser filtrada escoia sobre a membrana enquanto o solvente purificado, que passa pela membrana, flui para um sistema coletor, por intermédio do tubo central (TAMBOSI, 2008). Segundo Silva (2014), são aplicadas quando há demanda de pressões altas e intermediárias, em processos de NF (nanofiltração) e OI (osmose inversa).

Em se tratando da geometria cilíndrica, os dispositivos tubulares consistem em feixes paralelos de tubos de paredes rígidas (material cerâmico ou polimérico), sendo eles porosos ou perfurados. A alimentação pressurizada escoia no interior dos tubos e o permeado goteja pela superfície externa, sendo posteriormente reunido por dutos ou vasos apropriados (Figura 4 c). Na configuração de membranas com fibras ocas (Figura 4 d), o líquido de entrada escoia sobre a superfície externa das fibras sob pressão e o permeado é coletado pela parte interna das fibras ocas (TAMBOSI, 2008). São aplicadas em maior escala para sistemas de MF (microfiltração) e UF (ultrafiltração) (SILVA, 2014).

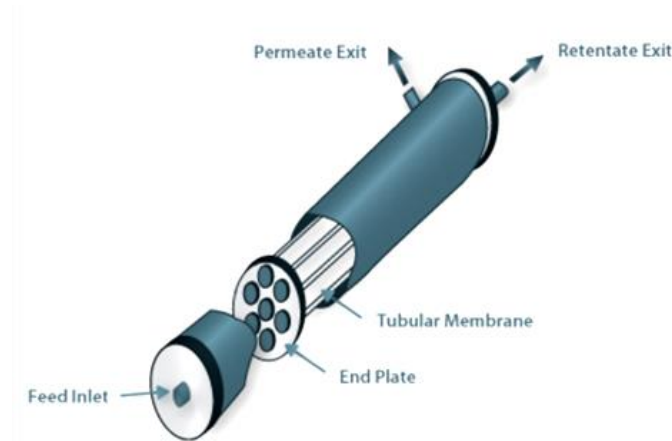
Figura 4 - Configuração do módulo de membrana a) plana; b) espiral; c) tubular; d) fibra oca.



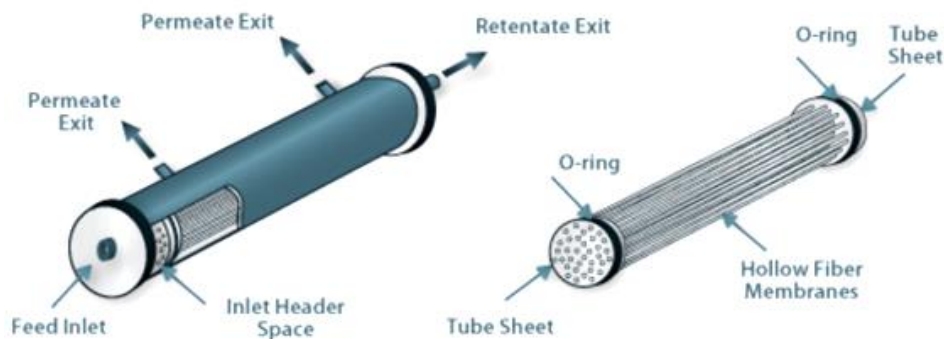
(a)



(b)



(c)



(d)

Fonte: <http://labvirtual.eq.uc.pt/siteJoomla/index.php?Itemid=206&id=57&option=com_content&task=view>

Das tecnologias listadas anteriormente, somente três são adequadas ao processo de MBR, que são: Tubular, Fibra oca ou Placa Plana, principalmente pelo fato dos módulos promoverem a turbulência, fácil limpeza ou preferencialmente, os dois. A geração de turbulência pode ocorrer através da passagem simultânea da corrente de alimentação juntamente com uma corrente de ar ao longo da superfície da membrana o que ajuda o permeado fluir através da membrana (WEF, 2006).

2.2.2 Incrustações na membrana

Com o passar do tempo de uso da membrana, o fluxo do permeado tende a reduzir, devido a dois fenômenos: a incrustação, ou *fouling*, e a polarização de concentração.

Os principais fatores que contribuem para o *fouling* são (1) o bloqueio dos poros da membrana; (2) a adsorção de partículas na sua superfície (criando a chamada torta) e/ou no interior de seus poros, devido a interações entre os solutos presentes na solução a ser tratada e o material da membrana e, por fim, (3) a formação da camada gel, resultado de altas concentrações de soluto na superfície da membrana (SILVA, 2009).

Para os processos atuais de MBR que contemplam a separação de biomassa, a força motriz é a pressão transmembrana (TMP; do inglês transmembrane pressure), que é definida pela diferença de pressão estabelecida entre o lado do permeado e da alimentação ou rejeito (WEF, 2006; GÜNDER, 2001). A TMP é usada com o fluxo para indicar o nível de fouling do sistema de membrana (WEF, 2006).

No caso dos biorreatores, o *fouling* causado por componentes inorgânicos não é considerado um mecanismo predominante, pois esses compostos estão presentes em pequena quantidade em relação à matéria orgânica. Assim, além da incrustação poder ter início a partir da retenção de partículas maiores que os diâmetros dos poros das membranas, seguido do agrupamento de colóides, é possível também que ocorra o crescimento de biofilme, num processo conhecido como *biofouling*. Nesse caso, ocorre a deposição de matéria orgânica e, portanto, crescimento de microrganismos aderidos à membrana, que têm a finalidade de degradar a matéria orgânica inicialmente presente. Durante essa degradação, os microrganismos liberam polímeros extracelulares no meio, formando uma espécie de gel (SILVA, 2014).

A camada gel tem a vantagem de aumentar a seletividade da membrana, por ser composta de estruturas poliméricas entrelaçadas, o que ajuda na retenção de solutos menores ou até mesmo de partículas. Apesar disso, por conta da formação dessa camada de partículas, o fluxo se torna independente da pressão aplicada, já que o aumento da PTM causa um aumento na espessura da cama gel (SILVA, 2009).

A limpeza química periódica das membranas, portanto, é de fundamental importância para minimizar os efeitos da incrustação e manter o fluxo do permeado. O quadro 3 apresenta alguns dos principais fatores que afetam o *fouling*, relativos à membrana, à biomassa e às condições operacionais.

Quadro 3 - Fatores que afetam o *fouling*.

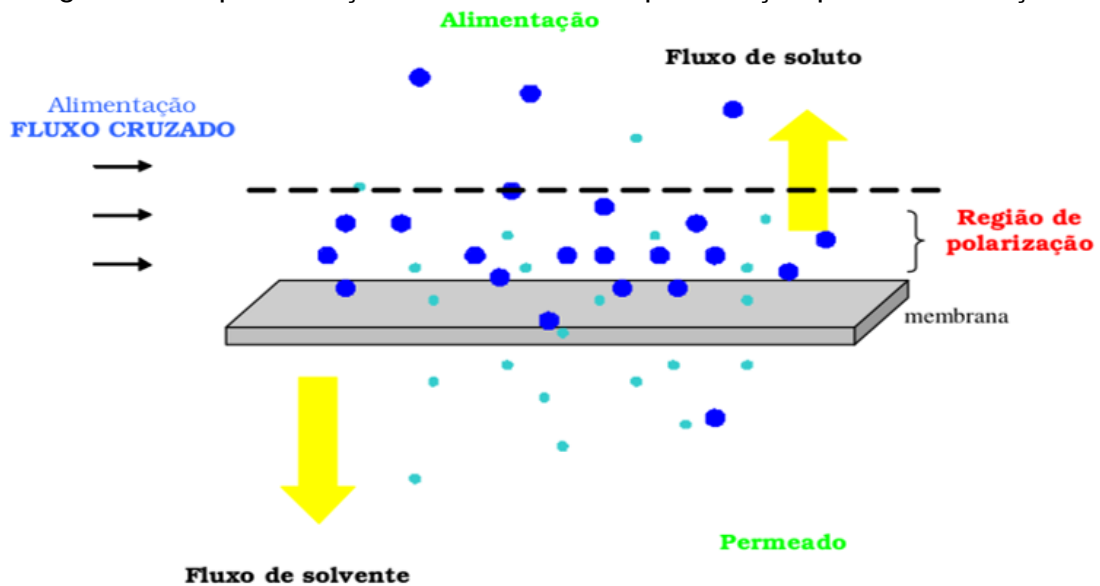
Membrana	Biomassa	Condições Operacionais
Geometria	Concentração	PTM
Empacotamento	Estrutura do floco	Velocidade tangencial
Material	Tamanho do floco	Aeração
Porosidade		Tempo de retenção celular (Idade do Lodo)
Rugosidade		Tempo de retenção hidráulico
Hidrofilicidade		

Fonte: Adaptado de Silva (2009)

2.2.2.1 Polarização por concentração

A camada de polarização por concentração é um gradiente de concentração do soluto da superfície da membrana até o seio da solução. Isso ocorre porque, à medida que o solvente é permeado, o soluto parcialmente retido começa a se acumular na superfície da membrana, o que produz um fluxo difusivo de retorno em direção à alimentação. É um fenômeno inerente a processos seletivos (BARBOSA, 2009).

Figura 5 - Representação do fenômeno de polarização por concentração.



Fonte: Adaptado de Cheremisinoff (1998)

Para controlar a formação dessa zona de polarização, pode-se aumentar a turbulência, através do aumento da velocidade tangencial. Dessa forma, a agitação e mistura da solução que está próximo à superfície da membrana é capaz de arrastar parte dos sólidos, aumentando a taxa de permeação. Como alternativa, também seriam possíveis a aplicação de baixas pressões e a escolha do material constituinte da membrana, capazes de reduzir a adsorção de soltos. (BARBOSA, 2009).

2.2.3 Aplicações dos processos de filtração com membranas

Devido à economia de espaço que o uso de biorreatores de membrana representa, a aplicação desse processo é extremamente atraente para o tratamento de efluentes municipais, considerando a falta de espaço e o alto custo de terra adicional em áreas urbanas (YANG *et al.*, 2006).

Em relação ao tratamento de efluentes industriais, que geralmente possuem elevadas cargas poluentes, a tecnologia de BRM também vem sendo estudada e aplicada, principalmente na área da indústria de processamento de alimentos

(TAMBOSI, 2008). De acordo com Stephenson *et al.* (2000), na década de 90, mais de 30 sistemas de BRM para o tratamento de aterro sanitário foram instalados na Europa.

Muitos ensaios têm sido realizados a fim de investigar a desnitrificação de água subterrânea e água potável utilizando sistemas de biorreatores de membrana. Todos os resultados mostram uma “remoção de nitrato de até 98,5%” (FONSECA *et al.*, 2000 apud TAMBOSI, 2008, p. 49). Alguns autores reportam, ainda, estudos relativos à remoção de compostos farmacêuticos presentes em efluentes municipais. Kim *et al.* (2007) identificaram uma eficiência de remoção de 99% de acetaminofeno e ibuprofeno durante o tratamento de esgoto municipal em uma planta piloto de BRM. Kimura *et al.* (2005) compararam os resultados para tratamento com biorreatores de membrana e com lodo ativado convencional. Para os compostos cetoprofeno e naproxeno, o BRM apresentou uma remoção muito maior do que o lodo ativado convencional.

Para ambos os tratamentos de efluente (municipal e industrial), as pesquisas e aplicações comerciais ao redor do mundo estão avançando. Embora grande parte dessa pesquisa tenha tido início em países como Japão e Reino Unido, a China e a Alemanha, entre outros, também têm contribuído significativamente para o desenvolvimento dessa tecnologia nos últimos anos. Entretanto, a maioria das pesquisas ainda está sendo realizadas na forma de bancada ou estudos em escala piloto, que investigam a eficiência de tratamento de um tipo específico de efluente em operações de curto prazo (YANG *et al.*, 2006).

2.2.3.1 Comparação com o tratamento de efluentes convencional

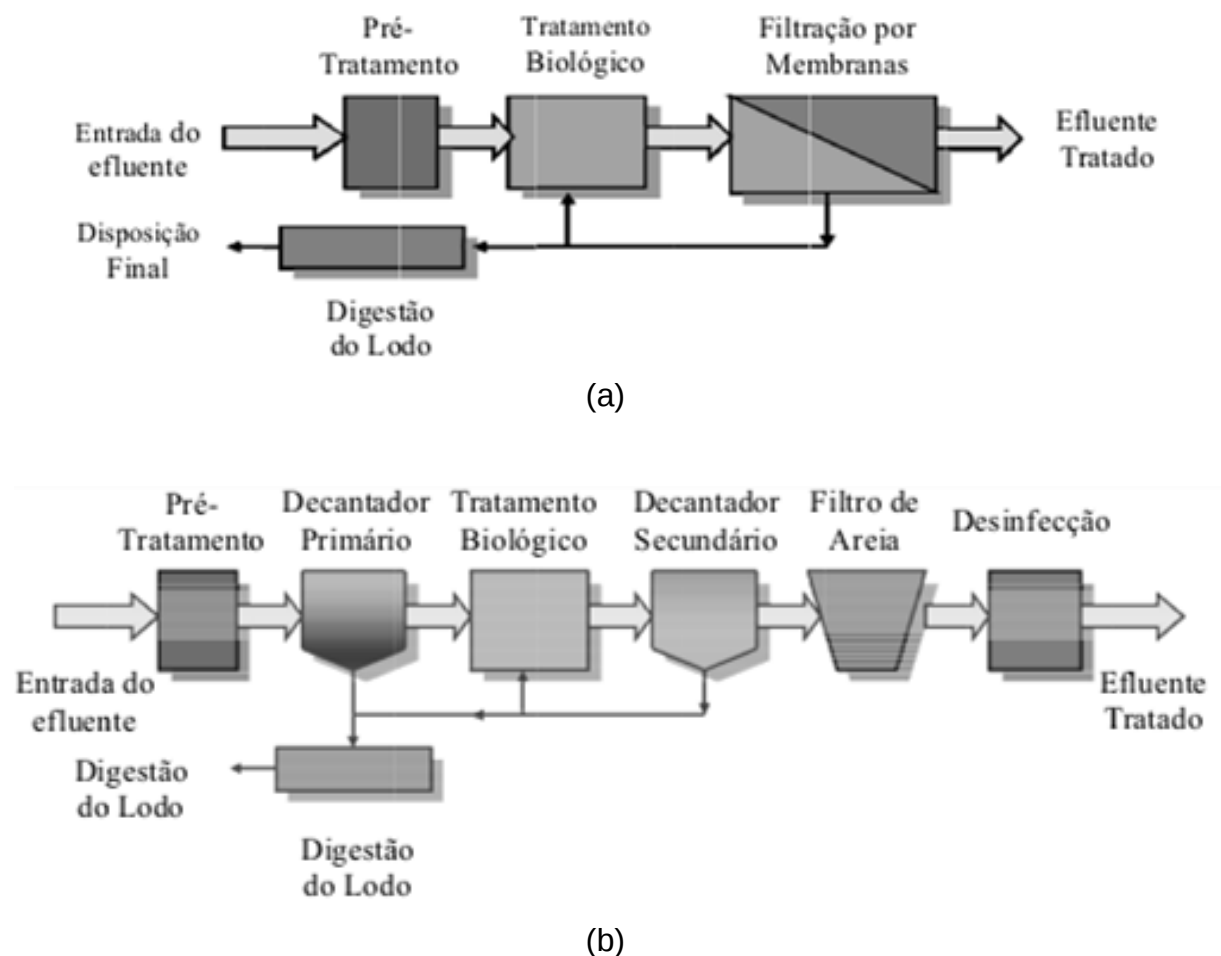
Quando se compara as técnicas de tratamento de efluente convencional (TEC) com as inovações e resultados alcançados a partir do uso de biorreatores com membrana, percebe-se que a utilização das membranas apresenta uma série de vantagens.

O número de etapas necessárias para o TEC é em torno de 7, enquanto que, para o BRM, apenas 4 (Figura 6). Tal fato ocorre porque, nos biorreatores, as

membranas substituem o decantador secundário e o filtro de areia, ambos encontrados no TEC. Além disso, as membranas têm a capacidade de reter completamente a biomassa, eliminando a presença de microrganismos no efluente tratado, o que reduz a necessidade de uma etapa de desinfecção (SILVA 2009).

Ou seja, o Biorreator de membranas (MBR) consiste de um reator biológico com biomassa suspensa e a separação de sólidos através de membranas de micro ou ultrafiltração com poros que variam de 0,4 μ m a 30 nm (METCALF; EDDY, 2003). Consequentemente a diferença do processo de Lodos Ativados está concentrada na separação do lodo ativado do efluente tratado (GÜNDER, 2001), ou seja, o processo de Lodos Ativados utiliza um reator aerado seguido de um decantador secundário para clarificação, enquanto o MBR separa o lodo, após o reator aerado com sistemas de filtração por membranas (WEF, 2006).

Figura 6 - Diagrama de um a) biorreator com membranas; b) tratamento de efluentes convencional.



Fonte: Adaptado de Silva (2009)

O volume necessário para o reator biológico é consideravelmente menor do que o necessário em tratamentos convencionais, devido à alta concentração de biomassa. Consequentemente, a área ocupada pelo BRM será menor, facilitando sua instalação em áreas de grande concentração populacional. Inclusive, é possível sua instalação em condomínios e centros comerciais. Ainda, pode-se considerar como vantagem econômica e ambiental a redução do uso de agentes químicos, tais como floculantes, coagulantes e produtos para correção de pH (SILVA, 2009).

Em relação às vantagens operacionais, o controle do tempo de retenção celular (TRC) é totalmente independente do controle do tempo de retenção hidráulica (TRH), permitindo a operação em concentrações mais altas de biomassa. Isso implica uma degradação mais eficiente dos poluentes e uma menor geração de lodo (“cerca de 50% menos que no processo de lodo ativado”, segundo CHOI *et al.* (2002) apud SILVA (2009), p. 18). Nos casos em que a membrana está submersa, é possível operar com TRH baixo (2 a 3 h), obtendo-se um desempenho satisfatório e remoção de DQO superior à 90%. Além disso, em muitas situações, os reatores são operados com valores de TRC maiores do que um ano, produzindo um lodo final altamente mineralizado e sem odor (SILVA, 2009).

2.2.4 Reúso de água tratada

Nos capítulos 18, 21 e 30 da Agenda 21 Brasileira (processo e instrumento de planejamento participativo para o desenvolvimento sustentável), destaca-se a importância do reúso de água, o que contribui de forma significativa para a conservação dos corpos hídricos. É uma alternativa para a diminuição da crise no abastecimento, devendo ser realizada de modo consciente e dentro de parâmetros estabelecidos. A Organização Mundial da Saúde (OMS) e a Organização das Nações Unidas (ONU) coordenam um programa global voltado para o reúso planejado da água (GARRAFA, 2009).

A prática do reúso consiste no reaproveitamento da água, tratada ou não, para fins que vão depender das características locais onde será adotado, entre outros fatores. A qualidade da água utilizada e o objetivo específico do reúso definirão os níveis de tratamento recomendados, critérios de segurança, custos de operação e manutenção do sistema. Há diversas formas potenciais de reúso, bem como diversas classificações.

No Brasil, o Centro Internacional de Referência em Reúso de Água (CIRRA), localizado na cidade de São Paulo, classifica os tipos de reúso e suas aplicações como reúso agrícola, urbano, industrial, meio ambiente e recarga de aquíferos (CIRRA, 2013). Segundo Brega Filho e Mancuso (2002), o reúso da água pode ocorrer, ainda, de forma direta ou indireta, por meio de ações planejadas ou não.

O reúso direto está relacionado ao uso de efluentes tratados com finalidades específicas, como irrigação, uso industrial, recarga de aquífero e água potável. Já o reúso indireto ocorre quando a água, já utilizada uma ou mais vezes, tanto para uso doméstico quanto industrial, é descarregada no meio ambiente e, portanto, diluída e novamente utilizada a jusante (GARRAFA, 2009).

A utilização do permeado de membranas como água de reúso, nos centros urbanos, é muito atraente. Em função da ausência de microrganismos e presença de nutrientes, os permeados de MF (microfiltração) e UF (ultrafiltração) podem ser destinados para a irrigação de culturas, observando os limites toleráveis de sais e íons específicos. Os permeados de NF (nanofiltração) e OI (osmose inversa) tem se destacado no setor industrial, onde há necessidade de grandes volumes de água. Alguns exemplos seriam o uso como fluido auxiliar, fluído de aquecimento e/ou resfriamento e no preparo de soluções químicas (SILVA, 2014).

2.2.4.1 Reúso no Brasil e no mundo

Nos termos de disponibilidade de recursos hídricos, o Brasil é um país privilegiado, pois em seu território se localizam as maiores reservas hídricas do planeta. Entretanto, algumas dessas bacias hidrográficas se encontram distantes dos principais centros populacionais e industriais, o que torna o reaproveitamento da

água tratada uma alternativa atraente e necessária, inclusive visando a economia de água.

Apesar disso, o país não tem a prática do reúso muito difundida. Atualmente, o reúso planejado é feito em algumas cidades do Estado de São Paulo, sendo voltado para atividades como resfriamento de caldeiras, lavagem de ruas, irrigação de parques temáticos e de culturas agrícolas, entre outras aplicações (DUARTE, 2006).

Inúmeros países europeus têm a prática do reúso de água tratada. A Itália, por exemplo, aumentou seu interesse por essa técnica desde a década de 80, quando uma importante vazão de efluentes tratados foi utilizada e disponibilizada para a indústria e agricultura. Já na Espanha, o reúso é necessário, devido à seca e falta de reservas hídricas.

A França, por sua vez, possui tradição no que se refere ao reúso agrícola, e esse interesse aumentou na década de 90. No Japão, o reúso é praticado desde 1968, na tentativa de minimizar a demanda de água. O efluente gerado visa atender as demandas urbanas não potáveis, como descarga sanitária, uso industrial e aumento das vazões dos rios (GARRAFA, 2009). O crescente reúso de efluentes tratados visa promover uma atividade sustentável, preservando as escassas fontes de água e mantendo a qualidade do meio ambiente (DUARTE, 2006).

2.2.4.2 Disposição do concentrado

Biorreatores com membrana também produzem, além do permeado, o concentrado. Um dos grandes desafios desses sistemas, portanto, é a disposição técnica, ambiental e economicamente adequada desse fluido. A forma usual de descarte do concentrado é a disposição em águas superficiais, mas elevados teores de sais, sólidos, poluentes específicos e níveis baixos de oxigênio dissolvido são fatores que comprometem a qualidade das águas do corpo receptor.

Silva (2014) realizou estudos analisando o aproveitamento do concentrado e constatou que os concentrados de MF e UF podem ser utilizados como adubo líquido, desde que diluídos para que se adequem os parâmetros de sólidos e sofram

desinfecção, para eliminar os microrganismos retidos. Os concentrados de NF e OI, por sua vez, podem também ser utilizados como adubo líquido, mas precisam ser diluídos na água de irrigação, para evitar problemas com salinidade e sodicidade excessiva, além de toxicidade por íons específicos.

2.3 FÁRMACOS

Os fármacos são moléculas complexas conhecidas por terem diferentes propriedades biológicas e físico-químicas, além de serem essenciais para a preservação da saúde do homem na prevenção de doenças, no entanto, um consumo elevado associado ao descarte inadequado e aos tratamentos convencionais primários de águas e efluentes acarretam em prejuízos irreversíveis ao meio ambiente (HARO, 2017).

Diferentemente de outros micropoluentes, tais como pesticidas e poluentes industriais, cujas concentrações no meio ambiente tendem a diminuir devido a restrições dos órgãos regulamentadores, é esperado o aumento do consumo dos fármacos em decorrência dos seus efeitos benéficos à saúde, resultando assim no aumento de sua ocorrência no meio ambiente (AQUINO; BRANDT; CHERNICHARO, 2013).

Mesmo com o atual avanço nos estudos das remoções dos contaminantes emergentes, os fármacos ainda não possuem uma legislação que comporte esta série de novos componentes que são continuamente lançados no meio ambiente. Nesta abordagem, pode-se concluir que o lançamento de componentes residuais derivados de fármacos em efluentes é um tema relevante para a saúde pública (CHIARELO, 2014).

Nos Estados Unidos, o órgão que regulamenta a presença de resíduos de fármacos em ambientes aquáticos é a Agência dos Estados Unidos para Administração de Alimentos e Drogas (USFDA). Já na Europa existem normas para riscos ambientais decorrentes do uso descontrolado de fármacos, estas normas descorrem sobre a recomendação de testes de ecotoxicidade crônica e aguda, reconhecendo que a maioria dos compostos ativos farmacêuticos podem apresentar efeitos crônicos mesmo em baixas concentrações (VICENTE, 2011).

Segundo a Agência Europeia para Produtos Medicinais (EMA), se a concentração do componente ativo presente no meio ambiente esteja abaixo de $0,01 \mu\text{g. L}^{-1}$, este provavelmente não é considerado um risco ambiental, já para valores acima destes, devem ser feitas análises do efeito que o fármaco pode causar (CASTIGLIONI et al., 2004).

No Brasil, diante da preocupação com o uso demasiado de medicamentos, o Ministério da Saúde criou o Comitê Nacional para o uso racional de Medicamentos, conforme a portaria nº 1555/07, que visa monitorar e melhorar a qualidade e a segurança na utilização de medicamentos.

2.3.1 Paracetamol

O acetaminofeno ou paracetamol, como é conhecido popularmente, é um fármaco com propriedades analgésicas e antipiréticas, mas sem propriedades anti-inflamatórias clinicamente significativas. A origem das palavras paracetamol e acetaminofeno estão vinculadas a nomenclatura utilizada na química orgânica: para-acetilaminofenol e N-acetil-para-aminofenol, respectivamente. Baseando-se no Guia para a Nomenclatura de Compostos Orgânicos, atribui-se para esse composto o nome sistemático de N-(4-hidroxifenil) acetamida (LIBERAL, 2008; PANICO; POWELL; RICHER, 1993).

O paracetamol apresenta-se como um pó branco, inodoro e cristalino de baixa solubilidade em água fria, altamente solúvel em metanol, etanol, dimetilformamida, dicloreto e etileno, acetato de etila e acetona e insolúvel em pentano e benzeno. Degrada-se facilmente em condições ácidas, possui estabilidade a luminosidade, umidade e temperatura. Sua estrutura consiste em um anel benzênico com um grupo hidroxila e uma etanamida nas posições 1 e 4, conforme a Figura 7 (Merk Index, 2018; CHIARELLO, 2014).

Figura 7 - Estrutura química do paracetamol



Fonte: Adaptado de Liberal (2008)

O quadro 4 a seguir apresenta as características físico-químicas do paracetamol:

Quadro 4 - Propriedades Físico-químicas do Paracetamol.

Propriedades		Características
Fórmula Molecular		$C_8H_9NO_2$
Massa molecular		$151,16 \text{ g.mol}^{-1}$
Composição percentual	C: 63,56%; H: 6,00%; N: 9,27%; O: 21,17%	
Ponto de fusão		169°C (valor médio)
pKa		9,5

Fonte: Merk Index, 2018.

Dentre os medicamentos mais consumidos no Brasil, destaca-se o Paracetamol, principalmente em casos de automedicação uma vez que seu uso é permitido com ou sem prescrição médica. Após o seu consumo, cerca de 90% é excretada por humanos através da urina em um tempo médio de 24 horas. Este é um dos fatores preocupante da utilização do paracetamol. Segundo Costa e Costa (2011) a contaminação ambiental causada por resíduos de medicamentos é despercebida, porém perigosa, já que em concentrações consideradas irrisórias é possível observar alterações celulares.

O paracetamol é considerado um dos medicamentos de uso seguro por não apresentar reações adversas e efeitos colaterais imediatos, além de não ter interação com a grande maioria dos medicamentos, no entanto em casos de superdosagens (acima de 4g por dia) pode causar toxicidade hepática e falhas renais (HARO, 2017). Diminuição da empatia interpessoal, aumento da frustração e redução da capacidade de avaliação de erros bem como causar doenças no sangue e formação de tumores pelo corpo são consequências atribuídas ao alto consumo do paracetamol (LOPES; MATHEUS, 2012; RANGLES, 2016).

3 MATERIAIS E MÉTODOS

Os experimentos foram realizados no Laboratório de Mecânica, na Universidade Federal da Paraíba (UFPB), onde se encontra o biorreator de membrana (BRM) em escala piloto. As análises no espectrofotômetro UV-vis foram realizadas no Laboratório de Carvão Ativado (LCA), localizado no Centro de Tecnologia (CT).

3.1 EQUIPAMENTOS

Os equipamentos empregados durante os testes foram:

- Espectrofotômetro (modelo Pastel-UV da Secoman)
- Espectrofotômetro UVmini-1240 da Shimadzu
- Bomba peristáltica
- Tanque retangular de membrana de ultrafiltração
- Compressor de ar
- Válvulas para controle da vazão e ajuste da pressão
- Tanque para armazenamento de permeado
- Tanque para armazenamento de alimentação

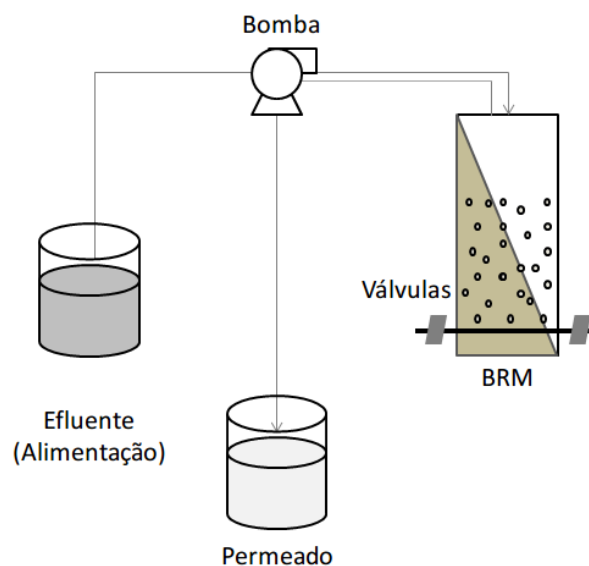
3.2 PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL

3.2.1 Biorreator de membrana

O sistema do BRM é constituído por um tanque retangular, com volume de 12L e composto por uma membrana submersa do tipo placa plana de ultrafiltração, modo de filtração tangencial contínuo, com área de 0,08 m² e com diâmetros de poros que variam 0,03 a 0,1 µm, uma bomba peristáltica e dois tanques, um para a alimentação e outro para o permeado.

A primeira válvula controla a vazão de ar, para manter a aeração do meio, e a segunda regula a saída do material bruto, a fim de se ter um volume constante no BRM. Essa válvula é aberta manualmente somente quando se deseja analisar o conteúdo no interior do reator. O esquema está representado na Figura 8. Inicialmente, o BRM foi inoculado com lodo proveniente de um sistema de tratamento aerado. Após o período de aclimação dos microrganismos, o biorreator passou a ser alimentado com o efluente sintético de uma indústria de sucos.

Figura 8 - Esquema do biorreator de membrana.



3.2.2 Coleta de amostras e análises realizadas

Cerca de 60 mL de amostra do efluente (vazão de entrada) e do permeado (vazão de saída) foram coletados diariamente, para análises posteriores.

3.2.3 DQO, DBO e COT

Sendo assim, com o auxílio do Pastel UV (Figura 9), parâmetros de Demanda Química de Oxigênio (DQO), Demanda Bioquímica de Oxigênio (DBO) e Carbono Orgânico Total (COT) foram avaliados.

Figura 9 - Equipamento Pastel UV.



Fonte: autor, 2018.

Ademais, a partir dos valores médios do efluente de alimentação e do permeados dos parâmetros citados anteriormente, o percentual de remoção foi calculado conforme a fórmula abaixo:

$$\% \text{ de remoção} = \frac{(\text{Valor médio do efluente} - \text{Valor médio do permeado}) \times 100\%}{\text{Valor médio do efluente}}$$

3.2.4 Análise de degradação do fármaco no BRM

Para os testes com o paracetamol na membrana, análises no espectrofotômetro foram realizadas, a fim de se verificar a concentração do fármaco na corrente de saída do biorreator (permeado).

Após verificado que era possível identificar o fármaco alvo durante as análises através do espectrofotômetro UV-Vis, foi preparada uma curva analítica com diluições da solução padrão (500mg/L) de paracetamol, tendo o permeado do BRM como solvente, empregando-se concentrações que variaram de 1,0 a 9,0 mg/L. As leituras também foram feitas no Espectrofotômetro de UV-Vis/Mini 1240 (Shimadzu).

Com a finalidade de obter uma concentração de 5mg/L no biorreator, adicionou-se 100 mL da solução padrão nele. As alíquotas do permeado foram retiradas em intervalos de tempo de 0 a 53 horas para posterior análise.

4 RESULTADOS E DISCUSSÃO

4.1 ACOMPANHAMENTO DO BIORREATOR DE MEMBRANA

Durante a operação do BRM (Figura 10) por aproximadamente 55 dias, o acompanhamento de parâmetros como DQO, DBO, COT foi realizado.

Figura 10 - Biorreator de Membrana (BRM).



Fonte: Adaptado de Mendes (2016)

4.1.1 Eficiência do tratamento

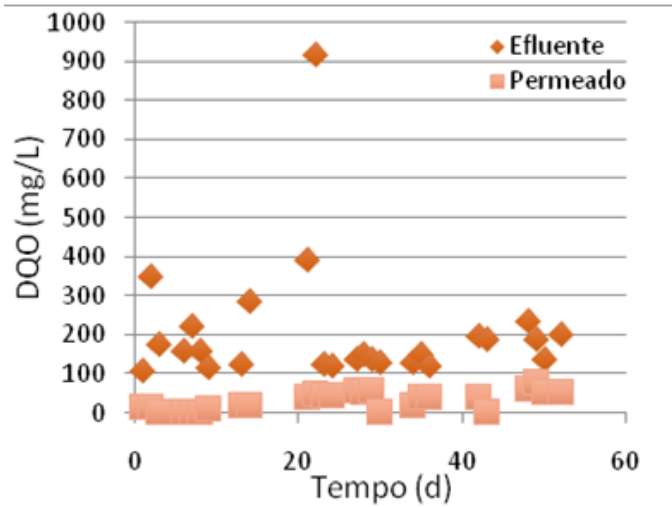
4.1.1.1 DQO, DBO e COT

Para avaliar a eficiência do tratamento do BRM, durante a operação com o efluente sintético de uma indústria de sucos, a DQO, DBO e COT foram parâmetros monitorados.

Durante o estudo, a temperatura do biorreator foi controlada e se manteve estável (20-22°C) e o biorreator operou a volume constante de 10 L.

A Figura 11 mostra os resultados da remoção de DQO nos aproximados 55 dias de análise. Percebe-se que os valores do permeado se mantiveram aproximadamente constantes. Para o efluente, o valor médio foi de 207 mg/L e para o permeado 32,6mg/L, com uma remoção média de aproximadamente 81% de DQO.

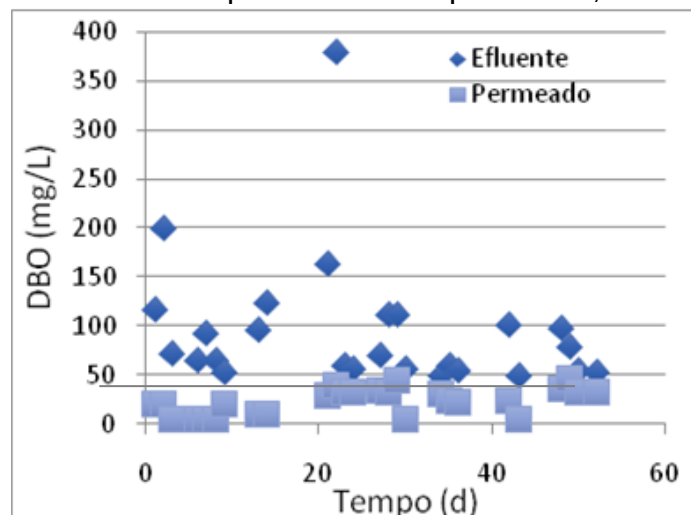
Figura 11 - Análise de DQO para efluente e permeado, no Pastel UV.



Fonte: autor, 2018.

Já ao analisar a Figura 12 mostra os resultados de remoção de DBO, durante o mesmo período, com elevada variação para o efluente, com um valor médio de 70,43mg/L. Os valores encontrados nas análises do permeado permaneceram praticamente constantes, com um valor médio de 23,4mg/L. Portanto, houve remoção de 70,43% de DBO.

Figura 12 - Análise de DBO para efluente e permeado, no Pastel UV.

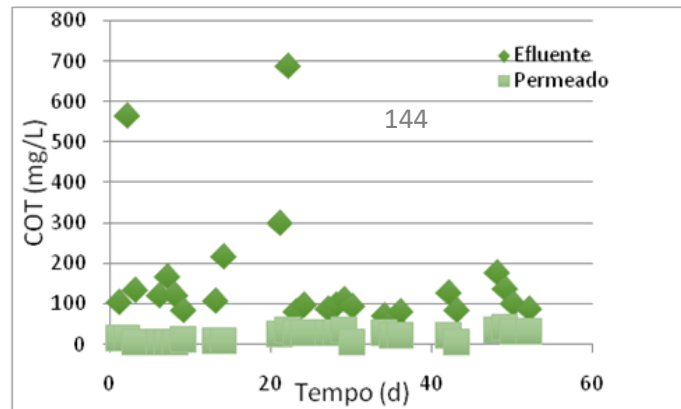


Fonte: autor, 2018.

A remoção de COT também foi avaliada, e as análises foram realizadas com o auxílio do equipamento Pastel UV. Conforme mostrado na Figura 13, em que, ao

avaliar os valores médios obtidos (158,9 mg/L para o efluente e 20,7 mg/L para o permeado), constata-se uma remoção de aproximadamente 82% de COT.

Figura 13 - Análise de COT para efluente e permeado, no Pastel UV.



Fonte: autor, 2018.

4.1.1.2 Cor e turbidez

Pela aparência das soluções envolvidas no processo, nota-se que o efluente sintético possui aparência turva e amarelada, enquanto que o permeado (efluente após o tratamento) possui aparência cristalina, comprovando a efetividade do sistema na remoção de turbidez. Entretanto, a solução a ser filtrada, de fato, pela membrana é o lodo ativado, que por sua vez apresenta uma aparência escura e turva. Portanto, comparando o lodo com o permeado, percebe-se um resultado positivo da eficiência da membrana na retenção de sólidos suspensos.

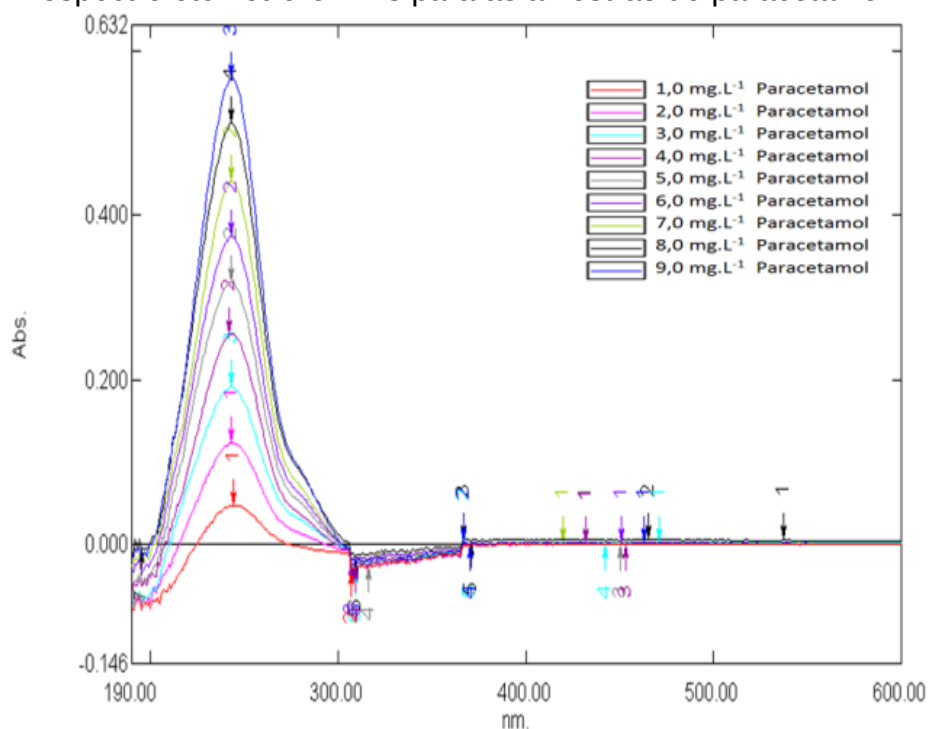
4.1.1.3 Teste de remoção do fármaco alvo

Inicialmente, análises no espectrofotômetro foram realizadas, a fim de se verificar a concentração do fármaco na corrente de saída do biorreator (permeado).

Os espectros de absorção obtidos no UV-vis para o paracetamol em solução padrão, tendo o permeado como solvente, demonstraram, de fato, uma banda principal de absorção em comprimento de onda de 243nm (Figura 14). Portanto,

constatou-se que seria possível a identificação do fármaco alvo durante as análises através do espectrofotômetro UV-Vis, ou seja, o composto estaria diluído no permeado e, ainda assim, não haveria interferência na leitura da amostra por conta de possíveis interferentes presentes no permeado.

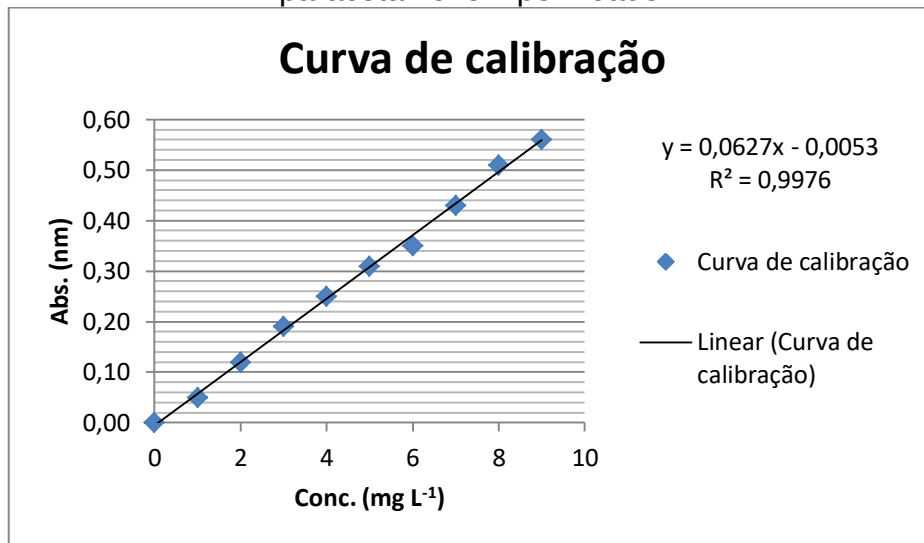
Figura 14 - Espectro de absorvância *versus* comprimento de onda (nm), do espectrofotômetro UV-vis para as amostras de paracetamol.



Fonte: autor, 2018.

Após isso, foi preparada uma curva de calibração (Figura 15) com diluições da solução padrão (500mg/L) de paracetamol, tendo o permeado como solvente, com concentrações que variaram de 1,0 a 9,0 mg/L. As leituras também foram feitas no Espectrofotômetro de UV-Vis/Mini 1240 (Shimadzu).

Figura 15 - Curva de calibração para concentrações de 1,0 a 9,0 mg/L de paracetamol em permeado.



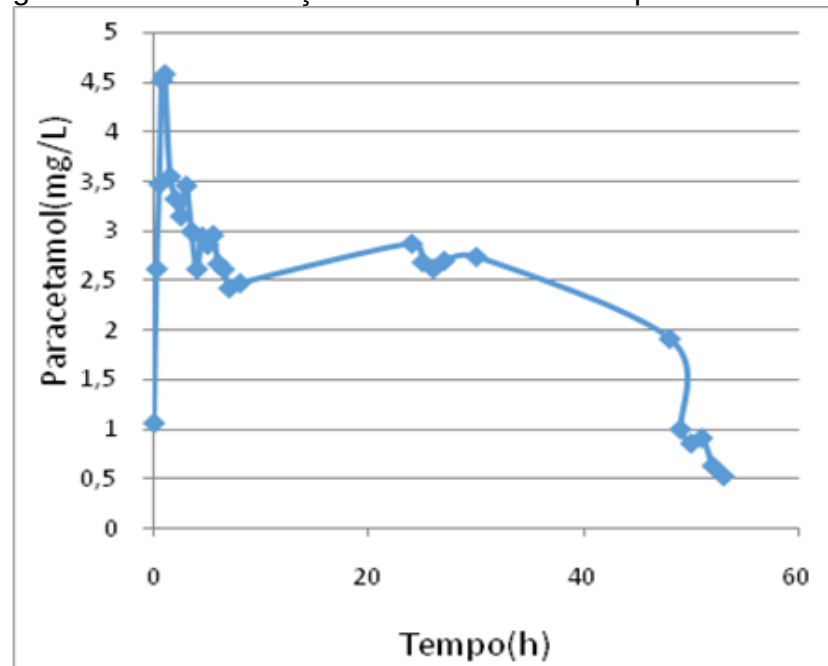
Fonte: autor, 2018.

A análise de degradação e remoção do fármaco alvo foi realizada ao longo do tempo para a concentração de 5mg/L (em duplicata). Os resultados obtidos serão apresentados a seguir.

A princípio, adicionou-se 100 mL de uma solução padrão de 500 mg/L de Paracetamol, preparada antecipadamente. Então, a concentração de Paracetamol no biorreator de 10 L foi de 5 mg/L. As alíquotas do permeado foram retiradas em intervalos de tempo de 0 a 53 horas para posterior análise.

Ao analisar a Figura 16, notam-se altas concentrações iniciais e a redução ao longo tempo. Como o objetivo é avaliar tanto a capacidade da membrana de reter esse composto quanto se o lodo ativado possui alguma capacidade de adsorvê-lo, percebe-se que o resultado não foi positivo para ambos os casos, pois o paracetamol foi detectado nas amostras de permeado. Além disso, como não foram detectados outros picos na varredura das amostras de permeado coletadas, também se conclui que não houve a degradação do fármaco.

Figura 10 - Concentração do Paracetamol no permeado.



Fonte: autor, 2018.

De acordo Plakas e Karabelas (2012), a remoção de compostos pelos processos com membranas é fortemente influenciada pelo tipo de membrana e pelas propriedades da substância avaliada. Logo, possivelmente a porosidade da membrana de ultrafiltração não é pequena o suficiente para gerar a exclusão por tamanho do fármaco. Outro importante mecanismo é a biodegradação que também não foi verificada no presente estudo. Desta forma, pode-se afirmar que o biorreator de membrana de ultrafiltração não foi eficiente na remoção do paracetamol.

5 CONCLUSÃO

Com base nos objetivos propostos, na metodologia aplicada e nos resultados obtidos nesse estudo sobre a utilização dos processos de ultrafiltração por membrana para o tratamento final do efluente sintético de uma indústria de sucos, pode-se concluir que o sistema demonstrou ser uma promissora alternativa para esse tratamento, possibilitando a remoção dos parâmetros analisados em proporções significativas. Houve remoção de aproximadamente 80,7% de DQO, 70,42% de DBO e 81,6% de COT.

Entretanto, em relação à remoção do fármaco adicionado ao BRM com a finalidade de se avaliar o comportamento da membrana durante o processo, constatou-se que não houve degradação ou remoção do paracetamol. Além disso, o lodo ativado não demonstrou possuir capacidade de adsorver esse composto. Portanto, é possível afirmar que esse tipo de sistema com membranas de ultrafiltração não é indicado para o tratamento de efluente que contenha elevadas concentrações desse composto.

Nessa perspectiva, sugere-se dar continuidade aos estudos com diferentes tipos de fármacos. Ademais, recomenda-se também considerar a substituição da membrana de ultrafiltração por uma membrana de nanofiltração, aplicada como pós-tratamento do processo e avaliar a possibilidade de reúso do efluente em algum estágio de uma indústria produtora de suco.

6 REFERÊNCIAS

ANVISA. Agência Nacional de Vigilância Sanitária. **Relatório de Atividades 2010/ Agência Nacional de Vigilância Sanitária**. Brasília: Anvisa, 2010.

BAIRD, Colin. Química Ambiental. **Produtos Orgânicos Tóxicos**. 2ª Ed. Porto Alegre: Bookman. 2002. 622p.

BARBOSA, I. L. **Avaliação de processos de separação por membranas para geração de águas de reuso em um centro comercial**. Rio de Janeiro – RJ, 2009. Dissertação de Mestrado (Tecnologia de Processos Químicos e Bioquímicos), Universidade Federal do Rio de Janeiro, 2009.

BEZERRA, L. F. **Avaliação da remoção de matéria orgânica carbonácea e nitrogenada de águas residuárias utilizando biorreator de membranas**. Ilha Solteira – SP, 2010. Dissertação de Mestrado (Engenharia Civil), Universidade Estadual Paulista, 2010.

CAMPOS, J. R. **Tratamento de esgotos sanitários por processo anaeróbio e disposição controlada no solo**. Rio de Janeiro: ABES, 1999. 499p.

CASTIGLIONI, S. et al. **Methodological approaches for studying pharmaceuticals in the environment by comparing predicted and measured concentrations in River Po, Italy**. Regulatory Toxicology and Pharmacology, v. 39, p.25-32, 2004.

CETESB, Companhia Ambiental do Estado de São Paulo. **Qualidade das águas interiores no Estado de São Paulo, Apêndice A**. Significado ambiental e sanitário das variáveis de qualidade das águas e dos sedimentos e metodologias analíticas e de amostragem. Série Relatórios. 2009.

CETESB, Companhia Ambiental do Estado de São Paulo. **Qualidade das águas interiores no Estado de São Paulo, Apêndice E.** Significado ambiental e sanitário das variáveis de qualidade das águas e dos sedimentos e metodologias analíticas e de amostragem. Série Relatórios. 2012.

CHAIZE, S.; HUYARD, A. **Membrane bioreactor on domestic treatment sludge: production and modeling approach.** Water Science Technology, Oxford, v.23, n.7/9, p.1591 – 1600. 1991.

CHEN, S.-SHING; TAYLO, J. S.; MULFORD, L. A.; NORRIS, C. D. **Influences of molecular weight , molecular size , flux , and recovery for aromatic pesticide removal by nanofiltration membranes.** Desalination, v. 160, p. 103-111, 2004.

CHIARELO, M. **Análise dos fármacos enalapril, metformina, paracetamol, tetraciclina e seus produtos de degradação por UHPLC-MS/MS após processo de tratamento biológico associado a membranas em efluente hospitalar.** 2014. 83f. Dissertação (Mestrado em Engenharia de Processos e Tecnologias) - Universidade de Caxias do Sul. Caxias do Sul.p.21.2014.

CHIEMCHAI SRI, C.; YAMAMOTO, K. VIGNESWARAN, S. **Household membrane bioreactor in domestic wastewater treatment.** Water Science and Technology, Oxford, v.27, n.1, p.171 – 178, 1993.

CHEREMISINOFF, P. N. **Liquid Filtration**, 2^a Ed. Butterworth-Heinemann, Boston, 1998.

CHERYAN, M. **Ultrafiltration and Microfiltration Handbook.** Lancaster: Technomic Publishing Co, 1998.

CHOI, J. G.; BAE, T. H.; KIM, J. H.; TAK, T. M.; RANDALL, A. A. **The Behaviour of Membrane Fouling Initiation on the Crossflow Membrane Bioreactor System.** Journal of Membrane Science, v. 203, p. 103-113, 2002.

CHRISTENSEN, F.M. **Pharmaceutical in the environment-a human risk. Regulatory Toxicology and Pharmacology**. Maryland Heights, v.28, n. 3, p. 212-221, 1998.

CIRRA, Centro Internacional de Referência em Reúso de Água. **Reúso de água**. Tipos de Reúso. Universidade de São Paulo, 2013.

COSTA, A. S.; COSTA, M. S. **Poluentes farmacêuticos: a poluição silenciosa**. Jornal Eletrônico, Faculdades Integradas Vianna Júnior, Ano III, ed. I. 2011. Disponível em: <<https://www.jornaleletronicofivj.com.br/jefvj/article/view/547>> (Acesso em 16 de março de 2022).

DEGRÉMONT. **Water treatment handbook**. 7th ed. Cedex: Degrémont, vol. 2, 2007.

DELLAMATRICE, P. M. **Degradação do herbicida 14C Diuron por Acinetobacter baumannii e pela Acinetobacter species**. Chemosphere, v. 46, p. 797-807, 2002.

DUARTE, A. S. **Reúso de água residuária tratada na irrigação da cultura de pimentão (*Capsicum annun L.*)**. Piracicaba – SP, 2006. Tese de Doutorado (Agronomia), Universidade de São Paulo, 2006.

FLORIDO, P. L. **Tratamento de efluente de refinaria pelo processo combinado de adsorção em carvão ativado e biorreator com membranas**. 2011, 155 p. Tese de Doutorado, Universidade Federal do Rio de Janeiro, Programa de Pós-graduação em Engenharia Química. Rio de Janeiro-RJ.

FONSECA A.D., CRESPO J.G., ALMEIDA J.S., REIS M.A. **Drinking water denitrification using a novel on-exchange membrane bioreactor**. Environ. Sci. Technol., v.34, p.1557-1562, 2000.

GARRAFA, P. **Avaliação da qualidade virológica do efluente doméstico tratado e disponibilizado para reúso na cidade de São Paulo**. São Paulo – SP, 2009.

Tese de Doutorado (Microbiologia), Instituto de Ciências Biomédicas da Universidade de São Paulo, 2009.

GHANDI, G. **Tratamento e controle de efluentes industriais**. p.5 – 46, 2005.

GIACCOBO, A. **Biorreator à membrana aplicado ao tratamento de efluentes**. Porto Alegre – RS, 2010. Dissertação de Mestrado (Engenharia de Minas, Metalúrgica e de Materiais). Universidade Federal do Rio Grande do Sul, 2010.

GIORDANO, G. **Avaliação ambiental de um balneário e estudo de alternativa para controle da poluição utilizando o processo eletrolítico para o tratamento de esgotos**. Niterói – RJ, 1999. 137 p. Dissertação de Mestrado (Ciência Ambiental) Universidade Federal Fluminense, 1999.

GORZA, N. L. **Remoção de agrotóxicos em uma instalação piloto de tratamento de águas de abastecimento do tipo convencional, associado à pré-oxidação e adsorção em carvão ativado granular**. Dissertação de mestrado em Engenharia Ambiental, Universidade Federal do Espírito Santo, Vitória – ES, 2012.

HABERT, A. C.; BORGES, C. P.; NÓBREGA, R. **Processos de separação com membranas**. 3a Ed. Rio de Janeiro: Escola piloto em engenharia química, COPPE, UFRJ, 2006.

HARO, N. K. **Remoção dos fármacos atenolol, paracetamol e ampicilina por adsorção em carvão ativado**. 2017.130f. Tese (Doutorado em Engenharia Química) – Universidade Federal do Rio Grande do Sul. Porto Alegre. p. 6 , 2017.

HARWOOD, V. J.; LEVINE, A. D.; SCOTT, T. M.; CHIVUKULA, V.; LIKASIK, J.; FARRAH, S. R.; ROSE, J. B. **Validity of the indicator organism paradigm for pathogen reduction in reclaimed water and public health protection**. Appl Environ Microbiol, 2005; 71:3163-70.

HOINKIS, J.; DEOWAN, S.; PANTEN, V.; FIGOLI, A.; HUANG, R. R.; DRIOLI, E. **Membrane Bioreactor (MBR) Technology a Promising Approach for Industrial Water Reuse**. Procedia Eng, 2012.

HOLBROOK, R. D.; MASSIE, K. A.; NOVAK, J. T. A. **Comparison of Membrane Bioreactor and Conventional-Activated-Sludge Mixed Liquor and Biosolids Characteristics**. Water Environmental Research, v. 77, p. 323 – 330, 2005.

HONÓRIO, M. O. **Estudo da degradação do herbicida Metribuzin por meio do processo de ozonização**. Florianópolis – SC, 2013. Tese de Doutorado (Engenharia Química). Universidade Federal de Santa Catarina, 2004.

JACOMINI, A. E. **Bioacumulação do herbicida atrazina pelas espécies de bivalves límnicos *Anodontites trapesialis* (Lamarck, 1819) e *Corbicula flumínea* (Muller, 1774)**. 2002.

JERÔNIMO, C. E. M. **Estudo de técnicas para o tratamento alternativo de efluentes oleosos oriundos da industrialização da castanha de caju**. Natal – RN, 2010. Tese de Doutorado (Engenharia Química), Universidade Federal do Rio Grande do Norte, 2010.

JUDD, S. JEFFERSON, B. **Membranes for industrial wastewater recovery and re-use**. Elsevier, 2003. Disponível em: <<https://www.sciencedirect.com/book/9781856173896/membranes-for-industrial-wastewater-recovery-and-re-use>>. Acesso em 08 de março de 2022.

KIM S.D., CHO J., KIM I.S., VANDERFORD B.J., SNYDER S.A. **Occurrence and removal of pharmaceuticals and endocrine disruptors in South Korean surface, drinking, and waste waters**. Water Res., v.41, p.1013-1021, 2007.

KIMURA K., HARA H., WATANABE Y. **Removal of pharmaceutical compounds by submerged membrane bioreactors (MBRs)**. Desalination, v.178, p.135-140, 2005.

KOLEGA, M.; GROHMANN, G. S.; CHIEW, R. F.; DAY, A. W. **Disinfection and clarification of treated sewage by advanced microfiltration**. Water Science Technology, Oxford, v.23, n.7/9, p.1609 – 1618, 1991.

LAPOLLI, F. R.; LEON, A. C.; TAVARES, C. R. G.; CAMPOS, J. R. **Tratamento de águas residuárias através de membranas**. [ca. 2000].

LESJEAN B., ROSENBERGER S., SCHROTTER J.C., RECHERCHE A. **Membrane-aided biological wastewater treatment—an overview of applied systems**. Membr. Technol., p. 5–10, 2004.

LIBERAL, J. P. M. **Desenvolvimento e caracterização de comprimidos matriciais de dupla camada contendo o paracetamol**. 2008.98f. Dissertação (Mestrado em Controle de Qualidade) – Universidade do Porto. p. 27-28. 2008.

LOPES, J.; MATHEUS, M. E. **Risco de hepatotoxicidade do Paracetamol (Acetaminofem)**. 2012. Revista Brasil Farm. 93(4):411-414, 2012.

MACHADO, C. R. A. **Avaliação de processo de lodos ativados combinado com carvão ativado em pó no tratamento de efluente de refinaria de petróleo**. Rio de Janeiro – RJ, 2010. Dissertação de Mestrado (Tecnologia de Processos Químicos e Bioquímicos) Universidade Federal do Rio de Janeiro, 2010.

MELO, I. S.; AZEVEDO, J. L. **Microbiologia Ambiental**. São Paulo: Embrapa - CNPMA, 1991, 440 p.

METCALF & EDDY, Inc. **Wastewater engineering: treatment and reuse**. 4.ed. Nw Delhi: McGraw Hill, 2003. 1819p.

MIERZWA, J. C et al. **Tratamento de água para abastecimento público por ultrafiltração: avaliação comparativa através dos custos diretos de implantação e operação com os sistemas convencional e convencional com carvão ativado**. Artigo técnico. Eng. Sanit. Ambient., vol. 13, n. 1 Rio de Janeiro, 2008.

MONDAL, P.; BALOMAJUMDER, C.; MOHANTY, B. **A laboratory study for the treatment of arsenic, iron and manganese bearing ground water using Fe³⁺ impregnated activated carbon: Effectes of shaking time, pH and temperature.** Journal of Hazardous Materials, 144:420, 2007.

MOUSSA, M. S. et al. **Model-based evaluation of nitrogen removal in a tannery wastewater treatment plant.** Water Science and Technology, Oxford, v.50, n.6, p.251–260, 2004.

NAIRI, V.; MEDDA, L.; MONDUZZI, M.; SALIS, A. **Adsorption and release ofampicillin antibiotic from ordered mesoporous silica.** Journalof Colloid and Interface Science. v. 497, p. 217-225, 2017.

NIWA, T., HATAMOTO, M., YAMASHITA, T., NOGUCHI, H., TAKASE, O., KEKRE, K. A., ANG, W. S. **Demonstration of a full-scale plant using an UASB followed by a ceramic MBR for the reclamation of industrial wastewater.** (2016), Bioresource Technology, 218, pp. 1-8.

PANICO, R.; POWELL, W. H.; RICHER, J. C. A guide to IUPAC nomenclature of organic compounds. 2. ed: Blackwell Scientific Publications; 1993.p.190.

PEIXOTO, S.C. **Estudo da estabilidade a Campo dos Pesticidas Carbofurano e Quincloraque em Água de Lavoura de Arroz Irrigado empregando SPE e HPLC-DAD.** 2007. 108 f. Dissertação (Mestrado) - Curso de Programa de Pós-graduação em Química, Departamento de Centro de Ciências Naturais e Exatas, Universidade Federal de Santa Maria, Santa Maria, 2007

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

PIVELI, R. D. **Curso: “Qualidade das águas e poluição: Aspectos físico-químicos”.** Aula 6, Universidade Federal de São Paulo, ca. 2000.

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

RANDLES, D. et al. **Acetaminophen attenuates error evaluation in córtex**. Social Cognitive and Affetive Neuroscience, v. 11, n. 6, p. 899-906, 2016.

RHEINHEIMER, M.O.W. **Remoção de paracetamol por adsorção em carvão ativado: processo em batelada e coluna de leito fixo**. 2016. 45f. Trabalho de Conclusão de Curso (Bacharelado em Engenharia Química) Universidade Federal do Rio Grande do Sul. Porto Alegre, 2016.

RIVEROS, Alvaro Carlos Galdos, et al. **Análise de Pesticidas por Espectometria de Massas Acoplada a Cromatografia Gasosa (CG - EM)**. Enciclopédia Biosfera: Centro Científico Conhecer, Goiânia, v. 8, n. 15, p.2008-2018, nov. 2012.

SARKAR, B.; VENKATESWRALU, N.; RAO, R. N.; BHATTACHARJEE, C.; KALE, V. **Treatment of pesticide contaminated surface water for production of potable water by a coagulation-adsorption-nanofiltration approach**. Desalination, v. 212, n. 1-3, p. 129-140, 2007.

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

SGORLON, J. G et al. **Avaliação da DQO e da relação C/N obtidas no tratamento anaeróbio de resíduos fruti-hortícolas**. Acta Scientiarum, Technology. v. 33, n. 4, p. 421-424, 2011.

SILVA, E. S.; LISBOA, F. D.; WERLANG, L. M. **Caracterização e acompanhamento da qualidade do efluente em indústrias de bebidas: um estudo de caso**. In: Simpósio Brasileiro de Recursos Hídricos, XX, 2003, Bento Gonçalves – RS.

SILVA, L. P. A. **Utilização de membranas no pós-tratamento de esgoto para reúso do permeado e aproveitamento do concentrado**. Natal – RN, 2014. Dissertação de Mestrado (Engenharia Sanitária) Universidade Federal do Rio Grande do Norte, 2014.

SILVA, M. K. **Biorreatores com membranas: uma alternativa para o tratamento de efluentes**. Porto Alegre – RS, 2009. Tese de Doutorado (Engenharia Química) Universidade Federal do Rio Grande do Sul, 2009.

SOUZA, K.B. **Avaliação da remoção do ácido 2,4-diclorofenoxiacético (2,4-D) pelo sistema convencional de tratamento de água e pelo processo de nanofiltração**. Dissertação (Mestrado em Engenharia Ambiental)-Universidade Federal do Espírito Santo, Vitória, 2013

STEPHENSON T., JUDD S., JEFFERSON B., BRINDLE K. **Membrane Bioreactors for Wastewater Treatment**. IWA Publishing, London, UK, 2000.

STRATHMANN, A. **Membrane Separation Processes: Current Relevance and Future Opportunities**. AIChE Journal, v. 47, p. 1077-1087, 2001.

TAMBOSI, J. L. **Remoção de fármacos e avaliação de seus produtos de degradação através de tecnologias avançadas de tratamento**. Florianópolis – SC, 2008. Tese de Doutorado (Engenharia Química), Universidade Federal de Santa Catarina, 2008.

VAN DER BRUGGEN, B. et al. **A Review of Pressure-Driven Membrane Processes in Wastewater Treatment and Drinking Water Production**. Environmental Progress, v. 22, p.46-56, 2003

VARELA, R. G. **Estudo do impacto do herbicida Metribuzin sobre o crescimento de bactérias mesofílicas aeróbicas de solo virgem**. Dissertação de mestrado, Universidade Federal de Pernambuco, Recife, 2005.

Von SPERLING, Marcos. **Introdução à quantidade das águas e ao tratamento de esgotos**. Belo Horizonte: Departamento de Engenharia Sanitária e Ambiental - UFMG, 1995. v. 1.

Von SPERLING, Marcos. **Princípios do tratamento biológico de águas residuárias: princípios básicos do tratamento de esgoto**. Belo Horizonte: Departamento de Engenharia Sanitária e Ambiental - UFMG, 1996. v. 2.

VICENTE, G.H.L. **Desenvolvimento e validação de um método analítico para determinação dos fármacos diclofenaco, nimesulida e paracetamol em águas superficiais da cidade de São Carlos – SP**. 2011, 67f. Dissertação (Mestrado em Química Analítica) - Instituto de Química de Carlos - Universidade de São Paulo. São Carlos. p.14, 2011.

VISVANATHAN, C.; BEM AIM, R. **Studies on colloidal membrane fouling mechanisms in cross-flow filtration**. Journal of Membrane Science, Amsterdam, v.45, p.3 – 15, 1989.

WEF. **Water Environment Federation. Biological nutrient removal operation in wastewater treatment plant**. New York: Mc Graw Hill, 2005. 597p. (Manual of practice, 29).

WINTGENS, T.; MELIN, T.; SCHÄFER, A. I.; MUSTON, M.; BIXIO, D.; THOEYE, C. **The role of membrane processes in municipal wastewater reclamation and reuse**. Desalination, v. 178, p. 1-11, 2005.

XIA, S. et al. **Pilot study of drinking water production with ultrafiltration of water (s.d)**.

YAMAMOTO, K.; HIASA, M.; MAHMOOD, T.; MATSUO, T.; **Direct Solid–liquid Separation using Hollow Fiber Membrane in an Activated-sludge Aeration Tank**. Water Science Technology, v. 21, p. 43–54, 1989.

YANG W., CICEK N., ILG J. **State-of-the-art of membrane bioreactors: Worldwide research and commercial applications in North America.** J. Membr. Sci., v.270, p.201-211, 2006.

ZUCCARI, M. L et al. **Determinação da demanda química de oxigênio (DQO) em águas e efluentes por método colorimétrico alternativo.** Energ. Agric. Botucatu, col. 20, n.4, p. 69-82, 2005.

ZHANG, B.; YAMAMOTO, K.; OHGAKI, S.; KAMIKO, N. **Floc size distribution and bacterial activities in membrane separation activated mixed liquor processes for small-scale treatment/remediation.** Water Science Technology, Oxford, v.35, n.6, p.37 – 44, 1997.