

UNIVERSIDADE FEEVALE
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM QUALIDADE AMBIENTAL
DOUTORADO EM QUALIDADE AMBIENTAL

LUCIANA ELY BACHER

**APLICAÇÃO DA ELETRODIÁLISE REVERSA, NANOFILTRAÇÃO E OSMOSE
REVERSA NO TRATAMENTO DA ÁGUA DO RIO DOS SINOS-RS PARA
ABASTECIMENTO PÚBLICO**

Novo Hamburgo
2019

LUCIANA ELY BACHER

**APLICAÇÃO DA ELETRODIÁLISE REVERSA, NANOFILTRAÇÃO E OSMOSE
REVERSA NO TRATAMENTO DA ÁGUA DO RIO DOS SINOS-RS PARA
ABASTECIMENTO PÚBLICO**

Tese de Doutorado apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Qualidade Ambiental da Universidade Feevale como requisito à obtenção do título de Doutora em Qualidade Ambiental.

Orientador: Prof. Dr. Marco Antônio Siqueira Rodrigues

Novo Hamburgo
2019

DADOS INTERNACIONAIS DE CATALOGAÇÃO NA PUBLICAÇÃO (CIP)

Bacher, Luciana Ely.

Aplicação da eletrodialise reversa, nanofiltração e osmose reversa no tratamento da água do Rio dos Sinos-RS para abastecimento público. / Luciana Ely Bacher. – 2019.

199 f. : il. color. ; 30 cm.

Tese (Doutorado em Qualidade Ambiental) – Universidade Feevale, Novo Hamburgo-RS, 2019.

Inclui bibliografia.

“Orientador: Prof. Dr. Marco Antônio Siqueira Rodrigues”.

1. Água. 2. Rio dos Sinos-RS. 3. Saneamento ambiental. 4. Água potável. I. Título.

CDU 543.3(816.5)

LUCIANA ELY BACHER

A tese apresentada no Doutorado em Qualidade Ambiental, com o título de **“APLICAÇÃO DA ELETRODIÁLISE REVERSA, NANOFILTRAÇÃO E OSMOSE REVERSA NO TRATAMENTO DA ÁGUA DO RIO DOS SINOS-RS PARA ABASTECIMENTO PÚBLICO”**, submetida à ponderação dos eminentes avaliadores, como requisito necessário para a obtenção do grau de Doutora em Qualidade Ambiental.

Aprovado por:

Prof. Dr. Marco Antônio Siqueira Rodrigues - Orientador
Universidade Feevale

Prof. Dr. Alexandre Giacobbo
Universidade Federal do Rio Grande do Sul

Prof. Dr. Salatiel Wohlmuth da Silva
Universidade Federal do Rio Grande do Sul

Prof. Dr. Daniel Arsand
Instituto Federal Sul-Rio-Grandense

Novo Hamburgo, 2019.

AGRADECIMENTOS

Agradeço à minha família, às minhas filhas amadas e em especial ao meu marido, que sempre me incentiva e me acalma em todos os momentos, sendo sempre meu porto seguro de todas as horas... Muito Obrigada! Eu amo vocês!

Ao meu pai, que em toda a minha vida, foi a pessoa mais inteligente que conheci e sempre me proporcionou a melhor educação que ele poderia dar. Sem medir esforços, ele foi a alavanca para eu poder estar aqui.

À minha mãe, que com toda sua alegria e leveza de viver, quis sempre que eu continuasse a estudar e que me mantivesse firme neste propósito. Agradeço também à minha sobrinha Natália Ely Lauffer, que me auxiliou na revisão da tese.

Ao meu orientador, Prof. Dr. Marco Antônio Siqueira Rodrigues, pela grande oportunidade de participar deste projeto, pelo incentivo sempre de participar de congressos, de estudar e de viajar. Sei que após anos de orientação, tenho mais que um professor, tenho um amigo.

Ao Dr. Alexandre Giacobbo, pela colaboração necessária para o início das atividades práticas e de toda ajuda no decorrer do projeto. Pela disponibilidade e paciência, o meu sincero agradecimento.

Ao meu bolsista, Cristiano de Oliveira, que me ajudou incansavelmente, em todas as ocasiões e principalmente, na realização dos experimentos.

Agradeço também às amigas Carla Venzke, Iona Lemmert, Júlia Striving, Shaiane Pozzebon e Cláudia Klauck, colegas de laboratório, companheiras de congressos e que estavam sempre dispostas a me ajudar nas minhas dificuldades.

Agradeço aos bolsistas Diego, Rafael, David e William do laboratório Aquário pela colaboração junto aos ensaios.

Agradeço à Graciela, da Central Analítica, que me auxiliou no recebimento das coletas.

À Universidade Feevale, pela oportunidade de adquirir o conhecimento e pelo apoio e incentivo promovido aos estudos.

Deixo aqui o meu mais singelo MUITO OBRIGADA!

“Somente o conhecimento pode transformar teus sonhos em realidade”.

(Meu pai)

RESUMO

O problema da escassez de água é mundial, devido a diversos fatores, tais como, o crescimento populacional, a poluição dos recursos hídricos, o uso excessivo e o manejo inadequado da água. Atualmente, o tratamento de água convencional para a potabilização é realizado através de processos físico-químicos, adicionalmente a etapas de desinfecção e fluoretação. No entanto, com a poluição dos recursos hídricos, este processo poderá ser ineficaz ao tratamento de água de abastecimento. Desta forma, os Processos de Separação por Membranas (PSM) têm sido utilizados mundialmente como tecnologias para tratamento de água. Desta maneira, esta tese tem como objetivo investigar a aplicação dos PSM, tais como: Eletrodialise Reversa (EDR), Osmose Reversa (OR) e Nanofiltração (NF) ao tratamento de água do Rio dos Sinos para a produção de água potável. A parte experimental foi realizada na Estação de tratamento de água (ETA), situada em Novo Hamburgo e no Laboratório Aquário da Universidade Feevale. Para o experimento com a EDR, utilizou-se um sistema piloto de EDR Hidrodex, modelo EDR 0,25-400, com 100 membranas íon-seletivas, instalado na ETA, com a área de membrana útil de 0,096m². Para o experimento com a NF, foi utilizado um sistema piloto de NF, da empresa PAM, com capacidade produtiva de 250 L.h⁻¹, utilizando a membrana NF 90(4040), com área de 7,5 m². Já para a OR, foi usado um sistema piloto de OR, da empresa PAM, com capacidade produtiva de 250 L.h⁻¹, membrana BW30 (4040), com área de 7,2 m². Para a avaliação da qualidade da água tratada pelos PSM, primeiramente foi utilizada a água filtrada (AF) da ETA. Na etapa seguinte, foi usada a água do Rio dos Sinos realizando-se um pré-tratamento (APT) e na última etapa, foi utilizada água bruta (AB) do Rio dos Sinos captada pela empresa. A EDR apresentou resultados de extração de íons de 50%, no entanto, é ineficiente para a remoção de cor aparente, turbidez e coliformes totais e fecais. A NF e OR são eficientes na remoção dos micro-organismos, cor e turbidez, além de obterem remoções em média de 70% para os íons. Em relação a custos energéticos, a EDR é mais econômica, com um custo de R\$3,37 por m³. A NF e OR possuem um custo médio de R\$11,25 e R\$16,87 por m³, respectivamente. Desta forma, os PSM são eficientes para o tratamento de recursos hídricos poluídos (classe 4), entretanto é necessário a integração de tecnologias para a potabilização da água.

Palavras-chave: Saneamento Ambiental. Processos de Separação por Membranas.
Água Potável.

ABSTRACT

The problem of water scarcity is global because of several factors, such as population growth, water pollution, overuse and inadequate water management. Currently, conventional water treatment for drinking water is carried out through physicochemical processes, in addition to disinfection and fluoridation steps. However, with the pollution of water resources, this process may be ineffective in the treatment of water supply. Thus Membrane Separation Processes (MSP) have been used worldwide as water treatment technologies. In this way, this thesis aims to investigate the MSP, such as: Electrodialysis Reverse (EDR), Reverse Osmosis (RO) and Nanofiltration (NF) to the Sinos River water treatment for the production of drinking water. The experimental part was carried out at the Water Treatment Plant (WTP), located in Novo Hamburgo and at the Aquarium Laboratory of the Feevale University. For the EDR experiment, a pilot EDR system, EDR 0.25-400, with 100 ion-selective membranes installed in the ETA was used, with a useful membrane area of 0.096m². For the NF experiment, a pilot NF system of the company PAM was used, with a productive capacity of 250 L.h⁻¹, using the membrane NF 90 (4040), with an area of 7.5 m². For RO, a pilot system of RO, of the company PAM, was used, with a productive capacity of 250 L.h⁻¹, membrane BW30 (4040), with an area of 7.2 m². For the evaluation of the quality of the water treated by the MSP, the filtered water (FW) of the WTP was first used. In the next step, the water of the Sinos River was used to perform a pretreatment (WPT) and in the last step, was used raw water (RW) of the Sinos River captured by the company. EDR presented 50% ion extraction results, however, it is inefficient for the removal of apparent color, turbidity and total and fecal coliforms. NF and RO are efficient in the removal of microorganisms, color and turbidity, in addition to obtaining removals on average of 70% for the ions. Regarding energy costs, EDR is extremely economical, with a cost of R\$ 3.37 per m³. The NF and RO have an average cost of R\$ 11.25 and R \$ 16.87 per m³, respectively. In this way, the MSP are efficient for the treatment of polluted water resources (class 4), however, it is necessary to integrate technologies for water purification.

Keywords: Environmental Sanitation. Membrane Separation Processes. Potable Water.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 – Situação do atendimento em abastecimento de água no País	29
Figura 2 – Localização da Bacia Hidrográfica do Rio dos Sinos.....	35
Figura 3 – Delimitação dos trechos do Caraá-Rolante, Taquara-Sapiranga e Campo Bom-Canoas do Rio dos Sinos	36
Figura 4 – Classes de água do Rio dos Sinos conforme CONAMA 357/2005	38
Figura 5 – Índice da Qualidade da Água do Rio dos Sinos entre 1990 e 2011	40
Figura 6 – Representação esquemática do fracionamento de uma solução utilizando a permeação seletiva de uma membrana, usando a pressão como força motriz.....	49
Figura 7 – Tipos de membranas, variação de tamanho de poros e contaminantes de água removidos por cada tamanho de poro	50
Figura 8 – Desenho esquemático de uma membrana de módulo espiral	54
Figura 9 – Representação do ângulo de contato utilizado para verificar a hidrofobicidade das membranas	57
Figura 10 – <i>Biofouling</i> na membrana de OR	58
Figura 11 – Arranjo da célula de EDR.....	67
Figura 12 – (a) Montagem de um módulo de membranas (stack), (b) membrana catiônica, (c) membrana aniônica, (d) espaçador e (e) eletrodo.....	68
Figura 13 – Representação esquemática: (a) membrana aniônica e (b) membrana catiônica.....	69
Figura 14 – (a) Membrana homogênea de troca iônica, (b) membrana heterogênea de troca iônica.....	70
Figura 15 – Perfil da concentração do contra-íon das camadas de polarização em uma membrana.....	73
Figura 16 – Curva potencial-corrente para uma membrana íon seletiva	74
Figura 17 – Mecanismo sugerido do comportamento de incrustação orgânica	76
Figura 18 – Ilustração esquemática que demonstra a remoção de depósitos coloidais carregados negativamente na superfície de uma membrana aniônica, invertendo o campo elétrico	77
Figura 19 – Fluxograma ilustrativo da Estação de Tratamento de Água (ETA)	81
Figura 20 – Fluxograma do experimento.....	82

Figura 21 – Coletas de amostras da água filtrada (AF), diluído, da água bruta (AB) e da água tratada pela ETA	84
Figura 22 – Fluxograma do tratamento para EDR, NF e OR	88
Figura 23 – Pré-tratamento para EDR, NF e OR composto por filtro de areia e carvão ativado	88
Figura 24 – Fluxograma do experimento: 24 (a) teste contínuo de NF e OR e 24 (b) teste de concentração (10X) NF e OR	91
Figura 25 – Sistema piloto de EDR - Vista anterior e posterior.....	92
Figura 26 – Membranas fornecidas pela Hidrodex-(a) Membrana catiônica-HDX 100; (b) Membrana aniônica –HDX 200	93
Figura 27 – Medição do DDP entre as membranas do <i>stack</i>	94
Figura 28 – Sistema piloto EDR 2,0-300 1E 1s 2e	95
Figura 29 – Sistema piloto de NF	96
Figura 30 – Membrana espiral da NF	97
Figura 31 – Sistema piloto de OR	97
Figura 32 – Membrana espiral de OR	98
Figura 33 – Sistema Piloto de OR e as membranas (a) BW30(4040) e (b) NF90(4040).....	99
Figura 34 – Sistema de Extração SPE	101
Figura 35 – Cromatógrafo GCMS- QP2010	103
Figura 36 – Avaliação da condutividade nos primeiros 6 meses do experimento em AF	113
Figura 37 – Medição do DDP entre as membranas do <i>stack</i>	114
Figura 38 – (a) Retirada do eletrodo do <i>stack</i> ; (b) Separação de membranas e espaçadores para limpeza	115
Figura 39 – Membranas incrustadas	116
Figura 40 – Membranas fornecidas pela Hidrodex-(a) Membrana catiônica-HDX 100; (b) Membrana aniônica –HDX 200	116
Figura 41 – Limpeza mecânica (a) e Limpeza química (b)	117
Figura 42 – Estrutura polimérica do TANFLOC™ utilizado na ETA.....	118
Figura 43 – Taxa de desmineralização da condutividade nas diferentes faixas de potenciais elétricos utilizados em AF, após a limpeza das membranas	120
Figura 44 – Extração percentual antes e após a limpeza	121

Figura 45 – Ep% de ânions obtidos após tratamento de EDR, nos meses do experimento	125
Figura 46 – Ep% dos cátions obtidos após tratamento de EDR, nos meses do experimento	126
Figura 47 – Ep% da EDR-APT - ânions	134
Figura 48 – Ep% da EDR-APT-cátions.....	134
Figura 49 – Ep% da EDR-APT - parte microbiológica, condutividade, turbidez, sólidos totais e cor	135
Figura 50 – Extrações percentuais dos ânions com as condições: EDR1, EDR2, EDR3 e EDR4.....	139
Figura 51 – Extrações percentuais dos cátions com as condições: EDR1, EDR2, EDR3 e EDR4.....	139
Figura 52 – Extrações percentuais da condutividade, cor e turbidez, com as condições: EDR1, EDR2, EDR3 e EDR4	140
Figura 53 – Compactação da membrana de NF.....	143
Figura 54 – Compactação da Membrana de OR.....	143
Figura 55 – Permeabilidade Hidráulica da NF antes da AF	145
Figura 56 – Permeabilidade Hidráulica da OR antes da AF	145
Figura 57 – Permeabilidade Hidráulica da NF após a APT	146
Figura 58 – Permeabilidade Hidráulica da OR após a APT	146
Figura 59 – (a) Cromatograma da APT (1º coleta) (b) - Cromatograma da Aabast. (1º coleta) (c) - Cromatograma da NFAPT (1º coleta) e (d) - Cromatograma da ORAPT (1º coleta).....	161
Figura 60 – (a)- Cromatograma da APT(2º coleta), (b)- Cromatograma da Aabast. (2º coleta), (c) Cromatograma da NFAPT(2º coleta) e (d) Cromatograma da ORAPT (2º coleta)	166

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 – Municípios, total e com serviço de abastecimento de água, segundo as Grandes Regiões, entre 2000 e 2008.....	27
Tabela 2 – Situação dos sistemas de abastecimentos de água registrados no SISAGUA por macrorregião, segundo a desconformidade em relação a termotolerantes, 2011	30
Tabela 3 – Municípios, total, com rede coletora de esgoto, com tratamento de esgoto e sem tratamento, segundo as Grandes Regiões – 2008.....	31
Tabela 4 – Classes de Enquadramento Conforme usos para a Categoria de Águas Doces, segundo CONAMA 357/2005	32
Tabela 5 – Padrões de Qualidades de Água Doce, segundo CONAMA 357/2005 ...	33
Tabela 6 – Tabela de padrão de potabilidade para substâncias químicas que representam riscos à saúde, segundo a Portaria Nº 2.914/2011	34
Tabela 7 – Classes de Índice de Qualidade de Água.....	39
Tabela 8 – Etapas dos experimentos	82
Tabela 9 – Etapas do experimento na EDR-AF.....	83
Tabela 10 – Especificações técnicas do equipamento desmineralizador	92
Tabela 11 – Características das membranas de eletrodíalise	93
Tabela 12 – Especificações técnicas do equipamento desmineralizador EDR 2,0 – 300 1E 1s 2e.....	95
Tabela 13 – Dados referentes à membrana nova de NF fornecida pelo fabricante ..	96
Tabela 14 – Dados referentes à membrana nova de OR fornecida pelo fabricante..	98
Tabela 15 – Condições de operação do cromatógrafo	102
Tabela 16 – Caracterização físico-química e microbiológica da AB	104
Tabela 17 – Caracterização da Aabast. tratada pela ETA.....	108
Tabela 18 – Características físico-químicas da ÁF pela ETA.....	111
Tabela 19 – Avaliação do DDP das membranas em seis regiões do <i>stack</i> da EDR (antes e depois da limpeza)	115
Tabela 20 – Estudo da avaliação da condutividade, após a limpeza das membranas, através de diferentes potenciais elétricos.....	120
Tabela 21 – Características da Água Filtrada tratada pela EDR	124
Tabela 22 – Médias dos parâmetros analisados em AF, EDR-AF e Ep%	127
Tabela 23 – Caracterização APT	129

Tabela 24 – Médias dos parâmetros analisados em APT, EDR-APT e Ep%.....	131
Tabela 25 – Avaliação do DDP das membranas em seis regiões do <i>stack</i> da EDR (antes da limpeza das membranas e durante o experimento da EDR- APT).....	133
Tabela 26 – Caracterização da AB e as configurações EDR1 (280 V), EDR2 (350 V), EDR3 (450 V) e EDR4 (450 V).....	137
Tabela 27 – Rejeições dos sais nas soluções de NaCl e Na ₂ SO ₄ para NF	148
Tabela 28 – Rejeição aos sais nas soluções de NaCl e Na ₂ SO ₄ para OR	148
Tabela 29 – Experimentos da NF em pressões 2, 4 e 8 bar e vazões de rejeito de 150 e 300 L.h ⁻¹	149
Tabela 30 – Experimentos da OR em pressões 4, 8 e 12 bar e vazões de rejeito de 150 e 300L.h ⁻¹	150
Tabela 31 – Médias dos parâmetros analisados em APT, NF-APT e R%	152
Tabela 32 – Médias dos parâmetros analisados em APT, OR-APT e R%.....	155
Tabela 33 – Resultados das médias das águas APT(N=18), EDRAPT (N=18), NFAPT(N=18) e ORAPT(N=18)	158
Tabela 34 – Resultados qualitativos da APT e da Aabast. (1º coleta)	162
Tabela 35 – Resultados qualitativos dos compostos NF-APT e OR-APT (1º coleta)	164
Tabela 36 – Resultados qualitativos da APT, Aabast.(2º coleta)	168
Tabela 37 – Resultados qualitativos da NFAPT, ORAPT (2º coleta)	169
Tabela 38 – Compostos orgânicos da APT com similaridade >90%	171
Tabela 39 – Compostos orgânicos da Aabast. -com similaridade >90%	171
Tabela 40 – Compostos orgânicos da NFAPT- com similaridade >90%.....	172
Tabela 41 – Compostos orgânicos da ORAPT- com similaridade >90%	172
Tabela 42 – Parâmetros da AB, do permeado (OPB), R% do permeado, do permeado (OPB10X), durante o estudo de concentração (10X) e do concentrado (OCB) e do concentrado 10X (OCB10X), com a membrana BW30(4040)	174
Tabela 43 – Compostos orgânicos da AB com similaridade >90%.....	176
Tabela 44 – Compostos orgânicos Permeado da OR (OPB) com similaridade >90%	176
Tabela 45 – Compostos orgânicos Rejeito da OR (OCB)- com similaridade >90%	177
Tabela 46 – Compostos orgânicos da OPB(10X) com similaridade >90%	177

Tabela 47 – Compostos orgânicos da OCB(10X) com similaridade >90%	177
Tabela 48 – Parâmetros da AB, do permeado (NPB), R% do permeado, do permeado (NPB10X), durante o estudo de concentração (10X) e do concentrado (NCB) e do concentrado 10X (NCB10X), com a membrana NF90(4040).....	179
Tabela 49 – Compostos orgânicos da AB com similaridade >90%.....	181
Tabela 50 – Compostos orgânicos da NPB com similaridade >90%	181
Tabela 51 – Compostos orgânicos da NCB com similaridade >90%.....	181
Tabela 52 – Consumo energético e custo energético para cada PSM e para a água tratada pela ETA.....	183

LISTA DE QUADROS

Quadro 1 – Processos de Separação por Membranas	49
Quadro 2 – Nomenclatura dos experimentos	83
Quadro 3 – Condições avaliadas durante o experimento da EDR na AB	90
Quadro 4 – Parâmetros avaliados e respectivos métodos utilizados para análise das amostras coletadas durante o experimento	100

LISTA DE EQUAÇÕES

Equação 1 – Resistência Elétrica do Sistema	54
Equação 2 – Número de Transporte	54
Equação 3 – Fluxo da Espécie.....	55
Equação 4 – Extração Percentual	71
Equação 5 – Fluxo do Permeado	71
Equação 6 – Consumo Energético.....	103

LISTA DE ABREVIATURAS, SIGLAS E SÍMBOLOS

A	Área da membrana (cm ²)
Aabast.	Água de abastecimento
AB	Água bruta
AF	Água filtrada
ANA	Agência Nacional de Águas
APT	Água pré-tratamento
BHRS	Bacia Hidrográfica do Rio dos Sinos
BPA	Bisfenol
CBH	Contagem de bactérias heterotróficas
CDEs	Compostos Desreguladores Endócrinos
C _f	Concentração do íon na corrente diluída no tempo final
C _i	Concentração do íon na corrente diluída no tempo zero
C _i ⁰	Concentração da espécie i no tempo inicial (mol.L ⁻¹)
C _i ^s	Concentração da espécie i no tempo s (mol.L ⁻¹)
C _j	Concentração
CONAMA	Conselho Nacional de Meio Ambiente
CVC	Curva voltagem-corrente
DBO ₅	Demanda bioquímica de oxigênio
DBP	Dibutilftalato
DDE	Diclorodifenildicloroetileno
DDP	Diferença de potencial entre as membranas (V)
DDT	Diclorodifeniltricloroetileno
DEHP	Di-2-etilhexil-ftalato
DEP	Dietilftalato
DINP	Fatlato de diisononila
D _j	Coeficiente de difusão da espécie j
DQO	Demanda química de oxigênio
E	Diferença de potencial entre os dois eletrodos (V)
EDR	Eletrodiálise reversa
EDR-AB	EDR na água bruta
EDR-AF	EDR na água filtrada
E _p %	Extração percentual (%)

ETA	Estação de Tratamento de Água
FEPAM	Fundação Estadual de Proteção Ambiental Henrique Luiz Roessler
FR	Fator de Recuperação
I	Corrente elétrica (A)
i	Densidade de corrente (mA.cm ⁻²)
IQA	Índice de Qualidade das Águas
J _i	Fluxo da espécie i (mol.cm ⁻² .s ⁻¹)
J _p	Fluxo permeado (L.m ⁻² .s ⁻¹)
LD	Limite de detecção
MA	Membrana aniônica
MC	Membrana catiônica
MF	Microfiltração
n	Número de pares de membranas
NCB	Rejeito da nanofiltração
NF	Nanofiltração
NFAB	NF na água bruta
NFAF	NF na água filtrada
NMP	Número mais provável
NPB	Permeado da nanofiltração
NTU	Unidade nefelométrica de turbidez
OCB	Rejeito da Osmose reversa
OPB	Permeado da Osmose reversa
OR	Osmose reversa
OR-AB	OR na água bruta
OR-AF	OR na água filtrada
PBDEs	Ésteres difenílicos polibromados
PCBs	Bifenílicos policlorados
PFOA	Ácido perfluor-octanoico
PFOS	Perfluorooctanosulfato
POP	Poluente orgânico persistente
PPCPs	Produtos para cuidados pessoais
PSM	Processo de separação por membrana
R	Rejeição ao soluto
R _a	Resistência aparente do sistema (ohm)

SAA	Sistemas públicos de abastecimento de água
SDT	Sólidos Dissolvidos Totais
SISAGUA	Sistema de Informação de Vigilância da Qualidade da Água para Consumo Humano
T	Temperatura absoluta
UF	Ultrafiltração
UFC	Unidade formadora de colônia
uH	Unidade Hazen
V	Volume (L)
VMP	Valor máximo permitido

SUMÁRIO

1 INTRODUÇÃO	23
2 OBJETIVOS	25
2.1 OBJETIVO GERAL	25
2.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS	25
3 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	26
3.1 SANEAMENTO AMBIENTAL NO BRASIL	26
3.1.1 Legislações utilizadas como referência	31
3.2 BACIA HIDROGRÁFICA DO RIO DOS SINOS	35
3.2.1 Poluição do Rio dos Sinos – Município Novo Hamburgo	41
3.2.2 Compostos Desreguladores Endócrinos (CDEs)	44
3.3 PROCESSOS DE SEPARAÇÃO POR MEMBRANAS (PSM)	47
3.3.1 Nanofiltração	51
3.3.2 Osmose Reversa	52
3.3.3 Parâmetros de Avaliação de NF e OR	53
3.3.3.1 <i>Características das membranas na remoção dos CDEs</i>	55
3.3.3.1.1 Efeito das propriedades dos CDEs na rejeição	56
3.3.4 Polarização de Concentração para NF e OR	57
3.3.5 Pré-tratamento de NF e OR	58
3.3.6 Limpeza das membranas de NF e OR	60
3.3.7 Aplicações da NF E OR	61
3.4 ELETRODIÁLISE REVERSA	66
3.4.1 Membranas para EDR	68
3.4.2 Tipos de Membranas	69
3.4.3 Parâmetros de Avaliação da Eletrodialise Reversa	70
3.4.3.1 <i>Resistência Elétrica do Sistema</i>	71
3.4.3.2 <i>Extração Percentual</i>	71
3.4.4 Polarização por Concentração e Corrente Limite	71
3.4.5 Scaling	75
3.4.6 Fouling orgânico	75
3.4.7 Aplicações da EDR no tratamento de água	77
4 MATERIAIS E MÉTODOS	80

4.1 ESTAÇÃO DE TRATAMENTO DE ÁGUA MUNICIPAL DO VALE DO RIO DOS SINOS	80
4.2 EXPERIMENTOS NA ÁGUA FILTRADA (AF - ETAPA 1)	83
4.2.1 Eletrodialise Reversa- Experimentos EDR-AF	83
4.2.2 Avaliação do Sistema de NF utilizando AF (NF-AF).....	85
4.2.3 Avaliação do Sistema de OR utilizando AF (OR-AF)	85
4.3 CARACTERIZAÇÃO DA MEMBRANA DE NF E OR.....	85
4.3.1 Compactação da Membrana de NF e OR.....	85
4.3.2 Permeabilidade Hidráulica da NF e OR.....	86
4.3.3 Capacidade seletiva das membranas da NF e OR	86
4.3.4 Experimento para avaliar a influência da pressão e vazão de rejeito nas membranas de NF e OR	86
4.4 EXPERIMENTOS NA ÁGUA PRÉ-TRATAMENTO (APT) - ETAPA 2	87
4.4.1 Pré-tratamento.....	87
4.4.2 Experimentos EDR-APT.....	89
4.4.3 Experimentos NF-APT e OR-APT	89
4.5 EXPERIMENTOS NA ÁGUA BRUTA (AB) - ETAPA 3	89
4.5.1 Experimentos da EDR na Água Bruta (EDR-AB).....	90
4.5.2 Experimentos na NF na água bruta (NF-AB) e OR na água bruta (OR-AB) ...	90
4.6 EQUIPAMENTOS UTILIZADOS NAS ETAPAS 1, 2 E 3	92
4.6.1 Sistema piloto de EDR usado em Etapas 1 e 2	92
<i>4.6.1.1 Avaliação da diferença de potencial das membranas.....</i>	<i>94</i>
4.6.2 EDR- Sistema piloto usado em Etapa 3	94
4.6.3 Sistema piloto de NF nas Etapas 1 e 2.	95
<i>4.6.3.1 Membranas para NF</i>	<i>96</i>
4.6.4 Sistema piloto de OR	97
<i>4.6.4.1 Membranas para OR.....</i>	<i>98</i>
4.6.5 Sistema piloto de NF e OR usado na Etapa 3.....	99
4.7 ANÁLISE DOS PARÂMETROS FÍSICO-QUÍMICOS E MICROBIOLÓGICOS ...	99
4.8 IDENTIFICAÇÃO QUALITATIVA DOS COMPOSTOS ORGÂNICOS PRESENTES NA ÁGUA BRUTA DO RIO DOS SINOS, TRATADA PELOS PSM E PELA ETA (AETA) ATRAVÉS DA CROMATOGRAFIA ACOPLADA À ESPECTROMETRIA DE MASSAS.	101

4.8.1 Extração das amostras da Etapa 3 por Cartucho Strata-X - SPE.....	101
4.8.2 Cromatografia Gasosa Acoplada à Espectrometria de Massas.....	102
4.8.3 Consumo Energético	103
5 RESULTADOS E DISCUSSÃO	104
5.1 CARACTERIZAÇÃO DA ÁGUA BRUTA E DA ÁGUA DE ABASTECIMENTO	
TRATADA PELA ETA	104
5.2 CARACTERIZAÇÃO DA ÁGUA FILTRADA - ETAPA 1.....	110
5.3 EXPERIMENTOS DA EDR NA ÁGUA FILTRADA, NA ÁGUA PRÉ-	
TRATAMENTO E NA ÁGUA BRUTA	112
5.3.1 Resultados da avaliação da EDR-AF	112
5.3.1.1 <i>Avaliação da diferença de potencial elétrico entre as membranas</i>	<i>114</i>
5.3.1.2 <i>Avaliação da condutividade com diferentes potenciais elétricos, após a</i>	
<i>limpeza das membranas.....</i>	<i>119</i>
5.3.1.3 <i>Avaliação da Extração percentual antes e após a limpeza das membranas</i>	
.....	<i>121</i>
5.3.1.4 <i>Avaliação da Qualidade da água- Experimento EDR-AF.....</i>	<i>124</i>
5.3.1.5 <i>Extrações percentuais do experimento em EDR-AF (após a limpeza)</i>	<i>127</i>
5.3.2 Resultados da avaliação da EDR na Água Pré-tratamento (EDR-APT) ...	129
5.3.2.1 <i>Caracterização da APT</i>	<i>129</i>
5.3.3 Resultados da avaliação da Qualidade da Água da EDR na AB (EDR-AB) ...	
.....	137
5.4 EXPERIMENTOS NA NF E OR NA ÁGUA FILTRADA, NA ÁGUA PRÉ-	
TRATAMENTO E NA ÁGUA BRUTA.....	142
5.4.1 Caracterização da Membrana de NF e OR	142
5.4.1.1 <i>Compactação da NF e OR.....</i>	<i>142</i>
5.4.1.2 <i>Permeabilidade Hidráulica da NF e OR.....</i>	<i>144</i>
5.4.1.3 <i>Capacidade seletiva das membranas de NF e OR.....</i>	<i>147</i>
5.4.2 Avaliações das eficiências na NF e na OR em AF	149
5.4.3 Resultados da Avaliação da Qualidade da Água da NF na APT (NF-APT)....	
.....	152
5.4.4 Resultados da Avaliação da Qualidade da Água- OR em APT (OR-APT) 155	
5.4.5 Resultados comparativos das tecnologias EDR, NF e OR em APT	158
5.4.6 Identificação Qualitativa dos compostos orgânicos presentes na água	
pré-tratamento (APT) tratada pelos NF e OR e da água de abastecimento	

tratada pela ETA (Aabast.) através da Cromatografia acoplada à espectrometria de massas	160
5.4.7 Resultados da Avaliação da Qualidade da Água - NF na AB (NF-AB) e da OR na AB (OR-AB)	173
5.4.7.1 <i>Caracterização dos parâmetros da AB, do permeado e do permeado, durante o estudo de concentração (10X), usando a membrana de OR, BW30(4040)</i>	<i>173</i>
5.4.7.2 <i>Caracterização dos parâmetros da AB, do permeado (NPB) e do permeado, durante o estudo de concentração (10X), usando a membrana de NF, NF90(4040)</i>	<i>179</i>
5.5 CONSUMO ENERGÉTICO	182
6 CONCLUSÃO	185
7 PERSPECTIVAS	188
REFERÊNCIAS	189

1 INTRODUÇÃO

A água é vital para o nosso planeta. A vida humana, animal e vegetal depende dela para a sua sobrevivência. No entanto, uma série de fatores levaram a escassez da água a gerar uma preocupação mundial, como o crescimento da população, o uso excessivo e a gestão inadequada da água, bem como a mudança climática (ANG et al., 2015). O crescimento industrial, especialmente nos países em desenvolvimento, levou ao aumento da descarga de resíduos industriais no meio ambiente, o que agravou seriamente a qualidade dos recursos hídricos, os quais são fontes de água para o abastecimento público.

Em razão de todo o descaso com os recursos hídricos, sem o comprometimento das políticas públicas em relação ao saneamento ambiental, verificou-se a presença de um grupo de contaminantes, denominado compostos desreguladores endócrinos (CDEs). Este grupo tem gerado um interesse crescente devido aos efeitos adversos nos sistemas endócrino humano e animal. Os CDEs estão sendo detectados em fontes de água potável, em vários países tais como: China, Japão, Coreia do Sul, Espanha e EUA (WEE; ARIS, 2017). Consequentemente, leis estão sendo regularizadas em alguns países para a regulamentação do uso de CDEs, como por exemplo, nos EUA, com a Lei de Controle de Substâncias Tóxicas, a Lei de Água Potável Segura e na Austrália, com as Diretrizes Australianas para Água Potável 2011. No Brasil, ainda não existem leis regularizando o uso de CDEs, o que evidencia a vulnerabilidade de contaminação dos recursos hídricos brasileiros.

Nesse sentido, vários estudos estão sendo realizados no que diz respeito à exposição dos CDEs, a eficiência dos tratamentos de água e o abastecimento de água potável para fins de monitoramento ambiental. Por que, notoriamente, a água potável, utilizada pela população, pode estar contaminada por estes CDEs. E a partir disso, torna-se pertinente, o questionamento de quão eficiente e adequados estão os processos convencionais de tratamento de água para uma água contaminada por estes compostos. Através de estudos, Ang et al., (2015), demonstraram que as estações de tratamento convencionais de água têm se mostrado inadequados na remoção de toxinas, pesticidas, resíduos farmacêuticos e herbicidas de recursos hídricos poluídos.

O Brasil, conforme a Agência Nacional de Águas (ANA, 2012), informa que é um país privilegiado em relação aos recursos hídricos, com 12% da água doce do

planeta. No entanto, cerca de 70% das bacias hidrográficas brasileiras estão seriamente comprometidas por altos níveis de poluição. No Estado do Rio Grande do Sul, a Bacia Hidrográfica do Rio Sinos (BHRS), abrange uma área de aproximadamente 3.696 km², correspondente a 4,4% da Bacia de Guaíba e atende a uma população de cerca de 1,3 milhões de habitantes. O Rio dos Sinos, o principal rio da BHRS, é considerado o rio mais poluído da bacia. Segundo, Ribeiro (2015), alguns parâmetros que apresentam a classificação da água em Classe 4, indicando que a esta não serve para consumo humano, conforme a CONAMA 357/2005. No entanto, muitos municípios realizam a captação da água do Rio dos Sinos para o abastecimento público, onde a Estação de Tratamento de Água (ETA), localizada na cidade de Novo Hamburgo, na região do Vale dos Sinos, cuja empresa é responsável pela captação da água para seu tratamento e distribuição à população da cidade, faz o uso da água no ponto de coleta, em que sua classificação muitas vezes é imprópria para consumo, sendo necessária um tratamento avançado para utilizá-la.

Desta forma, surgem alternativas como os Processos de Separação de Membranas (PSM), dentre elas a Eletrodialise Reversa (EDR), a Osmose Reversa (OR) e a Nanofiltração (NF) conhecidas mundialmente, como os processos de dessalinização de água e efluentes. Em todo o mundo, os PSMs já estão sendo usados no tratamento de água para o abastecimento, no entanto, no Brasil, essas tecnologias são incipientes para uso no tratamento da água. Esta tese, no entanto, aplicou os PSM em recursos hídricos poluídos, o Rio dos Sinos, considerado como classe 4, portanto, apresenta condições adversas para os PSM e segundo Oliveira (2015), análises qualitativas realizadas em coletas entre o período de 2011 a 2014 demonstram a presença de 25 CDEs, especialmente no trecho Campo Bom - Canoas do rio dos Sinos, onde existem maior influência das atividades antrópicas.

Esta tese, tem como objetivo utilizar e avaliar as tecnologias de PSM para o tratamento de água de abastecimento, na BHRS, utilizando a água do Rio dos Sinos como alimentação dos sistemas de EDR, NF e OR, verificando a eficiência em cada processo e comparando as tecnologias empregadas. Além disso, avaliar a eficiência dos PSM, bem como, o custo econômico para cada uma das tecnologias em relação ao custo do tratamento convencional de água para abastecimento.

2 OBJETIVOS

2.1 OBJETIVO GERAL

Esta tese tem como objetivo investigar a aplicação da EDR, OR e NF no tratamento de recursos hídricos poluídos, os quais são fontes de água para o abastecimento público.

2.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS

O presente estudo tem como objetivos específicos:

- Caracterizar água bruta dos Rio dos Sinos;
- Caracterizar a água tratada pela ETA do município de Novo Hamburgo;
- Caracterizar a água após o tratamento da EDR, OR e NF;
- Avaliar os parâmetros operacionais de rejeito e do permeado da OR e NF, no tratamento de água filtrada e água bruta;
- Avaliar e comparar a eficiência dos processos da EDR, NF e OR na água bruta do Rio dos Sinos;
- Calcular o consumo e custo energético de cada PSM.

3 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

Neste capítulo será apresentada uma revisão bibliográfica sobre o saneamento ambiental no Brasil, sobre a BHRS, como também o estudo das tecnologias de EDR, NF e OR empregadas no tratamento de recursos hídricos poluídos.

3.1 SANEAMENTO AMBIENTAL NO BRASIL

As políticas governamentais para o setor de saneamento básico, principalmente até a década de 1960, foram caracterizadas por medidas esporádicas e localizadas (IBGE, 2008). Com a precariedade dos investimentos, as taxas de mortalidade infantil aumentaram e houve um agravamento da deterioração sanitária. A partir da Constituição de 1988, a ênfase na descentralização e privatização traz de volta a responsabilidade de políticas públicas ao poder local. No que se refere aos serviços de saneamento básico, o processo de municipalização encontra vários desafios, como a capacidade em atender as demandas na implantação e aprimoramento dos serviços prestados (IBGE, 2008).

A Lei nº 11.445 de cinco de janeiro de 2007, denominada Lei de Diretrizes Nacionais para o Saneamento Básico, estabelece, no artigo 52, que a União deverá elaborar, sob a coordenação dos Ministérios das Cidades, o Plano Nacional de Saneamento Básico, instrumento de implementação da Política Federal de Saneamento Básico, contendo:

- a) os objetivos e metas nacionais e regionalizadas, de curto, médio e longo prazos, para a universalização dos serviços de saneamento básico no território nacional, observando a compatibilidade com os demais planos e políticas públicas da União;
- b) as diretrizes e orientações para o equacionamento dos condicionantes de natureza político-institucional, legal e jurídica, econômico-financeira, administrativa, cultural e tecnológica com impacto na consecução das metas e objetivos estabelecidos;
- c) a proposição de programas, projetos e ações necessárias para atingir os objetivos e as metas da Política Federal de Saneamento Básico, com identificação das respectivas fontes de financiamento;
- d) as diretrizes para o planejamento das ações de saneamento básico em áreas de especial interesse turístico;
- e) os procedimentos para a avaliação sistemática de eficiência das ações executadas.

Segundo a Lei nº 11.445/2007, considera-se que, saneamento básico é o conjunto de serviços, infraestruturas e instalações operacionais de:

- a) abastecimento de água potável: constituído pelas atividades, infraestruturas e instalações necessárias ao abastecimento público de água potável, desde a captação até as ligações prediais e respectivos instrumentos de medição;
- b) esgotamento sanitário: constituído pelas atividades, infraestruturas e instalações operacionais de coleta, transporte, tratamento e disposição final adequados dos esgotos sanitários, desde as ligações prediais até o seu lançamento final no meio ambiente;
- c) limpeza urbana e manejo de resíduos sólidos: conjunto de atividades, infraestruturas e instalações operacionais de coleta, transporte, transbordo, tratamento e destino final do lixo doméstico e do lixo originário da varrição e limpeza de logradouros e vias públicas;
- d) drenagem e manejo das águas pluviais, limpeza e fiscalização preventiva das respectivas redes urbanas: conjunto de atividades, infraestruturas e instalações operacionais de drenagem urbana de águas pluviais, de transporte, detenção ou retenção para o amortecimento de vazões de cheias, tratamento e disposição final das águas pluviais drenadas nas áreas urbanas.

De acordo com a Lei nº 11.445/2007, o abastecimento de água é uma questão essencial para as populações e fundamental a ser resolvida pelos riscos que sua ausência ou seu fornecimento inadequado podem causar à saúde pública. Conforme a Pesquisa Nacional de Saneamento Básico de 2008, a maioria da população é atendida por serviço de abastecimento de água (99,4%). Esta foi a última Pesquisa Nacional de Saneamento Básico realizado pelo IBGE, isto indica o quanto é necessário, um estudo mais recente, com dados mais atualizados. O IBGE traz a público os resultados da pesquisa realizada em 2008, em convênio com o Ministério das Cidades, em um momento onde a questão do saneamento básico ganha dimensão maior com a promulgação da Lei nº 11.445/2007. A Tabela 1 demonstra o comparativo entre municípios com serviço de abastecimento de água, entre 2000 e 2008.

Tabela 1 – Municípios, total e com serviço de abastecimento de água, segundo as Grandes Regiões, entre 2000 e 2008

<i>Grandes regiões</i>	<i>Municípios</i>					
	2000			2008		
	Total	Com serviço de abastecimento de água		Total	Com serviço de abastecimento de água	
		Total	(%)		Total	(%)
Brasil	5507	5391	97,9	5564	5531	99,4
Norte	449	422	94,0	449	442	98,4
Nordeste	1787	1722	96,4	1793	1772	98,8
Sudeste	1666	1666	100	1668	1668	100
Sul	1159	1142	98,5	1188	1185	99,7
Centro-oeste	446	439	98,4	466	464	99,6

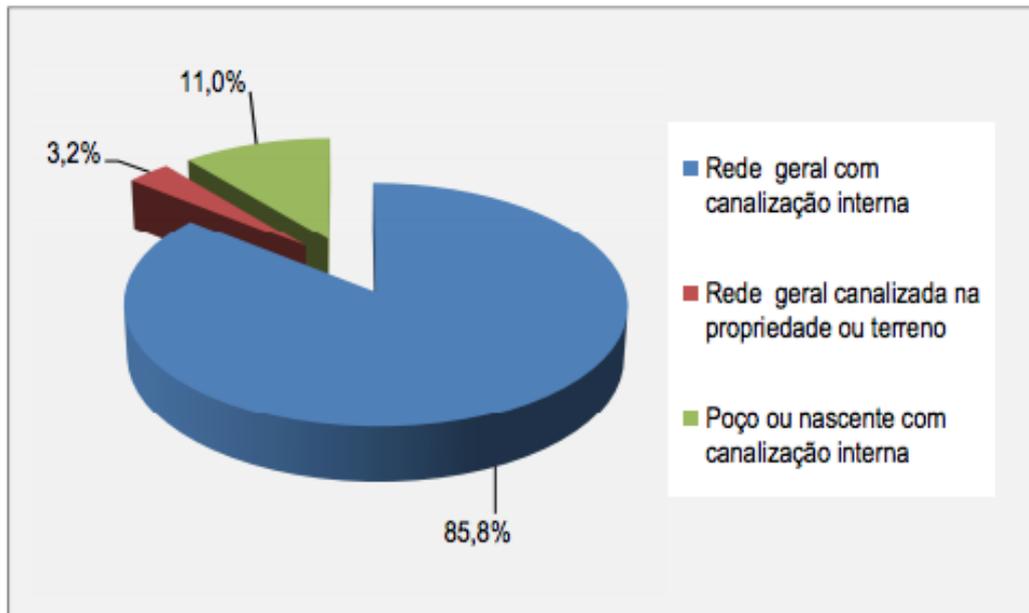
Fonte: IBGE, Diretoria de Pesquisas, Departamento de População e Indicadores Sociais, Pesquisa Nacional de Saneamento Básico (2008)

Conforme Tabela 1, no período de 2000 para 2008, houve um aumento de 1,5 % da totalidade dos municípios com serviço de abastecimento de água, onde apenas 33 municípios brasileiros ainda permanecem sem serviço de abastecimento de água por rede geral. Destes, a maioria situa-se nas regiões norte e nordeste. De acordo com o IBGE (2008), 99,4% dos municípios possuem serviço de abastecimento de água.

Segundo o IBGE (2008) as economias ativas residenciais abastecidas por rede geral cresceram 78,6% em 2008. O maior crescimento foi observado na Região Nordeste (39,2%), seguida da Centro-Oeste (39,1%), e Região Norte com o menor crescimento (23,1%).

A cidade de Novo Hamburgo, possui 83% dos domicílios abastecidos com rede geral de abastecimento (Plano Municipal de Saneamento Básico-Novo Hamburgo, 2014). O município também apresenta um índice de coleta e tratamento de esgoto reduzido, limitando-se a cerca de 4% do total gerado na cidade. Atualmente a maior parte da cidade faz uso de soluções individuais (tanque séptico seguido de filtro anaeróbio), com disposição do efluente na rede pública de drenagem pluvial (PLANO MUNICIPAL DE SANEAMENTO BÁSICO-NOVO HAMBURGO, 2014).

De acordo com o Plano Municipal Básico de Novo Hamburgo, observa-se que em uma perspectiva histórica, as políticas públicas de saneamento básico não foram capazes de propiciar a universalização do acesso às soluções e aos serviços públicos de saneamento básico de qualidade, que teriam proporcionado melhores condições de vida neste país. A situação das formas adequadas e precárias de atendimento por abastecimento de água da população brasileira, segundo dados do Plano Nacional de Saneamento Básico (2013), são apresentadas na Figura 1.

Figura 1 – Situação do atendimento em abastecimento de água no País

Fonte: PLANSAB - Plano Nacional de Saneamento Básico (2013)

O atendimento adequado para o abastecimento público é o fornecimento de água potável por rede de distribuição ou por poço, nascente ou cisterna, com canalização interna, sem intermitências. O atendimento precário, entre o conjunto com fornecimento por rede ou poço, é a parcela dos domicílios que não possui canalização interna, recebe água fora dos padrões e tem intermitência prolongada ou racionamentos.

Em relação à qualidade da prestação dos serviços no ano de 2010, conforme dados do Sistema de Informação de Vigilância da Qualidade da Água para Consumo Humano (SISAGUA), aproximadamente 38 milhões de brasileiros receberam água em suas residências, proveniente de 1.046 sistemas públicos de abastecimento de água (SAA) que não atendiam plenamente ao padrão de potabilidade estabelecido pela Portaria Nº 2.914/2011 do Ministério da Saúde relativo ao parâmetro coliformes termotolerantes. Em 2011, esse número chegou a 52 milhões de pessoas abastecidas, considerando os dados desconformes de 1.034 SAA. Este dado totalizou a população atendida que apresentou, ao menos, uma não conformidade estabelecida pela Portaria Nº 2.914/2011. Na Tabela 2, apresenta-se a situação dos SAA registrados no SISAGUA por macrorregião, segundo a desconformidade para coliformes termotolerantes (IBGE, 2011).

Tabela 2 – Situação dos sistemas de abastecimentos de água registrados no SISAGUA por macrorregião, segundo a desconformidade em relação a termotolerantes, 2011

Região	2011		
	SAA	SAA com coliformes termotolerantes	População atendida pelos SAA com coliformes termotolerantes
Norte	370	43	345.717
Nordeste	1.843	397	9.126.298
Sudeste	3.344	297	31.380.484
Sul	2.040	152	5.583.722
Centro-Oeste	851	145	5.915.270
Brasil	8.448	1.034	52.351.491

Fonte: adaptado de PLANSAB - Plano Nacional de Saneamento Básico (2013)

Observa-se que a população atendida pelos SAA não conforme é relevante, principalmente para as regiões Sudeste e Nordeste, o que indica a necessidade de adequação ao padrão de potabilidade por parte dos prestadores do serviço público de abastecimento de água. Em relação à população brasileira atual (207,7 milhões), o percentual de população atendida pelos SAA com desconformidades atinge cerca de 25%. Percebe-se o quão evidente está sinalizado nesta pesquisa a necessidade de tratamentos de água mais adequados e como confiar nos SAA que não garantem uma qualidade de água potável para a população.

Na região do Vale dos Sinos, de acordo com os dados disponibilizados no site da companhia responsável pelo abastecimento e tratamento de água do município de NH, no mês de abril de 2018, apresentou um percentual de amostras com coliformes totais em 3,9% (Serviços de Água e Esgoto de Novo Hamburgo - COMUSA), o que apesar da desconformidade, está de acordo com a Portaria Nº 2.914/2011.

Entre os demais serviços de saneamento básico, o esgotamento sanitário é o que tem a menor presença nos municípios brasileiros. Dos 5564 municípios existentes no Brasil, em 2008, 55,2% dos municípios possuem rede coletora de esgoto. A região com menor rede coletora de esgoto é a Região Norte, com apenas 13,3%. A região sudeste é a que tem maior proporção de municípios com esgoto coletado (95%). A Tabela 3, representa a proporção de municípios, por condição de esgotamento sanitário.

Tabela 3 – Municípios, total, com rede coletora de esgoto, com tratamento de esgoto e sem tratamento, segundo as Grandes Regiões – 2008

Grandes Regiões	Municípios			
	Total	Com rede coletora de esgoto	%	Com tratamento de esgoto
Brasil	5564	3069	55,2	1584
Norte	449	60	13,3	34
Nordeste	1793	819	45,7	341
Sudeste	1668	1586	95	808
Sul	1188	472	39,7	286
Centro-Oeste	466	132	28,3	118

Fonte: IBGE, Diretoria de Pesquisas, Departamento de População e Indicadores Sociais, Pesquisa Nacional de Saneamento Básico (2008)

Dos municípios brasileiros que possuem rede coletora de esgoto, 51,6% tratam o esgoto coletado. No entanto, no Brasil, ainda 44,8% dos municípios não possuem rede coletora de esgotos. O que indica a deficiência das políticas públicas e a ineficácia do Plano Nacional de Saneamento Básico. Apesar da região sudeste possuir a maior rede coletora de esgoto (95%), não é a maior em esgoto tratado (50,9%). No Sul e Centro-Oeste, há uma rede coletora de apenas 39,7% e 28,3%, mas destes são tratados, no entanto, 60,6% e 89,4% do esgoto, respectivamente. Ainda é grande o volume de esgoto no qual é lançado *in natura* nos corpos hídricos ou no solo, comprometendo a qualidade da água utilizada para o abastecimento, desta forma, dificultando o tratamento da água (IBGE, 2008). Além disso, as bases de dados disponíveis não permitem identificar os níveis de tratamento de esgotos aplicados, informação fundamental, dado seu reatamento não só na saúde pública, mas na qualidade dos corpos receptores para usos como o próprio abastecimento público.

3.1.1 Legislações utilizadas como referência

A legislação utilizada para a determinação da classificação da qualidade da água é a Resolução número 357 de 17 de março de 2005 do CONAMA que *Dispõe sobre a classificação dos corpos de água e diretrizes ambientais para o seu enquadramento, bem como estabelece as condições e padrões de lançamento de efluentes, e dá outras providências*, considera, por exemplo, que para atender as necessidades da comunidade, o enquadramento dos corpos de água deve estar baseado em níveis de qualidade das águas (CONAMA 357, 2005).

De acordo com a Resolução 357/2005 do CONAMA, as águas doces, salobras e salinas são classificadas em treze classes de qualidade para seus usos. Cinco de tais classes são definidas para classificação de enquadramento das águas doces superficiais (Tabela 4).

Tabela 4 – Classes de Enquadramento Conforme usos para a Categoria de Águas Doces, segundo CONAMA 357/2005

Classificação	Destinação
Classe Especial	<ul style="list-style-type: none"> a) Abastecimento para consumo humano, com desinfecção; b) Preservação do equilíbrio natural das comunidades aquáticas; c) Preservação dos ambientes aquáticos em unidades de conservação e proteção integral.
I - Classe 1	<ul style="list-style-type: none"> a) Abastecimento para consumo humano, após tratamento simplificado; b) Proteção das comunidades aquáticas; c) Recreação de contato primário, tais como natação, esqui aquático e mergulho, conforme Resolução CONAMA nº 274, de 2000; d) Irrigação de hortaliças que são consumidas cruas e de frutas que se desenvolvam rentes ao solo e que sejam ingeridas cruas sem remoção de película; e) Proteção das comunidades aquáticas em terras indígenas.
II - Classe 2	<ul style="list-style-type: none"> a) Abastecimento para consumo humano, após tratamento convencional; b) Proteção das comunidades aquáticas; c) Recreação de contato primário, tais como natação, esqui aquático e mergulho, conforme resolução CONAMA nº 274, de 2000; d) Irrigação de hortaliças, plantas frutíferas e de parques, jardins, campos de esporte e lazer, com os quais o público possa vir a ter contato direto; e) Aquicultura e à atividade de pesca.
III - Classe 3	<ul style="list-style-type: none"> a) Abastecimento para consumo humano, após tratamento convencional ou avançado; b) Irrigação de culturas arbóreas, cerealíferas e forrageiras; c) Pesca amadora; d) Recreação de contato secundário; e) Dessedentação de animais.
IV - Classe 4	<ul style="list-style-type: none"> a) Navegação; b) Harmonia paisagística.

Fonte: adaptado da CONAMA 357/2005

Alguns dos padrões de qualidade para enquadramento das águas doces e seus respectivos valores máximos permitidos dos parâmetros são definidos conforme a Tabela 5. Para a Classe Especial, deverão ser mantidas as condições naturais do corpo de água.

Tabela 5 – Padrões de Qualidades de Água Doce, segundo CONAMA 357/2005

Parâmetros	Unidade	Classe 1	Classe 2	Classe 3	Classe 4
Oxigênio Dissolvido	mgL ⁻¹ O ₂	≥ 6,0	≥ 5,0	≥ 4,0	> 2,0
Coliformes Fecais	NMP100 mL ⁻¹	200	1.000	4.000	-
pH	-	Entre 6 e 9	Entre 6 e 9	Entre 6 e 9	Entre 6 e 9
DBO ₅	mg L ⁻¹ O ₂	≤ 3,0	≤ 5,0	≤ 10,0	-
Nitrogênio Amoniacal	mg L ⁻¹ N	<ul style="list-style-type: none"> • 3,7 mg/L N, para pH ≤ 7,5 • 2,0 mg/L N, para 7,5 < pH ≤ 8,0 • 1,0 mg/L N, para 8,0 < pH ≤ 8,5 • 0,5 mg/L N, para pH > 8,5 	<ul style="list-style-type: none"> • 3,7 mg/L N, para pH ≤ 7,5 • 2,0 mg/L N, para 7,5 < pH ≤ 8,0 • 1,0 mg/L N, para 8,0 < pH ≤ 8,5 • 0,5 mg/L N, para pH > 8,5 	<ul style="list-style-type: none"> • 13,3 mg/L N, para pH ≤ 7,5 • 5,6 mg/L N, para 7,5 < pH ≤ 8,0 • 2,2 mg/L N, para 8,0 < pH ≤ 8,5 • 1,0 mg/L N, para pH > 8,5 	-
Nitrato	mg L ⁻¹ N	10	10	10	-
Fósforo Total	mg L ⁻¹ P	Lêntico 0,02 Intermitente 0,025 Lótico 0,1	Lêntico 0,03 Intermitente 0,05 Lótico 0,1	Lêntico 0,05 Intermitente 0,075 Lótico 0,15	-
Turbidez	UNT	≤ 40	≤ 100	≤ 100	-
Sólidos Totais	mg L ⁻¹	500	500	500	-
Cobre	mg L ⁻¹ Cu	0,009	0,009	0,013	-
Cromo total	mg L ⁻¹ Cr	0,5	0,05	0,05	-
Alumínio	mg L ⁻¹ Al	0,1	0,1	0,2	-
Chumbo	mg L ⁻¹ Cd	0,01≤	0,01	0,033	-
Ferro	mg L ⁻¹ Fe	0,3	0,3	5	-
Níquel	mg L ⁻¹ Ni	0,025	0,025	0,025	-
Zinco	mg L ⁻¹ Zn	0,18	0,18	5,0	-

Fonte: adaptado da CONAMA 357/2005

(-) sem valor máximo permitido

Segundo a Portaria Nº 2.914, de 12 de dezembro de 2011, dispõe sobre os procedimentos de controle e de vigilância da qualidade da água para consumo humano e seu padrão de potabilidade. Conforme, o Artigo 2º. Esta Portaria se aplica à água destinada ao consumo humano proveniente de sistema e solução alternativa de abastecimento de água. Além disso, de acordo com o Artigo 3º. Toda água destinada ao consumo humano, distribuída coletivamente por meio de sistema ou solução alternativa coletiva de abastecimento de água, deve ser objeto de controle e vigilância da qualidade da água. Dessa forma, segundo a Portaria Nº 2.914/2011,

ficam estabelecidos valores máximos permitidos (VMP) de alguns parâmetros conforme Tabela 6.

Tabela 6 – Tabela de padrão de potabilidade para substâncias químicas que representam riscos à saúde, segundo a Portaria Nº 2.914/2011

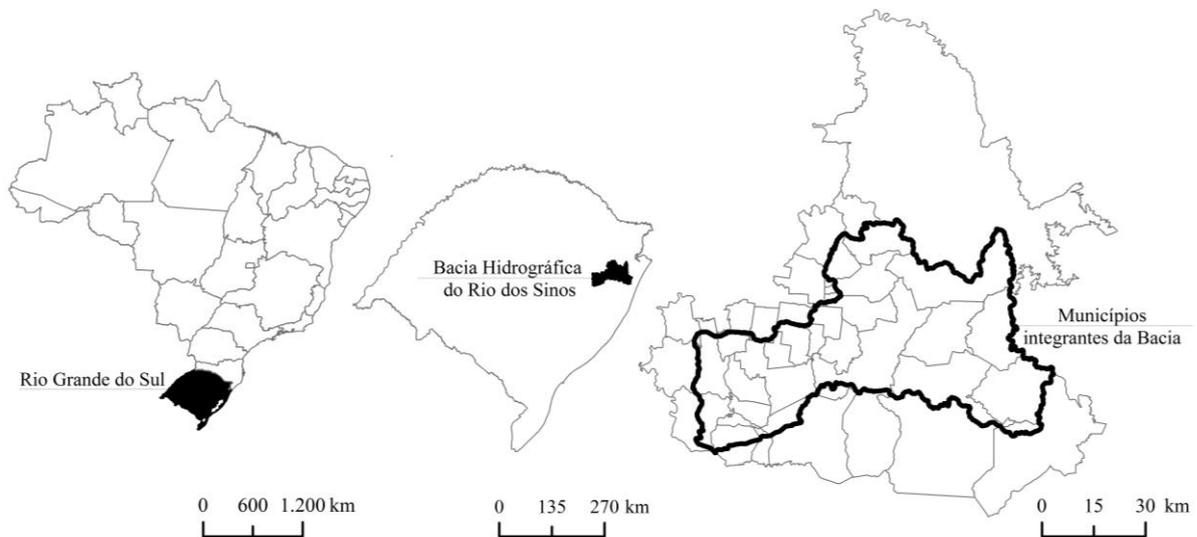
Parâmetros	Unidade	VMP		Unidade	VMP
Antimônio	mg L ⁻¹	0,005	Acrilamida	µg L ⁻¹	0,5
Arsênio	mg L ⁻¹	0,01	Benzeno	µg L ⁻¹	5
Bário	mg L ⁻¹	0,7	Benze(a)pireno	µg L ⁻¹	0,7
Cádmio	mg L ⁻¹	0,005	Cloreto de Vinila	µg L ⁻¹	2
Chumbo	mg L ⁻¹	0,01	1,2 Dicloroetano	µg L ⁻¹	10
Cianeto	mg L ⁻¹	0,07	1,1 Dicloroetano	µg L ⁻¹	30
Cobre	mg L ⁻¹	2	1,2 Dicloroetano	µg L ⁻¹	50
Cromo	mg L ⁻¹	0,05	Diclorometano	µg L ⁻¹	20
Fluoreto	mg L ⁻¹	1,5	Di(2-etilhexil) ftalato	µg L ⁻¹	8
Mercúrio	µg L ⁻¹	1	Estireno	µg L ⁻¹	20
Níquel	mg L ⁻¹	0,07	Pentaclorofenol	µg L ⁻¹	9
Nitrato	mg L ⁻¹	10	Tetracloroeto de Carbono	µg L ⁻¹	4
Nitrito	mg L ⁻¹	1	Tetracloroetano	µg L ⁻¹	40
Selênio	mg L ⁻¹	0,01	Triclorobenzenos	µg L ⁻¹	20
Urânio	mg L ⁻¹	0,03	Tricloroetano	µg L ⁻¹	20
Alumínio	mg L ⁻¹	0,2			
Cloreto	mg L ⁻¹	250			
Cor Aparente	uH	15			
1,2 diclorobenzeno	mg L ⁻¹	0,01			
1,4 diclorobenzeno	mg L ⁻¹	0,03			
Etilbenzeno	mg L ⁻¹	0,2			
Ferro	mg L ⁻¹	0,3			
Manganês	mg L ⁻¹	0,1			
Monoclorobenzeno	mg L ⁻¹	0,12			
Sódio	mg L ⁻¹	200			
Sólidos dissolvidos totais	mg L ⁻¹	1000			
Sulfato	mg L ⁻¹	200			
Surfactantes	mg L ⁻¹	0,5			
Tolueno	mg L ⁻¹	0,17			
Turbidez	uT	5			
Zinco	mg L ⁻¹	5			
Escherichia coli	NMP100mL ⁻¹	Ausência			
Coliformes Totais	NMP100mL ⁻¹	Ausência em 95% das amostras examinadas			

Fonte: adaptado da Portaria Nº 2.914/2011

3.2 BACIA HIDROGRÁFICA DO RIO DOS SINOS

A BHRS localiza-se na porção leste do Estado do Rio Grande do Sul, compreendendo uma das nove bacias que englobam a Região Hidrográfica do Guaíba. Situada entre as coordenadas geográficas de 29°20' a 30°10' de latitude Sul e 50°15' a 51°20' de longitude Oeste, possui uma área de aproximadamente 3.696 km², o que corresponde a 1,3% da área total do Estado do Rio Grande do Sul e 4,4% da Região Hidrográfica do Guaíba. De acordo com a Figura 2, apresenta-se a área de estudo: a oeste e norte com as Bacias do Rio Caí e Taquari Antas; ao sul com a Bacia do Baixo Jacuí e Lago Guaíba; e a Leste com a Bacia do Rio Gravataí e Bacia do Rio Tramandaí (PLANO SINOS, 2016; SEMA, 2016).

Figura 2 – Localização da Bacia Hidrográfica do Rio dos Sinos



Fonte: Plano Sinos (2016)

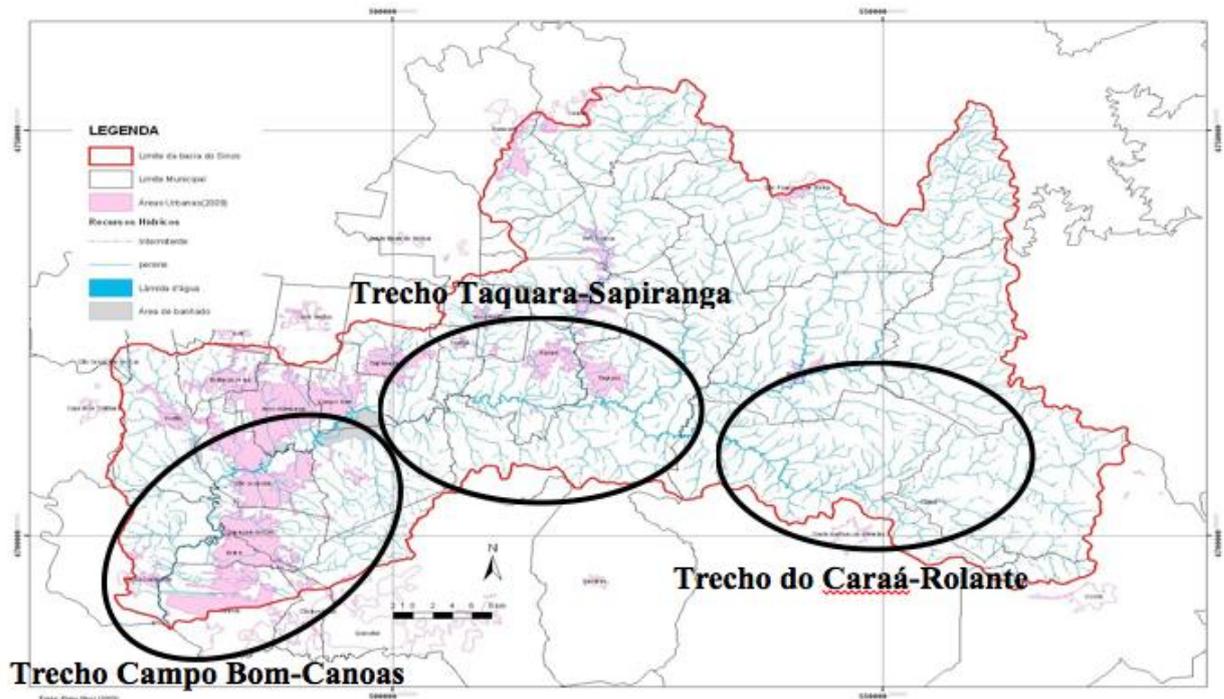
Ao todo são 32 municípios que englobam a área da BHRS, correspondendo a um total de 1.346.151 habitantes, considerando apenas as áreas inseridas na bacia. Desse total 1.281.620 estão estabelecidas em áreas urbanas, e 54.531 residem em áreas rurais, conformando uma taxa de urbanização de 95%, o que é relativamente superior à média do estado de 83% (PLANO SINOS, 2016).

O Rio dos Sinos, o principal rio da BHRS tem cerca de 190 km de curso até sua foz no município de Canoas que, somados aos demais corpos d'água da bacia, totalizam uma rede de drenagem de 3.471 km de extensão. Seus principais afluentes são, no sentido das cabeceiras para a foz: o Rio Rolante, o Rio da Ilha e o Rio Paranhana, todos pela margem direita e com nascentes na região serrana (municípios

de São Francisco de Paula e Canela). Suas nascentes estão localizadas na Serra Geral, próximo ao município de Caraá, este, a cerca de 600 metros de altitude, correndo no sentido Leste-Oeste até a cidade de São Leopoldo, onde muda para a direção norte-sul, desembocando no delta do Rio Jacuí entre a ilha Grande dos Marinheiros e das Garças, a uma altitude de 12 metros (FEPAM, 2012). Além disso, contabiliza com 1106 arroios intermitentes e 1402 arroios perenes, que totalizam mais de 3,3 mil quilômetros de percurso.

A BHRS também pode ser subdivida em três trechos, que correspondem a características semelhantes em relação ao relevo e uso do solo, conforme a Figura 3 (RIBEIRO, 2016).

Figura 3 – Delimitação dos trechos do Caraá-Rolante, Taquara-Sapiranga e Campo Bom-Canoas do Rio dos Sinos



Fonte: Ribeiro (2016)

A seguir, segundo Ribeiro (2016) serão caracterizados os trechos da BHRS conforme a Figura 3:

- **Trecho do Caraá-Rolante:** ocupando cerca de 47,5% da área da Bacia, possui a maior parte do território nas cotas próximas a 1.000 metros em relação ao nível do mar e uma ocupação rarefeita com uso predominantemente rural. Apresentação vegetação ciliar e pequenos banhados. São áreas de baixa densidade populacional, com pequenas propriedades rurais cuja agricultura é diversificada com

culturas de arroz, cana de açúcar e hortaliças. A pecuária também é pouco desenvolvida.

- **Trecho Taquara-Sapiranga:** corresponde a 26,5% da Bacia, com cotas medianas, ainda não apresenta a região mais urbanizada da mesma, porém já estabelece alguns municípios com grande concentração populacional. Este trecho recebe o rio Paranhana, que drena uma área de 580 km², possui alto índice volumétrico, tornando seus afluentes importantes na definição do regime hídrico do rio.

- **Trecho Campo Bom-Canoas:** com aproximadamente 26% da área da Bacia, essa região concentra as maiores cidades, e conseqüentemente o maior número de habitantes e indústria. Porém, cabe destacar uma grande área de cultivo de arroz, além das altitudes baixas que se estabelecem até as cotas de 200 metros em relação ao nível do mar. De Campo Bom até a foz no delta do Jacuí ocorre uma grande concentração populacional e industrial, onde os principais arroios formadores drenam grandes centros urbanos, como Campo Bom (arroio Schmidt), Novo Hamburgo (arroio Pampa e arroio Luiz Rau), São Leopoldo (arroio Peão e canal João Corrêa), Estância Velha e Portão (arroio Portão), Sapucaia do Sul (arroio José Joaquim) e Esteio e zona norte de Canoas (arroio Sapucaia). Neste trecho, existem áreas designadas a agricultura, que são regiões planas e alagáveis utilizadas geralmente para o cultivo de arroz. Já no trecho entre Três Coroas e o município de Canoas predominam áreas urbanizadas com alto grau de industrialização (PLANO SINOS, 2016).

Segundo a Fundação Estadual de Proteção Ambiental (FEPAM, 2016), o Rio dos Sinos é considerado o mais poluído da região hidrográfica do Guaíba. Este fato decorre da grande concentração urbana e industrial em alguns pontos da bacia, que caracteriza os principais problemas ambientais. Já nas áreas rurais, os problemas recorrentes são devido à erosão do solo, à contaminação devido à utilização de agrotóxicos, aos assoreamentos dos cursos da água e aos dejetos de animais que atingem o rio.

Diante do exposto, a qualidade da água do Rio dos Sinos varia ao longo dos seus trechos, sendo enquadrado em Classe 4, em um dos trechos do rio. A seguir consta a Figura 4, a qual apresenta as classes de água do Rio dos Sinos conforme CONAMA 357/2005, ilustradas nas seguintes colorações: Classe 1 – verde; Classe 2 – amarelo; Classe 3 – laranja; Classe 4 – vermelho (PLANO GERENCIAMENTO DA BACIA HIDROGRÁFICA DO RIO DOS SINOS, 2013).

por exemplo, ANA (Nacional), CETESB (São Paulo), FEPAM (Rio Grande do Sul), entre outros, para monitoramento ambiental de recursos hídricos. Para o cálculo desse índice, são considerados os parâmetros: pH, Turbidez, Coliformes Termotolerantes, DBO, Nitrogênio Total, Fósforo Total, Temperatura, Resíduo Total e Oxigênio Dissolvido. Conforme a Tabela 7, as classes de índices de qualidade são cinco: ótima, boa, regular, ruim e péssima (ANA, 2012).

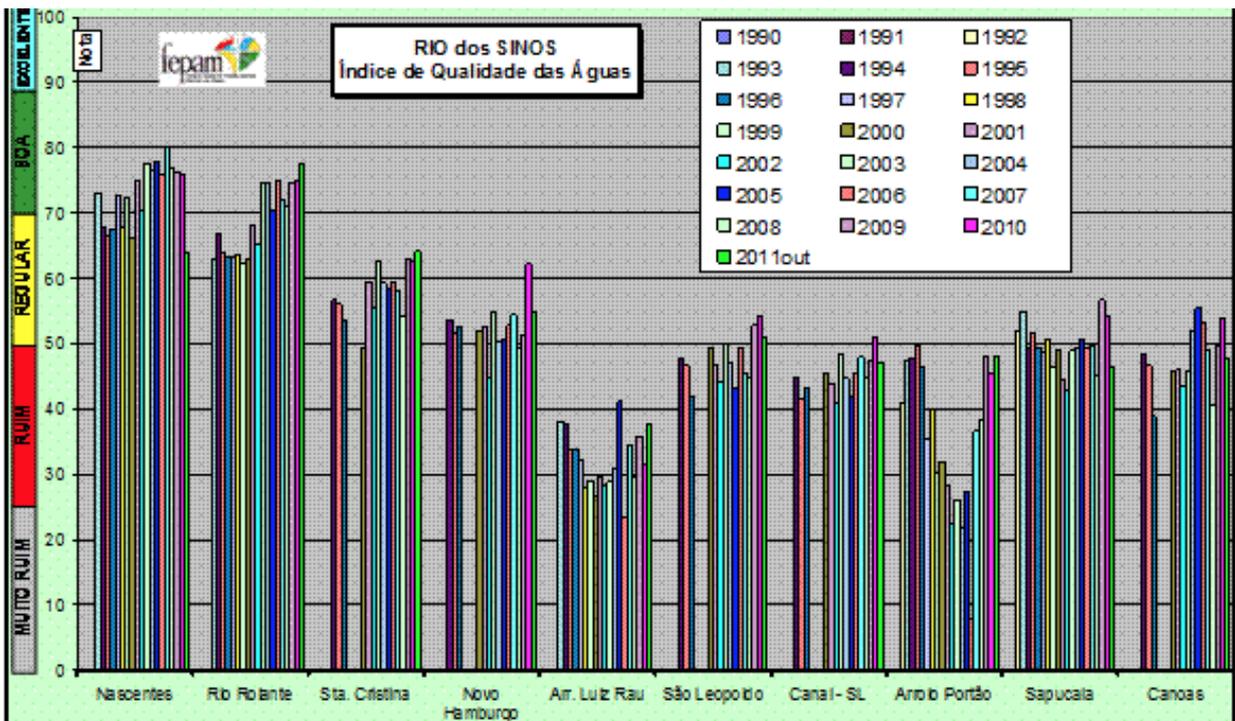
Tabela 7 – Classes de Índice de Qualidade de Água

Qualidade Ótima	$79 < IQA \leq 100$
Qualidade Boa	$51 < IQA \leq 79$
Qualidade Regular	$36 < IQA \leq 51$
Qualidade Ruim	$19 < IQA \leq 36$
Qualidade Péssima	$IQA < 19$

Fonte: adaptado da ANA (2012)

O Índice de Qualidade das Águas (IQA) visa avaliar as condições de uso da qualidade da água para fins de abastecimento público, sendo atribuídos valores de 0 a 100 conforme a qualidade da água (FEPAM, 2016). A Figura 5 a seguir mostra um gráfico com o IQA em diversos locais do Rio dos Sinos entre 1990 e 2011 (FEPAM, 2016).

Figura 5 – Índice da Qualidade da Água do Rio dos Sinos entre 1990 e 2011



Fonte: FEPAM (2016)

Analisando-se a Figura 5, pode-se verificar um índice de qualidade das águas nas nascentes na maioria dos anos, classificada como uma água de IQA boa, no entanto, no ano de 2011 há uma piora na qualidade de água das nascentes, passando de IQA boa para regular. Isto mostra que as nascentes podem não estar sendo preservadas, com ação antrópica relacionada à poluição nestes locais. Conforme FEPAM (2016), o trecho Caará-Rolante do Rio dos Sinos, desde as nascentes em Caraá até Campo Bom apresenta boa oxigenação, e concentrações de matéria orgânica com predominância na Classe 1 da CONAMA. Trata-se de uma área de baixa concentração populacional e de atividades agrícolas.

Já na região da cidade de Novo Hamburgo, onde está situada a ETA do Vale dos Sinos e onde foi realizado o estudo em questão, a qualidade da água encontra-se enquadrada em relação ao IQA, como regular, nos últimos três anos, embora em 2011, a qualidade da água tenha apresentado declínio. Em relação a classificação da CONAMA 357/2005, a água de Novo Hamburgo é classificada na Classe 4, ou seja, imprópria para consumo humano, conforme a Figura 4.

3.2.1 Poluição do Rio dos Sinos – Município Novo Hamburgo

Em relação à BHRS, vários estudos avaliaram a qualidade das águas do Rio dos Sinos. No entanto, neste trabalho, a ETA localiza-se no município de Novo Hamburgo, desta forma, foi dado ênfase ao trecho Campo Bom-Canoas, onde o arroio Pampa, que pertence a este trecho do Rio dos Sinos, drena áreas urbanizadas da cidade de Novo Hamburgo, onde ocorre à montante deste arroio, a captação da água para ETA.

Segundo o Plano Sinos- Plano de Gerenciamento BHRS, em relação aos parâmetros monitorados: Oxigênio Dissolvido (OD), demanda bioquímica de oxigênio (DBO_5), fósforo total, nitrogênio amoniacal, nitratos e coliformes fecais, além dos metais tóxicos: níquel, chumbo, cobre, zinco, mercúrio e cromo, o trecho Campo Bom-Canoas se encontra enquadrado na Classe 4, incluindo a cidade de Novo Hamburgo. Em relação aos metais tóxicos, verificou-se uma elevada concentração de níquel, zinco e cromo, pois o município de Novo Hamburgo possui metalúrgicas com galvanoplastia e são potencialmente as principais fontes geradoras destes metais (Plano Sinos- Plano de Gerenciamento da BHRS).

Macedo (2009) avaliou a qualidade da água do Rio dos Sinos através de parâmetros físico-químicos, em quatro pontos do Rio dos Sinos, o primeiro ponto situado na nascente do rio, o segundo em Parobé, o terceiro em Novo Hamburgo e o quarto em Sapucaia. Segundo Macedo (2010), as condições da qualidade da água, especialmente no trecho Campo Bom – Canoas, são preocupantes. Em relação ao IQA, o Rio dos Sinos e o Rio Guaíba apresentaram condições ruins em função das cargas de esgotos domésticos não tratados.

Blume et al. (2010) avaliaram a qualidade do Rio dos Sinos, em quatro pontos de coletas, sendo um ponto, em Novo Hamburgo. Os resultados foram analisados com base na resolução CONAMA 357/2005 e também foi utilizado o IQA. No local de coleta em Novo Hamburgo, um dos parâmetros, o DBO_5 , ultrapassou o valor máximo de 10 mgL^{-1} , para um rio classe 3. A alta concentração de coliformes fecais, neste mesmo local de coleta, indica altos níveis de contaminação. Este fato pode ser explicado pelo aumento da urbanização e a falta de infraestrutura na região. Este local exibiu o pior perfil entre todos os locais analisados, obtendo a maior frequência de classe 4 do rio.

Oliveira (2015) estudou a genotoxicidade da água do Rio dos Sinos em conjunto com análises físico-químicas da água em questão. As amostras foram coletadas nas cidades de Novo Hamburgo e São Leopoldo, nos períodos do verão de 2010 e outono de 2011. As águas analisadas apresentaram substâncias com potencial efeito tóxico e genotóxico. Salientou a presença de cromo hexavalente nas águas, como possível contribuinte para o efeito tóxico e genotóxico verificado. O estudo também identificou alterações decorrentes das condições climáticas. Os resultados da DQO e da DBO₅, no outono, foram inferiores quando comparados com as amostras coletadas no verão, os teores reduziram cerca de 50% do verão para o outono, resultado atribuído à redução do nível de água do rio no verão.

Siqueira (2012) desenvolveu uma metodologia analítica para determinação de poluentes orgânicos persistentes (POPs) em águas superficiais para a sua caracterização na água do Rio dos Sinos utilizando a combinação de extração em fase sólida associada à cromatografia gasosa acoplada à espectrometria de massas quadrupolar (GC/qMS). Foram realizadas três expedições de amostragens no ano de 2011, fevereiro, maio e dezembro, em 10 pontos ao longo do Rio dos Sinos. A partir deste método desenvolvido, identificou-se, qualitativamente, 74 compostos orgânicos, dentre eles alcanos, alcenos, aminas, aldeídos, álcoois, ésteres, bifenilas e ftalatos. Na avaliação quantitativa, dentre os 20 poluentes orgânicos persistentes estudados, o único poluente quantificado foi o naftaleno. Em relação à identificação de compostos orgânicos e a quantificação do naftaleno, ressaltou a necessidade de intensificar as pesquisas de orgânicos nas águas bem como nos sedimentos da bacia hidrográfica do Rio dos Sinos.

Konzen (2013) avaliou a condição do Rio dos Sinos, segundo dados do IQA da FEPAM de 2000 a 2008 do Rio dos Sinos e concluiu que no trecho inferior em Novo Hamburgo, próximo ao local de captação da ETA do município, é um dos pontos mais críticos do rio, pois apresenta uma grande intervenção antrópica urbana em seu entorno, muito próxima ao leito do rio. Próximo a este ponto, existe uma lavoura de arroz irrigado, além da existência da prática da Silvicultura. Neste trecho, o IQA permaneceu em todos os anos estudados na mesma qualidade Ruim.

Nascimento et al. (2013) analisaram as condições da qualidade da água do Rios Sinos, segundo a resolução CONAMA 357/2005. O conjunto de parâmetros avaliados revelou um rio que tem características diferentes em cada trecho. No trecho Campo Bom – Canoas atinge a classe 4. As amostras foram coletadas entre julho de

2011 e julho de 2012. O monitoramento aponta como resíduos domésticos e industriais como as principais fontes de poluição. Não foi encontrado neste estudo metais e pesticidas.

Konzen, Figueiredo e Quevedo (2015) utilizaram dados do IQA da FEPAM de 2000 a 2008 do Rio dos Sinos e concluíram, mediante análise estatística, que no Rio dos Sinos, em Novo Hamburgo, o IQA, manteve-se dentro do intervalo de ruim, em todos os anos estudados, sendo o local de piores indicadores ao longo do tempo. O DBO, estava perto do valor máximo: 10 mgL^{-1} , o OD, sua média se encontrava abaixo do valor esperado (superior a 4 mgL^{-1}), o índice de Fenol, tinha níveis mais elevados do que estava na CONAMA 357/2005. Neste local também houve presença de metais tóxicos como zinco, cromo, cobre e níquel.

Segundo Ribeiro (2016), através dos 34 parâmetros avaliados, o rio foi classificado conforme a resolução CONAMA 357/2005, como classe 4, para o parâmetro coliformes fecais. Desta forma, indicando, a falta de saneamento básico e o descaso dos órgãos públicos com a população que utiliza essa água para consumo. Os resultados estão correlacionados com a presença de compostos orgânicos no sedimento, particularmente o nitrobenzeno. As concentrações de metais tóxicos no sedimento ficaram maiores do que nas amostras da água. A utilização de pesticidas nas práticas agrícolas locais e a pouca sanitização da região contribuem para a presença desses poluentes, demonstrando desde a nascente as consequências negativas da ocupação urbana no local.

Vecchia et al. (2015) realizaram o monitoramento de adenovírus humano (HAdV) e animal em oito pontos ao longo da BHRS, RS. As amostragens ocorreram durante 24 meses (junho de 2011 até maio de 2013), totalizando 178 amostras. Foram detectadas diferentes espécies de adenovírus ao longo da bacia. No trecho Caará - Rolante da bacia as espécies mais detectadas foram HAdV que apresentou uma frequência média de 62,5% e adenovírus canino (CAV) de 66,67%. No trecho Taquara - Sapiranga HAdV e CAV foram novamente as mais altas porcentagens, sendo 55,56 e 51,66 respectivamente. O trecho Campo Bom - Canoas também ficou representado por estes dois vírus, sendo 48,59% para HAdV e 39,04% para CAV. Estes resultados indicaram a contaminação fecal de diferentes fontes e também comprovam a ausência do tratamento de efluentes domésticos nos municípios que compõem a BHRS. Ressaltando que os impactos negativos sobre a qualidade da água da bacia são

causados por diferentes segmentos da sociedade, apresentando riscos à saúde da população e da biodiversidade.

Outro estudo realizado na BHRS, avalia a qualidade da água das áreas úmidas da BHRS as quais foram biomonitoradas através da avaliação do potencial genotóxico em *Tradescantia pallida purpurea*. Os dados encontrados indicaram que as águas destes locais apresentaram agentes com potencial genotóxico. Com acentuada genotoxicidade no trecho Campo Bom - Canoas da bacia, principalmente na área úmida correspondente do município de São Leopoldo, este local apresentou uma média de micronúcleos superior as demais (8,53) (SEVERO, 2016).

Diante deste contexto, verificou-se a poluição do Rio dos Sinos em diferentes parâmetros avaliados, em vários estudos, percebendo-se a necessidade de grandes melhorias referente à água do Rio dos Sinos, como a identificação de fontes de poluição antrópica, a avaliação e monitoramento do rio, incluindo como prioridade o saneamento básico essencial para o melhoramento da qualidade da água.

3.2.2 Compostos Desreguladores Endócrinos (CDEs)

Os compostos desreguladores endócrinos (CDEs) englobam diferentes e variados grupos de produtos químicos e que são compostos altamente estáveis e que persistem no ambiente, resistindo à degradação química, fotolítica e biológica. Diante disso, tem sido questão de preocupação mundial, devido à sua toxidez, persistência e contaminação no ambiente. Os CDEs são compostos naturais ou sintéticos que não são monitorados comumente no meio ambiente, capazes de alterar os sistemas hormonais e homeostático nos indivíduos, fazendo com que tenha um desenvolvimento inadequado (WEE; ARIS, 2017; RODRIGO-NARVAEZ et al., 2017).

A contínua contaminação de CDEs não está somente ameaçando a saúde de indivíduos, populações, ecossistemas, mas também aumentando o custo para o tratamento de água de abastecimento. O acesso limitado à água potável segura, interfere na confiança internacional na segurança da água, pois esta pode não estar tão segura e confiável quanto deveria (WEE; ARIS, 2017). Os processos de tratamento convencionais não são capazes de remover esses micro-poluentes de águas residuais, superficiais e da água potável e são relatados como bioacumuláveis em macro-invertebrados, na cadeia alimentar aquática de outros organismos e dos humanos (RODRIGO-NARVAEZ et al., 2017).

As ocorrências onipresentes de uma variedade de CDEs nas fontes de água potável, é um grande desafio, não somente pelos métodos de detecção e quantificação dos mesmos, bem como no processo de remediação desta situação. As concentrações elevadas de CDEs na maioria das fontes de água potável contribuem para a remoção relativamente incompleta de CDEs nas plantas de tratamento de água (GUO et al., 2015; SIMAZAKI et al., 2015).

Existe um crescente interesse nas pesquisas para encontrar soluções para aumentar a qualidade química e microbiológica da água potável produzida, antecipando futuras regulamentações que deverão incluir novos micro-poluentes na legislação (por exemplo, pesticidas), que atualmente estão sendo estudados para avaliar seu efeito de potencial adverso na saúde, mesmo quando presente no ambiente aquático em concentrações extremamente baixas (LOPES et al., 2013). Isto decorre, também ao fato, que os processos de tratamento convencionais, não são consistentes na remoção de vários pesticidas e micro-poluentes. Pesticidas tais como atrazina, alachlor e pentaclorofenol são listados como poluentes prioritários pela União Europeia, pela sua alta toxicidade, persistente no meio ambiente e de potencial bioacumulativo (SANCHES et al., 2012). A legislação relativa à água potável requer um controle rigoroso da qualidade da água para o consumo humano, a fim de assegurar condições adequadas da saúde pública, tendo em vista que, estudos toxicológicos e epidermológicos incluem o câncer como efeito adverso da exposição a pesticidas (PLAKAS; KARABELAS, 2012).

Atualmente, os CDEs estão sendo detectados com frequência em fontes de água potável em países de todo mundo. Nos EUA, vestígios de concentrações de CDEs de amplo espectro (ou seja, fármacos, hormônios, pesticidas e plastificantes) foram observadas no suprimento de água potável de 28 milhões de americanos (BENOTTI et al., 2009). Justamente a eficiência da remoção de CDEs é uma enorme preocupação mundial devido às ocorrências de CDEs no abastecimento de água potável, colocando em risco dos seres humanos (WEE; ARIS, 2017).

Os Estados Unidos (EUA), a Austrália, bem como a União Europeia, incorporaram diretrizes para CDEs em suas legislações, devido à detecção frequente de CDEs na água potável e a alta incidência de doenças associadas a este fator (WEE; ARIS, 2017).

Os CDEs (ou compostos orgânicos) podem ser classificados como compostos poli-halogenados, compostos fenólicos, ftalatos, pesticidas e drogas, produtos farmacêuticos e produtos para cuidados pessoais (PPCP).

- Compostos Poli-halogenados: São comumente usados e atuam como aditivos na fabricação de plásticos, incluem bifenílicos policlorados (PCBs), ésteres difenílicos polibromados (PBDEs), perfluoroctanosulfato (PFOS) e ácido perfluor-octanoico (PFOA), que estão na lista dos poluentes orgânicos persistentes (POPs) que são comuns na poluição plástica por causa das características físicas e químicas (bioacumulação e absorção de contaminantes) (ROCHAMAN et al., 2014). Também, dibendioxinas e dibenzofuranos são CDEs comumente emitidos como subprodutos de combustão de PCBs, devido à sua estrutura similar, os compostos poli-halogenados são ligados à dioxina e ao furano (WEE; ARIS, 2017).
- Compostos fenólicos: O bisfenol A (BPA) é amplamente utilizado, atingindo uma capacidade global de 2,9 bilhões de kg/ano (VOM SAAL; HUGHES, 2005). O BPA é utilizado na produção de resina de policarbonato para a fabricação de brinquedos, recipientes e tubulações de água. No entanto, características lipofílicas poderiam resultar na acumulação do BPA no tecido adiposo durante o desenvolvimento fetal, que poderiam afetar a saúde humana, através de efeitos adversos ocorridos no desenvolvimento de órgãos e tecidos. A Administração de Alimentos e Drogas dos Estados Unidos e o Código dos Regulamentos Federais da União Europeia proibiram a fabricação de mamadeiras para bebês contendo BPA na sua composição. Entretanto, há ocorrência de BPA na água potável, não somente pela migração do BPA pelas embalagens, mas também pelo sistema de tratamento de água potável ser inconsistente. Guo et al. (2015) e Simazaki et al. (2015) revelam que o tratamento de água potável poderia ser afetado por frequente contaminação, desta forma, a água potável seria um risco em potencial.
- Ftalatos: São classificados em ftalatos de alto peso molecular, tais como, di-2-etilhexil-ftalato (DEHP), ftalato de diisononila (DINP) e de baixo peso molecular, como dibutilftalato (DBP) e dietilftalato (DEP). São utilizados como plastificantes em vinílicos para produtos como brinquedos, recipientes

para alimentos e lubrificantes, bem como em cosméticos, produtos para cuidados pessoais e aditivos inertes em pesticidas (RAKKESTAD et al., 2007). Os ftalatos são comumente encontrados em produtos alimentícios e em água engarrafada.

- Pesticidas: Os pesticidas são CDEs sintéticos comuns que incluem organoclorados, como diclorodifeniltricloroetano (DDT), diclorodifenil-dicloroetileno (DDE), organofosforados, como clorpirifóis, diazinon e quinalphos e carbamatos, como o carbarilo. Alguns são também utilizados como antimicrobianos, como o triclosan. Mundialmente, são utilizados cerca de dois milhões de toneladas por ano de pesticidas, onde 45% são atribuídos à Europa, o maior consumidor de agrotóxicos, seguido pela Ásia. Enquanto a China se tornou o maior produtor e exportador mundial de pesticidas (ZHANG et al., 2011). Os pesticidas têm gerado grande interesse há muitos anos devido à sua ocorrência no ciclo da água (águas residuais-sistemas aquáticos-água potável) em concentrações residuais.
- Drogas, produtos farmacêuticos e produtos para cuidados pessoais (PPCPs): Os PPCPs são CDEs naturais ou sintéticos populares. Os produtos farmacêuticos são utilizados principalmente para medicação humana e animal, enquanto que os PPCPs, bem como agentes de limpeza, produtos de beleza, desodorantes e cremes dentais, contém surfactantes, detergentes e antimicrobianos. Produtos farmacêuticos são classificados como drogas anti-inflamatórias, agentes anti-alérgicos, antibióticos, entre outros. Drogas lícitas e ilícitas são continuamente descartadas e frequentemente detectados no meio ambiente, e especialmente nas águas receptoras, após persistirem ao tratamento de esgoto (WEE; ARIS, 2017).

3.3 PROCESSOS DE SEPARAÇÃO POR MEMBRANAS (PSM)

Estes processos vêm sendo utilizados em pequena escala desde meados de 1930, no entanto, os PSM possuem desenvolvimento e aplicações efetivas recentes, datando do início da década de 1970. O desenvolvimento de membranas sintéticas poliméricas de maior seletividade e com maiores fluxos de permeado tornou os PSM mais competitivos quando comparados aos processos de separação tradicionais, como filtração, destilação, cristalização, entre outros. No ramo de tratamento de águas

os PSM são utilizados para dessalinização, eliminação de traços orgânicos, tratamento de esgotos domésticos, desmineralização de água para caldeiras, produção de água ultrapura para indústria de eletrônicos (STRATMANN, 2010).

O termo “membrana” define uma fase permeável ou semipermeável que permite a passagem de certas espécies, ao passo que restringe o movimento de outras, capacidade que a tornou aplicável às tão procuradas técnicas de reuso de água. As membranas empregadas nos PSM apresentam características distintas que determinam seu uso. De modo geral podem ser densas ou porosas (GUO et al., 2015).

Nos últimos anos, os PSM tornaram-se uma ferramenta extremamente útil para a dessalinização da água do mar, e esta tecnologia está cada vez mais sendo usada na produção de água potável (MONTAÑA et al., 2013). O crescente interesse nesses processos é justificado por conta da alta qualidade e estabilidade da água, ainda que a relação custo-benefício necessite de melhorias (PLAKAS; KARABELAS, 2012).

A classificação dos processos de PSM são: microfiltração (MF), nanofiltração (NF), osmose reversa (OR), ultrafiltração (UF) e eletrodialise reversa (EDR).

Os PSM são classificados conforme a força motriz da separação e o tamanho das partículas retidas. A força motriz pode ser o gradiente de concentração (DC), o gradiente de pressão (DP) ou o gradiente de potencial elétrico (DV). O Quadro 1 apresenta esta classificação.

Quadro 1 – Processos de Separação por Membranas

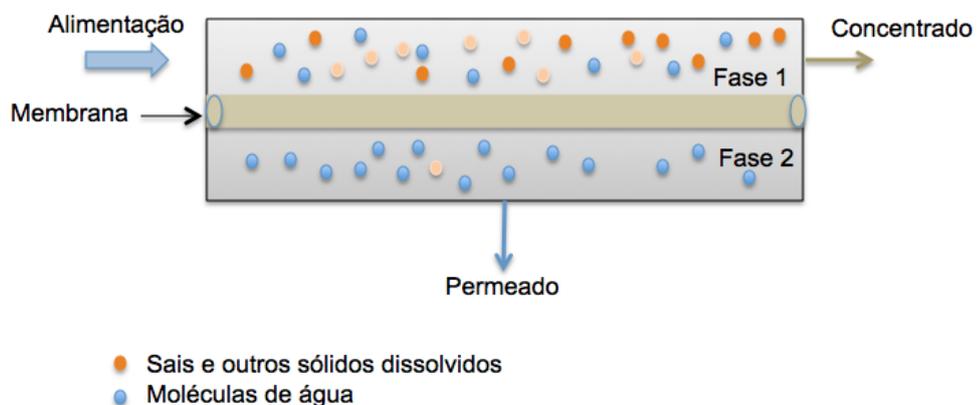
Processo	Força Motriz	Material Retido	Material que Permeia
Microfiltração (MF)	DP (0,5 – 2 atm)	Material em suspensão, bactérias. Massa molar >500.000 Da	Água e sólidos dissolvidos
Ultrafiltração (UF)	DP (1-7 atm)	Coloides, macromoléculas. Massa molar >1.000 Da	Água (solvente), sais de baixa massa molar
Nanofiltração (NF)	DP (5-25 atm)	Moléculas de massa molar entre 200 e 400 Da	Águas, sais e moléculas de baixa massa molar
Osmose Reversa (OR)	DP (15-80 atm)*	Todo material solúvel ou em suspensão	Água (solvente)
Eletrodialise reversa (EDR)	DV (diferença de potencial elétrico)	Macromoléculas e compostos não-iônicos.	Íons

Fonte: adaptado Habert (2006)

* Como observação, atualmente, já existem estudos onde o gradiente de pressão utilizado é menor do que 15 atm.

Os PSM que têm como força motriz o gradiente de pressão, os quais estão representados na Figura 6, são: Osmose reversa (OR), Nanofiltração (NF), Ultrafiltração (UF) e Microfiltração (MF). Estes trabalham em diferentes condições operatórias visto que as membranas possuem distintas características morfológicas e de rejeição, sendo determinadas de acordo do nível de qualidade que se deseja obter do tratamento.

Figura 6 – Representação esquemática do fracionamento de uma solução utilizando a permeação seletiva de uma membrana, usando a pressão como força motriz

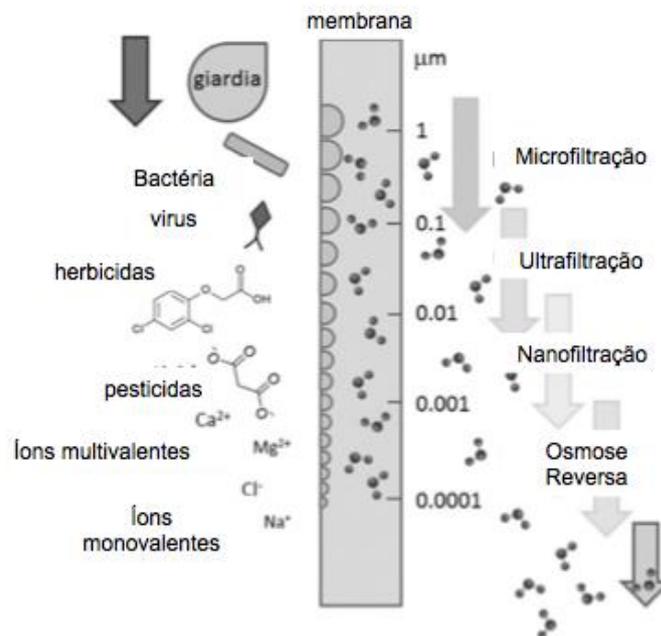


Fonte: elaborado pela autora (2015)

Os PSM conduzidos por pressão, são caracterizados pela alimentação ser dividida em duas correntes diferentes, uma que permeia a membrana (permeado) e outra que é retida por ela (rejeito). Dependendo do objetivo, uma das correntes será determinada como o produto de interesse (MALAEB; AYOUB, 2011).

As membranas são produzidas a partir de diferentes materiais, que dão origem a características específicas, como: tamanho de poro, carga de superfície, hidrofobia, os quais determinam o tipo de contaminante que pode ser retido (RODRIGO-NARVAEZ et al., 2017). Na Figura 7 apresenta-se os variados tipos de membranas, e os contaminantes que são removidos por cada membrana.

Figura 7 – Tipos de membranas, variação de tamanho de poros e contaminantes de água removidos por cada tamanho de poro



Fonte: adaptado de Rodriguez-Narvaez et al. (2017)

Um dos fatores que determinam a remoção de CDEs é o tamanho do poro da membrana. Apesar de algumas vantagens, operar em baixas pressões, a MF não pode remover contaminantes de menores do que $<1 \mu\text{m}$ (isto é, sólidos dissolvidos). A UF tem sido usada para a remoção de uma variedade significativa de contaminantes emergentes porque estes possuem um tamanho de poro menor do que o MF (entre $0,001$ a $0,1 \mu\text{m}$). (RODRIGUEZ-NARVAEZ et al., 2017). A NF pode remover contaminantes para tamanhos de poros entre $0,001$ e $0,01 \mu\text{m}$ e a OR tem uma maior

eficiência, pois pode remover partículas tão pequenas quanto 0,001 μm e partículas coloidais.

Levando em conta o que foi discutido anteriormente, no que diz respeito aos CDEs, e a segurança da água potável, de acordo com Rodriguez-Narvaez et al. (2017), cerca de 3000 substâncias diferentes são estimadas como fármacos, incluindo analgésicos, antibióticos, bloqueadores beta, contraceptivos, reguladores lipídicos, antidepressivos e outras drogas. Nesse sentido, apenas um pequeno subconjunto desses compostos tem sido investigado em estudos ambientais. Desta forma, tem-se muito a avaliar na questão de tratamento de água com os PSM e sua eficiência na remoção de CDEs.

3.3.1 Nanofiltração

A NF utiliza uma membrana semipermeável e é um processo intermediário entre a ultrafiltração e a OR, sendo considerada uma tecnologia eficiente na remoção de solutos orgânicos de baixo peso molecular e se diferencia por separar íons bivalentes e trivalentes. No entanto, utiliza pressão mais baixa quando comparada com a OR. Estudos mostram que a NF é um sistema eficiente para tratamento de águas, principalmente para produção de água potável (ANDRADE et al., 2014).

A técnica da NF para o tratamento de água é relativamente mais recente, é uma técnica de pré-tratamento emergente no campo da dessalinização da água do mar desde o final dos anos 90. Os mecanismos de transporte que ocorrem na NF são os de difusão, a exclusão molecular e também interações eletrostáticas que levam à remoção seletiva de determinados íons (STREIT, 2011).

As membranas da NF possuem um tamanho de poro tipicamente de 1 nm que corresponde a um peso molecular de corte de 200-400 Da. As membranas, em contato com solução aquosa, também estão ligeiramente carregadas devido à dissociação de grupos funcionais de superfície ou adsorção de soluto de carga, como grupos carboxílicos e grupos sulfônicos que resultam em superfície carregada na presença de uma solução de alimentação. A NF apresenta algumas vantagens em relação a outras técnicas de membrana, por exemplo, maior rejeição de íons divalentes e menor rejeição de íons monovalentes, menor pressão de operação, maior fluxo e menor consumo de energia em comparação com OR (GHERASIM; MIKULÁSEK, 2014). Estas propriedades permitiram que a NF fosse usada em aplicações de diversos

nichos, especialmente para tratamento de água e esgoto, indústria farmacêutica, de biotecnologia e engenharia de alimentos (MOHAMMAD et al., 2015; SU et al., 2015).

3.3.2 Osmose Reversa

De acordo com Garud et al. (2011) e Shenvi et al. (2015), a denominação “osmose reversa” é o processo onde ocorre a inversão do fenômeno natural da osmose, aplicando-se uma pressão superior à pressão osmótica na solução concentrada, forçando a passagem da água através de uma membrana semipermeável. A OR remove íons e praticamente toda matéria orgânica de baixa massa molar. Por sua vez, a tecnologia é bastante utilizada na dessalinização da água do mar e da água salobra, bem como no tratamento de água e na recuperação de águas residuais, tudo isso devido à qualidade de água produzida ser altamente purificada e de excelente qualidade.

As membranas utilizadas nos processos de NF e OR são compostas por polímeros, como poliamidas e acetato de celulose, são densas, ou seja, não possuem poros. Estes sistemas apresentam algumas desvantagens, tais como: alto percentual de água rejeitada, a alimentação necessita de pré-tratamento, custo de limpeza química e uso de produtos químicos. Porém, há muitas vantagens como: baixa necessidade de manutenção, os poluentes orgânicos e inorgânicos podem ser removidos simultaneamente, normalmente é operada à temperatura ambiente, é simples de projetar e operar, salientam Garud et al. (2011) e Rothbarth (2011).

A recuperação da água do processo da água salina situa-se entre 30 e 40%. O aumento na recuperação da água pode causar graves incrustações por partículas e coloides, microrganismos, dissolvidos orgânicos e incrustações inorgânicas na superfície da membrana e, portanto, requer a limpeza da membrana com muita frequência e substituição da membrana em um período mais curto (KAYA et al., 2015).

Na OR emprega-se uma membrana semipermeável que permite a passagem do solvente e ao mesmo tempo impede à passagem dos solutos, reduzindo significativamente a concentração dos contaminantes presentes na água (TANG et al., 2013). A OR pode ser descrita por um processo controlado por difusão, cujo processo é conhecido como solução-difusão, no qual o permeado é dissolvido no material da membrana e após se difunde através da mesma. Como a membrana de

OR é altamente hidrofílica, logo, a água será capaz de se difundir rapidamente dentro e fora da estrutura do polímero da membrana (WENTEN; KHOIRUDDIN, 2016).

3.3.3 Parâmetros de Avaliação de NF e OR

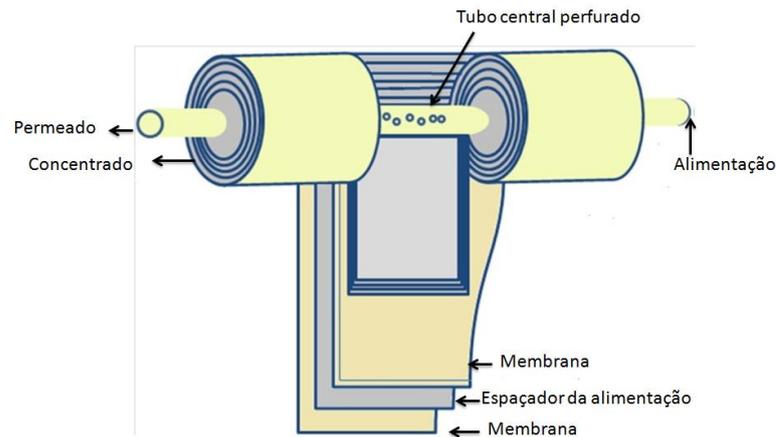
A membrana atua como uma barreira semipermeável que permite a passagem seletiva de água através dela, retendo os sais (SHENVI et al., 2015). A indústria da OR se desenvolveu entre 1995 e 2010, onde a membrana semipermeável é o cerne da separação. No entanto, as membranas são exigentes perante a qualidade de água da alimentação. Diante disso, nas duas últimas décadas, os fabricantes de OR desenvolveram membranas com maior resistência à incrustação (HENTHORNE; BOYSEN, 2015).

O desempenho dessas membranas é regido geralmente pelo fluxo de água e pela rejeição de sal. Uma membrana de OR ideal tem uma rejeição de sais superior a 99%.

Os modelos utilizados habitualmente são o módulo de bobina em espiral e o módulo de fibra oca. Apesar do módulo de fibra oca ter vantagens sobre o módulo em espiral, por ter maior densidade de empacotamento e, portanto, maior produção de água, a maior parte dos módulos de fibra oca foram substituídos por módulos enrolados em espiral. Isto é, devido a sua resistência a incrustações (SHENVI, 2015).

As membranas de um módulo em espiral e os espaçadores de alimentação ("folhas") são enroladas em espiral, criando canais de escoamento da alimentação e do permeado. A alimentação passa axialmente para baixo do módulo através do envelope de membrana e os espaçadores de alimentação atuam como promotores de turbulência e promovem a passagem da água através da membrana. A Figura 8 apresenta o desenho esquemático de uma membrana de módulo espiral.

Figura 8 – Desenho esquemático de uma membrana de módulo espiral



Fonte: Shenvi et al. (2015)

Segundo Su et al. (2015), o fluxo do permeado (J_p) e a rejeição ao soluto (R), podem ser calculadas através das Equações (1) e (2).

$$J_p = \frac{Q}{A} \quad (1)$$

Em que:

J_p é o fluxo permeado ($L.m.s^{-1}$);

Q é vazão do permeado coletado ($m^3.s^{-1}$);

A é a área permeável do módulo da membrana (m^2);

$$R(\%) = \frac{(C_o - C_p)}{C_o} \times 100 \quad (2)$$

Na qual:

R é a rejeição ao soluto;

C_p é a concentração do soluto no permeado ($g.L^{-1}$);

C_o é a concentração do soluto na alimentação ($g.L^{-1}$).

Outro aspecto importante a ser avaliado é o fator de recuperação (FR) que é definido como a razão entre as vazões de permeado e da alimentação, expresso em termos de porcentagem. Sendo utilizado para descrever a eficiência do processo, ou seja, quanto maior a recuperação, mais alta será a concentração de solutos rejeitados pela membrana na corrente do concentrado. O FR é definido conforme a Equação (3) (SUÁREZ et al., 2014).

$$FR(\%) = \frac{Q_p}{Q_o} \times 100 \quad (3)$$

Na qual:

FR é o fator de recuperação;

Q_o é a vazão da alimentação (L.h⁻¹);

Q_p é a vazão do permeado (L.h⁻¹).

3.3.3.1 Características das membranas na remoção dos CDEs

A remoção de CDEs da água potável pelos PSM está fortemente relacionada ao tipo de membrana selecionada e ao tipo de processo. Alguns aspectos importantes a serem considerados na escolha de uma membrana apropriada são o peso molecular de corte (PMC), que é expresso em Dalton (Da), a porosidade da membrana, a carga de superfície e o material da composição da membrana (composição do polímero), bem como o grau de rejeição das espécies iônicas. A importância de cada parâmetro na remoção de CDEs está diretamente relacionada às propriedades particulares do soluto (peso molecular, tamanho molecular, constante de dissociação ácida-pK_a e hidrofobicidade / hidrofiliicidade - logK_{ow}) que determinam a força das interações físico-químicas da membrana e dos CDEs (PLAKAS; KARABELAS, 2011). Embora as propriedades dos compostos (LogK_{ow}, solubilidade, peso molecular e pK_a) e as características da água (alcalinidade, dureza total e condutividade) são relacionadas com a remoção dos compostos, não há uma compreensão completa dos efeitos individuais sobre a adsorção. Este fato está relacionado com a complexidade das águas e a consequente existência de efeitos de remoção combinados para a adsorção dos micro-poluentes em condições estáticas (SANCHES et al., 2012).

Em relação ao PCM da membrana e o tamanho dos poros, a maioria dos pesticidas e seus resíduos detectados em fontes de água potável, possuem o PMC acima de 200 Da. Tendo em visto que para as membranas de NF, o peso de corte varia entre 200 e 400 Da, elas são consideradas apropriadas para a remoção destes solutos. No entanto, a retenção de pequenas moléculas de CDEs, podem ser influenciadas não somente pelo tamanho do poro, mas também por interações físico-químicas entre as moléculas orgânicas e a superfície da membrana (PLAKAS; KARABELAS, 2011).

Um dos fatores associados a rejeição dos CDEs é o grau de dessalinização. Especificamente, a ordem de rejeição de CDEs tem o mesmo desempenho que a

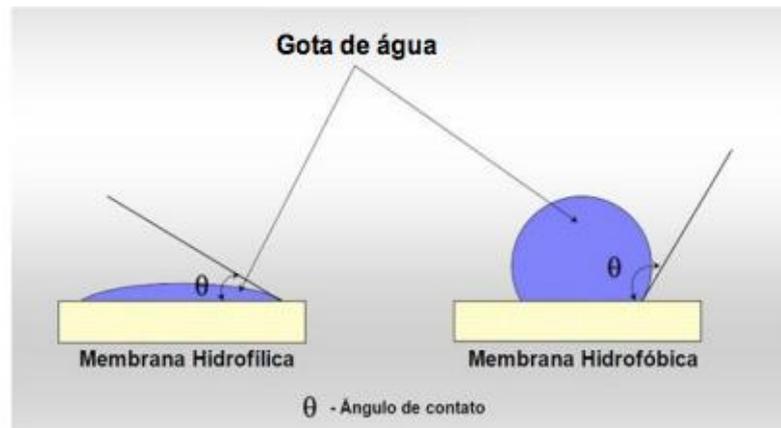
capacidade de rejeição de sal das membranas. Além disso, a carga da maioria das membranas comerciais é caracterizada por uma carga negativa que tende a minimizar a adsorção de incrustações carregadas negativamente, que estão comumente presentes em águas da alimentação dos sistemas e que também possibilitam um aumento da rejeição de sais dissolvidos (PLAKAS; KARABELAS, 2011). No entanto, há também a influência das propriedades dos CDEs (hidrofobicidade, carga do soluto), que independe do desempenho da rejeição de sal das membranas (KISO et al., 2001).

3.3.3.1.1 Efeito das propriedades dos CDEs na rejeição

Os pesquisadores geralmente concordam que a exclusão de tamanho é o mecanismo mais importante na retenção de CDEs. No entanto, há outros fatores como a hidrofobicidade / hidrofiliabilidade do soluto e também a polaridade dos pesticidas, que influenciam na rejeição dos mesmos.

Uma medida da hidrofobicidade / hidrofiliabilidade do soluto é o coeficiente de partição octanol / água ($\log K_{ow}$ ou $\log P$), e sua natureza hidrofóbica da membrana é comumente caracterizada pelo seu valor de ângulo de contato, que corresponde ao ângulo formado entre a gota de água e a superfície da membrana, conforme Figura 9. Quanto maior à afinidade entre a gota e a superfície, menor o ângulo de contato. Desta forma, as membranas hidrofílicas apresentam baixo valor para o ângulo de contato, enquanto que nas membranas hidrofóbicas esse valor é elevado. Os valores de $\log P$ de moléculas orgânicas variam entre -3 e 7, com os valores mais altos caracterizando compostos hidrofóbicos (geralmente $\log P > 2$). No caso de membranas com um tamanho médio de poros, maior que o dos compostos a serem retidos, a rejeição pode variar dependendo da afinidade do CDEs pela membrana. Por exemplo, os CDEs hidrofóbicos (com um alto valor de $\log P$) não são bem retidos pelas membranas de NF; isso é atribuído ao aumento da adsorção nas superfícies da membrana, que facilita sua difusão subsequente para o lado do permeado (PLAKAS; KARABELAS, 2012).

Figura 9 – Representação do ângulo de contato utilizado para verificar a hidrofobicidade das membranas



Fonte: Mierzwa (2006)

Um dos mais importantes critérios físico-químicos que regem a NF e a separação por OR de compostos orgânicos em solução aquosa é o efeito polar da molécula do soluto. Desta forma, a separação de espécies orgânicas polares por membranas NF / RO não é afetado somente pela repulsão de carga e exclusão de tamanho, mas também é influenciado por interações polares entre solutos e a superfície polimérica da membrana (PLAKAS; KARABELAS, 2012).

3.3.4 Polarização de Concentração para NF e OR

Deve-se notar que embora o sistema de pré-tratamento tenha a maior parte da importância na prevenção de incrustações, além disso, o projeto do sistema de OR também desempenha um papel importante. Por exemplo, os projetos de sistemas de OR que permitem velocidades de fluxo cruzadas elevadas em relação ao fluxo de OR podem minimizar os efeitos de muitos problemas de incrustação (HENTHORNE; BOYSEN, 2015).

Existem quatro tipos distintos de incrustação em sistemas de membrana que o sistema de pré-tratamento pode ser necessário para mitigar. Esses incluem:

- **Incrustação de partículas:** Refere-se geralmente por incrustação de partículas em suspensão. As partículas constituem a fonte primária dos sólidos em suspensão totais (SST) e um dos contribuintes para a análise de turbidez da água.
- **Incrustação coloidal:** Está muito relacionada com a incrustação de partículas. Pode ser de natureza microbiana ou pode ser composta por

material orgânico ou inorgânico, tais como ácidos húmicos e fúlvicos.

- *Scaling*: Consiste na cristalização e deposição de sais solúveis no interior do espaçador de alimentação de membranas sob condições em que a solubilidade dos sais é excedida e a cinética é favorável à formação de cristais. Os sais mais comuns são como sílica, ferro, sulfato de bário, carbonato de cálcio, gesso, etc. Os anti-incrustantes mais comumente utilizados, tais como polímeros orgânicos, agentes superficiais, fosfonatos e fosfatos orgânicos interferem com a cinética de nucleação, formação e crescimento do cristal (SHENVI, 2015).
- *Biofouling*: É causado pela deposição e desenvolvimento de microrganismos na superfície da membrana (KOO et al., 2011; HENTHORNE; BOYSEN, 2015).

Na Figura 10, apresenta-se o *Biofouling* na membrana de OR.

Figura 10 – *Biofouling* na membrana de OR



Fonte: Henthorne e Boysen (2015)

3.3.5 Pré-tratamento de NF e OR

A membrana da NF pode ser utilizada também como pré-tratamento para plantas de dessalinização de água do mar da OR. Tendo como benefícios, a prevenção de incrustação da membrana de OR, pela remoção de turbidez e bactérias, diminuição da pressão necessária para a operação da planta e ainda diminuindo os sólidos dissolvidos totais (SDT) da água do mar em 30-60% (KAYA et al., 2015).

De acordo com Henthorne e Boysen (2015), o pré-tratamento é frequentemente considerado o “calcanhar de Aquiles” de um sistema de tratamento de OR, pois as membranas são sensíveis quanto à fatores referentes à água de alimentação que

deve estar livre de sólidos suspensos, de microrganismos e de agentes oxidantes, como o cloro e o ozônio.

Desta forma, a ciência do pré-tratamento na dessalinização é complexa devido à variação na qualidade da água. Mesmo dentro de cada uma dessas diferentes fontes de água, a qualidade da água pode mudar com frequência e, às vezes, abruptamente. Os sistemas de água natural, especialmente aqueles fortemente influenciados por eventos antropogênicos e relacionados com o tempo, são particularmente variáveis em termos de qualidade em relação a potenciais contaminantes. Por exemplo, uma planta de tratamento de água à jusante de um rio pode esperar sólidos mais grosseiros após um evento de chuva significativo. Esta variação coloca uma carga adicional sobre o sistema de pré-tratamento, que é fundamentalmente limitado pelos seus respectivos parâmetros de projeto e operação, mas deve responder a diferentes tipos e níveis de contaminantes (HENTHORNE; BOYSEN, 2015).

A primeira avaliação para evitar a incrustação é a análise da qualidade da água da alimentação, como pH, turbidez, índice de densidade de sedimentos (SDI), DQO, DBO₅, composição e concentração de sais. Esta análise fornece o direcionamento da membrana a ser usada, bem como o modo e condições de operação (MOHAMMAD et al., 2015).

Outra estratégia para controlar a incrustação é o pré-tratamento antes da unidade das membranas. Pré-tratamentos tais como: coagulação, floculação, ozonização, adsorção, oxidação H₂O₂ / UV, UF / MF. No entanto, o pré-tratamento ainda pode não ser suficiente para que não haja incrustações. Análise das condições hidrodinâmicas, como velocidade de fluxo cruzado, fluxo do permeado, temperatura do processo, poderão afetar fortemente a incrustação das membranas (MOHAMMAD et al., 2015). A integração do sistema de tratamento com outras técnicas de separação, tais como o pré-tratamento UF e MF, pode melhorar o desempenho e reduzir custos. A junção de energia renovável e projetos de dessalinização podem levar à dessalinização verde (SHENVI, 2015).

Para as usinas de dessalinização por OR, um pré-tratamento utilizado são os sistemas de admissão em sub-superfície. Esses sistemas incluem poços (verticais, angulares e radiais) e galerias, que podem ser localizados na praia ou no fundo do mar. Este pré-tratamento aumenta significativamente a qualidade da água, reduz o uso de produtos químicos, os impactos ambientais, diminui a pegada ecológica e reduz o custo da água tratada para os consumidores. Estudos recentes demonstram

que a qualidade da água com esse sistema de admissão em sub-superfície, reduzem índice de densidade de lodo em 75 a 90%, removem quase totalmente as algas, atingem uma remoção de mais de 90% das bactérias, redução nas concentrações de matéria orgânica e DQO. Além disso, análises econômicas mostram que os custos da OR podem ser reduzidos em 5 a 30%, usando sistemas de admissão em sub-superfície (MISSIMER et al., 2013).

3.3.6 Limpeza das membranas de NF e OR

A incrustação em sistemas de membrana é um importante contribuinte para o aumento dos custos operacionais devido à diminuição do fluxo de permeado, elevação da pressão transmembrana e limpeza química frequente, levando à redução da vida útil das membranas. Desta forma, a identificação de sujidades nas membranas é necessária para desenvolver procedimentos de limpeza e pré-tratamento para mitigar a incrustação nas membranas. Componentes da matéria orgânica, entre eles, hidrocarbonetos aromáticos e alifáticos são identificados como principais constituintes da sujidade em processos de membrana para tratamento de água potável (CHON; CHO, 2016).

De acordo com Henthorne e Boysen (2015), as membranas devem ser limpas quando: a vazão do permeado cair em 10% ou mais e quando a quantidade de sais no permeado aumentar mais de 10%. Para efetuar a limpeza, produtos químicos, ácidos, alcalinos, detergentes, enzimas, agentes complexantes e desinfetantes. Para retirar as incrustações provocadas pela precipitação de sais solúveis, como carbonato de cálcio, agentes químicos como o ácido cítrico e clorídrico, e agentes complexantes, como o EDTA, são os mais indicados para solubilizar esses depósitos, removendo-os da superfície da membrana (STREIT, 2011; KOO et al., 2011).

De acordo com Mohammad et al. (2015), após algum período, a limpeza deve ser realizada para garantir a que a produtividade possa ser recuperada. No entanto, a seleção inadequada dos agentes de limpeza pode acabar danificando às membranas. Além disso, a eficiência da limpeza depende da capacidade dos agentes em quebrar a integridade da camada de incrustação com a membrana. Um estudo de NF para tratamento de efluentes municipais, conclui que a solução alcalina (NaOH 0,1N) foi significativamente mais eficaz do que a solução ácida (HCl 0,1 N). Devido à complexidade da natureza dos elementos de incrustação, algumas vezes vários

processos de limpeza devem ser combinados para uma efetiva remoção de incrustações e recuperações de fluxo.

3.3.7 Aplicações da NF E OR

Atualmente, mais de 50% das plantas de dessalinização utilizam a tecnologia de OR. A OR e a EDR são os processos mais utilizados para a dessalinização da água do mar. E atualmente o processo de OR é a tecnologia líder em novas instalações de dessalinização. A maior aplicação da OR para a produção de água potável, atualmente, são as fontes de água salina e salobra (WENTEN; KHOIRUDDIN, 2016). Um exemplo típico de maior usina de dessalinização de OR, se encontra em Israel, com capacidade produtiva de $624.000 \text{ m}^3 \cdot \text{d}^{-1}$ de água potável. O sistema constitui de um elemento de OR, de 16 polegadas, ocupando uma área de 100.000 m^2 de terra. Esta planta deverá consumir no máximo $4 \text{ kWh} \cdot \text{m}^{-3}$ de energia (WENTEN; KHOIRUDDIN, 2016).

No estudo de Flores et al. (2013), foram realizadas análises de águas do rio Llobregat, na Espanha e também em diferentes estágios de uma ETA da região, e foi detectado, a presença de perfluorooctano sulfato (PFOS) e ácido perfluor-octanoico (PFOA), que são dois CDEs. A OR e UF foram adicionadas em paralelo ao tratamento convencional, e dessa forma, foi analisado o processo. Há estudos de tratamentos convencionais e avançados em várias plantas-piloto e na ETA, o que oferece a oportunidade de comparar ambos os tratamentos operando simultaneamente. De acordo com os resultados obtidos, nem a pré-oxidação, nem a filtração por areia, nem a ozonização, removeram ambos os compostos perfluorados. Em diferentes configurações, OR mostrou-se capaz de remover $\geq 99\%$ de ambos os compostos. Os resultados obtidos mostraram que os tratamentos convencionais não fornecem completamente água potável tratada a partir de compostos perfluorados.

Um excelente exemplo de NF para a remoção de pesticidas e outros materiais orgânicos é a planta de Méry-sur-Oise, em Paris, na França. A estação de água potável é capaz de produzir um máximo de $340.000 \text{ m}^3 \cdot \text{d}^{-1}$ de água para a Região Norte de Paris. Uma instalação com membrana de NF com uma produção de água potável de $140.000 \text{ m}^3 \cdot \text{dia}^{-1}$ é operada em paralelo à instalação convencional existente. O estudo enfatiza a necessidade do pré-tratamento para fornecer água de boa qualidade, a fim de controlar a incrustação das membranas. Seus indicadores de

desempenho são muito satisfatórios, principalmente no quesito de eliminação de matéria orgânica e pesticidas, confirmando que a NF pode ser utilizada em larga escala (VENTRESQUE et al., 2000).

Kiso et al. (2001) examinaram as propriedades de rejeição de CDEs aromáticos utilizando quatro membranas de NF e compararam com o resultado de CDEs não fenílicos. As membranas de NF podem rejeitar efetivamente CDEs não fenílicos e que a propriedade de hidrofobicidade desses compostos é um fator muito importante para a separação das membranas. Neste estudo, examinaram e relataram as propriedades de rejeição de 11 tipos de CDEs aromáticos por membranas de NF. A membrana com maior fator de dessalinização foi a que obteve a rejeição de todos os CDEs em (> 92,4%), exceto o triciclazol.

Outro estudo sobre NF de águas subterrâneas com alto teor de dureza e conteúdo de matéria orgânica natural foi realizado em uma estação de tratamento de água na Alemanha (GORENFLO et al., 2002). O processo de tratamento consistiu em um sistema de pré-tratamento (deferrização, demanganização e filtração rápida de areia) antes da alimentação da água para uma membrana NF. A rejeição da MO foi quase completa (>95%) e a rejeição de cálcio e magnésio também foi alta (> 74% e >86%, respectivamente). A combinação de um processo convencional com a NF reduziu o problema da contaminação e exigiu menor uso de produtos químicos.

A Tunísia desde os anos 80 recorreu à dessalinização da água salobra através de técnicas de membranas para abastecer as regiões tradicionalmente deficientes com água de boa qualidade e encontrar uma solução para as empresas de água industrial. A Tunísia tem mais de 60 unidades de dessalinização produzindo mais de 95.000 m³.d⁻¹. Em torno de 80% das usinas de dessalinização aplicam o processo de OR. Atualmente, opera quatro plantas de OR com uma capacidade total de 56.000 m³.d⁻¹. A dessalinização de água para abastecimento urbano nas ilhas Kerkennah começou em 1983. A atividade de dessalinização registrou um crescimento importante desde 1995, quando a planta de OR de Gabes começou a trabalhar com 22.500 m³.d⁻¹. Desde 1999, duas plantas novas de OR em Djerba e Zarzis têm funcionado plenamente. Elas têm uma capacidade de produção de 15.000 m³.d⁻¹ respectivamente (WALHA et al. 2007).

Plakas e Karabelas (2012) estudaram o efeito de herbicidas coexistentes na rejeição, entre os diferentes solutos presentes nas águas de alimentação, para os locais de adsorção nas superfícies das membranas. Este fenômeno resultou em

diferentes valores de rejeição, uma vez que os herbicidas foram melhor rejeitados em soluções de soluto único do que em sistemas de solutos mistos. O efeito foi particularmente pronunciado, pois no caso uma membrana menos porosa (NF90), obteve uma menor rejeição para os herbicidas atrazine e isoproturon, ao invés de uma membrana mais porosa (NF270).

Outro estudo aborda a eficiência da NF para remoção de diferentes pesticidas e hormônios de diferentes fontes de água (águas superficiais e águas subterrâneas). A UF foi realizada antes do processo de NF para remoção de partículas orgânicas coloidais maiores, que interferem na rejeição de micro-poluentes durante a NF (SANCHES et al., 2012). Através desse estudo foram obtidas altas percentagens de remoção de pesticidas (67,4- 99,9%). A exclusão de tamanho e as interações hidrofóbicas foram responsáveis pelas altas remoções obtidas. Para os hormônios, foram obtidas rejeições extremamente elevadas (superiores a 90%), com exceção de baixas percentagens de rejeições obtidas para 17 α -eteno-estradiol, estrona e estriol (67,4%, 72,4% e 85,4% respectivamente) (SANCHES et al., 2012).

De acordo com Sanches et al. (2012), as concentrações de vários parâmetros físico-químicos, pesticidas e hormônios nas águas naturais antes e após a NF, mostram os altos percentuais de rejeição obtidos para esses parâmetros, exceto o cloreto, o sódio, o potássio e o nitrato que são íons monovalentes e, portanto, são menos rejeitados pela NF. A alta eficiência da NF para remoção dos micro-poluentes selecionados sugere que a NF provavelmente será muito eficiente para a produção de água de alta qualidade em operações a longo prazo em plantas de tratamento de água (SANCHES et al., 2012).

Sanches et al. (2012) estudaram a eficiência da NF para remover diferentes pesticidas e hormônios, utilizando uma célula de filtração com uma membrana Desal 5-DK composta de película fina com uma camada de suporte de polissulfona, de 5 cm², em escala de laboratório. A UF foi realizada anteriormente à NF, para a remoção da matéria orgânica e de outros particulados. Foram obtidas altas rejeições percentuais (67,4-99,9%) para os pesticidas e hormônios, muitas vezes, independentemente, da composição da água. A exclusão de tamanho e as interações hidrofóbicas foram altamente influenciadas nas rejeições obtidas. As menores rejeições (57,5-83,5%) obtidas para o pentaclorofenol podem ser explicadas pelo aumento da solubilidade no pH das águas.

Um estudo extensivo realizado por Lopes et al. (2013), introduziu um sistema combinado de NF e irradiação UV, de baixa pressão, em escala piloto, em uma Estação de Tratamento de Águas superficiais, em Valada Tejo, Portugal, obtendo-se uma ótima qualidade de água, com taxa de recuperação de 91%.

Um estudo de Kimura et al. (2013), mostraram que alguns contaminantes carregados incluindo ácido carboxílico 9-antraceno, ácido salicílico, ácido dicloroacético, ácido tricloroacético e diclofenaco, obtiveram uma remoção acima de 90%, com uma combinação de NF e OR. Além disso, outro benefício importante da filtração de membrana é que ele pode rejeitar vários poluentes simultaneamente, o que não pode ser alcançado usando processos convencionais. Por exemplo, o uso de uma membrana de NF pode rejeitar e reduzir a dureza, a cor e os CDEs na água de alimentação. Isto é economicamente viável, uma vez que muitos processos de tratamento convencionais diferentes podem ser substituídos por um único tratamento de membrana.

García-Vaquero et al. (2014) compararam a remoção de traços de compostos orgânicos na água potável municipal. A planta piloto está localizada em Puerto Real, Cádiz, sul da Espanha. Esta instalação trata a água de um reservatório e serve uma população de 400.000 habitantes. A unidade NF possui três vasos de pressão contendo quatro módulos de membrana cada, para um total de doze membranas NF90 4040. Durante o processo de NF, comparado ao tratamento convencional de água potável, as membranas removeram eficientemente cor e turbidez (100%), DOC (93%), íons (97%) e metais e metalóides (variando de 80% a 100%), exceto o boro (17%) os fármacos (variaram de 15% a 100%, mas sempre acima do tratamento convencional). Além disso, as membranas de NF removeram 53% dos trihalometanos presentes na água convencionalmente tratada. Foram realizadas análises de 93 compostos orgânicos persistentes, mas nenhum dos compostos foi detectado nos três tipos de água analisados (reservatório, tratamento convencional e permeado de NF).

O foco da NF para as águas superficiais está na potabilização da água para o abastecimento e, cada vez mais, visando à remoção de poluentes orgânicos persistentes, como pesticidas, subprodutos de desinfecção e hormônios (MOHAMMAD et al., 2015).

Mehta et al. (2015) estudaram em escala de laboratório a remoção de pesticidas de fenilureia (diuron e isoproturon) através de membranas de OR, para a filtração dos CDEs dissolvidos em água deionizada, água da torneira e água do campo

agrícola. O desempenho da membrana na remoção de pesticidas da água foi avaliado e comparado com dados de membrana comercial. A rejeição do isoproturon para as membranas foi sempre maior que o diuron. A rejeição de pesticidas da água do campo foi superior a 95%.

As membranas de nanofiltração (NF) encontraram aplicações úteis no amaciamento da água desde a década de 1990. Conforme observado na seção anterior, os métodos de tratamento tradicionais são muitas vezes incapazes de reduzir a dureza das águas subterrâneas para um nível suficientemente baixo, mas isso pode ser alcançado com uma membrana NF. De acordo com projetos realizados pela Intermunicipal Water Company de Veurne Ambacht, a NF pode remover a dureza das águas subterrâneas de forma bastante efetiva, com retenções superiores a 90% para os íons multivalentes (a dureza é principalmente por íons multivalentes, como cálcio e magnésio) e em torno de 60-70% para íons monovalentes (ANG et al., 2015).

O processo de membrana de NF de alta pressão é capaz de produzir quantidades elevadas de água, de alta qualidade. Sua excelente remoção de contaminantes, concomitantemente com a diminuição dos preços das membranas, o menor consumo de energia e o aumento da vida útil da membrana em relação à OR, levaram à ampla aceitação e popularidade da NF em todo o mundo. NF é utilizada por muitos pesquisadores em aplicações ambientais para o tratamento de águas subterrâneas, águas superficiais e recuperação de águas residuais. E estudos recentes demonstraram aplicações da NF para poluentes orgânicos persistentes (POPs) e hormônios. Outras aplicações incluem as farmacêuticas, de biotecnologia e alimentos. Este estudo examinou de forma abrangente os recentes avanços na pesquisa de membranas de NF. Em relação aos POPs, estes são persistentes durante todo o processo de tratamento de água potável. No entanto, as ETAs, não são especificamente projetadas para remoção de POPs e há pouquíssimos estudos da NF sobre a remoção desses compostos em água potável e da água superficial (MOHAMMAD et al., 2015).

A NF pode ser aplicada em valores de pH mais baixos. O alto desempenho na rejeição de metais, sem a necessidade de produtos químicos para baixas concentrações e o consumo razoável de energia, faz com que a NF seja um método adequado para a remoção de metais tóxicos na produção de água potável (MAHER et al., 2014).

Rodrigues-Narvaez et al. (2017) realizaram uma revisão teórica sobre os contaminantes orgânicos, onde avaliaram as tecnologias de membranas relacionando alguns compostos e sua eficiência de remoção para a OR, NF e UF. Para a NF, usando as membranas NF-200 e NF-90, os compostos obtiveram as seguintes remoções, dentre eles, cafeína (62-93%), carbamazefina (74-98%), ibuprofeno (88-98%), bisfenol-A (61-97%), estrona (79-97,5%), atrazine (94-99%), naproxeno (94-99%). Para a OR, os compostos cafeína, bisfenol-A, ibuprofeno, naproxeno, obtiveram as remoções, (80-99%), (40-99%), (90-99%), (95-99%), respectivamente.

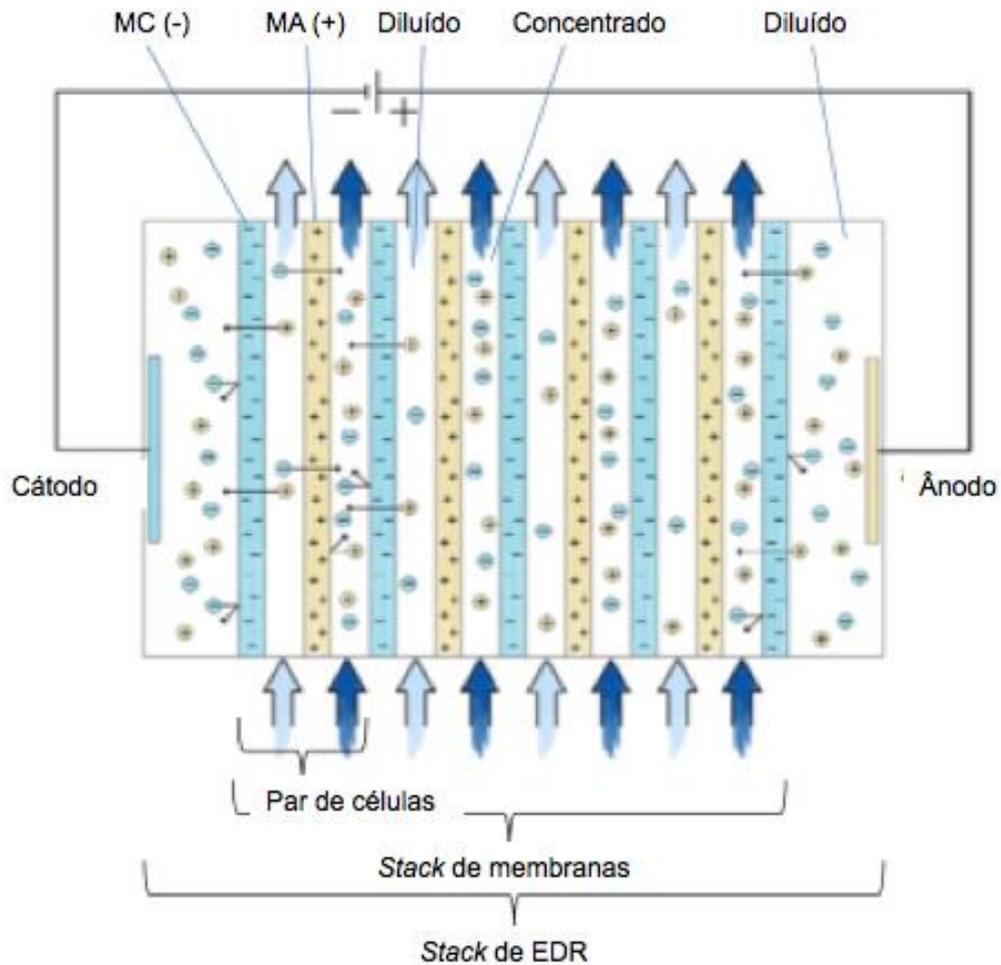
3.4 ELETRODIÁLISE REVERSA

A tecnologia de EDR foi desenvolvida após a II Guerra Mundial, e suas primeiras aplicações estão relacionadas à dessalinização de água do mar e produção de água potável. A EDR tem como força motriz o diferencial de potencial elétrico entre dois eletrodos, onde os íons migram através de membranas íon-seletivas, que por ação de um campo elétrico, migram de uma solução para outra, promovendo duas novas soluções: uma mais diluída e outra mais concentrada (GOODMAN et al., 2013). Trata-se de um processo de separação eletroquímico, onde as membranas íon-seletivas com cargas positivas (aniônicas) e negativas (catiônicas) são permeáveis a ânions e cátions, respectivamente (NOBLE; STERN, 1995).

A EDR através de um diferencial de potencial entre dois eletrodos (ânodo e cátodo) gera um gradiente de potencial elétrico, no qual os sais dissolvidos na forma iônica migram para os eletrodos de cargas opostas (GOODMAN et al., 2013).

A Figura 11 representa um esquema de um arranjo de célula de EDR, na qual pode-se observar que as membranas íons-seletivas (catiônicas e aniônicas) são dispostas alternadamente em uma montagem tipo “filtro-prensa”, e que, entre elas, são colocados espaçadores, os quais têm a função de provocar um fluxo com turbulência entre os eletrodos situados nas extremidades do *stack*. Este tipo de montagem proporciona a formação de compartimentos pelos quais circula a solução a ser tratada (BARAKAT, 2011; PAWLOWSKI et al., 2014).

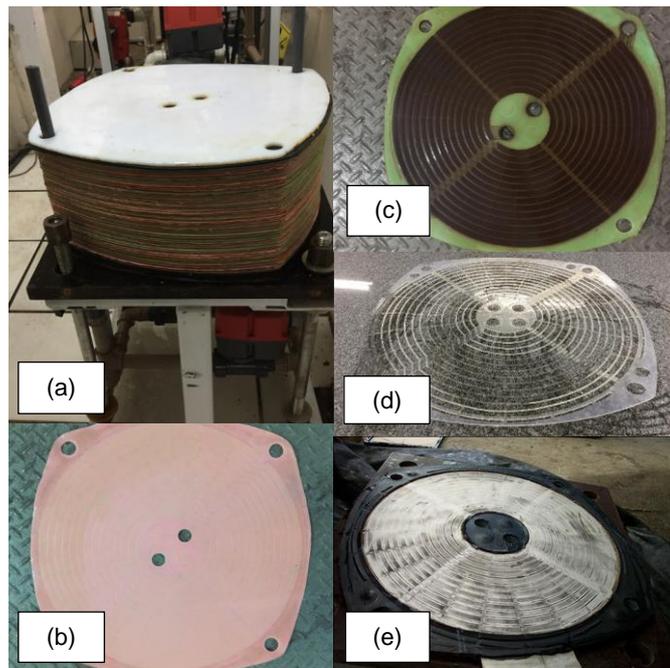
Figura 11 – Arranjo da célula de EDR



Fonte: adaptado de Galama et al. (2014)

A Figura 12 (a) mostra o *stack* de membranas catiônicas e aniônicas, arranjadas de forma alternada e entre elas utilizando-se espaçadores, o item 12 (b) demonstra a membrana catiônica, o item 12 (c) uma membrana aniônica, o item 12 (d) espaçador e o item 12 (e) eletrodo.

Figura 12 – (a) Montagem de um módulo de membranas (stack), (b) membrana catiônica, (c) membrana aniônica, (d) espaçador e (e) eletrodo



Fonte: elaborado pela autora (2015) - Equipamento Hidrodex

3.4.1 Membranas para EDR

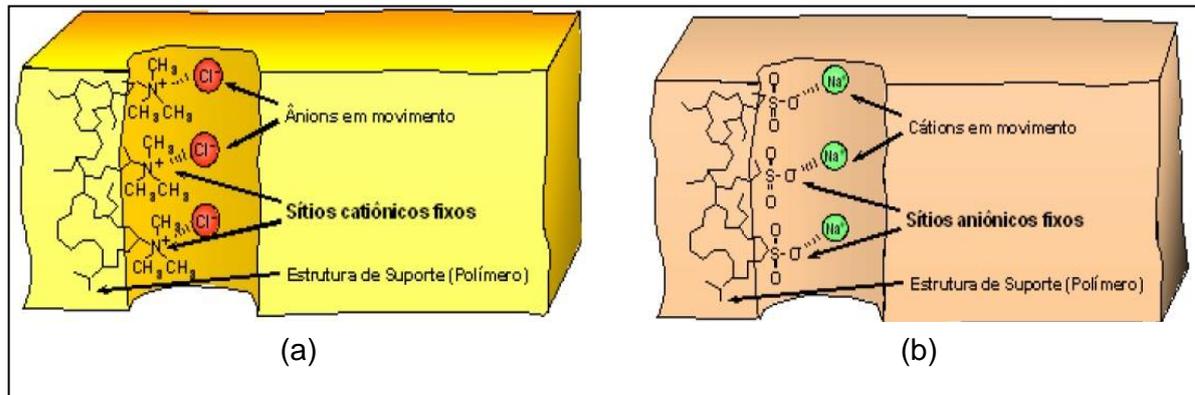
Um dos principais componentes de um sistema de EDR são as membranas íon-seletivas que são eletro carregadas quimicamente ou fisicamente através da fixação de cargas nas matrizes poliméricas. Essas membranas possuem canais (*clusters*), no interior da mesma garantindo a continuidade da condução iônica, entre uma parede e outra da membrana. Nestes *clusters* são fixados grupos funcionais negativos nas membranas catiônicas e grupos funcionais positivos nas membranas aniônicas. Os grupamentos nas membranas catiônicas podem ser: $-\text{SO}_3^-$, $-\text{COO}^-$, $-\text{PO}_3^{2-}$, $-\text{PO}_3\text{H}^-$, $-\text{C}_6\text{H}_4\text{O}^-$, sendo os mais comuns o $-\text{SO}_3^-$ e o $-\text{COO}^-$ que permitem apenas a permeação de cátions. Por outro lado, na membrana aniônica, os grupos fixados na estrutura podem ser $-\text{NH}_3^+$, $-\text{NR}_2\text{H}_2^+$, NR_2H^+ , $-\text{NR}_3^+$, $-\text{PR}_3^+$, $-\text{SR}_2^+$, etc., sendo os mais utilizados $-\text{R}_3\text{N}^+$ e R_2NH_2^+ que permitem a permeação dos ânions (NOBLE; STERN, 1995).

Desta forma, as propriedades de uma membrana de troca iônica são determinadas pelo polímero-base e pelo tipo e concentração das cargas fixadas na matriz polimérica (HONG et al., 2015). Assim, o polímero-base determina a

estabilidade mecânica, química e térmica da membrana e o tipo e concentração de cargas fixadas determinam a seletividade e resistência elétrica.

A Figura 13 (a) ilustra a estrutura de uma membrana aniônica com o grupo amina fixado na rede polimérica e a Figura 13 (b) esquematiza a estrutura de uma membrana catiônica com o grupo sulfônico fixado na rede polimérica.

Figura 13 – Representação esquemática: (a) membrana aniônica e (b) membrana catiônica



Fonte: Buzzi (2013)

Além disso, as propriedades que as membranas de eletrodialise devem apresentar: alta seletividade, permeabilidade iônica, baixa resistência elétrica, elevada resistência química a diversos produtos na mais ampla faixa de pH possível e longa vida útil na presença de oxidantes (STRATMANN, 1995).

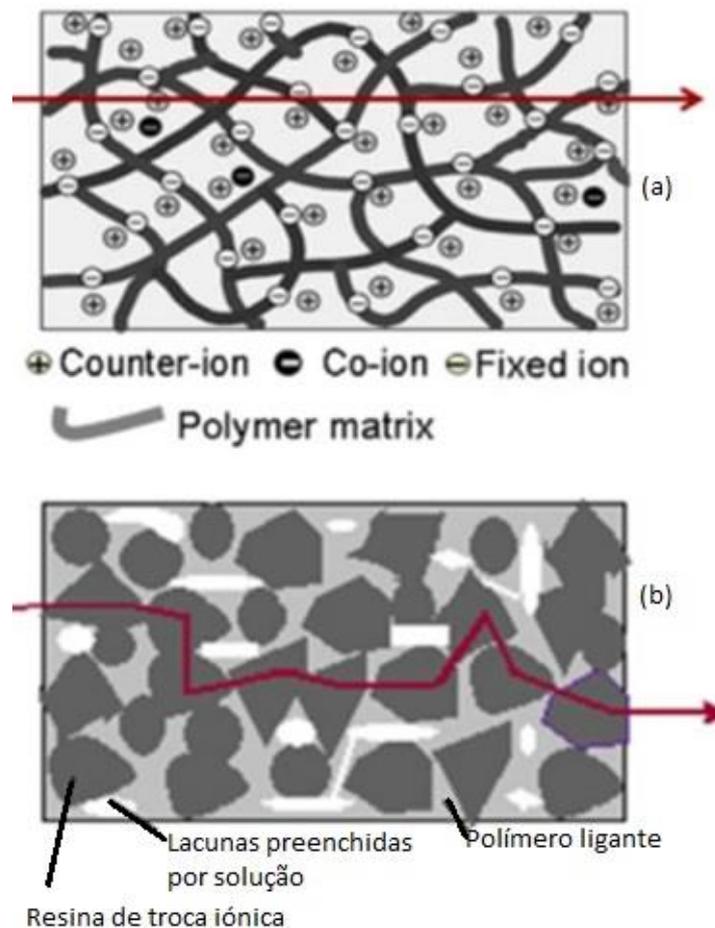
3.4.2 Tipos de Membranas

A partir da estrutura e do procedimento de preparação, as membranas podem ser classificadas em homogêneas e heterogêneas. As membranas homogêneas têm uma distribuição relativamente uniforme dos grupos carregados por polimerização e policondensação de monômeros funcionais via funcionalização de um polímero (STRATMANN, 2010). No caso das membranas heterogêneas, estas são produzidas por fusão e prensagem de uma resina de troca iônica seca e um polímero ligante. Em geral, as membranas homogêneas são mais adequadas para a EDR (STRATMANN, 2010).

Os custos para a produção das membranas heterogêneas são, normalmente, mais baixos, no entanto, elas não atendem a baixa resistência elétrica desejada e alta seletividade, exigidas pela EDR. Geralmente, o polímero ligante é hidrofóbico e, portanto, impermeável para íons. Os íons só podem permear através da resina de

troca iônica que é distribuído de forma desigual e, portanto, o caminho do íon será mais longo, conseqüentemente uma maior resistência. Os tipos de membranas podem ser vistos na Figura 14 (STRATHMANN, 2013).

Figura 14 – (a) Membrana homogênea de troca iônica, (b) membrana heterogênea de troca iônica.



Fonte: adaptado de Houtte (2017)

3.4.3 Parâmetros de Avaliação da Eletrodialise Reversa

A avaliação da eficiência do processo de EDR se dá pela análise dos seguintes parâmetros: resistência elétrica do sistema, número de transporte e extração percentual (BENVENUTI, 2012; BUZZI, 2013). Além disso, devem ser observados outros parâmetros técnicos, próprios da EDR, que são responsáveis pela limitação do sistema, tais como: polarização por concentração, corrente limite, *fouling* e *scaling* que serão abordados nos tópicos seguintes.

3.4.3.1 Resistência Elétrica do Sistema

Um método de se identificar a resistência elétrica do sistema pode ser através da determinação de sua resistência aparente, incluindo-se as resistências da membrana e da solução. A resistência da membrana varia de acordo com a natureza do polímero e do processo utilizado para sua produção.

Se a solução for agitada, a resistência varia e ela é inversamente proporcional à concentração. A resistência aparente inclui as resistências associadas aos eletrodos e as sobrevoltagens das reações que ocorrem nos eletrodos e é obtida pela Equação (4) (BEVENUTTI, 2012).

$$R_a = \frac{EA}{nI} \quad (4)$$

Na qual: R_a é a resistência aparente do sistema (ohm); E é a diferença de potencial entre os dois eletrodos (V); A é a área das membranas (cm^2); n é o número de pares de membranas; i é a densidade de corrente ($\text{mA}\cdot\text{cm}^{-2}$).

3.4.3.2 Extração Percentual

A extração percentual em EDR corresponde a quantidade, em percentual, quanto de determinada espécie iônica foi transferido do diluído para o concentrado, utilizando a Equação (5) (BEVENUTTI, 2012).

$$E_p (\%) = \frac{c_i - c_f}{c_i} \times 100 \quad (5)$$

A qual: E_p é a extração percentual (%); C_i é a concentração do íon considerado no compartimento do diluído no tempo zero e C_f é a concentração do íon considerado no compartimento do diluído no tempo final.

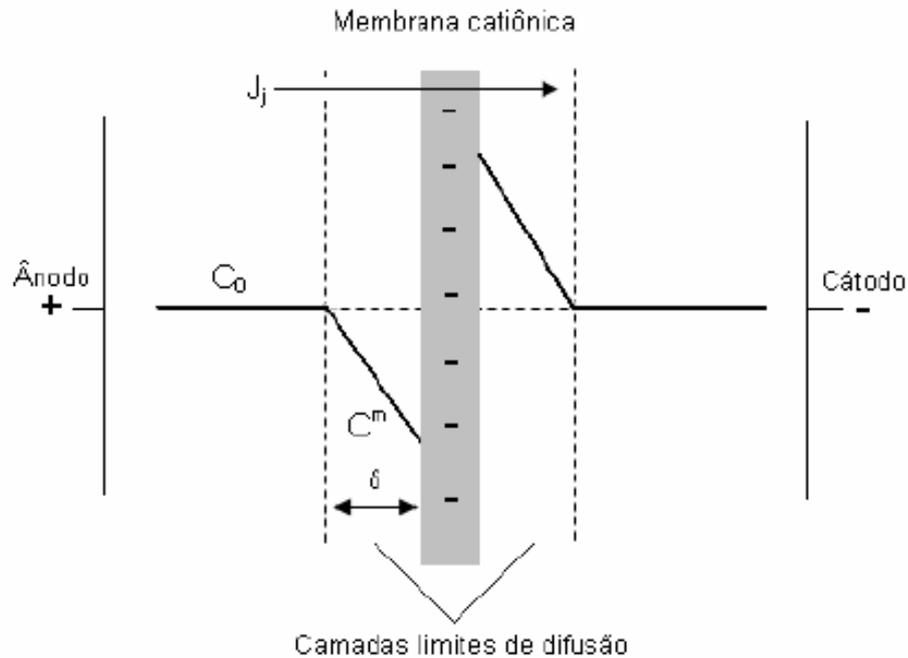
3.4.4 Polarização por Concentração e Corrente Limite

A polarização acontece quando a interface da membrana é submetida a uma intensidade de corrente maior que a densidade de corrente limite, isto é, quando é aplicado uma corrente elétrica superior à corrente que a superfície da membrana pode

transmitir. Na EDR, o transporte de uma espécie iônica é determinado somente pela migração de íons no interior da membrana, de uma interface a outra, onde ele é duas vezes maior do que na solução (BERNARDES et al., 2014). Como na solução, o fluxo está em turbulência, a polarização não ocorre no interior da solução e sim na interface junto à membrana. Isto se deve ao fato que, no seio da solução ambos os íons, cátions e ânions, carregam quantidades aproximadamente iguais de corrente. Já na membrana, devido à exclusão dos co-íons, a corrente é quase que exclusivamente carregada pelos contra-íons. Esta diferença de velocidade de transporte pode ocasionar polarização na interface membrana-solução, onde gradientes de concentração são formados em regiões adjacentes à membrana, denominadas camadas limite de difusão. Assim, na superfície em contato com a solução diluída a concentração cairá a zero, enquanto na outra superfície, em contato com a solução concentrada, haverá acúmulo de íons (BERNARDES et al., 2014; MAHENDRA et al., 2014).

A polarização da concentração conduz a uma diminuição de íons na camada limite próximo à superfície da membrana, na célula contendo a solução concentrada. A intensidade do efeito de polarização da concentração é determinada pela densidade de corrente elétrica, pelas características da célula, pelo modelo do espaçador e pela velocidade de escoamento das soluções diluídas e concentradas (MAHENDRA et al., 2014). Quando a densidade de corrente limite é extrapolada, ocorrerá a dissociação da água na interface da membrana, a fim de repor os íons necessários ao transporte elétrico. Ocorrerá também, uma diminuição na eficiência do processo devido a um aumento na resistência elétrica da solução e consumo de energia. Esta situação pode ser observada na Figura 15.

Figura 15 – Perfil da concentração do contra-íon das camadas de polarização em uma membrana

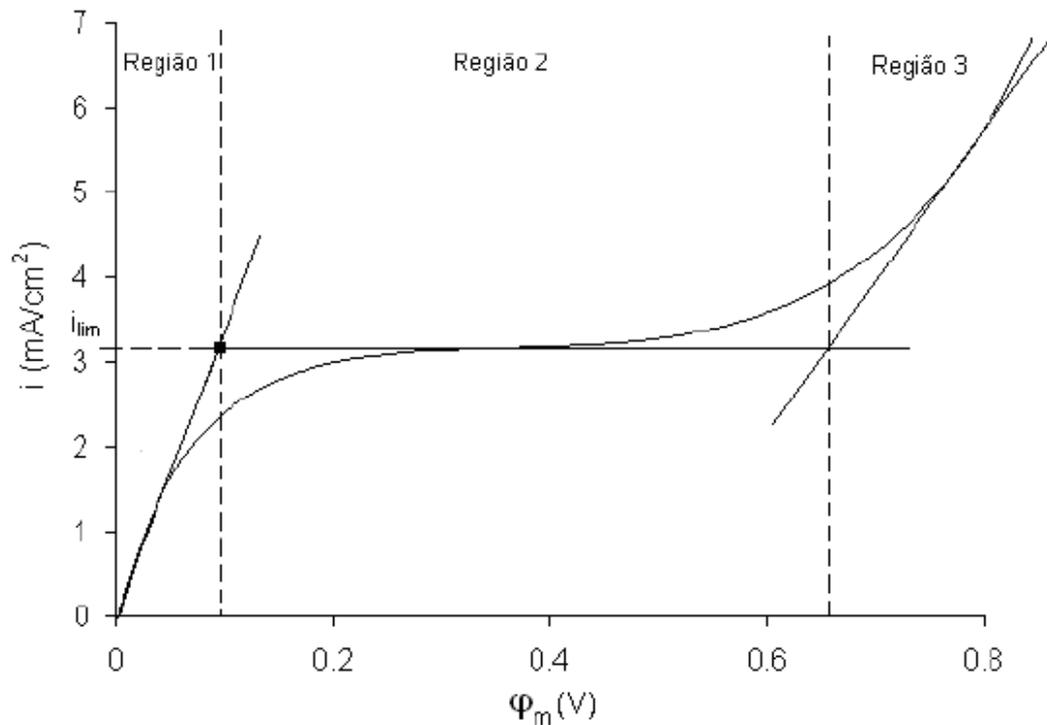


Fonte: Noble e Stern (1995)

Em que: J_j é o fluxo do contra-íon através da membrana; C_0 é a concentração do sal no seio da solução; C^m é a concentração do sal na superfície da membrana; δ é a espessura da camada limite.

Uma das maneiras de se obter o valor da corrente limite é através das curvas de polarização, ou curvas potencial-corrente (CVC) (ARSLAN et al., 2009; KIM; LAWLER, 2012). A densidade de corrente limite é determinada a partir do método que relaciona a densidade de corrente aplicada, i , com o potencial da membrana obtido. Quando uma membrana íon-seletiva é colocada entre duas soluções eletrolíticas, a resposta da densidade de corrente em função do potencial da membrana, representada esquematicamente na Figura 16 (é composta por três regiões distintas que permitem identificar a ocorrência de polarização por concentração e determinar o valor da densidade de corrente limite).

Figura 16 – Curva potencial-corrente para uma membrana íon seletiva



Fonte: Arslan et al. (2009)

Região 1: Caracterizada por uma região quase ôhmica da densidade de corrente com relação ao potencial da membrana. Este comportamento corresponde a um estado de quase equilíbrio na interface entre a membrana e a solução (GURRERI et al., 2014; NIKONENKO et al., 2014).

Região 2: Caracterizada por um patamar correspondendo à densidade de corrente limite onde é produzido um aumento brusco do potencial da membrana, como consequência da polarização pelo transporte de massa: a concentração das espécies iônicas que atravessam a membrana atinge valores próximos a zero na superfície da membrana, ao diminuir bruscamente através da camada limite de difusão (GURRERI et al., 2014; NIKONENKO et al., 2014).

Região 3: Caracterizada por um novo aumento da densidade de corrente, a qual pode ser atribuída a distintos fenômenos que acompanham a polarização por concentração: (1) dissociação da água; (2) movimentação dos íons; (3) convecção gravitacional; (4) eletro-convecção (GURRERI et al., 2014; NIKONENKO et al., 2014).

3.4.5 Scaling

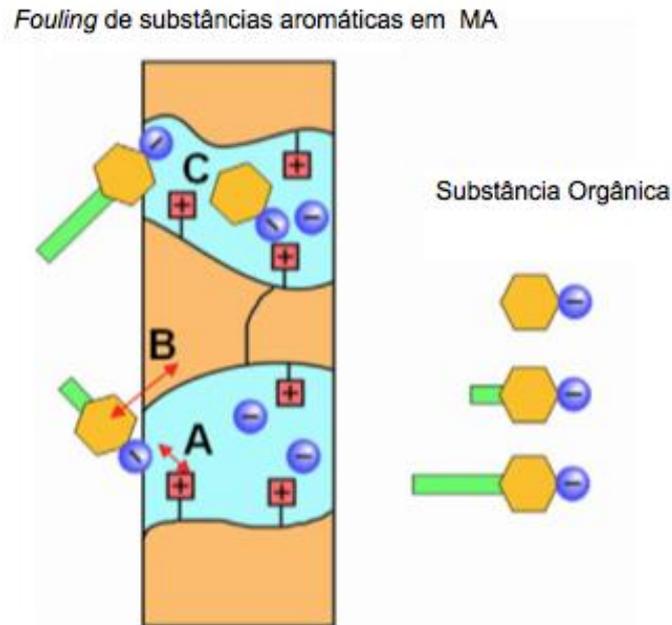
De acordo com Loganathan et al. (2015), o *scaling* na membrana é formado por incrustações inorgânicas e caracteriza-se pela precipitação de compostos na membrana. No entanto, quando a corrente limite é ultrapassada, ocorre a dissociação da água, e conseqüentemente a transferência de íons OH^- em membranas aniônicas aumentam o pH na região próximo à membrana e nos compartimentos concentrados, podendo acarretar a precipitação de substâncias (GOODMANN et al., 2013; WARSINGER et al., 2014).

3.4.6 *Fouling* orgânico

A incrustação biológica das membranas íon-seletivas é um dos principais problemas na EDR. É causado pela precipitação de matéria orgânica (MO) sobre as membranas (BANASIAK; SCHAFFER, 2009; TANAKA, 2007).

Tanaka et al. (2012) avaliaram o comportamento de incrustação orgânica em membrana de troca aniônica comercial. Na Figura 17, a estrutura de uma membrana de troca aniônica (MA) à base de hidrocarbonetos disponíveis comercialmente e o mecanismo proposto para o *fouling* de substâncias aromáticas. Há dois fatores principais neste tipo de incrustação: interação eletrostática entre ânions e os grupos carregados fixos da MA e as interações de afinidade. Assim, MA aromáticas têm potencial elevado de incrustações orgânicas para substâncias aromáticas. Além destes fatores, aspectos geométricos, tais como o tamanho molecular de incrustações e a estrutura das membranas também são importantes no *fouling*.

Figura 17 – Mecanismo sugerido do comportamento de incrustação orgânica



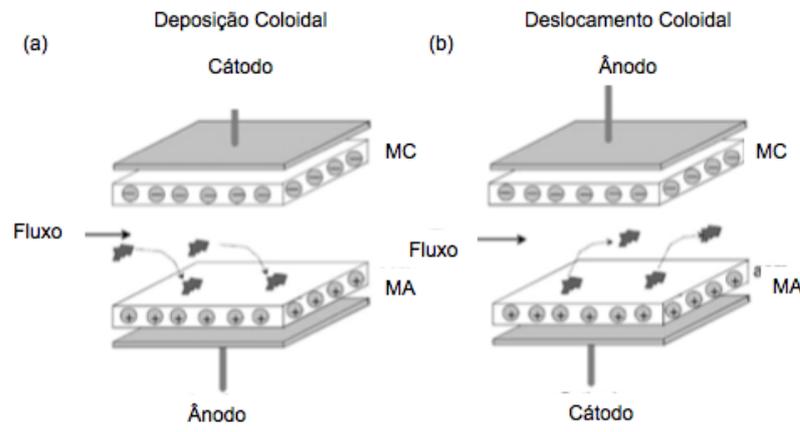
Fonte: Tanaka et al. (2012)

Em que: A é a interação eletrostática entre a substância orgânica e a carga fixa da membrana; B a interação de afinidades entre a substância e a matriz da membrana; C o fator geométrico entre a matriz da membrana e substâncias orgânicas.

Quando a matéria orgânica ocupa sítios ativos no interior das membranas, esta incrustação pode interferir nos transportes iônicos nas membranas, podendo acarretar menores extrações.

A Figura 18 demonstra uma ilustração esquemática que demonstra a remoção de depósitos coloidais carregados negativamente depositados na superfície de uma membrana de troca aniônica, invertendo o campo elétrico.

Figura 18 – Ilustração esquemática que demonstra a remoção de depósitos coloidais carregados negativamente na superfície de uma membrana aniônica, invertendo o campo elétrico



Fonte: Strathmann (2010)

Na EDR ocorre a reversão de polaridade, ou seja, as correntes de fluxo hidráulico são invertidas simultaneamente com a inversão de polaridade, ou seja, o fluxo diluído se tornará o fluxo concentrado e vice-versa. Este princípio é demonstrado na Figura 18, cuja célula de EDR formada por uma membrana catiônica e aniônica entre dois eletrodos. Quando um campo elétrico for aplicado a uma solução de alimentação contendo partículas carregadas negativamente, esses componentes migrarão para a membrana de troca aniônica e serão depositados em sua superfície para formar uma “camada de incrustação”. Se a polaridade for invertida, os componentes carregados negativamente agora migrarão da membrana aniônica de volta para a corrente de alimentação e as propriedades da membrana serão restauradas (STRATHMANN, 2010).

3.4.7 Aplicações da EDR no tratamento de água

A EDR é um processo aplicado há mais de 50 anos em escala industrial para a produção de água potável a partir de águas salinas. A produção de água potável é ainda a mais importante aplicação industrial da EDR (STRATHMANN, 2010). A EDR é um dos mais importantes métodos de membranas que solucionam problemas de dessalinização de águas salgadas, minimização da água residual, produção de água ultrapura, concentração de soluções diluídas, separação de eletrólitos e não-eletrólitos (STRATHMANN, 2010).

Suas aplicações também são direcionadas para os processos das indústrias de alimentos, fármacos e química, bem como na biotecnologia e tratamento de efluentes podendo ser utilizado para concentrar soluções iônicas, deionizar soluções salinas e separar espécies iônicas e não-iônicas (VALERO et al., 2014).

A EDR, no tratamento de água, é uma tecnologia já implantada em diversos países, como Espanha, EUA, sendo mundialmente reconhecida. No entanto, no Brasil, a tecnologia de EDR ainda não se aplica em tratamento de água, o que confere a este um estudo uma inovação e um avanço nesta área (STRATHMANN, 2010).

A primeira planta de EDR para tratamento de água foi instalada em 1993, em Washington, Iowa, EUA, é uma das maiores instalações municipais. Esta estação está atingindo uma melhor qualidade de água melhor, sem a adição de produtos químicos (HAYS, 2000).

Thampy et al. (2011) desenvolveram uma unidade de dessalinização doméstica híbrida de eletrodialise e OR para alta recuperação de água como produto. Um sistema eletrodialise em escala de laboratório, com 30 pares de membranas, com área efetiva de 200 cm², foi anexado a uma unidade doméstica de OR. A água de alimentação continha STD que variavam de 2000 a 4000 mg L⁻¹, com uma vazão na eletrodialise de 45 L h⁻¹. Observaram que unidades pequenas de eletrodialise e OR individualmente não são eficientes na dessalinização de água salobra, para a obtenção de 500 mg L⁻¹ de STD, juntamente com alta recuperação de água. Pelo processo híbrido relatado, a recuperação de maior volume de água é viável, levando a uma recuperação maior do produto (>50%) de água de qualidade superior, mesmo com 4000 mg L⁻¹ de STD na água de alimentação.

Um estudo realizado por Goodman et al. (2013) para um sistema de dessalinização utilizando a EDR como processo de separação por membrana, foi avaliada em um tratamento de água residual para reutilização em uma horticultura. O efluente tratado passou por um pré-tratamento incluindo uma pré-filtração (500 um) para remoção de matéria maiores, após por um processo de clorificação e desinfecção e por um filtro multimídia. Após estes processos, o produto filtrado foi transferido para a EDR. A planta piloto consiste em uma unidade de filtração multimídia de pré-tratamento (FMM) e um sistema EDR com uma capacidade de aproximadamente 144.000 L dia⁻¹. O efluente tratado de uma estação de tratamento de águas residuais foi utilizado como água de alimentação para a planta piloto de dessalinização. As diretrizes de qualidade da água para horticultura especificam um limite superior para

Sólidos dissolvidos totais (SDT) de 375 mg L⁻¹. O processo EDR reduziu o STD de 1104 mg L⁻¹ para 328 mg L⁻¹. Além disso, o processo reduziu a condutividade da água reciclada em 72%, incluindo a remoção de 84% de cálcio, 76% de cloreto, 59% de fluoreto, 64% de alcalinidade e 60% de fosfato, demonstrando que a água tratada com EDR é um suprimento alternativo viável.

Um estudo no segundo maior rio da Catalunha, o Rio Llobregat, na Espanha, combinou etapas de tratamento convencionais com a maior instalação de EDR do mundo. Segundo Gabarrón et al. (2016), houve uma remoção superior a 65% e muitas vezes acima de 90% dos CEs no processo geral da Estação de Tratamento de Água.

De acordo com Campioni et al. (2018), a dessalinização da água do mar é a principal fonte de água doce não convencional em muitos países do mundo inteiro. Em algumas regiões, de severa escassez de água, é de fato a primeira fonte de água doce para a população. Dados recentes sobre a indústria de dessalinização indicam uma capacidade acumulada em 2016, de aproximadamente 100 milhões de m³ dia⁻¹ e uma tendência crescente para as próximas décadas. Novas instalações de EDR e eletrodeionização atingiram entre 1 e 2% da capacidade instalada de dessalinização total, em 2015–2016, com a maioria das indústrias processando água salobra, com um tamanho que varia entre poucas dezenas de m³ dia⁻¹ até um máximo de 10.000 m³ dia⁻¹, alcançado por uma instalação EDR instalada na África do Sul.

4 MATERIAIS E MÉTODOS

4.1 ESTAÇÃO DE TRATAMENTO DE ÁGUA MUNICIPAL DO VALE DO RIO DOS SINOS

A tese foi desenvolvida na Estação de Tratamento de Água (ETA) municipal do Vale do Rio dos Sinos.

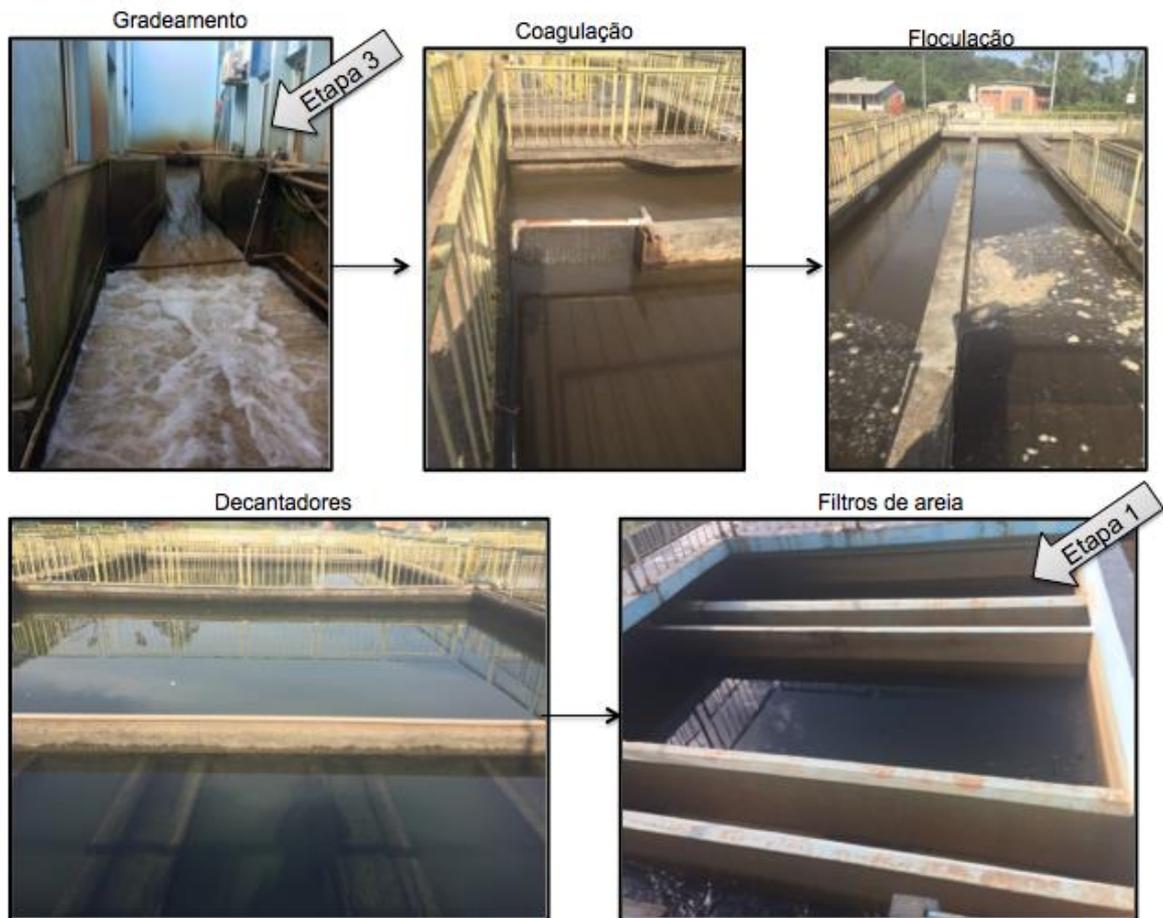
A ETA é responsável pelo sistema de saneamento básico do município de Novo Hamburgo, produzindo em média 1,7 bilhão de litros de água por mês e atingindo uma população de 249 mil habitantes. A empresa utiliza o sistema convencional para o tratamento da água superficial, onde é captada do Rio dos Sinos e bombeada até a ETA.

O sistema convencional consiste em processos físico-químicos, inicialmente passando por um gradeamento, no qual, fica retido o material sólido mais grosseiro. Após, a água recebe os produtos químicos responsáveis à coagulação e floculação. A etapa de coagulação-floculação desempenha um importante papel no controle de partículas, microrganismos, matéria orgânica natural, alguns íons inorgânicos e no tratamento da água, propriamente dito. Em seguida, a água passa pelos floculadores e segue para os decantadores. Após a etapa de decantação, a água é filtrada em filtros de areia. Nesta etapa, a água é denominada água filtrada, necessitando apenas passar pelo processo de desinfecção e fluoretação. A empresa utiliza para a desinfecção o hipoclorito de sódio e para a fluoretação o ácido fluossilícico. No entanto, tais sistemas de tratamento podem não ser suficientes para reter micro-poluentes bem preocupantes pois estes possuem a capacidade de permearem as etapas existentes nas estações de tratamento de água. Além disso, durante o processo de desinfecção, o uso de cloro, faz com que os micro-poluentes reajam com o cloro livre, formação de subprodutos clorados, mais estáveis e mais prejudiciais para a saúde humana (LOPES et al., 2013; CUI et al., 2016).

No tratamento convencional de água, normalmente se utilizam sais de metais à base de alumínio como, sulfato de alumínio, cloreto férrico ou policloreto de alumínio, como coagulante. No entanto, na Estação de Tratamento de Água (ETA), utilizou-se um tanino como coagulante no tratamento da água, e este fornece uma carga adicional de matéria orgânica dissolvida na água. Estes compostos são polifenóis e a

sua estrutura molecular pode ser tão ou mais complexo do que o ácido tânico. Na Figura 19, apresenta-se o fluxograma ilustrativo do processo da ETA.

Figura 19 – Fluxograma ilustrativo da Estação de Tratamento de Água (ETA)



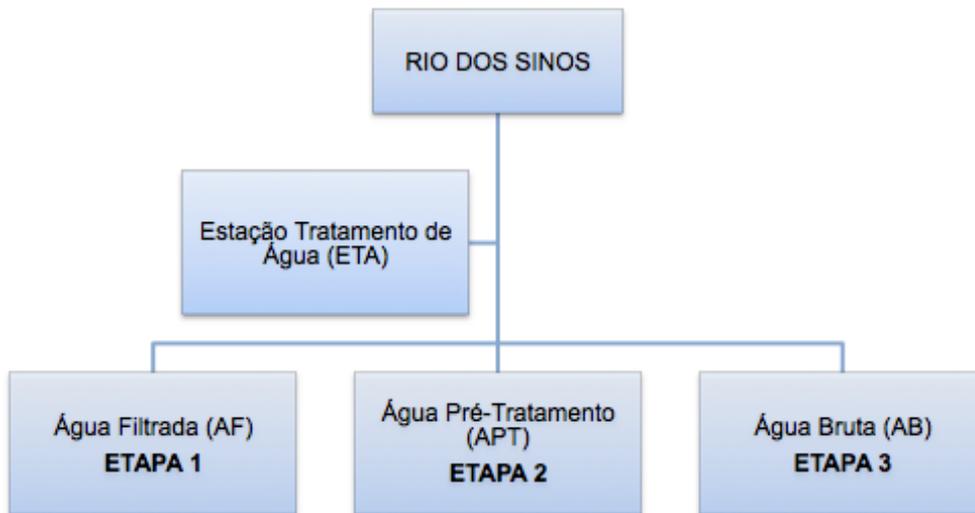
Fonte: elaborado pela autora (2016)

A ETA, no início dos experimentos, em 2015, utilizava um coagulante à base de tanino (TANFLOC) e como floculante, um poliamiana. No entanto, a partir de outubro de 2015, o floculante foi substituído por policloreto de alumínio, visando à redução de custos e, em porcentagem reduzida, o TANFLOC, como coagulante secundário.

O experimento iniciou utilizando a água filtrada (AF) da ETA e empregando os PSM: EDR, NF e OR, configurado como a Etapa 1. Nesta etapa foram verificadas as condições de tratamento para cada PSM. Após esta etapa, foi utilizada a água do gradeamento, passando por um pré-tratamento (APT), representado por dois filtros de volume de 300 L (marca RUXIN), com capacidade de tratamento de $1200 \text{ L}\cdot\text{h}^{-1}$, na qual a água foi armazenada em dois reservatórios de 1000 L cada. Cada filtro foi preenchido com 50 kg de areia (granulometria média de 0,8 mm) e 25 kg de carvão

ativado (granulometria média de 1,5 mm), configurando a *Etapa 2*. Para finalizar a tese, foi realizado um estudo utilizando a água bruta do Rio dos Sinos (AB), configurando a *Etapa 3*, no Centro de Tecnologias Limpas da Universidade Feevale (Aquário). O fluxograma do experimento está indicado na Figura 20.

Figura 20 – Fluxograma do experimento



Fonte: elaborado pela autora (2018)

Na Tabela 8, estão identificadas as etapas do experimento, em relação ao início e término do experimento.

Tabela 8 – Etapas dos experimentos

ETAPA 1 DO EXPERIMENTO – AF			
Equipamentos	EDR	NANO	OR
Data inicial	29/01/2015	19/08/2015	15/12/2015
Data final	29/03/2016	29/03/2016	29/03/2016
ETAPA 2 DO EXPERIMENTO – APT			
Equipamentos	EDR	NANO	OR
Data inicial	06/04/2016	06/04/2016	06/04/2016
Data final	08/09/2016	25/01/2017	25/01/2017
ETAPA 3 DOS EXPERIMENTOS – AB			
Equipamentos	EDR	NANO	OR
Data inicial	10/11/2017	20/02/2018	10/12/2017
Data final	15/11/2017	25/02/2018	15/12/2017

Fonte: elaborado pela autora (2018)

No Quadro 2, encontra-se as nomenclaturas dos experimentos.

Quadro 2 – Nomenclatura dos experimentos

EDR-AF	EDR na Água filtrada	ETAPA 1
NF-AF	NF na Água filtrada	
OR-AF	OR na Água filtrada	
EDR-APT	EDR na Água Pré-tratamento	ETAPA 2
NF-APT	NF na Água Pré-tratamento	
OR-APT	OR na Água Pré-tratamento	
EDR-AB	EDR na Água bruta	ETAPA 3
NF-AB	NF na Água bruta	
OR-AB	OR na Água bruta	

Fonte: elaborado pela autora (2018)

4.2 EXPERIMENTOS NA ÁGUA FILTRADA (AF - ETAPA 1)

Esta etapa foi realizada na ETA da cidade de Novo Hamburgo, utilizando a água filtrada (AF) da empresa, nos sistemas de EDR, NF e OR.

4.2.1 Eletrodialise Reversa- Experimentos EDR-AF

Na Etapa 1, o sistema de EDR foi instalado após o processo de filtração, do tratamento convencional da ETA da empresa, utilizando-se a AF, da estação. Em tratamento contínuo, com vazão de produto e de rejeito de aproximadamente 250 L.h⁻¹. O equipamento foi ajustado para testes com diferentes potenciais elétricos, os quais variaram de 150 a 400 V. Na Tabela 9 estão demonstradas as variações realizadas durante o experimento.

Tabela 9 – Etapas do experimento na EDR-AF

ETAPA 1 DO EXPERIMENTO – EDR-AF		
Data inicial	Data final	Potencial Elétrico (V)
29/01/2015	24/05/2015	190
25/05/2015	04/08/2015	250
Equipamento parado para limpeza das membranas		
31/08/2015	21/09/2015	190
22/09/2015	05/10/2015	250
06/10/2015	08/10/2015	400
09/10/2015	29/03/2016	190

Fonte: elaborado pela autora (2016)

Durante os primeiros seis meses de tratamento, teve-se o propósito de verificar o comportamento do equipamento, mantendo-o em operação em modo contínuo, ligado sem intermitências, exceto quando houve a limpeza das membranas. Foram monitorados, diariamente, a condutividade, turbidez, pH, densidade de corrente elétrica, vazão de produto e vazão do concentrado. Foram realizadas 15 coletas de amostras da AF, do diluído, da água bruta e da água tratada pela ETA, seguindo-se os padrões de coletas conforme fornecidos pelas Central Analítica, a qual segue os padrões no *Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater* (APHA, 2012). Na Figura 21, apresenta-se uma das coletas realizadas.

Figura 21 – Coletas de amostras da água filtrada (AF), diluído, da água bruta (AB) e da água tratada pela ETA



Fonte: elaborado pela autora (2015)

Após seis meses de uso da EDR, evidenciou-se, através de medidas de diferença de potencial (DDP) realizadas no *stack*, que era necessária uma limpeza nas membranas, pois pelo aumento do DDP, se constatava que as membranas estavam incrustadas. Para a limpeza do sistema, foi necessário, desmontar o *stack*, separando-se os eletrodos, as membranas e os espaçadores. A seguir, foi realizada a limpeza mecânica para remoção de material orgânico depositado sobre a superfície das membranas, com água limpa (água de abastecimento) e esponja. Após a limpeza mecânica, as membranas permaneceram em um banho de solução de ácido sulfúrico

0,5% por 24 horas em um tanque de 200 L. Após este período, as membranas passaram por enxágue com água limpa. Depois deste procedimento, permaneceram em banho de água limpa até montagem do *stack* novamente.

4.2.2 Avaliação do Sistema de NF utilizando AF (NF-AF)

Os ensaios na AF com a NF foram realizados em um sistema piloto de NF, da PAM Membranas, com capacidade produtiva de 250 L.h⁻¹. O sistema é composto por um módulo de membrana da marca *Dow Filmtec Membranes*, modelo NF90(4040), com área de 7,5 m², tendo como material de camada ativa a poliamida. O sistema de NF foi inicializado em água filtrada, utilizando pressão de 2 bar e vazão de rejeito de 150 L.h⁻¹. Foram monitorados durante o experimento, diariamente, a condutividade, turbidez, pH, vazão do permeado e vazão do rejeito. Foram realizadas coletas de amostras mensais, da AF, do permeado, do rejeito e da água tratada pela ETA, seguindo-se os padrões de coletas conforme fornecidos pelas Central Analítica.

4.2.3 Avaliação do Sistema de OR utilizando AF (OR-AF)

Os testes foram realizados em um sistema piloto de OR, da marca PAM Membranas, com capacidade produtiva de 250 L.h⁻¹. Este equipamento é composto por um módulo de membrana da marca *Dow Filmtec Membranes*, modelo BW30(4040), com área de 7,2 m², cujo material de camada ativa é poliamida. O sistema foi inicializado em água filtrada operando com pressão de 7 bar e vazão de rejeito de 150 L.h⁻¹. Foram monitorados durante o experimento, diariamente, a condutividade, turbidez, pH, vazão do permeado e vazão do rejeito. Foram realizadas coletas de amostras mensais, da AFI, do permeado, do rejeito e da água tratada pela ETA, seguindo-se os padrões de coletas conforme fornecidos pelas Central Analítica.

4.3 CARACTERIZAÇÃO DA MEMBRANA DE NF E OR

4.3.1 Compactação da Membrana de NF e OR

A compactação da membrana de NF foi realizada através da circulação de água de abastecimento, monitorando-se o teor de cloro, para atender ao limite permitido para a membrana (<0,01 ppm). Manteve-se a compactação sob pressão de 8,0 bar

durante 3 h, pois esta pressão será a máxima utilizada nos ensaios. Para a membrana de OR, a compactação foi realizada de forma semelhante à NF, alterando a pressão para 15 bar, durante 3h.

4.3.2 Permeabilidade Hidráulica da NF e OR

O fluxo de água permeada através da membrana de NF foi medido em pressões de 1, 2, 4, 6 e 8 bar. Em cada pressão, após 20 min, para estabilizar o fluxo, mediu-se o fluxo do permeado. Para a membrana de OR, procedeu-se do mesmo modo, utilizando-se pressões de 3, 5, 8, 10 e 15 bar. Com estes valores foram obtidas curvas de fluxo permeado versus pressão, determinando-se a permeabilidade hidráulica pelo coeficiente angular da reta, para cada membrana.

4.3.3 Capacidade seletiva das membranas da NF e OR

Para determinar a capacidade seletiva das membranas, utilizou-se uma solução de cloreto de sódio a 2 gL^{-1} . Para a membrana de NF, após a estabilização do sistema de permeação a vazão constante, sob a pressão de operação a 8 bar, recolheu-se 2 alíquotas de 30 mL do permeado e da alimentação após 30 minutos, com o objetivo de analisar a concentração dos íons cloreto e conseqüentemente sua rejeição a sais. Para a determinação da capacidade seletiva da membrana de OR foi utilizado uma pressão de operação a 15 bar. O mesmo experimento foi realizado com a solução de sulfato de sódio a 2 gL^{-1} , para as duas membranas.

A capacidade seletiva das membranas pôde ser analisada através da rejeição do soluto R (%), dada pela Equação (2) apresentada, no subtítulo 3.3.3.

4.3.4 Experimento para avaliar a influência da pressão e vazão de rejeito nas membranas de NF e OR

O sistema de NF foi avaliado em vazões de rejeito de 150 e 300 L.h^{-1} . Para cada vazão de rejeito foram utilizadas as pressões de 2, 4 e 8 bar. Para a avaliação do sistema de OR, foram avaliadas vazões de rejeito de 150 e 300 L.h^{-1} . Para cada vazão de rejeito foram utilizadas as pressões de 4, 8 e 12 bar. Cada condição foi

mantida por um período de 20 min. Após este período, foram coletadas amostras e foram analisados: fluoreto, nitrato, sulfato e sólidos totais, para ambos sistemas.

Juntamente com este experimento foi realizado um estudo avaliativo através de um programa estatístico, ANOVA Fator Duplo sem Replicação, para identificar os efeitos dos fatores vazão de rejeito e pressão sobre os parâmetros avaliados. A inferência estatística foi realizada considerando-se um nível de significância de 5%.

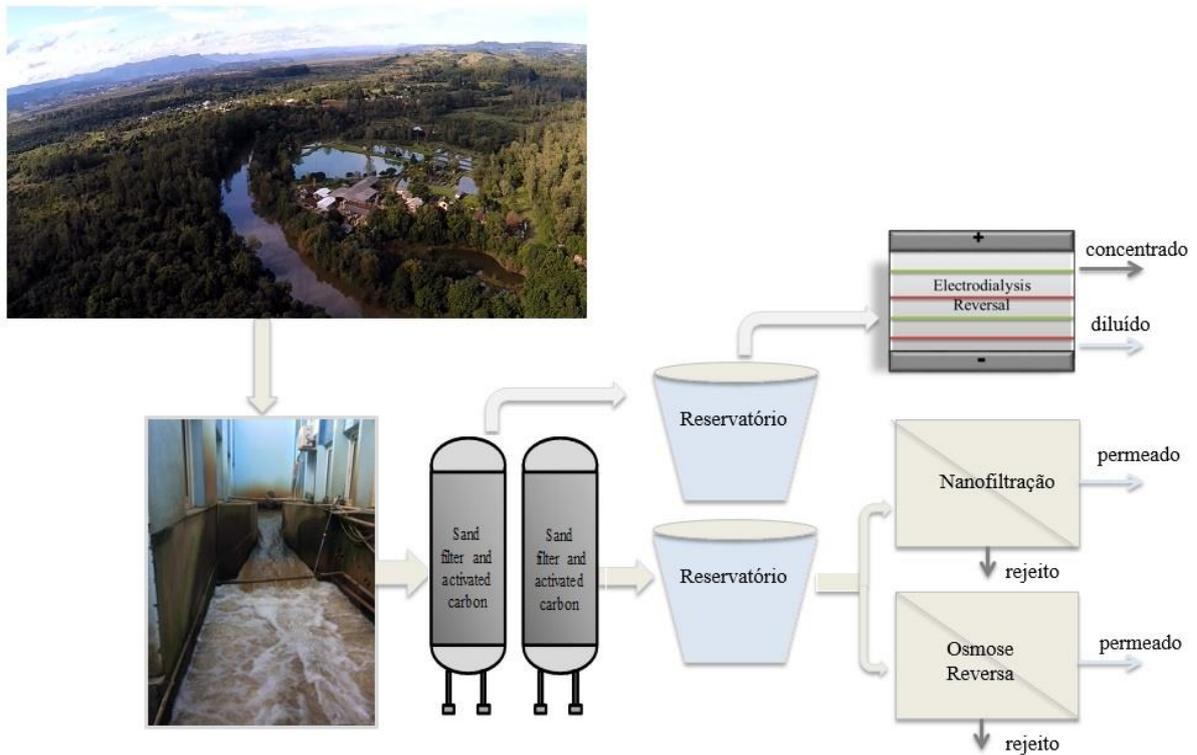
4.4 EXPERIMENTOS NA ÁGUA PRÉ-TRATAMENTO (APT) - ETAPA 2

4.4.1 Pré-tratamento

Na Etapa 2, a água captada do Rio dos Sinos passou por um pré-tratamento adaptado na ETA da empresa, pois a água captada, de modo geral, não possuía a turbidez adequada para os tratamentos de PSM, na maioria dos dias, devido a sua alta concentração de sólidos suspensos. Em alguns momentos, a própria ETA parava o seu funcionamento, pois a água estava com turbidez muito elevada para o tratamento convencional da mesma. Após a captação da água pela ETA, foi instalado um filtro cartucho (elemento filtrante cartucho PP (4.1/2" x 10") modelo DGD-5005, que serviria de pré-tratamento para os PSM. No entanto, em poucas horas, o filtro cartucho estava compactado e não tinha vazão de alimentação nos sistemas de EDR, NF e OR. Desta forma, foi introduzido um novo sistema de pré-tratamento, após o processo de gradeamento da empresa (Figura 22). Assim, foram instalados dois filtros de volume de 300L, conforme Figura 23. A partir desses reservatórios, a água pós-filtro foi transmitida para os equipamentos de EDR, NF e OR. A Figura 22 apresenta o fluxograma do tratamento de EDR, NF e OR, instalado na empresa e a Figura 23 representa o pré-tratamento composto por filtro de areia e carvão ativado.

Figura 22 – Fluxograma do tratamento para EDR, NF e OR

Rio dos Sinos



Fonte: elaborado pela autora (2018)

Figura 23 – Pré-tratamento para EDR, NF e OR composto por filtro de areia e carvão ativado



Fonte: elaborado pela autora (2018)

4.4.2 Experimentos EDR-APT

Os experimentos tiveram início em março de 2016. Nesta etapa, utilizou-se a água do pré-tratamento simplificado, como já indicado no item 4.4.1. Foi utilizado o mesmo sistema piloto de EDR da Etapa 1. A EDR foi avaliada durante 120 dias em processo contínuo, operando com vazão de produto de 200 L.h⁻¹, com potencial elétrico de 250 V e com densidade de corrente em média de 0,13 mA.cm⁻². A vazão de produto nesta etapa diminuiu de 250 L.h⁻¹ (Etapa 1) para 200 L.h⁻¹, pois foi limitada pela vazão do filtro de areia e carvão ativado, que abastecia os reservatórios responsáveis também pela alimentação da NF e OR, concomitantemente. Foram realizadas 18 coletas de amostras, durante este período, do concentrado, do diluído, da alimentação (APT), seguindo-se as normas da Central Analítica.

4.4.3 Experimentos NF-APT e OR-APT

Nestes experimentos a APT passou pelo pré-tratamento indicado no item 4.4.1. Foram utilizados os mesmos sistemas pilotos de NF e OR da Etapa 1 e mantidas as mesmas condições de operação utilizadas na Etapa 1 para NF (pressão de 2 bar), vazão de produto de 120 L.h⁻¹ e para OR (pressão a 7 bar), vazão de produto de 210 L.h⁻¹, ambas com vazão de rejeito de 150 L.h⁻¹. Foram coletadas 18 amostras neste período, do permeado, do rejeito e da alimentação (APT), segundo as normas da Central Analítica. Foram realizadas duas coletas para análise dos compostos orgânicos.

4.5 EXPERIMENTOS NA ÁGUA BRUTA (AB) - ETAPA 3

Na Etapa 3, o experimento foi realizado no Laboratório Aquário, da Universidade Feevale. Esta etapa teve como característica comparar os PSM em condições laboratoriais, em relação às Etapas 1 e 2, as quais estavam sendo empregadas em sistema piloto e em condições variáveis, de acordo, com todas as alterações climáticas e antrópicas que o rio suporta continuamente. Desta forma, foi necessário transportar a água bruta (AB) do Rio dos Sinos para o laboratório da Universidade Feevale, em 9 bombonas de 50 L, contabilizando 450 L de AB. A AB foi

depositada em um tanque de 1000 L, deixando a AB decantar antes de realizar o ensaio, sem nenhum filtro ou pré-tratamento anterior aos PSM.

4.5.1 Experimentos da EDR na Água Bruta (EDR-AB)

O experimento utilizou o sistema piloto de EDR utilizado para a realização dos experimentos na AB, foi o modelo EDR 2,0 – 300 1E 1s 2e, Hidrodex®, instalado no Centro de Tecnologias Limpas da Universidade Feevale. O sistema possui dois *stacks*, mas foi utilizado somente um deles no ensaio.

O teste foi realizado em processo de batelada, em quatro condições diferentes, demonstradas na Quadro 3.

Quadro 3 – Condições avaliadas durante o experimento da EDR na AB

Condições	Potencial (V)	i(A)	Q Produto (L.h ⁻¹)	Q Rejeito (L.h ⁻¹)
EDR1	280	1,80	200	1250
EDR2	350	1,65	200	1250
EDR3	450	1,50	200	1250
EDR4	450	1,80	1000	360

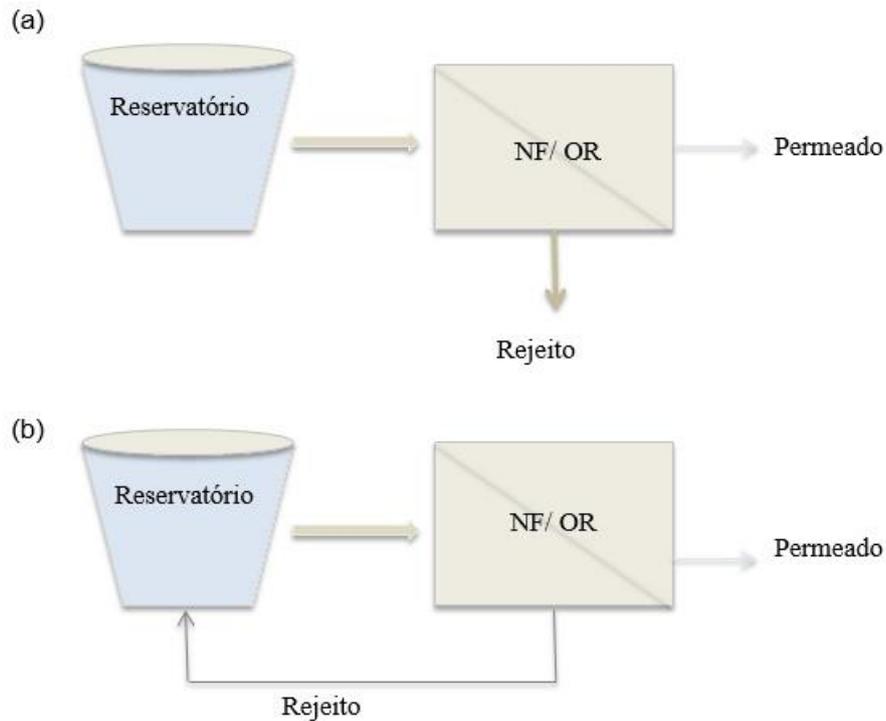
Fonte: elaborado pela autora (2018)

4.5.2 Experimentos na NF na água bruta (NF-AB) e OR na água bruta (OR-AB)

Para os experimentos de NF e OR na AB, NFAB e ORAB, respectivamente, foi utilizado o sistema piloto SULTECH. As membranas utilizadas nestes sistemas piloto foram as mesmas utilizadas nos experimentos anteriores, NF90(4040) e BW 30(4040).

Primeiramente, foi realizada a permeabilidade hidráulica da membrana com a água de abastecimento. Após, foram coletados 450 L de AB do Rio dos Sinos e armazenados em um tanque de 1000 L. A seguir, foi realizado um teste contínuo, com a mesma membrana da OR BW30(4040), utilizada nos outros experimentos, utilizando uma pressão de 7 bar, vazão de rejeito de 150 L.h⁻¹ e vazão de produto em média de 250 L.h⁻¹. Após 1 hora do teste, foram realizadas coletas do permeado, rejeito e alimentação (Figura 24 (a)). Através da Figura 24 (a) e 24 (b) apresenta-se o fluxograma do experimento, para a NF e OR.

Figura 24 – Fluxograma do experimento: 24 (a) teste contínuo de NF e OR e 24 (b) teste de concentração (10X) NF e OR



Fonte: elaborado pela autora (2018)

Após este teste, o fluxo do rejeito foi retornado ao tanque da alimentação e concentrou-se a alimentação em 10 vezes. Foram feitas coletas do permeado e rejeito para avaliar os compostos orgânicos dos mesmos (figura 24 (b)).

Para o experimento com a NF, foi utilizado o mesmo sistema piloto da Figura 33, porém com a mesma membrana NF90(4040), utilizada nas Etapas 1 e 2. Foi realizada a permeabilidade hidráulica da membrana com água do abastecimento e após foi realizado o teste contínuo, utilizando uma pressão de 4 bar, vazão de rejeito de 150 L.h⁻¹ e vazão de produto em média de 180 L.h⁻¹ (Figura 24 (a)). A pressão aumentou de 2 para 4 bar, na Etapa 3, em função do novo equipamento da SULTECH, o qual não conseguia estabilizar a pressão em 2 bar, desta forma, foi necessário haver um aumento de pressão.

Logo após, concentrou-se a alimentação em 10 vezes (Figura 24 (b)), através do retorno do fluxo do rejeito ao tanque da alimentação. Em seguida, foram realizadas coletas do permeado e rejeito.

4.6 EQUIPAMENTOS UTILIZADOS NAS ETAPAS 1, 2 E 3

4.6.1 Sistema piloto de EDR usado em Etapas 1 e 2

Para a realização dos experimentos foi utilizado um sistema piloto de EDR fornecido pela Hidrodex, modelo EDR 0,25-400 1E 1s1e. O *stack* contém 100 membranas, sendo 50 catiônicas e 50 aniônicas. A capacidade de tratamento é de $0,25 \text{ m}^3 \cdot \text{h}^{-1}$, o potencial máximo no sistema é de 440 V. A Tabela 10, apresenta as especificações técnicas do sistema de EDR (HIDRODEX, 2015).

Na Figura 25, apresenta-se o sistema piloto de EDR, empregado na ETA.

Figura 25 – Sistema piloto de EDR - Vista anterior e posterior



Fonte: elaborado pela autora (2015)

A Tabela 10, apresenta as especificações técnicas do sistema de EDR.

Tabela 10 – Especificações técnicas do equipamento desmineralizador EDR 0,25 – 100 1E 1s 1e

<i>Itens</i>	<i>Quantidade/ Dimensões</i>
Membranas íon-seletivas	100 peças
Área efetiva da membrana	960 cm^2
Espaçadores helicoidais em polipropileno	100 peças
Eletrodos de liga metálica especial	2 peças
Capacidade (água a ser tratada)	$0,25 \text{ m}^3 \cdot \text{h}^{-1}$
Voltagem nos eletrodos	100-440 VDC
Máximo da corrente elétrica	8^A
Intervalo entre a reversão hidráulica	21 minutos

Fonte: Hidrodex (2015)

Na Tabela 11, são indicadas as características das membranas de eletrodialise.

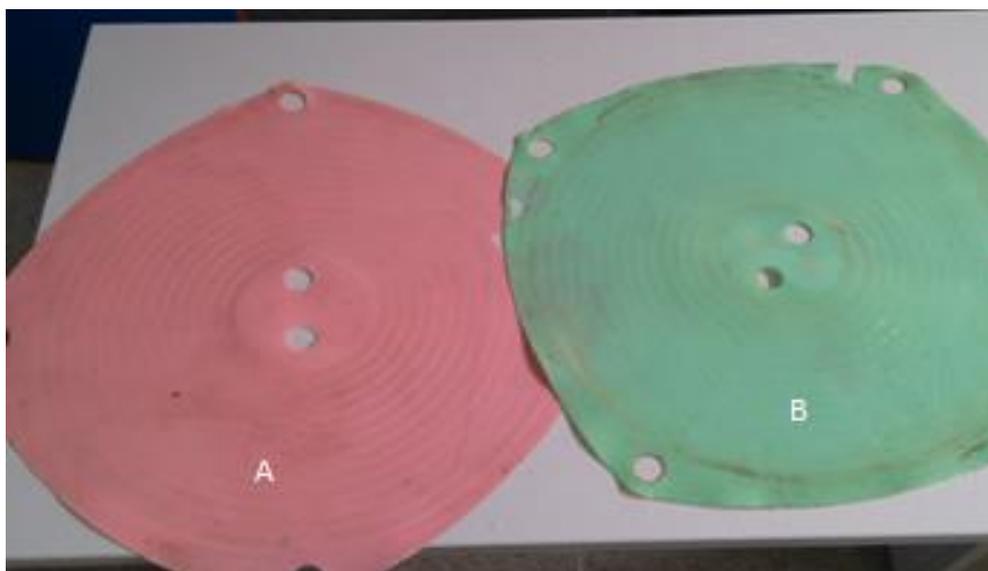
Tabela 11 – Características das membranas de eletrodialise

Parâmetro	Membrana Catiônica HDX 100	Membrana Aniônica HDX200	Unidade
Grupamento iônico ligado	$-\text{SO}_3^-$	$-\text{NR}_3^+$	--
Capacidade de troca iônica	$\geq 2,0$	$\geq 1,8$	mol.kg^{-1} (seca)
Resistência da superfície (0,1mol NaCl)	≤ 20	≤ 20	$\Omega.\text{cm}^2$
Penetração Seletiva (0,1mol KCl/0,2mol KCl)	≥ 90	≥ 89	%
Resistência de ruptura	$\geq 0,6$	$\geq 0,6$	Mpa
Grau de expansão	≤ 2	≤ 2	%
Permeabilidade de água	$\leq 0,1$ (abaixo de 0,2MPa)	$\leq 0,2$ (abaixo de 0,035MPa)	$\text{mL.h}^{-1}.\text{cm}^2$

Fonte: Buzzi (2013)

Na Figura 26, apresenta-se as membranas catiônicas (a) (HDX-100)-rosa, que apresenta grupamentos de ácido sulfônico ligados à matriz polimérica e a aniônica (b) (HDX-200)-verde, que apresenta grupamentos de aminas quaternárias.

Figura 26 – Membranas fornecidas pela Hidrodex-(a) Membrana catiônica-HDX 100; (b) Membrana aniônica –HDX 200



Fonte: elaborado pela autora (2018)

4.6.1.1 Avaliação da diferença de potencial das membranas

Regularmente, durante as duas etapas do tratamento da EDR, foi medida a diferença de potencial elétrico das membranas (DDP). Foi utilizado um multímetro da marca Minipa modelo ET-2082C .

Durante as avaliações, o *stack* foi dividido em seis regiões (iniciando na parte superior do *stack*), com aproximadamente 15 membranas cada. As ponteiros do multímetro foram posicionadas em uma membrana catiônica e em uma membrana aniônica, no início e no final de cada região, para medição da DDP, conforme Figura 27.

Figura 27 – Medição do DDP entre as membranas do *stack*

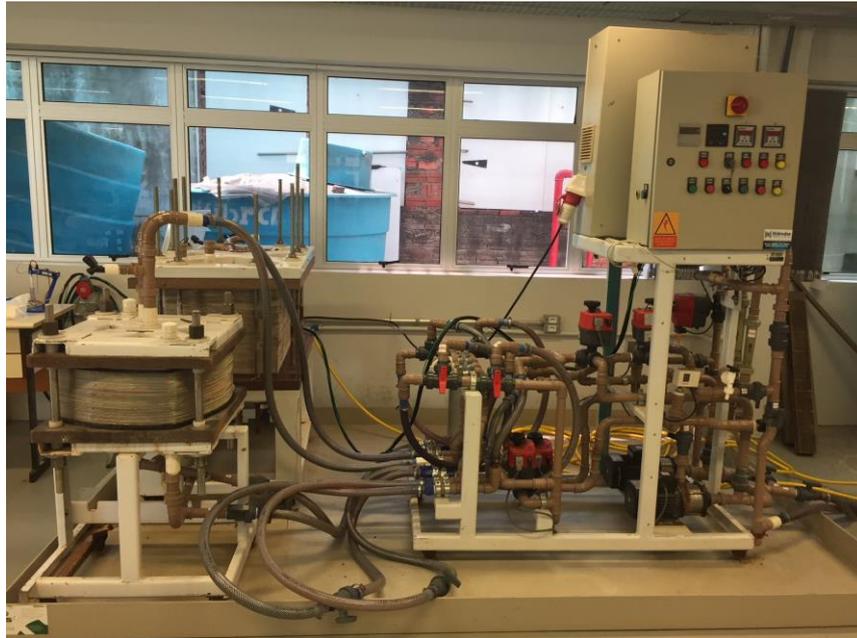


Fonte: elaborado pela autora (2018)

4.6.2 EDR- Sistema piloto usado em Etapa 3

Para a realização do experimento da Etapa 3, na AB, foi utilizado um Sistema piloto de EDR 2,0 - 300 1 E 1s 2e, Hidrodex®, instalado no Centro de Tecnologias Limpas da Universidade Feevale. O sistema piloto de EDR, possui dois *stacks*, com um total de 300 membranas eletrodialíticas, sendo que cada um é composto por 75 membranas aniônicas, HDX 200 Hidrodex®, e 75 membranas catiônicas, HDX 100 Hidrodex®, além de 150 espaçadores de polipropileno e dois eletrodos de titânio/platinizado. A Figura 28, apresenta o sistema piloto de EDR e a Tabela 12, demonstra as características do equipamento.

Figura 28 – Sistema piloto EDR 2,0-300 1E 1s 2e



Fonte: elaborado pela autora (2018)

Tabela 12 – Especificações técnicas do equipamento desmineralizador EDR 2,0 – 300 1E 1s 2e

<i>Itens</i>	<i>Quantidade/ Dimensões</i>
Membranas íon-seletivas	150 peças
Área efetiva da membrana	960 cm ²
Espaçadores helicoidais em polipropileno	150 peças
Eletrodos de liga metálica especial	4 peças
Capacidade (água a ser tratada)	0,25m ³ .h ⁻¹
Voltagem nos eletrodos	100-300 VDC
Máximo da corrente elétrica	6 ^A
Intervalo entre a reversão hidráulica	15 minutos

Fonte: elaborado pela autora (2018)

4.6.3 Sistema piloto de NF nas Etapas 1 e 2.

O sistema piloto de NF utilizado nas Etapas 1 e 2 , é da marca PAM Membranas, com capacidade produtiva de 250 L.h⁻¹, localizado na ETA, demonstrado na Figura 29.

Figura 29 – Sistema piloto de NF



Fonte: elaborado pela autora (2018)

4.6.3.1 Membranas para NF

Nos experimentos de NF foi utilizada uma membrana comercial NF90(4040) *Dow Filmtec Membranes*. Na Tabela 13, estão indicadas as características referentes à mesma. A membrana está indicada na Figura 30.

Tabela 13 – Dados referentes à membrana nova de NF fornecida pelo fabricante

DADOS DA MEMBRANA DE NANOFILTRAÇÃO	
Modelo	NF90 (4040)
Material	Membrana composta de poliamida
Configuração	Módulo espiral, invólucro em fibra de vidro
Área (m ²)	7,5
Máxima vazão da alimentação (m ³ .h ⁻¹)	0,25
Faixa de pH da alimentação	2-11
Faixa de temperatura recomendada (°C)	45
Faixa de pressão recomendada (bar)	15
Limite de tolerância de cloro (ppm)	<0,01
Máximo de SDI (15 minutos)	<5
Média de rejeição aos sais % NaCl e CaCl ₂	99,5

Fonte: Dow Filmtec Membranes (2014)

Figura 30 – Membrana espiral da NF



Fonte: elaborado pela autora (2018)

4.6.4 Sistema piloto de OR

O sistema piloto de OR utilizado nas etapas 1 e 2, é marca PAM Membranas, com capacidade produtiva de 250 L.h⁻¹, localizado na ETA, demonstrado na Figura 31.

Figura 31 – Sistema piloto de OR



Fonte: elaborado pela autora (2018)

4.6.4.1 Membranas para OR

Nos experimentos de OR utilizou-se uma membrana comercial da marca *Dow Filmtec Membranes*. Modelo BW30 (4040). Na Tabela 14 estão indicadas as características operacionais da membrana e na Figura 32 apresenta-se a membrana utilizada.

Tabela 14 – Dados referentes à membrana nova de OR fornecida pelo fabricante

DADOS DA MEMBRANA DE OSMOSE REVERSA	
Modelo	BW30 (4040)
Material	Membrana composta de poliamida
Configuração	Módulo espiral, invólucro em fibra de vidro
Área (m ²)	7,5
Máxima vazão da alimentação (m ³ .h ⁻¹)	0,25
Faixa de pH da alimentação	2-11
Faixa de temperatura recomendada (°C)	45
Faixa de pressão recomendada (bar)	25
Limite de tolerância de cloro (ppm)	<0,01
Máximo de SDI (15 minutos)	<5
Média de rejeição aos sais NaCl %	99,5

Fonte: Dow Filmtec Membranes (2014)

Figura 32 – Membrana espiral de OR

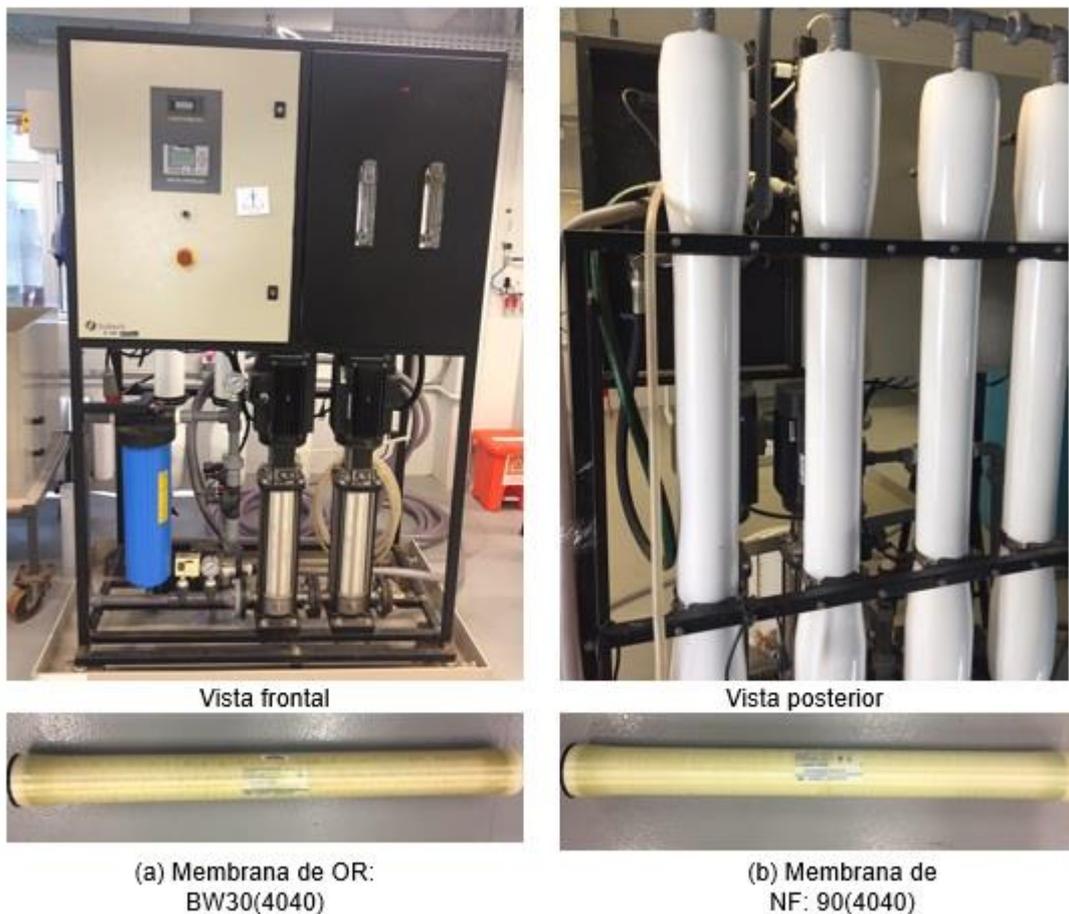


Fonte: elaborado pela autora (2018)

4.6.5 Sistema piloto de NF e OR usado na Etapa 3.

Para os experimentos de NF e OR na AB, foi utilizado o sistema piloto SULTECH, apresentado na Figura 33. As membranas utilizadas nestes sistemas piloto foram as mesmas utilizadas nos experimentos anteriores, BW 30(4040) e NF 90(4040).

Figura 33 – Sistema Piloto de OR e as membranas (a) BW30(4040) e (b) NF90(4040)



Fonte: elaborado pela autora (2018)

4.7 ANÁLISE DOS PARÂMETROS FÍSICO-QUÍMICOS E MICROBIOLÓGICOS

As análises foram realizadas na Central Analítica da Universidade Feevale de acordo com *Standard Methods for Examination of Water and Wastewater* (APHA, 2012). O Quadro 4 indica os parâmetros analisados e os respectivos métodos empregados.

Quadro 4 – Parâmetros avaliados e respectivos métodos utilizados para análise das amostras coletadas durante o experimento

Parâmetros	Limite de Detecção (LD)	Unidade	Metodologia	
Fluoreto	0,0020	mg L ⁻¹	Cromatografia Iônica (Dionex – ICS 5000)	
Fósforo	0,012	mg L ⁻¹	Colorimetria	
Nitrato	0,0785	mg L ⁻¹ N em NO ₃	Espectrometria UV invisível	
Nitrito	0,002	mg L ⁻¹ N em NO ₂		
Sulfato	0,450	mg L ⁻¹	Turbidimetria	
Turbidez	0,1	NTU		
Nitrogênio Amoniacal	5,0	mg L ⁻¹	Titulometria	
Nitrogênio total Kjeldahl	5,0	mg L ⁻¹		
Cloretos	0,58	mg L ⁻¹		
Alumínio	0,4753	mg L ⁻¹	Espectrometria de Absorção Atômica de Chama (Spectra AA 110, Var Zeenit 600, Analytc Jena)	
Bário	0,0918	mg L ⁻¹		
Cádmio	0,0075	mg L ⁻¹		
Cálcio	0,0455	mg L ⁻¹		
Chumbo	0,0112	mg L ⁻¹		
Cobre	0,0316	mg L ⁻¹		
Cromo Total	0,0343	mg L ⁻¹		
Ferro	0,0598	mg L ⁻¹		
Magnésio	0,012	mg L ⁻¹		
Manganês	0,0431	mg L ⁻¹		
Níquel	0,0643	mg L ⁻¹		
Prata	0,0069	mg L ⁻¹		
Zinco	0,0095	mg L ⁻¹		
Sódio	0,2167	mg L ⁻¹		Fotometria
Potássio	0,1508	mg L ⁻¹		
Mercúrio	0,0387	µg L ⁻¹	Fluorescência	
Coliformes Fecais	<1	NMP/100mL	Substrato enzimático	
Coliformes Totais	<1	NMP/100mL		
Contagem de bactérias heterotróficas	<0,2	NMP/10mL	Simplate (Idexx)	
Condutividade	-	µS cm ⁻¹	Condutivimetria	
DBO ₅	5,0	mg O ₂ L ⁻¹	Manometria	
DQO	3,10	mg O ₂ L ⁻¹	Titulometria	
pH	-	-	Potenciometria	
Sólidos totais	1,0	mg L ⁻¹	Gravimetria	
Cor	-	Pt-Co	Colorimetria	

Fonte: elaborado pela autora (2018)

4.8 IDENTIFICAÇÃO QUALITATIVA DOS COMPOSTOS ORGÂNICOS PRESENTES NA ÁGUA BRUTA DO RIO DOS SINOS, TRATADA PELOS PSM E PELA ETA (AETA) ATRAVÉS DA CROMATOGRAFIA ACOPLADA À ESPECTROMETRIA DE MASSAS.

4.8.1 Extração das amostras da Etapa 3 por Cartucho Strata-X - SPE

A extração das amostras da Etapa 3 foram realizadas no laboratório Aquário. A extração foi realizada de acordo com o método utilizado na Central Analítica da Universidade Feevale.

Os reagentes utilizados para a extração são: água ultrapura, metanol P.A, ácido nítrico, diclorometano P.A, hexano P.A e solução diclorometano:hexano (1:1). Primeiramente realiza-se a filtração de 500 mL da amostra com membrana de celulose, posteriormente deve-se acidificar a amostra filtrada a pH 3, com ácido nítrico. Em seguida, ativa-se o cartucho Strata-X, através de 10 mL de diclorometano:hexano (1:1), com fluxo de $5 \text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$ e 10 mL de metanol P.A, com fluxo de $5 \text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$. Por fim, lavar o cartucho com 20 mL de água ultrapura, com fluxo de $5 \text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$. Logo após, adiciona-se a amostra acidificada ao sistema de extração SPE, conforme Figura 34.

Figura 34 – Sistema de Extração SPE



Fonte: elaborado pela autora (2018)

Após a amostra ter sido completamente extraída, secar o cartucho e juntamente o restante do sistema, com gás nitrogênio. Para a eluição das amostras utiliza-se 10 mL da solução de diclorometano:hexano (1:1) para tubos de ensaio de vidro com tampa e, posteriormente, o sistema permaneceu no vácuo por 30 min. Por fim, evaporar os extratos com gás nitrogênio em fluxo fraco até secura e após ressuspender o material seco com diclorometano P.A.

4.8.2 Cromatografia Gasosa Acoplada à Espectrometria de Massas

Na Etapa 2, para a avaliação qualitativa dos compostos orgânicos, foi utilizado um sistema de Cromatografia Gasosa Acoplada à Espectrometria de Massas, usando o equipamento GCxGC TOFMS LECO 7890A, nas seguintes condições: modo scan, faixa de varredura 35 a 400 u e coluna Rxi-5 SiMS 30 m x 0,25 mm x 0,25 µm (da Central Analítica). Foram realizadas duas coletas da NFAPT e ORAPT, para avaliação dos compostos orgânicos. Para a avaliação qualitativa identificou-se os compostos por comparação com a biblioteca NISTMS-2008. Na Etapa 3, utilizou-se o equipamento GCMS - QP2010 da Shimadzu, do Aquário. As condições de operação do cromatógrafo gasoso acoplado ao espectrômetro de massas estão demonstradas na Tabela 15. Na Figura 35, apresenta-se o equipamento utilizado nesta etapa. O modo de detecção utilizado foi a ionização de elétrons (IE), através do monitoramento de varredura (SCAN). A coluna utilizada foi Rxi-1ms de sílica fundida com dimensões de 30 m x 0,25 mm x 0,5 µm. Foi injetado 1 µL de amostra.

Tabela 15 – Condições de operação do cromatógrafo

Condição	Valores
Volume de injeção	1 µL
Temperatura de Injeção	250°C
Modo de Injeção	Split pulsado
Injeção	Automática
Temperatura Inicial	60 °C
Taxa de Aquecimento 1	18 °C.min ⁻¹
Temperatura Final 1	200 °C por 6 min
Taxa de Aquecimento 2	6 °C.min ⁻¹
Temperatura Final 2	280 °C por 15 min
Temperatura da Interface	250°C

Fonte: Laboratório de Central Analítica da Universidade Feevale

Figura 35 – Cromatógrafo GCMS- QP2010



Fonte: elaborado pela autora (2018)

4.8.3 Consumo Energético

O consumo de energia por metro cúbico para produção água é um parâmetro importante para qualquer processo, para avaliar a disponibilidade do mesmo. Aqui, o valor do consumo energético dos PSM é estimado pela Equação (6):

$$CE = (U \times I) \times Q^{-1} \quad (6)$$

Onde U (V), I (A) e Q (L.h⁻¹) é a tensão de operação, corrente e a vazão do produto, respectivamente. Além disso, é notado que o valor do consumo energético do processo NF e OR é obtido do fornecedor do equipamento de acordo com os parâmetros do processo que fornecemos, tais como fluxo e pressão (LIU, WANG, 2017).

O consumo energético foi calculado para a Etapa 2, para cada PSM.

5 RESULTADOS E DISCUSSÃO

Neste capítulo, primeiramente foi realizado a caracterização da AB e da Aabast. Além disso, foram apresentados e discutidos os resultados avaliados em cada tipo de água, AF, APT e AB, utilizando os sistemas pilotos de EDR, NF e OR.

5.1 CARACTERIZAÇÃO DA ÁGUA BRUTA E DA ÁGUA DE ABASTECIMENTO TRATADA PELA ETA

A Tabela 16 apresenta a caracterização da AB. Foram realizadas 15 coletas para a AB, entre fevereiro e dezembro de 2015. A ETA onde foi realizado o estudo, faz a captação da água para seu tratamento e abastecimento público, à montante do arroio Pampa, um dos arroios formadores do trecho Campo Bom-Canoas, do Rio dos Sinos, que drenam grandes centros urbanos, no caso, a cidade de Novo Hamburgo. O arroio Pampa recebe contribuições de efluentes domésticos e industriais. Novo Hamburgo, possui cerca de 249.500 habitantes em área urbana, cerca de 83% da população com abastecimento de água e 4% de tratamento e de rede de esgotos (SANEAMENTO BÁSICO MUNICIPAL DE NOVO HAMBURGO, 2014). A cidade possui mais de 15000 empresas, contabilizando com cerca de 105.000 pessoas empregadas (IBGE, 2010).

Em alguns períodos, a própria ETA ficou impossibilitada de captar a água do rio, pois a turbidez se encontrava tão elevada (aproximadamente 100 NTU), que a empresa precisar parar a captação de água em função da sua má qualidade, visto que, dificultaria o funcionamento do processo, inviabilizando o tratamento da água.

Tabela 16 – Caracterização físico-química e microbiológica da AB

(continua)

Parâmetros	Unidade	Máximo	Mínimo	Média (N=15)	CONAMA 357/05
Fluoreto	mg L ⁻¹	0,154	0,018	0,041	
Fósforo	mg L ⁻¹	0,198	0,029	0,090	
Nitrato	mg L ⁻¹	1,077	0,03	0,441	Classe 1
Nitrito	mg L ⁻¹	0,0542	0,004	0,022	Classe 1
Sulfato	mg L ⁻¹	36,320	1,050	8,660	
Turbidez	NTU	42,300	5,100	7,90	Classe 1
Nitrogênio Amoniacal	mg L ⁻¹	<5	<5	<5	Classe 1

Tabela 16 – Caracterização físico-química e microbiológica da AB

					(conclusão)
Parâmetros	Unidade	Máximo	Mínimo	Média (N=15)	CONAMA 357/05
Nitrogênio total Kjeldahl	mg L ⁻¹	<5	<5	<5	
Cloretos	mg L ⁻¹	20,75	1,497	7,202	
Alumínio	mg L ⁻¹	2,659	0,74	1,335	Classe 4
Bário	mg L ⁻¹	<0,0918	<0,0918	<0,0918	Classe 1
Cádmio	mg L ⁻¹	0,031	0,0035	0,012	
Cálcio	mg L ⁻¹	17,945	1,565	8,638	
Chumbo	mg L ⁻¹	0,04	0,014	0,026	Classe 1
Cobre	mg L ⁻¹	<0,0316	<0,0316	<0,0316	Classe 1
Cromo Total	mg L ⁻¹	<0,0343	<0,0343	<0,0343	Classe 1
Ferro	mg L ⁻¹	3,041	0,718	1,721	Classe 2
Magnésio	mg L ⁻¹	5,740	0,380	3,433	
Manganês	mg L ⁻¹	<0,0431	<0,0431	<0,0431	
Níquel	mg L ⁻¹	0,082	0,006	0,018	Classe 1
Prata	mg L ⁻¹	<0,0069	<0,0069	<0,0069	
Zinco	mg L ⁻¹	0,0218	0,013	0,006	Classe 1
Sódio	mg L ⁻¹	19	5,6	9,661	
Potássio	mg L ⁻¹	6,400	1,700	2,928	
Mercúrio	µg/L	<0,0387	<0,0387	<0,0387	
Coliformes Fecais	NMP/100MI	1,4 X10 ⁴	7,8X10 ⁴	4,6X10 ⁴	Classe 4
Coliformes Totais	NMP/100MI	2,4X10 ⁴	120	1,23X10 ⁴	
CBH*	NMP/10MI	7,4x10 ⁵	1,2x10 ⁴	3,76x10 ⁵	
Condutividade	µS cm ⁻¹	89,050	47,700	67,350	
DBO ₅	Mg O ₂ L ⁻¹	6	5	5,375	Classe 3
DQO	Mg O ₂ L ⁻¹	15,800	3,600	9,656	
pH	-	7,640	6,31	6,918	Classe 1
Sólidos totais	mg L ⁻¹	268	28	146,833	Classe 1
Cor	Pt-Co	47	37	42,80	Classe 2

Fonte: elaborado pela autora (2018)

* CBH= contagem de bactérias heterotróficas.

Conforme a Tabela 16, analisando-se os valores médios da água AB, verifica-se que os parâmetros coliformes fecais e alumínio, apresentam valores classificados, segundo a CONAMA 357/05, em classe 4. O alumínio, com um valor em média de 1,335 mg.L⁻¹ e para coliformes fecais, 4,6X10⁴. Para o parâmetro ferro, este encontra-se com um valor de 1,721 mg.L⁻¹, em média, sendo classificado em classe 2. Para o parâmetro DBO₅, apresentou um valor de 5,375, sendo classificado como classe 3, de

acordo com a legislação vigente. A cor também está classificada em classe 2, atingindo uma média de 42,80 Pt-Co. De acordo com a classificação da água neste ponto de coleta, em que, segundo a CONAMA 357/2005, está classificada em classe 4, esta não deveria mais ser utilizada para abastecimento, portanto, são necessárias tecnologias mais eficientes para que a potabilidade da água seja atingida, pois para o nível de poluição da água do Rio dos Sinos, o tratamento convencional não está adequado.

Em relação a outros estudos, como o de Macedo (2010), o trecho Campo Bom-Canoas, do Rio dos Sinos, apresenta a concentração de alguns parâmetros como: Fósforo ($1,11 \text{ mg.L}^{-1}$), OD ($5,9 \text{ mgO}_2\text{.L}^{-1}$), pH (6,9), Sólidos Totais (200 mg.L^{-1}) e turbidez de 20,8 NTU. Para o estudo dessa tese, foram obtidos os valores de fósforo ($0,090 \text{ mg.L}^{-1}$), pH (6,92), Sólidos Totais ($146,833 \text{ mg.L}^{-1}$) e turbidez (7,90 NTU). Pode-se observar que os valores de algumas concentrações diferenciaram de Macedo (2010), os valores médios de fósforo, turbidez e os Sólidos Totais diminuíram em relação a Macedo. No entanto, essa variação não representa de fato uma melhora na qualidade da água do Rio dos Sinos, pois como nota-se na Tabela 16, há valores máximos de Sólidos Totais atingindo 268 mg.L^{-1} e de turbidez alcançando 42,30, o que indica como é variável a qualidade da água do Rio dos Sinos.

Outro estudo, segundo Konzen (2013), a qual avaliou séries históricas dos parâmetros de qualidade da água, baseados nos dados fornecidos pela FEPAM. Os parâmetros avaliados para o trecho Campo Bom-Canoas foram: fósforo (20 mg.L^{-1}), OD ($3,3 \text{ mg.L}^{-1}$), pH (6,8), Sólidos Totais (393 mg.L^{-1}) e turbidez (5,73 NTU). Na tese em questão pode-se observar que fósforo ($0,090 \text{ mg.L}^{-1}$) e sólidos totais ($146,833 \text{ mg.L}^{-1}$) ficaram com valores abaixo dos apresentados por Konzen (2013), para a turbidez, o valor desta tese ficou acima (7,90 NTU) em relação a Konzen (2013). Esta variação de alguns parâmetros, evidencia o quanto o Rio dos Sinos apresenta uma vulnerabilidade em relação a fatores antrópicos, climáticos que podem alterar muito a condição da água.

Já no estudo de Oliveira (2015), os parâmetros avaliados no Rio dos Sinos, entre as cidades de Novo Hamburgo e São Leopoldo constataram que: fósforo ($0,43 \text{ mg.L}^{-1}$), DBO_5 ($10,6 \text{ mgO}_2\text{.L}^{-1}$), DQO ($22,6 \text{ mgO}_2\text{.L}^{-1}$), nitrogênio total ($5,6 \text{ mg.L}^{-1}$), pH (6,98), Sólidos Totais (200 mg.L^{-1}), turbidez (23,8 NTU), coliformes fecais ($6,1 \times 10^5$ NMP/100 mL), chumbo ($0,039 \text{ mg.L}^{-1}$), cobre ($0,009 \text{ mg.L}^{-1}$), cromo ($0,014 \text{ mg.L}^{-1}$), ferro ($1,711 \text{ mg.L}^{-1}$), níquel ($0,018 \text{ mg.L}^{-1}$) e zinco ($0,026 \text{ mg.L}^{-1}$). Em comparação com

o estudo de Oliveira (2015), alguns parâmetros avaliados nesta tese ficaram com valores inferiores como: fósforo ($0,090 \text{ mg.L}^{-1}$), DBO_5 ($5,375 \text{ mgO}_2\text{.L}^{-1}$), DQO ($9,656 \text{ mgO}_2\text{.L}^{-1}$), nitrogênio total ($<5 \text{ mg.L}^{-1}$), pH (6,92), Sólidos Totais ($146,833 \text{ mg.L}^{-1}$), turbidez (7,90 NTU), coliformes fecais ($4,6 \times 10^4 \text{ NMP}/100 \text{ mL}$), chumbo ($<0,0112 \text{ mg.L}^{-1}$), cobre ($<0,0316 \text{ mg.L}^{-1}$), cromo ($<0,0316 \text{ mg.L}^{-1}$). Já o ferro, ficou acima ($1,721 \text{ mg.L}^{-1}$), e níquel, se mantiveram com o mesmo valor.

Segundo Ribeiro (2016), os parâmetros avaliados para o trecho Campo Bom-Canoas do Rio dos Sinos, situado próximo ao ponto de captação de água para ETA de Novo Hamburgo, foram analisados que: fósforo ($<0,0059 \text{ mg.L}^{-1}$), DBO_5 ($13,5 \text{ mgO}_2\text{.L}^{-1}$), DQO ($26,65 \text{ mgO}_2\text{.L}^{-1}$), nitrogênio total ($16,3 \text{ mg.L}^{-1}$), pH (7,125), Sólidos Totais (304 mg.L^{-1}), turbidez (6,575 NTU), coliformes fecais ($5,45 \times 10^4 \text{ NMP}/100 \text{ mL}$), chumbo ($<0,0065 \text{ mg.L}^{-1}$), cobre ($<0,0107 \text{ mg.L}^{-1}$), cromo ($<0,0106 \text{ mg.L}^{-1}$), ferro ($1,1980 \text{ mg.L}^{-1}$), níquel ($0,01637 \text{ mg.L}^{-1}$) e zinco ($0,03727 \text{ mg.L}^{-1}$). Na tese em questão, os parâmetros apresentaram valores inferiores para DBO_5 ($5,375 \text{ mgO}_2\text{.L}^{-1}$), DQO ($9,656 \text{ mgO}_2\text{.L}^{-1}$), nitrogênio total ($<5 \text{ mg.L}^{-1}$), pH (6,92), Sólidos Totais ($146,833 \text{ mg.L}^{-1}$), coliformes fecais ($4,6 \times 10^4 \text{ NMP}/100 \text{ mL}$) em relação a Ribeiro (2016). Os metais cromo e cobre se encontram igualmente abaixo do LD, em ambos os estudos. Já para o ferro e o chumbo, se encontram acima do valor apresentado por Ribeiro (2016). Desta forma, a qualidade da água encontra-se classificada como classe 4, em virtude dos coliformes fecais, não havendo assim uma melhora na qualidade da água do Rio dos Sinos ao longo do tempo.

O parâmetro que deixa a água classificada como classe 4, para as águas doces conforme a CONAMA 357/2005, são os coliformes fecais. De acordo com esta legislação, o valor para coliformes fecais classificado como classe 3, deve ser igual a $4000 \text{ NMP}/100 \text{ mL}$, e no caso nesta tese ele se encontrou 11x vezes acima deste valor. Este parâmetro indica a insuficiência de esgotamento sanitário doméstico, de redes coletoras de esgoto, constatando-se que nessa região há um descaso total dos órgãos públicos para essas atividades. Para o alumínio, este se encontra 6X acima do valor máximo permitido para a classe 3 e para a concentração de ferro temos valores de $1,721 \text{ mg.L}^{-1}$ nas amostras, esse valor classifica a água em classe 2, de acordo com a CONAMA 357/2005. Desta forma, indica que há também uma deficiência no tratamento de efluentes industriais, acarretando em um prejuízo na qualidade da água do Rio dos Sinos.

O Rio dos Sinos no trecho (Campo Bom–Canoas), atravessa uma área densamente povoada e urbanizada, com saneamento básico ineficiente. Em função dessa área ser mais urbanizada, devido ao crescimento industrial da região, no qual o arroio próximo ao ponto de captação da empresa da ETA do município de Novo Hamburgo, recebe contribuições de efluentes domésticos e industriais. Desta forma, isto evidencia uma grande preocupação com a saúde humana, pois esta água não está indicada para consumo humano, pois de acordo com sua classificação segundo o CONAMA357/2005, a água neste ponto de coleta, é indicada apenas para navegação e paisagismo.

A Tabela 17, apresenta a caracterização da água tratada pela ETA, foram realizadas 18 coletas, entre março e setembro de 2016.

Tabela 17 – Caracterização da Aabast. tratada pela ETA

(continua)

Parâmetros	Unidade	Máximo	Mínimo	Média (N=18)	VMP¹ Portaria N 2.914/2011
Fluoreto	mg L ⁻¹	1,323	0,002	0,594	1,5
Fósforo	mg L ⁻¹	0,140	0,012	0,039	
Nitrato	mg L ⁻¹	0,432	0,079	0,153	10
Nitrito	mg L ⁻¹	0,002	0,002	0,002	1
Sulfato	mg L ⁻¹	24,370	2,840	8,438	250
Turbidez	NTU	1,100	0,300	0,600	5
Nitrogênio Amoniacal	mg L ⁻¹	5,000	5,000	5,000	
Nitrogênio total Kjeldahl	mg L ⁻¹	5,000	5,000	5,000	
Cloretos	mg L ⁻¹	21,200	10,300	15,452	250
Alumínio	mg L ⁻¹	0,754	<0,475		0,2
Bário	mg L ⁻¹	0,092	0,011	0,042	0,7
Cádmio	mg L ⁻¹	0,008	0,002	0,004	0,005
Cálcio	mg L ⁻¹	27,800	4,029	8,615	
Chumbo	mg L ⁻¹	0,0112	<0,0112		0,01
Cobre	mg L ⁻¹	0,049	0,011	0,023	2
Cromo Total	mg L ⁻¹	0,034	0,011	0,021	0,05
Ferro	mg L ⁻¹	0,244	0,006	0,067	0,3
Magnésio	mg L ⁻¹	6,210	1,914	3,585	
Manganês	mg L ⁻¹	0,140	0,009	0,044	0,1
Níquel	mg L ⁻¹	0,064	0,005	0,025	0,07
Prata	mg L ⁻¹	0,007	0,007	0,007	
Zinco	mg L ⁻¹	0,031	0,006	0,013	5

Tabela 17 – Caracterização da Aabast. tratada pela ETA

					(conclusão)
Parâmetros	Unidade	Máximo	Mínimo	Média (N=18)	VMP ¹ Portaria N 2.914/2011
Sódio	mg L ⁻¹	19,000	7,300	11,888	200
Potássio	mg L ⁻¹	2,900	1,500	2,120	
Mercúrio	µg/L	0,048	0,003	0,025	1,0
Coliformes Fecais	NMP/100mL	0,000	0,000	0,000	Ausente
Coliformes Totais	NMP/100mL	0,000	0,000	0,000	Ausente
CBH*	NMP/10mL	0,400	0,000	0,022	0,4
Condutividade	µS cm ⁻¹	127,850	71,600	95,733	
DBO ₅	mg O ₂ L ⁻¹	<5,000	<5,000	<5,000	
DQO	mg O ₂ L ⁻¹	21,500	3,100	5,757	
pH	-	7,030	6,070	6,644	
Sólidos totais	mg L ⁻¹	189,000	31,000	84,600	
Cor	Pt-Co	18,000	0,000	5,625	15

Fonte: elaborado pela autora (2018)

¹ Valor Máximo permitido conforme portaria N 2.914/2011, Ministério da Saúde, que trata da qualidade da água para consumo humano.

* CBH= contagem de bactérias heterotróficas.

A partir da Tabela 17, verifica-se que o tratamento convencional da ETA conseguiu atingir a maioria dos parâmetros, no entanto, percebe-se que há parâmetros que os valores médios se encontram bem próximos ao VMP. Como no caso, o cádmio que obteve um valor médio de 0,004 mg L⁻¹, sendo que o VMP é de 0,005 mg L⁻¹. Além disso, o chumbo também encontra-se com um valor médio (0,008 mg L⁻¹), bem próximo ao VMP (0,01 mg.L⁻¹). Importante salientar, que em alguns momentos o valor máximo se encontra maior do que o VMP, como no caso o alumínio, o cádmio, o níquel e a cor. Estes metais tóxicos como, alumínio, cádmio, chumbo e níquel, são prejudiciais para a saúde humana. Em alguns momentos obtiveram valores acima ou próximos do VMP, como o alumínio, que atingiu um valor de 0,754 mg L⁻¹, o qual de acordo com a Portaria N 2.914/2011, cujo o VMP é de 0,2 mg L⁻¹. Percebe-se também, que o LD do alumínio é maior do que o VMP, o que dificulta a avaliação do metal, pois não se consegue verificar se está ou não dentro da legislação, portanto, sendo adequado diminuir o limite de detecção deste metal, para possibilitar a avaliação da qualidade da água em relação a esse parâmetro.

O cádmio, obteve um valor máximo de 0,008 mg L⁻¹, onde o VMP é de 0,005 mg L⁻¹. O chumbo, por sua vez, também foi encontrado um valor máximo de 0,0112

mg L⁻¹, próximo do VMP (0,01 mg L⁻¹). O níquel obteve um valor máximo (0,064 mg L⁻¹) muito próximo do VMP (0,07 mg L⁻¹). Percebe-se que, a água tratada pode não estar tão segura para a saúde humana como deveria, pois, além da água do Rio dos Sinos, estar classificada como classe 4, no ponto de coleta, o que impossibilitaria de ser utilizada para o abastecimento público. Além disso, o tratamento de água da estação é ineficiente para esta qualidade de água do Rio dos Sinos. Desta forma, as análises dos metais tóxicos deveriam ser realizadas em tempo real, pois como há uma variação constante da qualidade da água do Rio dos Sinos, a população corre o risco de estar sendo abastecido por uma água, cuja segurança hídrica é questionável, visto que na Tabela 17, alguns metais tóxicos se encontravam muito próximos ou em alguns momentos acima do VMP.

O teor de fluoreto atendeu ao limite máximo de 1,5 mg.L⁻¹, para a Portaria N 2.914/2011, mas apresentou-se em desacordo com a faixa recomendada pela Portaria Nº10/1999 da Secretaria da Saúde do Rio Grande do Sul, segundo a qual “serão considerados dentro do padrão de potabilidade as águas que apresentarem a concentração de íon fluoreto dentro da faixa de 0,6 a 0,9 mg.L⁻¹”.

Através da Tabela 17, nota-se que há uma grande discrepância de alguns parâmetros, evidenciando a variação da qualidade da água do Rio dos Sinos, durante o experimento e inclusive, algumas vezes tendo que parar a captação da água, já comentado no item 5.1. Além disso, deve haver uma preocupação maior pelo fato da água do Rio dos Sinos estar classificada em classe 4, no parâmetro coliformes fecais, e ainda assim, sendo utilizada para o abastecimento público, embora após o tratamento da água, este parâmetro foi atendido.

5.2 CARACTERIZAÇÃO DA ÁGUA FILTRADA - ETAPA 1

A água filtrada (AF) é a água tratada pela ETA até a etapa de filtração de areia, sem passar pelos processos de desinfecção e fluoretação, sendo coletada para as análises dos parâmetros físico-químicos e biológicos. As 15 coletas (N=15) foram realizadas entre fevereiro e dezembro de 2015. Os parâmetros biológicos foram monitorados, tendo em vista que a AF foi tratada pelos PSM, para avaliar a eficiência dos mesmos. Na Tabela 18, apresenta-se as características da AF tratada pela ETA.

Tabela 18 – Características físico-químicas da ÁF pela ETA

Parâmetros	Unidade	Máximo	Mínimo	Média (N=15)	VMP ¹ Portaria N 2.914/2011
Fluoreto	mg L ⁻¹	0,090	0,015	0,044	1,5
Fósforo	mg L ⁻¹	<0,0059	<0,0059	<0,0059	
Nitrato	mg L ⁻¹	0,825	0,230	0,495	10
Nitrito	mg L ⁻¹	0,050	0,001	0,011	1
Sulfato	mg L ⁻¹	2,570	0,908	1,704	250
Turbidez	NTU	0,4	0,4	0,4	5
Nitrogênio Amoniacal	mg L ⁻¹	<5	<5	<5	
Nitrogênio total Kjeldahl	mg L ⁻¹	<5	<5	<5	
Cloretos	mg L ⁻¹	158,490	5,770	36,238	250
Alumínio	mg L ⁻¹	<0,4753	<0,4753	<0,4753	0,2
Bário	mg L ⁻¹	0,454	<0,0918		0,7
Cádmio	mg L ⁻¹	0,010	<0,0075		0,005
Cálcio	mg L ⁻¹	8,580	1,600	5,399	
Chumbo	mg L ⁻¹	0,0112	<0,0112		0,01
Cobre	mg L ⁻¹	<0,0107	<0,0107	<0,0107	2
Cromo Total	mg L ⁻¹	<0,0106	<0,0106	<0,0106	0,05
Ferro	mg L ⁻¹	<0,0057	<0,0057	<0,0057	0,3
Magnésio	mg L ⁻¹	4,810	1,748	3,066	
Níquel	mg L ⁻¹	0,085	<0,0054	0,006	0,07
Prata	mg L ⁻¹	<0,0069	<0,0069	<0,0069	
Zinco	mg L ⁻¹	<0,0058	<0,0058	<0,0058	5
Sódio	mg L ⁻¹	20,200	6,600	11,033	200
Potássio	mg L ⁻¹	3,300	1,850	2,242	
Mercúrio	µg L ⁻¹	<0,0034	<0,0034	<0,0034	1,0
Coliformes Fecais	NMP/100mL	Ausente	Ausente	Ausente	Ausente
Coliformes Totais	NMP/100mL	370	3,1	186,55	Ausente
CBH*	NMP/10mL	74	14	44	0,4
Condutividade	µS cm ⁻¹	86,9	66	77,4	
DBO ₅	mg O ₂ L ⁻¹	<5	<5	<5	
DQO	mg O ₂ L ⁻¹	8,1	2,2	5,15	
pH	-	6,78	6,35	6,554	
Sólidos totais	mg L ⁻¹	231,000	57,000	137,250	

Fonte: elaborado pela autora (2018)

¹ Valor Máximo permitido conforme portaria N 2.914/2011, Ministério da Saúde, que trata da qualidade da água para consumo humano.

* CBH= contagem de bactérias heterotróficas.

Através da Tabela 18, percebe-se que a AF apresenta alguns parâmetros com valores menores do que o limite de detecção (LD), impedindo a avaliação da remoção desses íons. Este comportamento foi verificado para alguns metais como: alumínio ($<0,4753 \text{ mg L}^{-1}$), cobre ($<0,0107 \text{ mg L}^{-1}$), cromo ($<0,0106 \text{ mg L}^{-1}$), ferro ($<0,0057 \text{ mg L}^{-1}$), prata ($<0,0069 \text{ mg L}^{-1}$), zinco ($<0,0058 \text{ mg L}^{-1}$) e mercúrio ($<0,0034 \text{ } \mu\text{g L}^{-1}$). Os parâmetros DBO_5 , nitrogênio amoniacal e total, também apresentaram resultados inferiores aos LD na AF. Nota-se principalmente que as bactérias e os coliformes totais estão presentes na Tabela 18, o que se justifica pela ausência da etapa de desinfecção.

Alguns metais, como o bário, das 15 coletas, 7 delas estavam abaixo do LD. Para o cádmio, 6 coletas estavam abaixo do LD. Já o chumbo, das 15 coletas, 2 amostras estavam no LD e as demais estavam abaixo do LD. Os parâmetros abaixo do LD, impossibilitam a verificação de remoção dos íons pelas tecnologias aplicadas.

Observa-se através dos valores máximos e mínimos, uma grande variação entre as amostras coletadas ao longo das coletas. Desta forma, como ocorre com a Aabast.(Tabela 17), os resultados das análises de AF estão intimamente relacionados com as condições do manancial e com as dosagens de produtos químicos na estação de tratamento.

5.3 EXPERIMENTOS DA EDR NA ÁGUA FILTRADA, NA ÁGUA PRÉ-TRATAMENTO E NA ÁGUA BRUTA

5.3.1 Resultados da avaliação da EDR-AF

A alimentação do sistema foi feita com AF, sendo a vazão de produto de 250 L.h^{-1} . O monitoramento da condutividade, pH, turbidez, vazão de produto e concentrado diário aconteceu, entre início de fevereiro de 2015 até março de 2016. As condutividades médias encontradas durante o experimento foram: AF ($75 \pm 11 \text{ } \mu\text{s.cm}^{-1}$), produto da EDR ($23 \pm 11 \text{ } \mu\text{s.cm}^{-1}$) e concentrado ($133 \pm 50 \text{ } \mu\text{s.cm}^{-1}$).

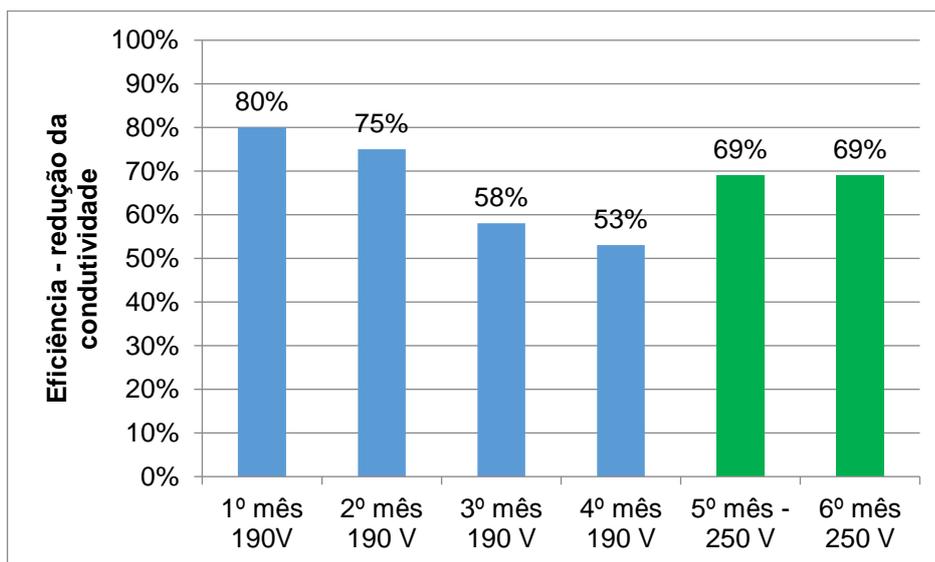
Durante os quatro primeiros meses do experimento (entre fevereiro e maio de 2015), o equipamento de EDR foi ajustado para trabalhar com potencial elétrico de 190 V , a i variou de $0,06$ a $0,49 \text{ mA.cm}^{-2}$, mantendo-se na média de $0,18 \pm 0,13 \text{ mA.cm}^{-2}$. A variação da corrente elétrica se deve às diferentes condições da água de alimentação e condições gerais do *stack*. Conforme item 4.2.1. foram testados três

potenciais elétricos no sistema de EDR: 190 V, 250 V e 400 V. Nos primeiros quatro meses (fevereiro, março, abril e maio) utilizou-se o potencial elétrico de 190 V ($i = 0,13 \text{ mA cm}^{-2}$). No quinto mês (junho), aumentou-se do potencial elétrico (250 V), observou-se uma melhora na eficiência da redução da condutividade, mas não alcançou os índices dos meses de fevereiro e março. A partir da segunda quinzena de outubro de 2015 até o final de março de 2016, o experimento foi conduzido com potencial elétrico de 190 V. Este potencial foi escolhido, pois foi o que obteve uma redução de condutividade menor, com menor custo energético.

A condutividade elétrica relaciona-se ao teor de salinidade. Embora não seja um parâmetro integrante do padrão de potabilidade de água brasileiro e, também por isso, somente monitorado internamente nas estações, constitui-se importante indicador de redução da concentração de sólidos dissolvidos.

A eficiência do tratamento com a EDR, durante o experimento com a AF, resultou em uma média de remoção da condutividade em 70%. A Figura 36 traz as eficiências médias dos seis meses iniciais do experimento.

Figura 36 – Avaliação da condutividade nos primeiros 6 meses do experimento em AF



Fonte: Lacerda (2016)

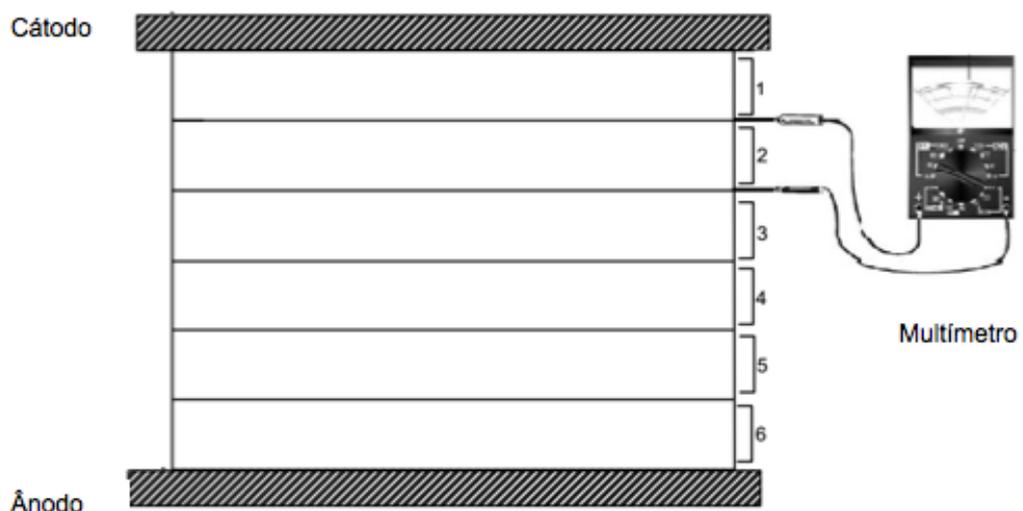
Devido à queda na eficiência da redução da condutividade relatada, foi realizado um teste com aumento do potencial elétrico para 250 V durante o 5º e o 6º mês. A densidade de corrente variou de 0,06 a 0,24 mA.cm^{-2} , mantendo-se na média de 0,13 mA.cm^{-2} . Em comparação ao período anterior, a densidade de corrente manteve-se mais estável, sem picos, resultando em um valor médio mais baixo, mesmo com o ajuste de maior potencial elétrico.

O aumento da voltagem resultou em uma melhora muito discreta na eficiência, a redução média de condutividade elétrica foi de 67%. Após aumento do potencial elétrico, observou-se melhora na eficiência, mas não alcançou os índices dos dois primeiros meses iniciais, o que pode estar relacionado às incrustações nas membranas.

5.3.1.1 Avaliação da diferença de potencial elétrico entre as membranas

Através da avaliação da diferença do potencial elétrico entre as membranas (DDP) verifica-se as condições das membranas referentes às incrustações. Desta forma, foram realizadas medições da DDP em diferentes regiões no *stack* (de 1 a 6), conforme Figura 37.

Figura 37 – Medição do DDP entre as membranas do *stack*



Fonte: elaborado pela autora (2016)

De acordo com a Tabela 19, durante os meses de operação da EDR, a DDP aumentou, indicando a ocorrência de incrustações nas membranas, provavelmente causadas por taninos utilizado pela ETA como coagulante.

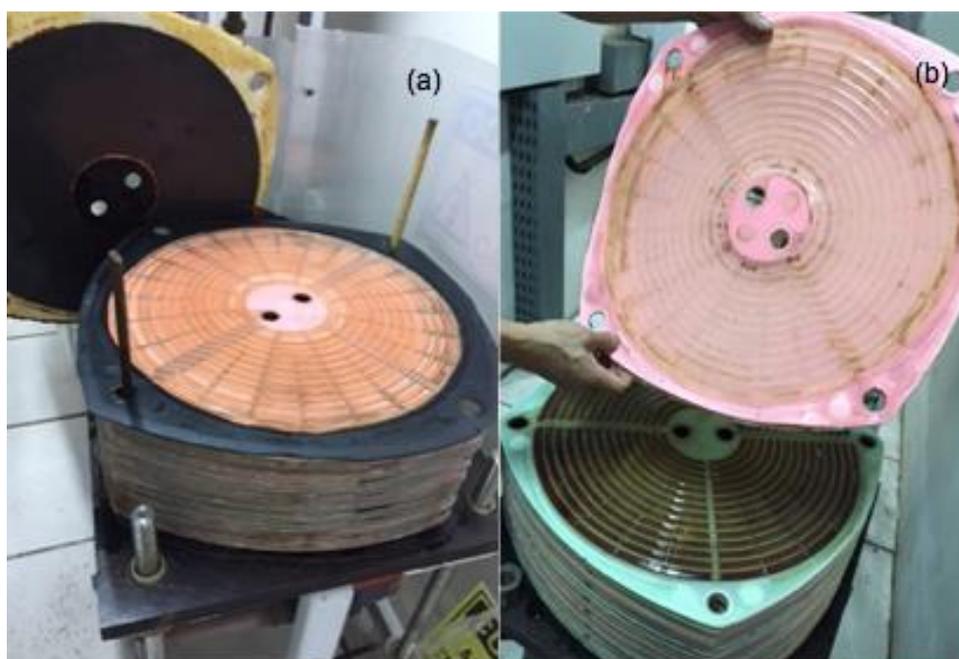
Tabela 19 – Avaliação do DDP das membranas em seis regiões do *stack* da EDR (antes e depois da limpeza)

Regiões <i>Stack</i>	DDP(V) (mês 1)	DDP(V) (mês 3)	DDP(V) (mês 5)	DDP(V) depois da limpeza
01	18,70	30,80	33,70	19,70
02	19,40	24,20	28,70	18,30
03	12,40	29,20	27,80	19,50
04	19,80	20,40	35,70	20,00
05	19,90	26,80	20,30	20,40
06	18,45	19,40	26,80	21,80

Fonte: elaborado pela autora (2016)

Através do acompanhamento da DDP, após seis meses de uso da EDR, conforme a Tabela 19, pode-se perceber que houve um aumento médio da DDP, do primeiro mês do experimento (fevereiro) até o quinto mês (junho) do experimento, o que indicou a necessidade de realizar a limpeza das membranas. No início de agosto de 2015 o *stack* foi desmontado para limpeza, conforme mostrado na Figura 38 (a) e 38 (b).

Figura 38 – (a) Retirada do eletrodo do *stack*; (b) Separação de membranas e espaçadores para limpeza

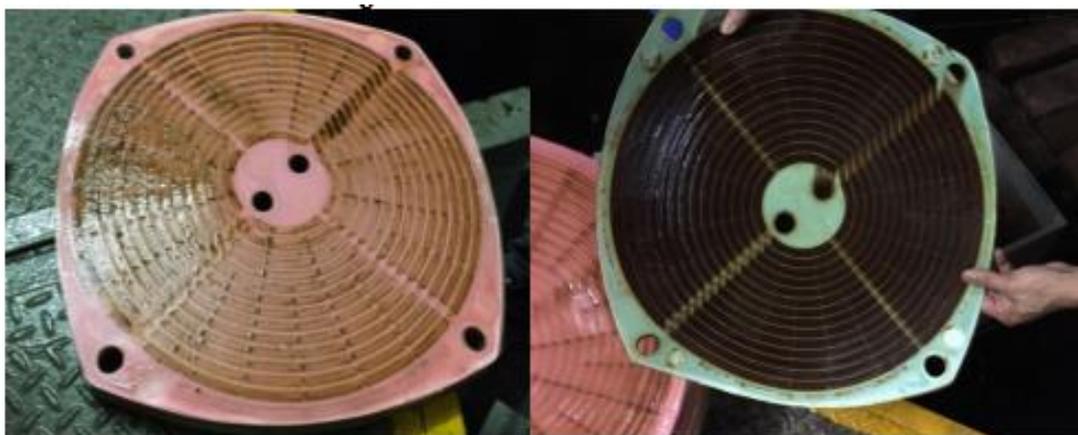


Fonte: elaborado pela autora (2015)

Como demonstra a Figura 38 (a), o equipamento foi desmontado, separando-se os eletrodos, as membranas e os espaçadores. Ao se desmontar o *stack* para averiguação de suas condições, observou-se que as membranas estavam incrustadas

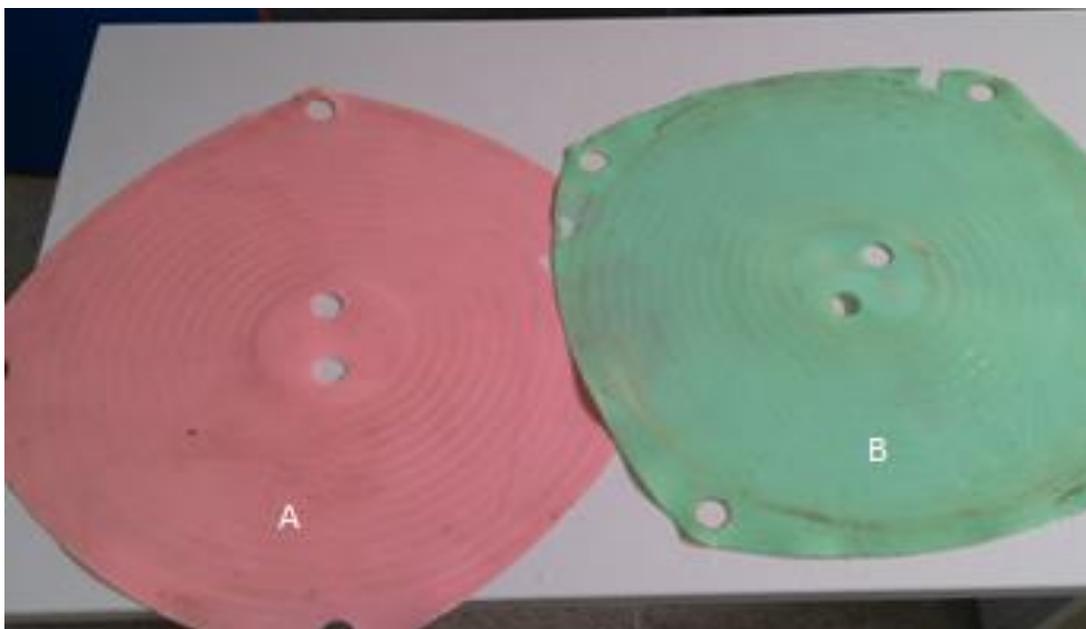
com material orgânico, conforme Figura 39, em relação às membranas novas da Figura 40. Um dos prováveis fatores é o uso do coagulante à base de tanino, para o tratamento da água da ETA. Nesta etapa do processo de tratamento tem-se a remoção de cor e turbidez, carga orgânica, microrganismos passíveis de coagulação. Os coágulos se aglomeram formando flocos passíveis de decantação em etapa subsequente. Os flocos são aglomerados de impurezas, ricos em matéria orgânica, somadas ao tanino adicionado durante o processo de tratamento (RICHTER, 2009).

Figura 39 – Membranas incrustadas



Fonte: elaborado pela autora (2015)

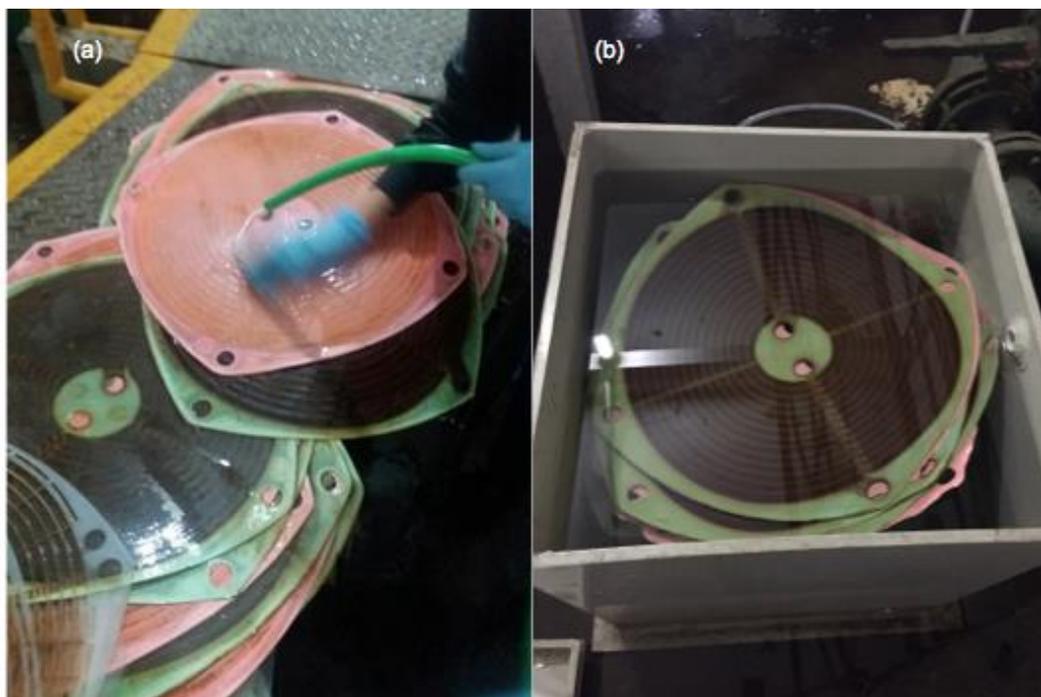
Figura 40 – Membranas fornecidas pela Hidrodex-(a) Membrana catiônica-HDX 100; (b) Membrana aniônica –HDX 200



Fonte: elaborado pela autora (2015)

Dessa forma, devido ao acompanhamento das medições da DDP durante o experimento e a verificação do aumento dessas medidas, após 6 meses de uso do equipamento, em agosto de 2015, foi realizado uma limpeza mecânica e química das membranas, conforme Figura 41, e após a montagem do equipamento, sendo retomado o experimento em setembro de 2015.

Figura 41 – Limpeza mecânica (a) e Limpeza química (b)



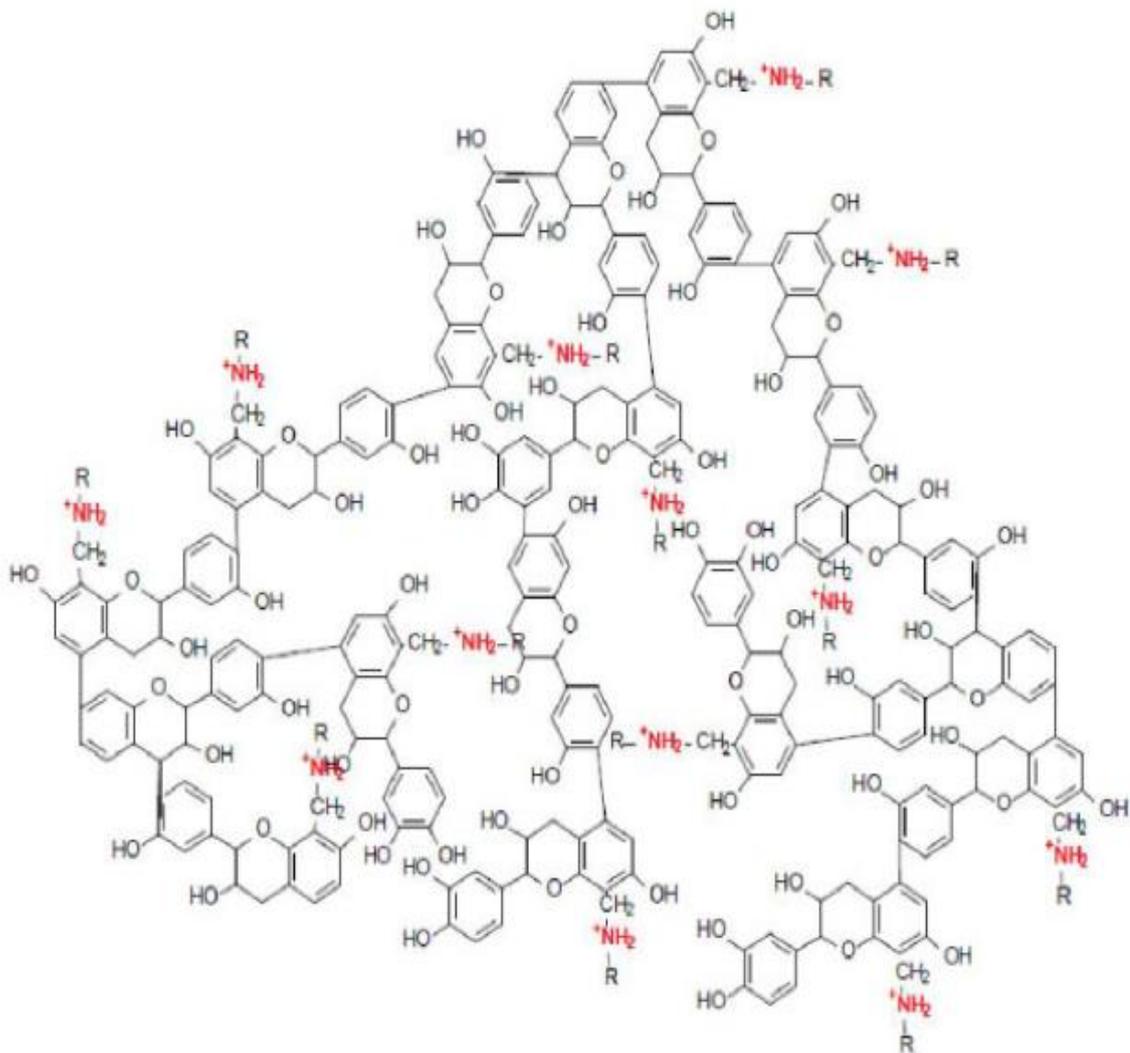
Fonte: elaborado pela autora (2015)

Pode-se verificar, pela Figura 39, que havia material depositado nas membranas. De acordo com Banasiak e Schaefer (2009), vestígios de contaminantes inorgânicos e matéria orgânica depositada nas membranas pode influenciar o desempenho da EDR, aumentando a resistência do *stack*, diminuindo a vazão e a eficiência na remoção de sólidos totais dissolvidos.

Em ETAs, o cloreto férrico, cloreto de polialumínio e sulfato de alumínio são geralmente usados como coagulantes. No entanto, a ETA, em questão, usa um produto à base de tanino (TANFLOC™) como coagulante-floculante que tem um alto poder de coagulação, como afirmam Beltrán-Heredia e Sánchez-Martín (2009). O uso de taninos como coagulante no tratamento de água forneceu carga adicional de matéria orgânica dissolvida na água de alimentação EDR. Estes compostos são polifenóis, que possuem estruturas moleculares complexas. A água filtrada da ETA foi depois tratada por EDR a fim de obter água dessalinizada.

Os taninos são extraídos da casca da *Acacia mearnsii*, uma árvore muito comum no Brasil, que possui alta concentração de taninos. A maioria dos compostos fenólicos não é encontrada em estado livre na natureza, mas na forma de ésteres ou glicosídeos, sendo solúvel em água e solventes orgânicos polares. Foi realizado um estudo do efeito do coagulante à base de tanino nas membranas de troca iônica, após seis meses de uso da EDR e publicado (BACHER et al., 2017). A Figura 42 mostra a estrutura polimérica TANFLOC™, o coagulante comercial usado na ETA (MANGRICH et al., 2014).

Figura 42 – Estrutura polimérica do TANFLOC™ utilizado na ETA



Fonte: Mangrich et al. (2014)

A maioria dos compostos fenólicos não se encontram em estado livre na natureza, mas sob a forma de ésteres ou glicosídeos, sendo solúveis em água e em solventes orgânicos polares. Os taninos são compostos fenólicos muito reativos

quimicamente, formando pontes de hidrogênio, intra e intermoleculares. Estes compostos são facilmente oxidados, provocando o escurecimento das suas soluções.

Em função da estrutura química, os taninos são classificados em dois grupos: hidrolisáveis e condensados. Os taninos hidrolisáveis consistem de ésteres de ácido gálico e ácido elágico glicosilados formados a partir do chiquimato, onde os grupos hidroxila do açúcar são esterificados com os ácidos fenólicos. Os ácidos elágicos são muito mais frequentes que os gálicos (MONTEIRO et al., 2005).

As incrustações desencadeadas por taninos em membranas de troca iônica são pouco estudadas, deixando uma lacuna sobre esse assunto. Além disso, todos os estudos encontrados estão relacionados ao efeito de um único tanino, especificamente ácido tânico, na incrustação da membrana (BANASIAK; SCHAFER, 2009). Neste sentido, há um espaço considerável para pesquisas adicionais sobre o tratamento EDR da água, pré-tratado por sedimentação utilizando taninos como coagulante-floculante. Esta tese, dessa forma, contribui para o entendimento do fenômeno de incrustação de membrana em membranas de troca iônica causadas por um produto à base de tanino utilizado como coagulante-floculante em plantas de tratamento de água (BACHER et al. 2017).

De acordo com a Tabela 19, durante a operação da EDR, a DDP aumentou, indicando a ocorrência de incrustações na membrana, que, de acordo com a Figura 39, foi causada principalmente por taninos. No entanto, a DDP medida, após o procedimento de limpeza química e manual, retornou ao valor obtido no início da operação da EDR. Isso confirma que o procedimento de limpeza foi eficiente na remoção de incrustações, restabelecendo o desempenho do EDR. Para a melhor avaliação do desempenho das membranas, foi realizada uma comparação da extração percentual antes e após a limpeza das membranas, realizada com ácido sulfúrico 5%.

5.3.1.2 Avaliação da condutividade com diferentes potenciais elétricos, após a limpeza das membranas

Conforme o item 4.2.1., foi realizado um estudo da avaliação da condutividade, após a limpeza das membranas. Através da Tabela 20, demonstra-se as variações de potencial.

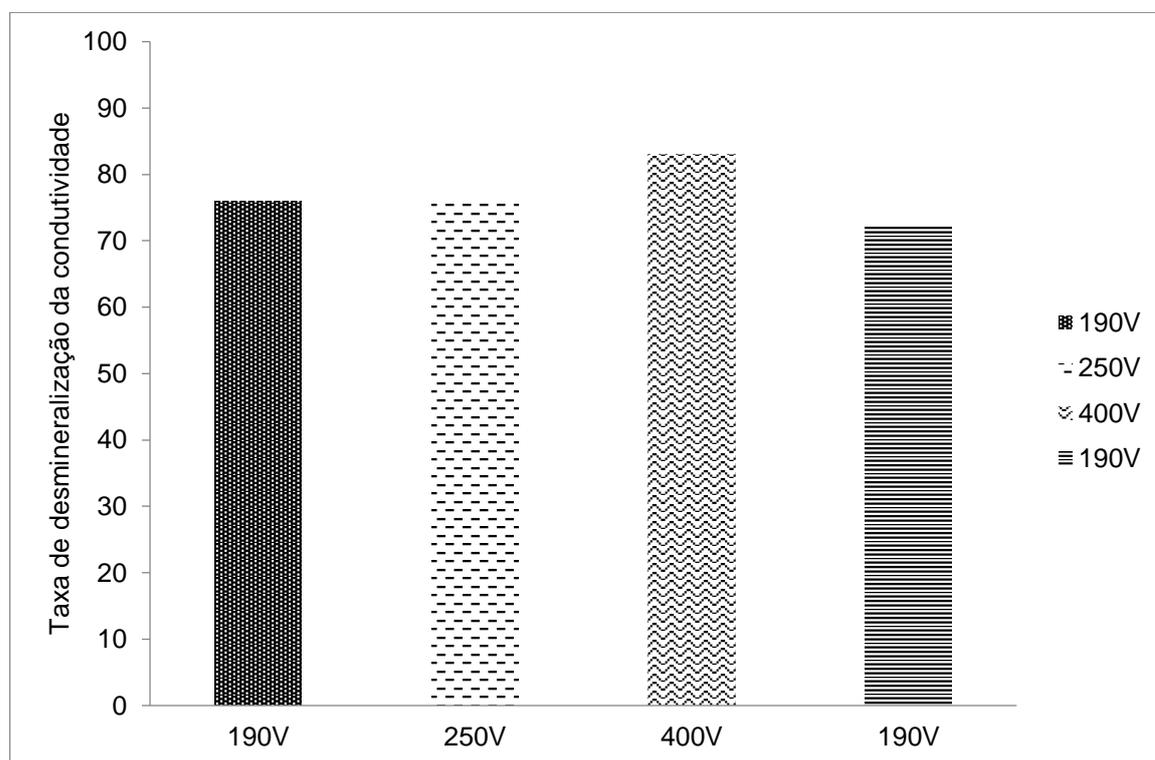
Tabela 20 – Estudo da avaliação da condutividade, após a limpeza das membranas, através de diferentes potenciais elétricos

Início	Término	Potencial Elétrico(V)
31/08/2015	21/09/2015	190
22/09/2015	05/10/2015	250
06/10/2015	08/10/2015	400
09/10/2015	29/03/2016	190

Fonte: elaborado pela autora (2016)

A Figura 43 apresenta as extrações percentuais médias com base na avaliação da condutividade nos diferentes potenciais testados após limpeza do *stack*.

Figura 43 – Taxa de desmineralização da condutividade nas diferentes faixas de potenciais elétricos utilizados em AF, após a limpeza das membranas



Fonte: elaborado pela autora (2016)

Atingiu-se uma taxa de desmineralização de 76%, nos potenciais elétricos de 190 V e 250 V, logo após a limpeza das membranas. Alcançou-se um percentual semelhante ao índice encontrado logo no início de operação do equipamento de EDR, o que comprova a eficiência da limpeza das membranas. A fase final do experimento com AF teve uma remoção de condutividade média de 72%.

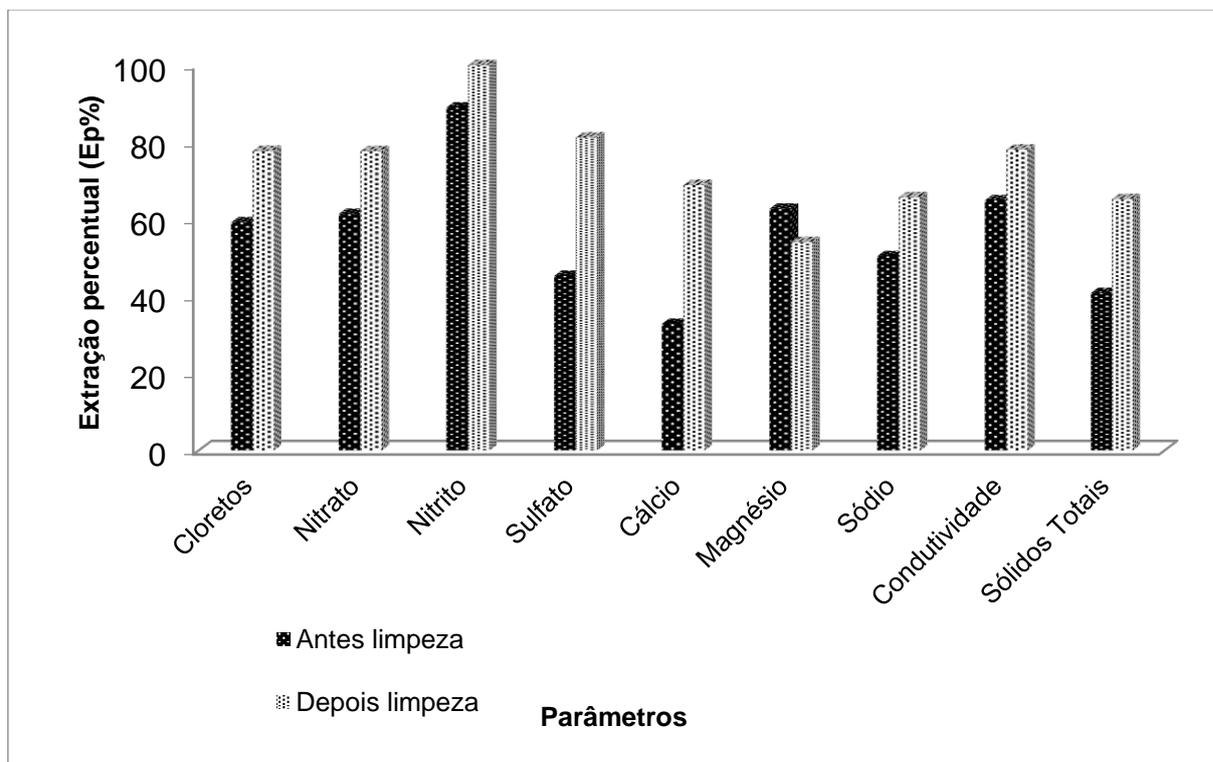
Pelo estudo da EDR na AF, observa-se uma grande eficiência da EDR para a maioria dos íons, verificou-se a dificuldade do funcionamento da EDR com o

coagulante à base de tanino. No entanto, como uma densidade de corrente elétrica tão baixa ($i = 0,13 \text{ mA.cm}^{-2}$), com custos tão insignificantes, pode-se atingir um padrão de qualidade de água elevada, embora como a EDR não remove a matéria orgânica, deve-se apropriar-se de outra tecnologia como refinamento para obter um padrão da qualidade de água potável.

5.3.1.3 Avaliação da Extração percentual antes e após a limpeza das membranas

As amostras antes e depois da etapa de limpeza foram comparadas a fim de avaliar a taxa de desmineralização (redução da condutividade elétrica) e a percentagem de extração para os principais íons e sólidos totais. As coletas antes da limpeza, ocorreram em junho, utilizando um potencial elétrico de 250 V. Após a limpeza, a coleta ocorreu em setembro, utilizando um potencial de 190 V. Todos os parâmetros foram apresentados na mesma Figura 44.

Figura 44 – Extração percentual antes e após a limpeza



Fonte: elaborado pela autora (2015)

As amostras, antes e após a etapa da limpeza, foram comparadas para avaliar como a incrustação pode afetar a redução da condutividade elétrica e a Ep% dos principais íons. Após a etapa de limpeza (utilizando um potencial elétrico de 190 V), a extração média foi aumentada de 55% para 75%, mesmo utilizando um potencial inferior ao antes da limpeza (potencial elétrico de 250 V). Além disso, fica claro que houve uma maior porcentagem de extração para SO_4^{2-} , Cl^- , Na^+ , NO_3^- , Ca^{2+} e condutividade elétrica. Estes resultados estão de acordo com o apresentado por Chang et al. (2009), onde maior remoção de Sólidos Dissolvidos Totais foi alcançada com membranas menos incrustadas.

Para ânions, a limpeza no sistema de EDR trouxe um aumento na extração percentual, principalmente porque os taninos, como moléculas com carga negativa, ocupam sítios ativos, causando um bloqueio físico nas membranas de troca aniônica, reduzindo a área útil para o transporte de íons. Esta melhoria na extração de ânions foi mais acentuada para SO_4^{2-} , Cl^- e NO_2^- , que após a etapa da limpeza, a extração de nitrito alcançou os 100% (BACHER et al, 2017).

Quanto à extração dos cátions, os íons Na^+ , Ca^{+2} , apresentaram uma melhoria na porcentagem de extração após a etapa da limpeza, enquanto para o Mg^{+2} . foi observada uma redução na porcentagem de extração (BACHER et al, 2017).

Os cátions são transportados através das membranas de troca catiônica e a incrustação orgânica era esperada principalmente para as membranas de troca aniônica, devido a interações de cargas elétricas. No entanto, antes de limpeza, extração de cálcio apresentou o valor menor. Estudos sobre modelagem molecular de potenciais contaminantes orgânicos em processos de membrana, reunidos por Duke et al. (2013), relatam que o Na^+ interage fracamente com a matéria orgânica natural, Ca^{+2} interage fortemente e Mg^{+2} não mostrou interação. Considerando-se que os raios iônicos para o Ca^{+2} , o Na^+ e o Mg^{+2} correspondem a 0,099, 0,095 e 0,074 nm, respectivamente, (DUKE et al., 2013) indicaram que íons maiores da mesma carga (Ca^{2+}) interagiram com os grupos carboxilatos negativos de uma maneira mais forte do que íons menores (Mg^{2+}) e que uma carga mais alta resulta em uma interação mais forte. Esta tese pode ajudar a explicar como os cátions interagiram com os taninos, pelo fato que houve um acúmulo considerável de matéria orgânica nos canais de EDR antes da etapa de limpeza, como mostrado na Figura 39.

A extração de cátions após a limpeza pode ser discutida com o ajuda de raios iônicos hidratados. Os valores dos raios iônicos hidratados são 0,349, 0,365 e 0,492

nm respectivamente para Ca^{2+} , Na^+ e Mg^{2+} (DUKE et al., 2013). Estes valores em ordem crescente podem estar relacionados com o aumento ou diminuição da extração de cátions (aumentada para Na^+ , seguida por Ca^{2+} , que apresentou a maior extração, enquanto que Mg^{2+} , apresentou redução). No sistema EDR, após a limpeza, o Ca^{2+} e o Na^+ , antes da interação com a matéria orgânica, são agora íons livres em competição com o Mg^{2+} para transporte através das membranas catiônicas, durante o processo de EDR. Como o Mg^{2+} é o maior íon, em relação aos raios iônicos hidratados, sua extração foi menor (BACHER et al., 2017).

Esta tese vem a explicar a extração superior de Ca^{2+} quando comparado com o Na^+ e Mg^{2+} , levando em conta que houve uma acumulação considerável de matéria orgânica nos canais da EDR antes da etapa de limpeza, como foi mostrado na Figura 40.

O efeito da incrustação por matéria orgânica nas membranas não indicou mudanças expressivas no total de íons transportados. No entanto, é muito importante ressaltar que as condições energéticas antes e após a limpeza eram muito distintas. Foi utilizado um potencial de 257 V, antes da etapa de limpeza e 190 V, após o procedimento de limpeza. Esses dados indicam que o consumo de energia elétrica diminuiu e a extração percentual para os parâmetros mais avaliados melhorou após a limpeza. Guo et al. (2015) reforçam a importância de realizar operações periódicas de limpeza, pois esse procedimento pode restaurar o desempenho das membranas e prolongar sua vida útil.

Este estudo indicou o impacto do coagulante à base de taninos nas membranas de troca iônica e sobre o desempenho EDR sob a ocorrência de incrustações. Verificou-se que o tanino dosado durante a etapa de coagulação foi o principal responsável por incrustar as duas membranas (aniônica e catiônica); sendo a membrana de troca aniônica, a mais afetada. E apesar da complexidade da estrutura química dos taninos, as membranas não foram permanentemente danificadas. Após o procedimento de limpeza manual e química, observou-se melhora na extração de íons e redução do potencial elétrico da membrana, mostrando a recuperação da funcionalidade do EDR (BACHER et al., 2017).

Pesquisas e experimentos adicionais precisam ser realizados para estabelecer um método de limpeza no local, como forma de estender os intervalos entre a desmontagem e a limpeza mecânica. A minimização do tempo de inatividade melhorará o desempenho do EDR, reduzindo os custos operacionais para a produção

de água. Além disso, pesquisas precisam ser implementadas para obter uma visão mais profunda dos mecanismos de incrustação causados pelo coagulante à base de tanino nas membranas de troca iônica.

5.3.1.4 Avaliação da Qualidade da água- Experimento EDR-AF

Ao longo do experimento da EDR na AF, além do monitoramento diário, foram realizadas cinco coletas, após o tratamento de EDR, a partir do terceiro mês de tratamento (abril 2015) e analisadas nos diferentes meses de tratamento em modo contínuo. A Tabela 21 apresenta as características físico-químicas da água tratada com EDR.

Tabela 21 – Características da Água Filtrada tratada pela EDR

Parâmetros	Unidade	3 mês (190 V)	4 mês (190 V)	5 mês (250 V)	8 mês (190 V)	9 mês (190 V)	VMP ¹ Portaria N 2.914/11
Fluoreto	mg L ⁻¹	0,02	0,03	0,01	0,01	0,01	1,5
Fósforo	mg L ⁻¹	<0,0059	<0,0059	0,104	<0,0059	<0,0059	
Nitrato	mg L ⁻¹	0,29	0,16	0,17	0,16	0,05	10
Nitrito	mg L ⁻¹	0,05	n.a.	0,01	<0,0011	<0,0011	1
Sulfato	mg L ⁻¹	1,04	1,24	0,60	0,48	0,22	250
Cloretos	mg L ⁻¹	1,81	1,97	4,719	1,45	n.a.	250
Alumínio	mg L ⁻¹	<0,5721	<0,5721	<0,5721	<0,5721	<0,5721	0,2
Bário	mg L ⁻¹	0,10	0,34	0,19	<0,0113	<0,0113	0,7
Cálcio	mg L ⁻¹	5,52	4,42	6,36	1,18	4,68	
Chumbo	mg L ⁻¹	0,03	<0,057	<0,057	0,02	0,02	0,01
Ferro	mg L ⁻¹	<0,0057	<0,0057	<0,0057	<0,0057	<0,0057	0,3
Magnésio	mg L ⁻¹	2,03	0,58	1,17	1,70	0,87	
Níquel	mg L ⁻¹	<0,0054	0,01	<0,0054	<0,0054	0,05	0,07
Zinco	mg L ⁻¹	<0,0016	0,01	0,015	0,01	<0,0016	5
Sódio	mg L ⁻¹	4,8	3,40	3,20	2,60	2,80	200
Potássio	mg L ⁻¹	1,10	0,70	0,60	0,70	0,50	
Condutividade	µS cm ⁻¹	37,6	16,23	16,66	17,36	8,85	
DQO	Mg O ₂ L ⁻¹	<0,50	<0,50	<0,50	<0,50	<0,50	
pH	-	6,78	5,91	5,64	6,35	5,99	
Sólidos totais	mg L ⁻¹	110	78	78	51	69	

Fonte: elaborado pela autora (2016)

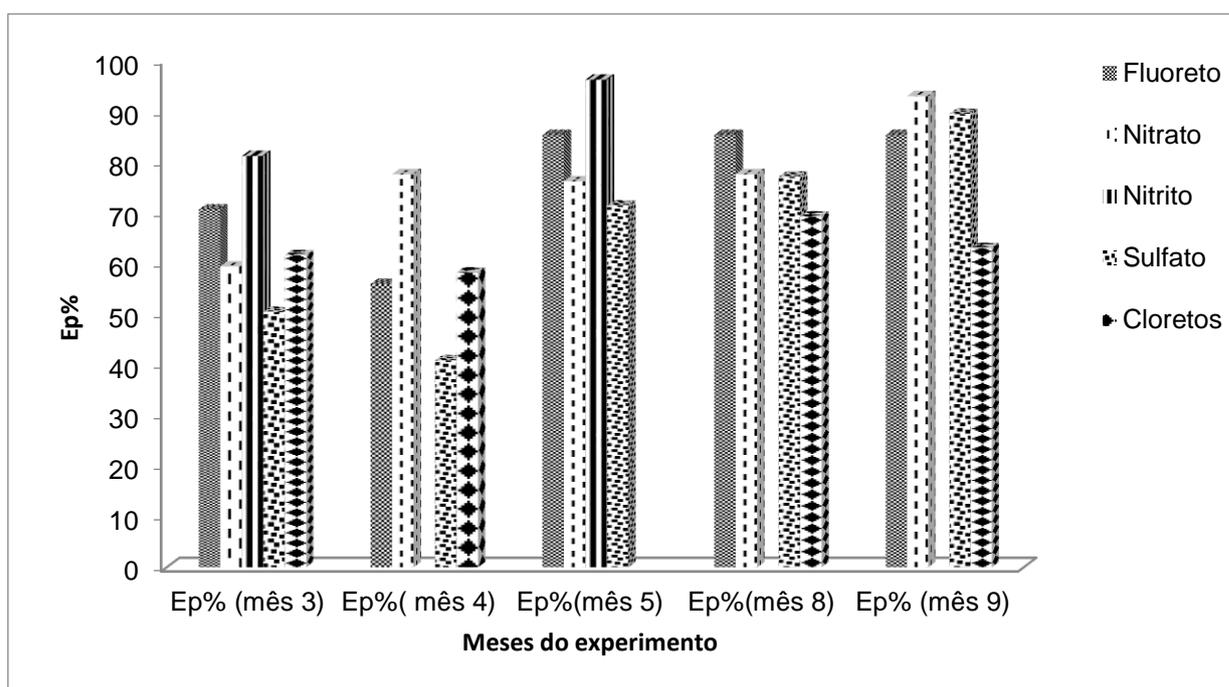
n.a. = não analisado.

Em relação à Tabela 21, para todos os parâmetros avaliados, o EDR é um tratamento excelente para a remoção de metais, produzindo água com baixa

concentração iônica. A remoção dos íons pode ser observada nos valores de baixa condutividade elétrica obtidos após o tratamento com EDR, em média de $19 \mu\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$, em relação a Aabast., este valor se encontra em média de $95 \mu\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$, indicando um ótimo resultado.

Verifica-se que no nono mês, apresenta a melhor extração percentual dos íons, com exceção dos parâmetros cálcio e níquel. Este nono mês, refere-se ao mês seguinte à limpeza realizada nas membranas. Percebe-se a influência da limpeza na extração percentual dos íons. A seguir a Figura 45 apresenta a extração percentual (Ep%) dos ânions presentes nesta água. A Figura 46 demonstra a Ep% dos cátions. A extração média para ânions fica em torno de 75%, enquanto que a dos cátions fica em torno de 65%.

Figura 45 – Ep% de ânions obtidos após tratamento de EDR, nos meses do experimento



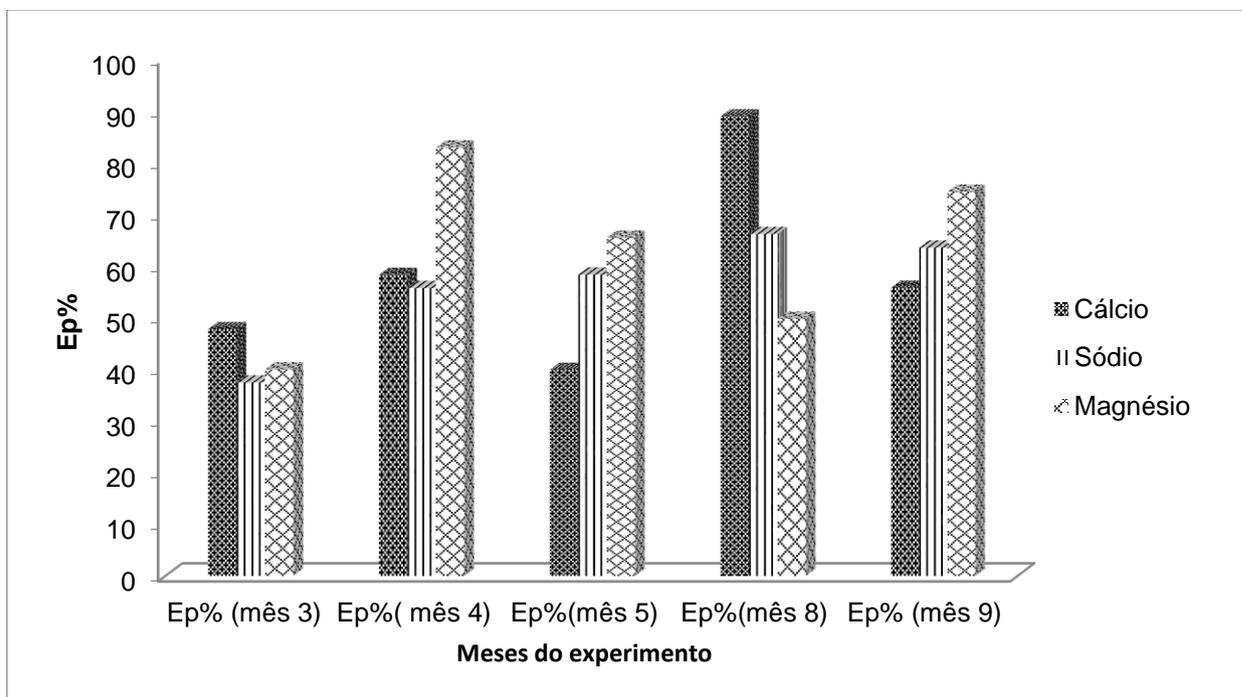
Fonte: elaborado pela autora (2016)

Para usos industriais, o cloreto é um parâmetro muito crítico, estando relacionado às propriedades corrosivas da água. Para todas as amostras tratadas com EDR, a concentração de cloreto foi reduzida em torno de 60%, melhorando a qualidade da água para usos industriais. Os sais precipitados desses íons podem danificar tanques e tubulações, provocando graves problemas em trocadores de calor e caldeiras. Como a empresa fornece a água para as empresas da região, este fato é relevante, pois pode acarretar danos nos processos industriais.

Nitrito e nitrato ocorrem naturalmente como produtos intermediários em processos mediados por bactérias (nitrificação e desnitrificação) envolvendo transformações de nitrogênio em água e solos. O excesso desses nutrientes na água natural pode vir de descargas domésticas, agrícolas e industriais. Ambos os íons apresentaram concentrações inferiores a 1 mg.L^{-1} em água filtrada (AF) (Tabela 17), porém, o tratamento com EDR permitiu a remoção de nitrito em torno de 97%, enquanto para o nitrato a remoção foi de aproximadamente 80%, conforme Figura 45 (a).

Os sulfatos estão naturalmente presentes nas águas superficiais e subterrâneas. Amostras coletadas de AF do Rio dos Sinos indicaram baixa concentração de SO_4^{2-} , em torno de 2 mg.L^{-1} (Tabela 17). Após o tratamento com EDR, a média da extração de sulfato foi de 65%, de acordo com Figura 46.

Figura 46 – Ep% dos cátions obtidos após tratamento de EDR, nos meses do experimento



Fonte: elaborado pela autora (2016)

Os principais cátions avaliados foram Ca^{2+} , Na^+ e Mg^{2+} . A concentração de magnésio e cálcio é muito importante para o uso industrial, pois esta utiliza a água potável, cujas concentrações em excesso desses íons podem ocasionar incrustações no sistema. O alumínio também é indicado como um parâmetro limitante para a água do processo. Para todas as amostras avaliadas, a concentração de alumínio foi menor que o LD, enquanto cálcio, sódio e magnésio tiveram suas concentrações reduzidas,

em média, para 60% para cálcio, 60% para sódio e 70% para magnésio após o tratamento com EDR, demonstrada na Figura 46.

A EDR para o tratamento de AF apresentou-se com eficiência em 70% de remoção de condutividade. Alguns metais como chumbo, não ficou dentro do VMP pela portaria N 2.914/2011. O bário e o cádmio atingiram os VMP, em relação a AF da ETA. Este experimento verificou a possibilidade de funcionamento da EDR em AF, após passar por processos físico-químicos, mesmo utilizando uma baixíssima densidade de corrente elétrica (LIU; WANG, 2017) houve um grande desempenho da EDR, apesar da deficiência da técnica para a matéria orgânica, microorganismos e também para turbidez, pois sua remoção é para íons.

5.3.1.5 Extrações percentuais do experimento em EDR-AF (após a limpeza)

A Tabela 22 apresenta as médias dos resultados das amostras da AF e das médias do produto da EDR (EDR-AF) e das extrações percentuais médias (Ep%) para o experimento após a limpeza, sendo realizadas 10 coletas no período entre setembro de 2015 e março de 2016.

Tabela 22 – Médias dos parâmetros analisados em AF, EDR-AF e Ep%

(continua)

Parâmetros	Média AF	Media EDR-AF	Ep%	VMP ¹ Portaria N 2.914/2011
Fluoreto(mg L ⁻¹)	0,044	0,018	57,69	1,5
Fósforo(mg L ⁻¹)	<0,0059	<0,0059		
Nitrato(mg L ⁻¹)	0,495	0,098	80,28	10
Nitrito(mg L ⁻¹)	0,011	<0,002		1
Sulfato(mg L ⁻¹)	1,704	0,627	63,19	250
Nitrogênio Amoniacal(mg L ⁻¹)	<5	<5		5
Nitrogênio total Kjeldahl(mg L ⁻¹)	<5	<5		
Cloretos(mg L ⁻¹)	36,238	6,953	80,81	250
Alumínio(mg L ⁻¹)	<0,4753	<0,4753		0,2
Bário(mg L ⁻¹)	0,133	0,040	69,55	0,7
Cádmio(mg L ⁻¹)	0,004	0,004	0	0,005
Cálcio(mg L ⁻¹)	5,399	2,823	47,72	

Tabela 22 – Médias dos parâmetros analisados em AF, EDR-AF e Ep%

(conclusão)

Parâmetros	Média AF	Média EDR-AF	Ep%	VMP ¹ Portaria N 2.914/2011
Chumbo(mg L ⁻¹)	0,024	0,014	42,43	0,01
Cobre(mg L ⁻¹)	<0,0107	<0,0107		2
Cromo Total(mgL ⁻¹)	0,008	<0,0106	100	0,05
Ferro(mg L ⁻¹)	0,367	<0,0057	100	0,3
Magnésio(mg L ⁻¹)	3,066	1,148	62,54	
Níquel(mg L ⁻¹)	0,022	0,014	39,06	0,07
Prata(mg L ⁻¹)	<0,0069	<0,0069		
Zinco(mg L ⁻¹)	0,002	<0,0058	100	5
Sódio(mg L ⁻¹)	11,033	5,590	49,33	200
Potássio(mg L ⁻¹)	2,242	0,800	64,31	
Mercurio(µg L ⁻¹)	<0,0034	<0,0034		1,0
Coliformes Fecais(NMP/100mL)	ausente	ausente		Ausente
Coliformes Totais(NMP/100mL)	72,833	3,520	95,16	Ausente
Condutividade	74,183	17,985	75,75	
DBO ₅	<5	<5		
DQO	6,283	3,960	36,97	
pH	6,721	5,63		
Sólidos Totais(mg L ⁻¹)	137,250	88,600	35,446	

Fonte: elaborado pela autora (2016)

¹ Valor Máximo permitido conforme portaria N 2.914/2011, Ministério da Saúde, que trata da qualidade da água para consumo humano.

Através dos resultados apresentados na Tabela 22, percebe-se que após a limpeza e que durante mais seis meses de experimento, as Ep% médias se encontram bem expressivas. Vale reafirmar, como foi dito nos materiais e métodos, que o coagulante à base de tanino foi substituído pelo policloreto de alumínio, em outubro de 2015, o que indica menos incrustações nas membranas de EDR para esse período.

Os parâmetros cloreto, nitrato, atingiram em média 80% de Ep%, em seguida tem-se condutividade, com 75%, a seguir o bário, com 69%, o magnésio, com 62%, o potássio, com 64% e o sulfato com 63%. Os metais tóxicos como chumbo, níquel, obtiveram remoções de 42% e 39%, respectivamente. Para o ferro e cromo, que conseguiu-se reduzir seu índice para abaixo do LD. Como a EDR não remove os microorganismos, pois não possuem carga, a Ep% de 95% de coliformes totais, indica que estes possam ter se depositado nas membranas, ou nos canais dos espaçadores.

5.3.2 Resultados da avaliação da EDR na Água Pré-tratamento (EDR-APT)

Neste item será analisada a qualidade da água do pré-tratamento, demonstrada no item 4.4.1, cuja água será tratada pela EDR, NF e OR.

5.3.2.1 Caracterização da APT

Durante os meses de março a setembro de 2016, referente à etapa 2 do experimento, conforme item 4.4.2, foram realizadas 18 coletas de amostras para análises físico-químicas, de ânions, metais e ensaios microbiológicos. Entre os dias 17 e 25 de abril e na segunda semana de julho, entre os dias 13 e 19, a água pré-Tratamento (APT) atingiu índices de turbidez muito elevados, chegando a atingir valores entre 65 e 85 NTU, mesmo após o filtro de areia e carvão ativado. Desta forma, o tratamento foi interrompido nestes períodos, em função da alta turbidez o que inviabilizaria o processo.

A Tabela 23 apresenta a caracterização da APT durante o experimento.

Tabela 23 – Caracterização APT

Parâmetros	Unidade	Máximo	Mínimo	Média (N=18)	LD	(continua)
						VMP ¹ Portaria N 2.914/2011
Cloretos	mg L ⁻¹	12,800	3,900	8,014	0,58	250
Fluoreto	mg L ⁻¹	0,488	0,013	0,119	0,002	1,5
Fósforo	mg L ⁻¹	0,508	0,025	0,200	0,012	
Nitrato	mg L ⁻¹	0,335	0,079	0,171	0,0785	10
Nitrito	mg L ⁻¹	0,019	0,003	0,009	0,002	1
Sulfato	mg L ⁻¹	82,480	1,050	14,114	0,45	250
Nitrogênio Amoniacal	mg L ⁻¹	<5	<5	<5	5	
Nitrogênio total Kjeldahl	mg L ⁻¹	<5	<5	<5	5	
Alumínio	mg L ⁻¹	4,200	0,475	1,423	0,4753	0,2
Bário	mg L ⁻¹	0,092	0,011	0,074	0,0918	0,7
Cádmio	mg L ⁻¹	0,008	0,002	0,006	0,0075	0,005
Cálcio	mg L ⁻¹	16,260	3,790	8,371	0,0455	
Chumbo	mg L ⁻¹	0,015	0,007	0,011	0,0112	0,01
Cobre	mg L ⁻¹	<0,0316	<0,0316	<0,0316	0,0316	2
Cromo Total	mg L ⁻¹	<0,0343	<0,0343	<0,0343	0,0343	0,05
Ferro	mg L ⁻¹	2,437	0,006	1,042	0,0598	0,3

Tabela 23 – Caracterização APT

Parâmetros	Unidade	Máximo	Mínimo	Média (N=18)	LD	(conclusão)
						VMP ¹ Portaria N 2.914/2011
Magnésio	mg L ⁻¹	6,270	1,890	3,583	0,012	
Mercúrio	µg/L	0,039	0,003	0,029	0,0387	1
Níquel	mg L ⁻¹	0,064	0,005	0,044	0,0643	0,07
Potássio	mg L ⁻¹	3,950	1,300	2,216	0,1508	
Prata	mg L ⁻¹	<0,0069	<0,0069	<0,0069	0,0069	
Sódio	mg L ⁻¹	16,200	4,500	8,961	0,2162	200
Zinco	mg L ⁻¹	0,072	0,006	0,017	0,0095	5
Coliformes Fecais	NMP/100mL	14000,000	78,000	3340,800	<1	ausente
Coliformes Totais	NMP/100mL	24000,000	610,000	11995,294	<1	ausente
Contagem de bactérias heterotróficas	NMP/100mL	740,000	12,000	280,923	<0,2	ausente
Condutividade	µS cm ⁻¹	101,150	55,000	78,011		
DBO5	mg O ₂ L ⁻¹	6,000	5,000	5,091	5	
DQO	mg O ₂ L ⁻¹	20,300	3,100	7,510	3,1	
pH	-	7,420	6,310	6,911		
Turbidez	(NTU)	42,300	5,100	19,900	0,1	5
Sólidos totais	mg L ⁻¹	907,000	44,000	225,917	1	
Manganês	mg L ⁻¹	0,120	0,009	0,048	0,0431	0,1
Cor	Pt-Co	220,000	33,000	93,824		15

Fonte: elaborado pela autora (2016)

¹ Valor Máximo permitido conforme portaria N 2.914/2011, Ministério da Saúde, que trata da qualidade da água para consumo humano.

* CBH= contagem de bactérias heterotróficas.

A Tabela 23, apresenta a caracterização da APT e conforme a Portaria N 2.914/2011, alguns parâmetros se encontram acima dos VMPs, principalmente a parte microbiológica de coliformes e bactérias heterotróficas. Alguns metais tóxicos importantes e de difícil remoção no tratamento convencional, os quais são, alumínio, ferro, chumbo e cádmio. No tratamento convencional, ainda há um incremento de produtos químicos, como, no caso, o policloreto de alumínio, que apesar de fazer parte do processo de coagulação, acarreta um acréscimo de aditivos químicos na água a ser tratada. A cor e turbidez, também se encontram acima dos VMPs e, ao longo das coletas, verificou-se uma discrepância bem acentuada nestes parâmetros, indicando uma grande variação no comportamento do Rio dos Sinos. Isto ocorre em virtude dos diferentes tipos de efluentes que este rio recebe e também pela própria variação

climática, que em períodos de maior precipitação pluviométrica, contribui para maiores índices de turbidez.

A Tabela 24 apresenta as médias dos resultados das amostras da APT e das médias do produto da EDR (EDR-APT) e das extrações percentuais médias (Ep%), sendo realizadas 18 amostras durante todo o experimento.

Tabela 24 – Médias dos parâmetros analisados em APT, EDR-APT e Ep%

(continua)

Parâmetros	Unidade	Média APT (N=18)	Média EDR- APT (N=18)	Ep%	LD	VMP ¹ Portaria N 2.914/2011
Cloretos	mg L ⁻¹	8,014	5,627	36,860	0,58	250
Fluoreto	mg L ⁻¹	0,119	0,102	47,899	0,002	1,5
Fósforo	mg L ⁻¹	0,200	0,150	42,000	0,012	
Nitrato	mg L ⁻¹	0,171	0,113	34,152	0,0785	10
Nitrito	mg L ⁻¹	0,009	0,004	33,333	0,002	1
Sulfato	mg L ⁻¹	14,114	2,635	81,330	0,45	250
Nitrogênio Amoniacal	mg L ⁻¹	<5	<5	-	5	
Nitrogênio total Kjeldahl	mg L ⁻¹	<5	<5	-	5	
Alumínio	mg L ⁻¹	1,423	<0,4753	-	0,4753	0,2
Bário	mg L ⁻¹	0,074	0,041	45,135	0,0918	0,7
Cádmio	mg L ⁻¹	0,006	0,004	36,667	0,0075	0,005
Cálcio	mg L ⁻¹	8,371	3,830	54,247	0,0455	
Chumbo	mg L ⁻¹	0,011	0,008	25,455	0,0112	0,01
Cobre	mg L ⁻¹	<0,0316	<0,0316	-	0,0316	2
Cromo Total	mg L ⁻¹	<0,0343	<0,0343	-	0,0343	0,05
Ferro	mg L ⁻¹	1,042	0,692	33,551	0,0598	0,3
Magnésio	mg L ⁻¹	3,583	2,035	50,042	0,012	
Mercúrio	µg/L	0,029	0,017	41,724	0,0387	1
Níquel	mg L ⁻¹	0,044	0,028	37,273	0,0643	0,07
Potássio	mg L ⁻¹	2,216	1,252	58,709	0,1508	
Prata	mg L ⁻¹	<0,0069	<0,0069	-	0,0069	
Sódio	mg L ⁻¹	8,961	4,605	48,666	0,2162	200
Zinco	mg L ⁻¹	0,017	0,013	20,588	0,0095	5
Coliformes Fecais	NMP/100mL	3340,800	1865,95 0	44,147	<1	ausente
Coliformes Totais	NMP/100mL	11995,294	3636,00 0	69,688	<1	ausente
Contagem de bactérias heterotróficas	NMP/100mL	280,923	233,118	17,017	<0,2	ausente

Tabela 24 – Médias dos parâmetros analisados em APT, EDR-APT e Ep%

						(conclusão)
Parâmetros	Unidade	Média APT (N=18)	Média EDR-APT (N=18)	Ep%	LD	VMP ¹ Portaria N 2.914/2011
Condutividade	$\mu\text{S cm}^{-1}$	78,011	40,842	60,018		
DBO5	$\text{mg O}_2 \text{ L}^{-1}$	5,091	5,000	1,787	5	
DQO	$\text{mg O}_2 \text{ L}^{-1}$	7,510	4,733	36,973	3,1	
pH	-	6,911	6,374	7,769		
Turbidez	(NTU)	19,900	13,300	11,364	0,1	
Sólidos totais	mg L^{-1}	225,917	70,200	68,927	1	
Manganês	mg L^{-1}	0,048	0,027	44,375	0,0431	0,1
Cor	Pt-Co	93,824	59,063	37,052		15

Fonte: elaborado pela autora (2016)

¹ Valor Máximo permitido conforme portaria N 2.914/2011, Ministério da Saúde, que trata da qualidade da água para consumo humano.

* CBH= contagem de bactérias heterotróficas.

Pela Tabela 24, percebe-se que parte dos parâmetros não é regulamentada pelo padrão de potabilidade brasileiro. Entre os parâmetros que são controlados, a EDR-APT está em desacordo com os VMPs para cor aparente, turbidez, coliformes, totais, fecais e as bactérias heterotróficas e ferro. Nota-se a deficiência da EDR para estes parâmetros, pois a EDR remove íons e não matéria orgânica e microorganismos que não possuem carga. Em relação ao ferro, há também estudos de deficiência da técnica para esse metal.

Através da Tabela 23, percebe-se que a maioria dos parâmetros encontram-se conforme a portaria N 2.914/2011, que trata da qualidade da água para consumo humano. No entanto, no caso do alumínio, como seu LD é superior ao VMP pela portaria N 2.914/2011, impossibilitando identificar o seu valor.

Ao longo do experimento da Etapa 2, percebe-se a limitação da EDR para a água que contém matéria orgânica, pois o sistema de pré-tratamento simplificado instalado na empresa (filtro de areia e carvão ativado, item 4.4.1, Figura 22), não estava conseguindo diminuir a turbidez, quando esta atingia picos de 65 NTU, mesmo após passar pelo filtro. Considerando que o processo de EDR em si não remove cor e turbidez, percebe-se a deficiência da técnica, para esses parâmetros, sendo necessário outras tecnologias de refino para essas questões ou um pré-tratamento com uma melhor eficiência para esses quesitos. Desta forma, a extração, foi prejudicada pela má qualidade do Rio dos Sinos e além disso, devido à baixa

condutividade da APT, e alta resistência desta, a corrente elétrica não cresceu proporcionalmente ao incremento de potencial elétrico (200 V para 250 V).

Para avaliar-se o desempenho da EDR-APT, através da Tabela 24, verifica-se que, entre os parâmetros analisados, a EDR-APT está em desacordo com os VMPs para cor aparente, turbidez, coliformes, totais, fecais e as bactérias heterotróficas e ferro. Já o alumínio, das 18 coletas, 7 ficaram abaixo do LD. Assim, não foi possível analisar a média deste parâmetro, mas pode-se verificar, que dentre as coletas, 40% das mesmas estavam abaixo do LD, indicando que apesar da densidade de corrente elétrica ser muito baixa ($0,13\text{mA}\cdot\text{cm}^{-2}$), o resultado ainda é bastante promissor e ainda com o custo energético baixo.

Para a avaliação do processo de EDR e a verificação de possível incrustação nas membranas, foram realizadas medições da diferença de potencial (DDP) em diferentes regiões no *stack* (de 1 a 6, conforme Figura 37, item 5.4.1.1), durante o experimento da EDR-APT. As medições de DDP foram realizadas da mesma forma no experimento EDR-APT e no experimento EDR-AF.

De acordo com a Tabela 25, o DDP aumentou (principalmente nas regiões inferiores do *stack*), principalmente no mês de agosto, indicando a ocorrência de incrustações nas membranas, provavelmente causadas pela matéria orgânica e sólidos dissolvidos da APT do Rio dos Sinos. Através desta avaliação dos DDP, pode-se comparar os resultados do desempenho da EDR-AF (Etapa1), antes da limpeza das membranas, pois estavam igualmente incrustadas.

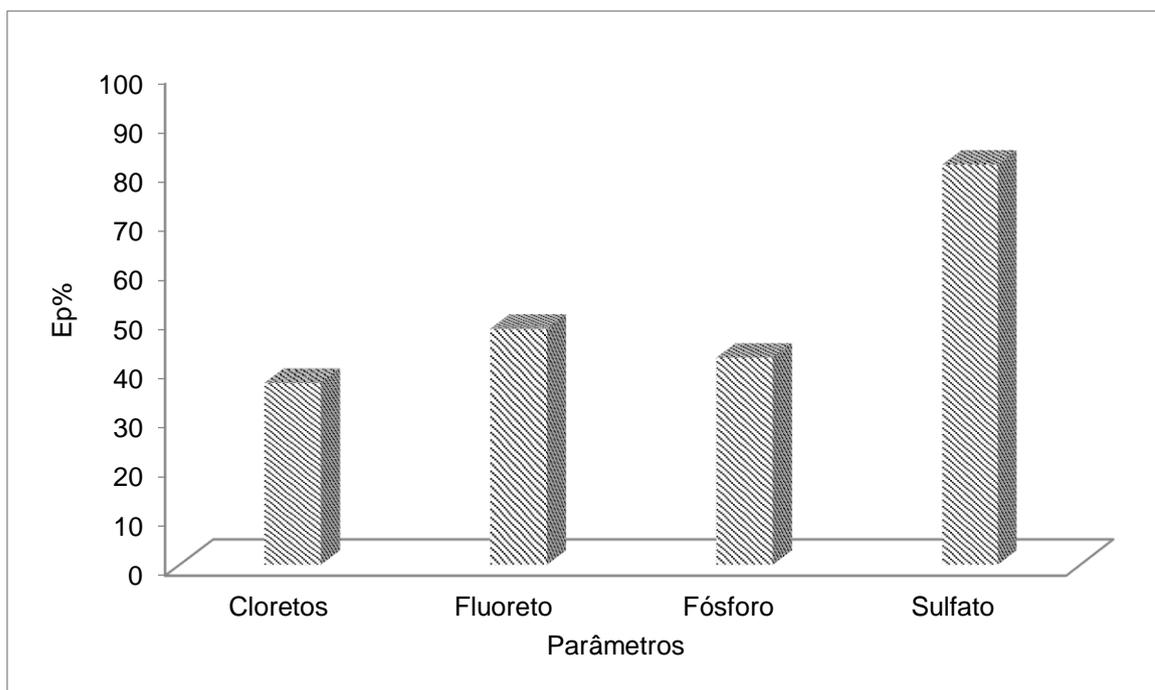
Tabela 25 – Avaliação do DDP das membranas em seis regiões do *stack* da EDR (antes da limpeza das membranas e durante o experimento da EDR-APT)

Regiões <i>Stack</i>	DDP(V) antes da limpeza Etapa 1	DDP(V) (abril/16) Etapa 2	DDP (V) (julho/16) Etapa 2	DDP(V) (agosto/16) Etapa 2
01	33,70	21,60	16,93	19,40
02	28,70	16,90	28,63	26,30
03	27,80	11,50	24,60	24,10
04	35,70	10,40	27,50	28,50
05	20,30	13,40	22,20	37,80
06	26,80	19,40	26,50	40,70

Fonte: elaborado pela autora (2017)

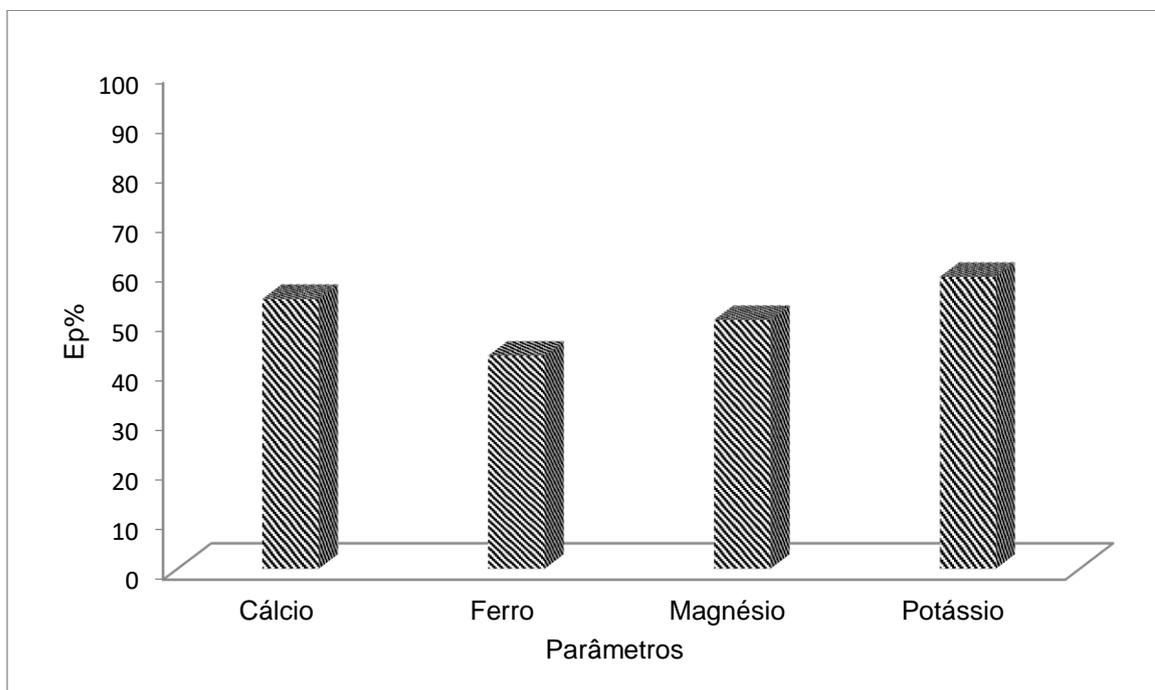
As Figuras 47, 48 e 49 representam as Ep% da EDRAPT dos ânions, cátions e a parte microbiológica, referente às 18 coletas realizadas durante o experimento (abril a setembro).

Figura 47 – Ep% da EDR-APT - ânions



Fonte: elaborado pela autora (2017)

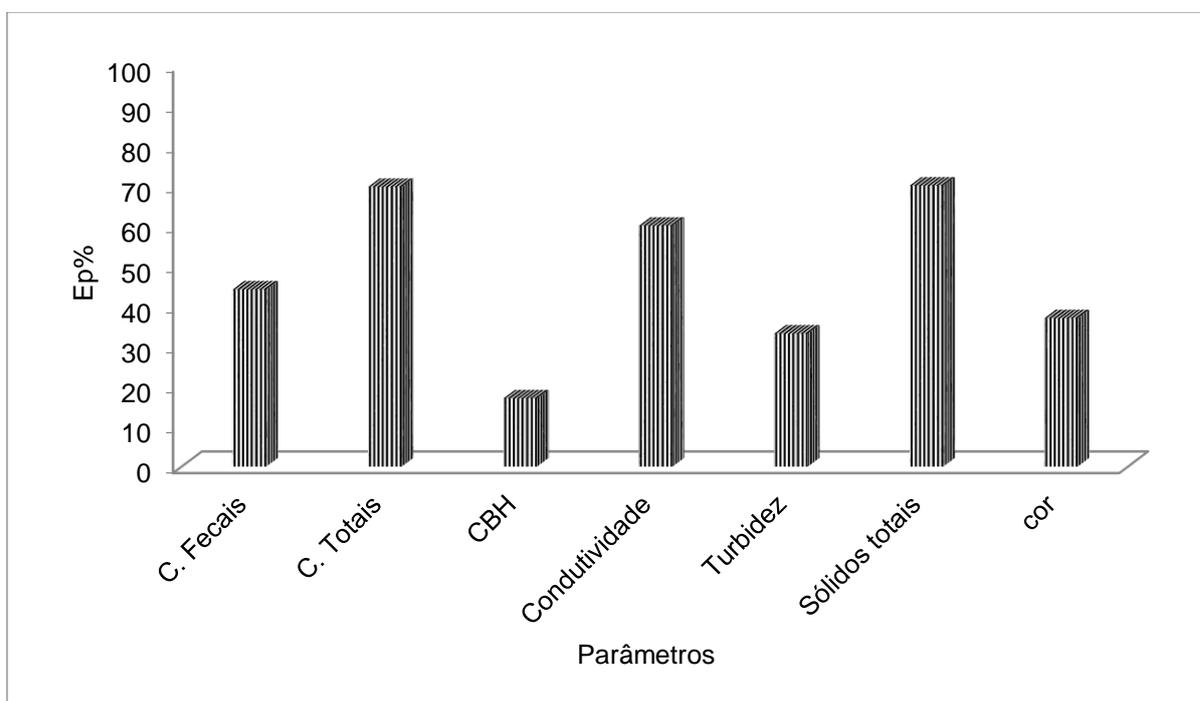
Figura 48 – Ep% da EDR-APT-cátions



Fonte: elaborado pela autora (2017)

Através da Figura 47 percebe-se que, a média das Ep% dos ânions para a EDR ficam em torno de 46%. Para a Figura 48, a média da Ep% dos cátions configuram em 50% para a EDR. Nota-se que tanto para cátions e ânions, a média das extrações e remoções se encontram de forma semelhante. De acordo com Metcalf e Eddy (2016), a rejeição de sais no sistema de EDR fica limitada a 50% por estágio, o que corrobora com o experimento, no qual só foi utilizado 1 *stack*. Através desse resultado, apesar da condição inadequada da água para o tratamento, uma água classificada em classe 4, que passou apenas por um pré-tratamento ineficiente, pode-se considerar um resultado satisfatório.

Figura 49 – Ep% da EDR-APT - parte microbiológica, condutividade, turbidez, sólidos totais e cor



Fonte: elaborado pela autora (2017)

Através da Figura 49 e considerando que o processo de EDR em si não remove cor e turbidez, percebe-se a deficiência da técnica, para esses parâmetros, sendo necessário outras tecnologias de refino para essas questões ou um pré-tratamento com uma melhor eficiência nestes quesitos.

Um estudo realizado na Índia, segundo Nayar et al. (2017) aplicando-se um sistema de eletrodialise para a dessalinização de água doméstica na Índia. A má qualidade da água potável fornecida às residências pelas empresas estatais e a grande dependência de recursos hídricos subterrâneos com alta salinidade em partes

da Índia urbana resultaram na adoção de soluções domésticas para o tratamento de água. A solução de tratamento de água doméstica utilizada na dessalinização era a OR., No entanto, a OR pode recuperar apenas 25 a 50% da água de alimentação fornecida, como água potável. Neste estudo, a solução se baseia na eletrodialise, na qual foi projetada e experimentalmente demonstrada para alcançar uma recuperação de 80%, produzindo 12 Lh^{-1} de água, utilizando uma alimentação de 3000 mgL^{-1} de salinidade obtendo uma água com salinidade desejada de 350 mgL^{-1} .

Outro parâmetro avaliado é o Cl⁻, pois é um parâmetro considerado muito crítico, no caso para usos industriais, pois está relacionado às propriedades corrosivas da água. Para todas as amostras tratadas com EDR, a média da concentração de cloreto foi reduzida para uma concentração inferior a 6 mg L^{-1} , embora sua extração tenha sido bem reduzida 37%, e está dentro do VMP pela portaria N 2.914/2011.

As amostras coletadas de APT do Rio dos Sinos indicaram baixa concentração de SO_4^{2-} , em torno de 14 mg L^{-1} (Tabela 23). Após o tratamento com EDR, a média de extração de sulfato foi de 80% (Figura 47), estando de acordo com a portaria N 2.914/2011, para a potabilidade de água doce.

Os principais cátions avaliados foram Ca^{+2} , Fe^{+2} , Mg^{+2} , K^+ e Na^+ , pois alguns metais ficaram abaixo do limite de detecção, o que impediu de avaliar as Ep% e R% dos mesmos. O foco maior para usos industriais da água é a concentração de magnésio e cálcio que indica potencial de incrustação. O alumínio também é indicado como um parâmetro limitante para a água do processo. Os sais precipitados destes íons podem danificar tanques e tubulações, provocando problemas graves em trocas de calor e caldeiras. Para 40% das amostras avaliadas, a concentração de alumínio foi menor do que o limite de detecção, enquanto o Ca^{+2} (4 mg L^{-1}), o Na^+ (5 mg L^{-1}), e o Mg^{+2} (2 mg L^{-1}), obtendo Ep% de 54%, 48,6% e 50%, respectivamente, após o tratamento EDR.

A EDR apresentou resultados significativos, tratando-se de um recurso hídrico poluído. Entretanto, sabe-se da deficiência da técnica em relação à matéria orgânica, no entanto, houve extrações em média de 50% dos íons, podendo-se salientar que nesta etapa foi utilizado um pré-tratamento simplificado, ainda assim a EDR é uma técnica promissora para tratamento de recursos hídricos poluídos. No entanto, como o pré-tratamento não foi eficiente para a diminuir a turbidez e a matéria orgânica, percebe-se a necessidade de um pré-tratamento adequado, utilizando processos

físico-químicos, ou utilizando uma tecnologia de membrana, como a microfiltração, para possibilitar uma qualidade de água melhor.

5.3.3 Resultados da avaliação da Qualidade da Água da EDR na AB (EDR-AB)

A Etapa 3 foi realizada, conforme item 4.5.1, sendo a AB do Rio dos Sinos, captada pela ETA e levada para o laboratório Aquário, onde foi disposta em um tanque de 1000L, para decantar. Esta etapa teve como intuito, não utilizar nenhum tipo de pré-tratamento para a realização do ensaio, somente a decantação da AB, pois na Etapa 2, o pré-tratamento era um filtro de areia e carvão ativado, o que poderia estar influenciando na adsorção de alguns elementos. Desta forma, o ensaio foi realizado, conforme o Quadro 3, do item 4.5.1. Iniciou-se o processo em batelada, em quatro condições: EDR1 (280 V), EDR2 (250 V), EDR3 (450 V- $Q_{\text{produto}}=200 \text{ L.h}^{-1}$), EDR4 (450 V- $Q_{\text{produto}}=1000 \text{ L.h}^{-1}$). De acordo com a Tabela 25 demonstra-se a caracterização da (AB) e os resultados dos experimentos nas condições EDR1, EDR2, EDR3 e EDR4.

Tabela 26 – Caracterização da AB e as configurações EDR1 (280 V), EDR2 (350 V), EDR3 (450 V) e EDR4 (450 V)

<i>Parâmetros</i>	AB	EDR1	EDR2	EDR3	EDR4	(continua)
						VMP ¹ Portaria N 2.914/2011
Cloretos (mg L ⁻¹)	14,404	0,752	0,709	0,6593	4,253	250
Fluoreto (mg L ⁻¹)	0,3597	0,0421	0,035	0,0337	0,107	1,5
Nitrato (mg L ⁻¹)	0,866	0,0744	0,101	0,090	0,325	10
Nitrito (mg L ⁻¹)	<0,0011	<0,0011	<0,0011	<0,0011	<0,0011	1
Sulfato (mg L ⁻¹)	315,585	4,068	4,147	4,403	47,471	250
Nitrogênio Amoniacal (mg L ⁻¹)	<5	<5	<5	<5	<5	
Nitrogênio total Kjeldahl (mg L ⁻¹)	<5	<5	<5	<5	<5	
Bário (mg L ⁻¹)	<0,0918	<0,0918	<0,0918	<0,0918	<0,0918	0,7
Cádmio (mg L ⁻¹)	<0,0075	<0,0075	<0,0075	<0,0075	<0,0075	0,005
Cálcio (mg L ⁻¹)	6,96	3,474	3,076	3,065	6,013	
Chumbo (mg L ⁻¹)	0,012	<0,0112	0,014	0,012	<0,0112	0,01
Cobre (mg L ⁻¹)	<0,0316	<0,0316	<0,0316	<0,0316	<0,0316	2
Cromo Total (mg L ⁻¹)	<0,0343	<0,0343	<0,0343	<0,0343	<0,0343	0,05
Ferro (mg L ⁻¹)	0,967	0,416	0,189	0,109	0,598	0,3
Magnésio(mgL ⁻¹)	1,893	0,449	0,181	0,086	0,859	

Tabela 26 – Caracterização da AB e as configurações EDR1 (280 V), EDR2 (350 V), EDR3 (450 V) e EDR4 (450 V)

Parâmetros	AB	EDR1	EDR2	EDR3	EDR4	(conclusão)
						VMP¹ Portaria N 2.914/2011
Mercúrio ($\mu\text{g L}^{-1}$)	<0,0387	<0,0387	<0,0387	<0,0387	<0,0387	
Manganês(mgL^{-1})	<0,0431	<0,0431	<0,0431	<0,0431	<0,0431	0,1
Níquel (mgL^{-1})	<0,0643	<0,0643	<0,0643	<0,0643	<0,0643	0,07
Potássio (mgL^{-1})	6,4	1,5	0,2	0,2	2,4	
Prata (mgL^{-1})	<0,0069	<0,0069	<0,0069	<0,0069	<0,0069	200
Sódio (mgL^{-1})	28	6,9	1	1,4	13,6	
Zinco (mgL^{-1})	0,015	<0,0095	<0,0095	<0,0095	0,016	5
Coliformes Totais (NMP/100mL)	Ausente	6,3	3	n.a.	n.a.	ausente
Contagem de bactérias heterotróficas (UFC/100 mL)	Ausente	ausente	ausente	>74	>74	ausente
Condutividade($\mu\text{S cm}^{-1}$)	206,5	21,79	24,61	23,51	56,38	
DBO ₅ ($\text{mg O}_2 \text{L}^{-1}$)	<5	<5	<5	7	6	
DQO ($\text{mg O}_2 \text{L}^{-1}$)	8,5	<3,1	<3,1	<3,1	6,2	
pH	6,24	4,58	4,49			
Turbidez (NTU)	8	3,1	2,3	2	4,9	5
Sólidos totais(mg L^{-1})	140	95	13	<1	114	
Cor (Pt-Co)	41	13	10	9	23	15

Fonte: elaborado pela autora (2018)

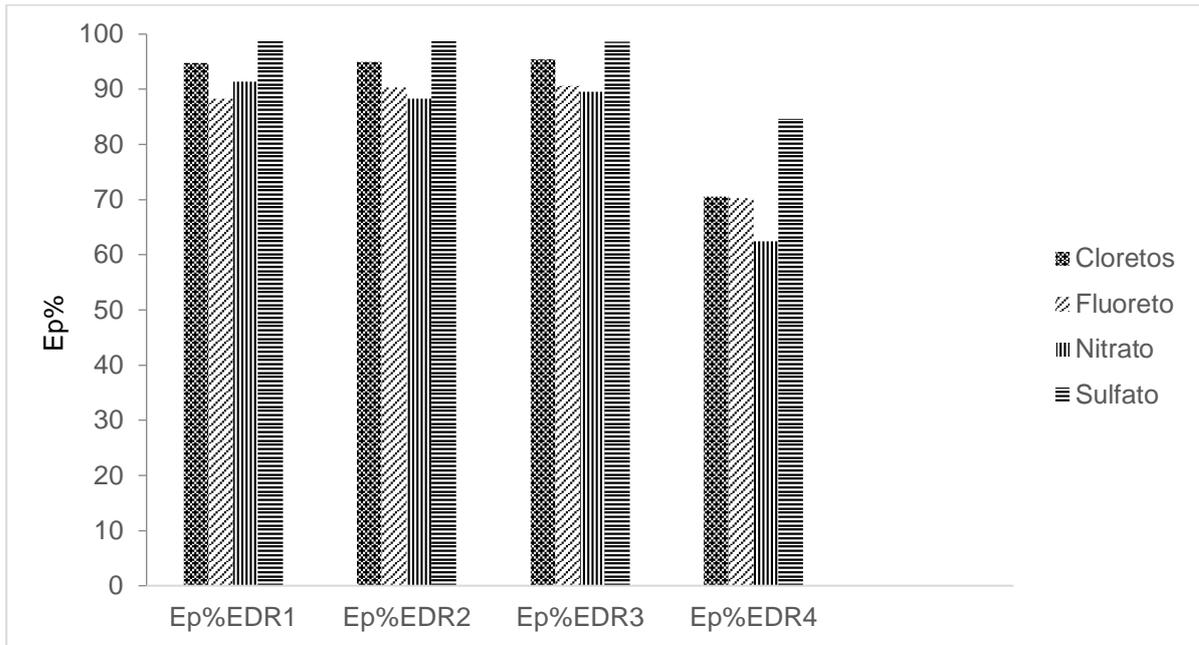
¹ Valor Máximo permitido conforme portaria N 2.914/2011, Ministério da Saúde, que trata da qualidade da água para consumo humano

n.a.= não analisado

Percebe-se pela Tabela 26, que a caracterização da AB está com uma turbidez inferior (8NTU) à água APT da Etapa 2 (14NTU). Além disso, esta amostra da AB, está ausente de coliformes totais e de bactérias, o que sempre esteve presente em 100% das coletas da Etapa 2. No entanto, como foi esperado dois dias para a coleta das amostras, em função da decantação da AB no tanque, e como para as bactérias e coliformes, o prazo de validade para a coleta das amostras é de 24 horas para a realização das análises, e segundo informações da Central Analítica da Universidade Feevale, isto pode ter influenciado no resultado.

Através da Figuras 50, 51 e 52, apresentam-se as Extrações percentuais dos ânions, cátions e da condutividade, cor e turbidez, das configurações EDR1, EDR2, EDR3 e EDR4.

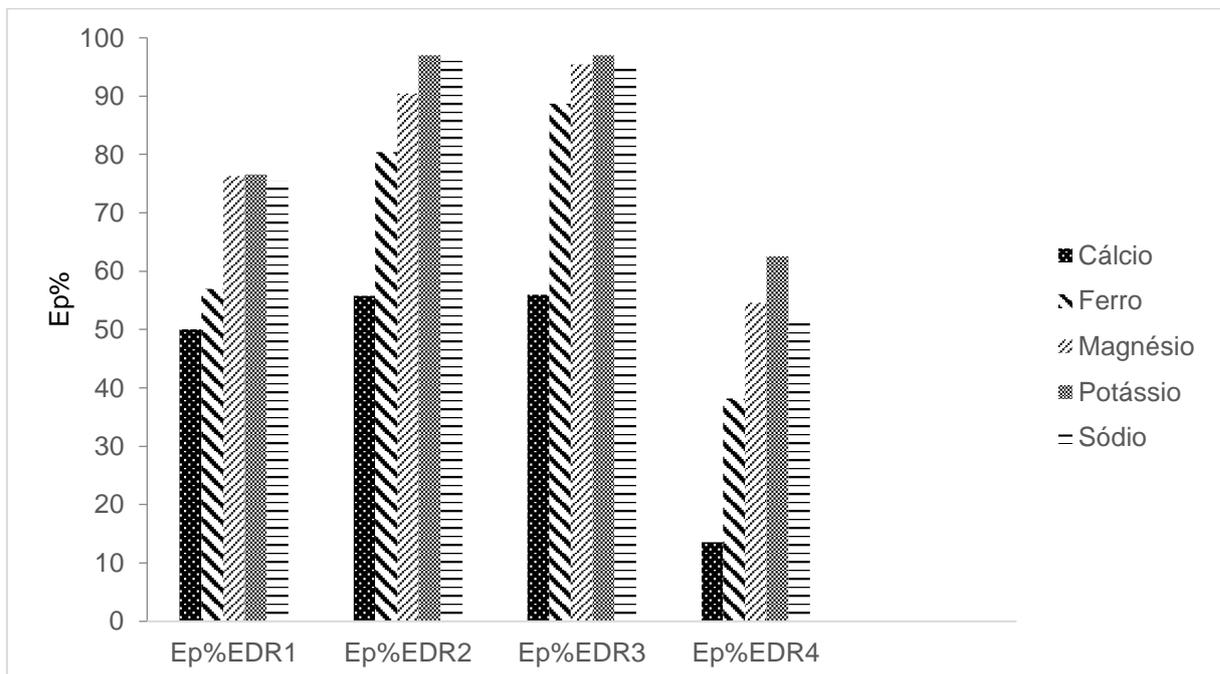
Figura 50 – Extrações percentuais dos ânions com as condições: EDR1, EDR2, EDR3 e EDR4



Fonte: elaborado pela autora (2018)

As extrações dos ânions nas configurações EDR1, EDR2 e EDR3 estão em média em 93%. São extrações com mínimas variações, exceto para a condição EDR4, onde houve uma queda acentuada na extração dos ânions, principalmente em função do aumento da vazão do produto em relação às outras configurações (5X maior), o que acarreta em qualidade inferior na água produzida.

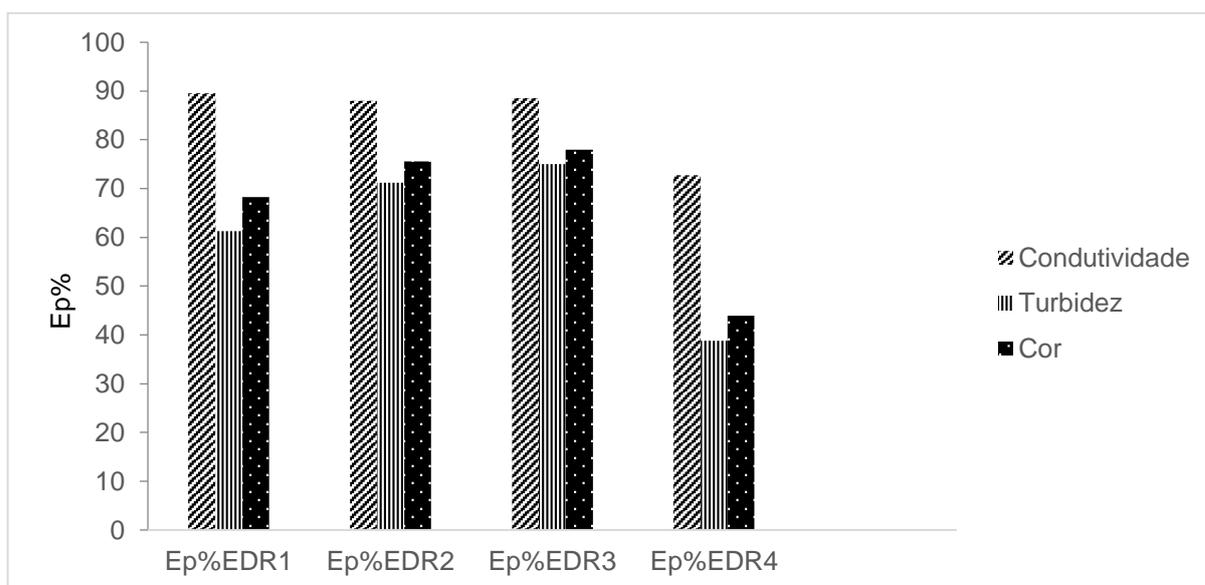
Figura 51 – Extrações percentuais dos cátions com as condições: EDR1, EDR2, EDR3 e EDR4



Fonte: elaborado pela autora (2018)

A Figura 51 apresenta uma variação expressiva entre os cátions. Isto é devido às suas características, que envolve energia de hidratação, íon hidratado e tamanho do íon. Os cátions possuem raios hidratados nos valores 0,349, 0,365 e 0,492 nm respectivamente para Ca^{2+} , Na^+ e Mg^{2+} (DUKE et al., 2013). Os cátions divalentes (Ca^{2+} , Mg^{2+}) possuem maior energia de hidratação e maior raio hidratado, e desta forma são menos removidos (WALHA et al., 2007). A maior extração dentre as configurações EDR1, EDR2 e EDR3 foi o sódio e a menor a menor foi a do cálcio, corroborando com o estudo de Walha et al. (2007).

Figura 52 – Extrações percentuais da condutividade, cor e turbidez, com as condições: EDR1, EDR2, EDR3 e EDR4



Fonte: elaborado pela autora (2018)

Percebe-se pelas Figuras 50, 51 e 52, que há uma semelhança nas extrações, das configurações EDR1, EDR2 e EDR3, onde priorizou-se a qualidade do produto, com uma vazão menor ($Q_{\text{produto}}=200 \text{ Lh}^{-1}$), do que na condição EDR4 ($Q_{\text{produto}}=1000 \text{ Lh}^{-1}$). Isto está relacionado ao fator de recuperação (FR%), item 3.3.3, equação (3), pois nas configurações EDR1, EDR2 e EDR3, tem-se um $\text{FR}\%=10\%$ em relação a 70% da configuração EDR4. Conforme o FR%, quanto maior este fator, maior a vazão do produto, em relação à vazão da alimentação, no entanto, a qualidade do produto será prejudicada pela condição de operação.

A maior diferença de resultados, na configuração EDR4, se evidencia, na condutividade elétrica, na turbidez e na cor. Na condutividade elétrica, houve uma redução de 70%, em relação aos 90% das outras configurações. Na turbidez, a configuração EDR4, obteve uma Ep% de 38% e nas demais configurações uma média

de 70%. Na cor, também houve na configuração EDR4, uma redução de 44%, enquanto nas outras configurações uma redução de 75%. No entanto, como a EDR não é uma técnica que por si só remove turbidez e a cor, pode-se dizer que há provavelmente uma deposição da matéria orgânica na superfície das membranas ou nos canais dos espaçadores.

Através das Figuras 50, 51 e 52, verifica-se que em todos os parâmetros, a configuração EDR4 foi a que obteve menor extração. Para os ânions não foi tão significativa esta diferença na configuração, do que em relação aos cátions.

Pode-se verificar, que em relação ao experimento da EDR (EDR-APT) - Etapa 2, onde a $E_p\%$ dos ânions ficava em torno de 75% e dos cátions em 65%. Nesta Etapa 3, da AB, houve um aumento da densidade de corrente elétrica (i), atingindo em média $1,75 \text{ mA.cm}^{-2}$, havendo assim um aumento das extrações, alcançando 90% para os ânions e 70% para os cátions. Além disso, nesta etapa, utilizou-se um equipamento de EDR 2,0-300 1E 1s 2e, cujo equipamento, continha 150 membranas, 50 membranas a mais do que o outro equipamento utilizado nas etapas anteriores. Havendo assim, um aumento de área efetiva de membranas de 50%, nesta etapa.

Os parâmetros que estavam em desacordo com a portaria N 2.914/2011, na EDR-APT, dentre eles, a cor aparente, a turbidez, a parte microbiológica e o ferro, com o aumento da I , em todas configurações do experimento da AB, os parâmetros cor e turbidez estavam dentro das normas da legislação. No entanto na configuração EDR1, para o parâmetro ferro, este ainda se encontrava acima do VMP pela portaria N 2.914/2011. Já na configuração EDR2 e EDR3, o ferro se encontra adequado à portaria, no entanto, o chumbo se encontra acima do VMP, o que não ocorreu na Etapa 2.

A EDR é extremamente econômica e possibilita a limpeza das membranas, cuja recuperação das mesmas foi efetiva. A EDR é um sistema que não necessita de operadores 24 h por dia, pois possui funcionamento automático, de fácil operação. É uma técnica promissora para recursos hídricos poluídos, no entanto, é necessário concomitantemente o uso da EDR, um pré-tratamento eficaz para a matéria orgânica, pois esta técnica é deficiente para este parâmetro, para a obtenção de uma água de alta qualidade. Desta forma, para a utilização da EDR no tratamento de água para abastecimento, utilizando recursos hídricos poluídos, é necessário o uso de processo físico-químicos ou o uso de um PSM, como uma microfiltração, para a potabilidade da água.

Nos experimentos realizados, a etapa EDR-AF obteve melhores resultados, pois a água já tinha passada por processos físico-químicos, atingindo 70% de extrações dos íons, em média. Observou-se na APT, que o pré-tratamento instalado na empresa (filtro de areia e carvão ativado), obteve uma redução de 65% da turbidez, mas não foi eficiente para coliformes totais, fecais e bactérias heterogêneas, havendo a necessidade de um pré-tratamento mais eficiente.

Em relação ao tratamento convencional da empresa, nota-se que alguns metais tóxicos, como alumínio, chumbo, cádmio e níquel, aparecem com alguns valores máximos acima do VMP por legislação, indicando que esse tratamento não está sendo efetivo para estes metais. Desta forma, há a necessidade de um tratamento alternativo para a extração eficaz desses metais tóxicos, como a EDR, pois esta técnica é utilizada para a remoção de metais.

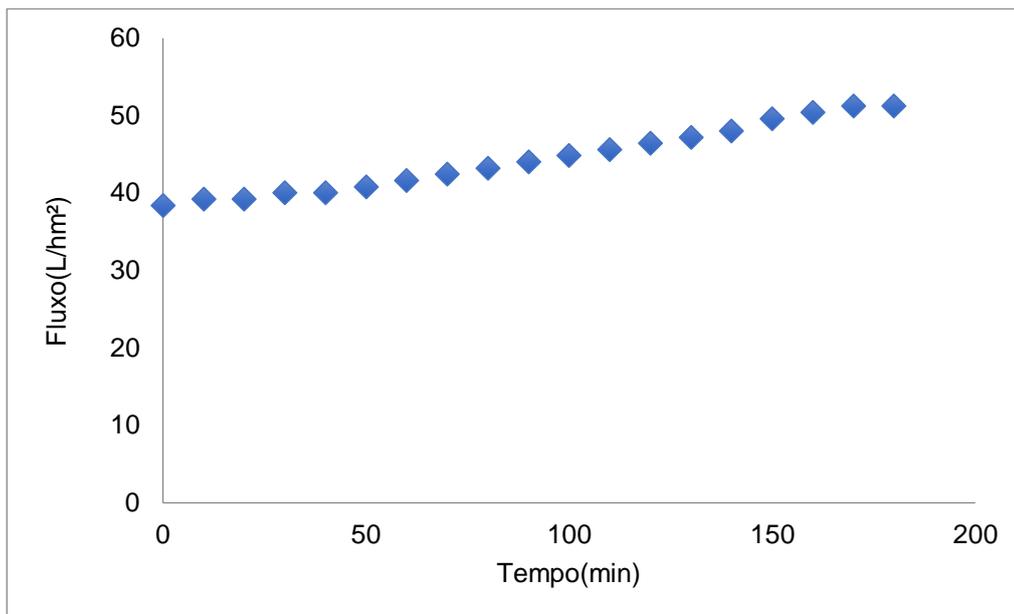
5.4 EXPERIMENTOS NA NF E OR NA ÁGUA FILTRADA, NA ÁGUA PRÉ-TRATAMENTO E NA ÁGUA BRUTA

5.4.1 Caracterização da Membrana de NF e OR

5.4.1.1 Compactação da NF e OR

O ensaio de compactação das membranas possibilitou avaliar o comportamento do fluxo ao longo deste procedimento, atingindo um fluxo estável em aproximadamente 180 min, como pode ser visto na Figura 53, referente à compactação da membrana de NF.

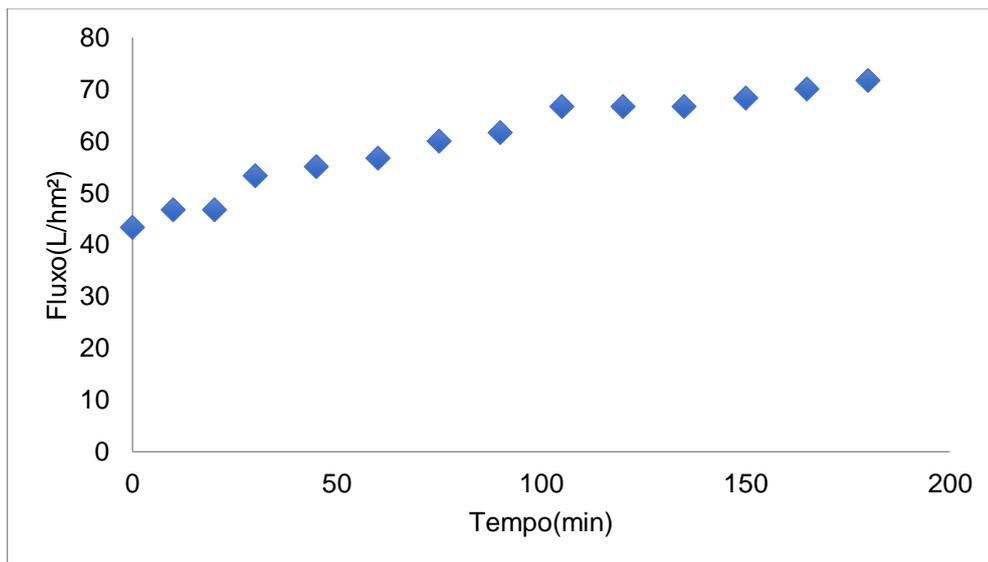
Figura 53 – Compactação da membrana de NF-pressão 8 bar



Fonte: elaborado pela autora (2018)

Os resultados referentes aos ensaios realizados na caracterização da membrana de OR estão demonstrados no Figura 54.

Figura 54 – Compactação da Membrana de OR- pressão 15 bar



Fonte: elaborado pela autora (2018)

Ao realizar a compactação das membranas poliméricas, submetendo-as a uma pressão de transmembrana maior do que a pressão de trabalho, assim os polímeros são ligeiramente reorganizados, alterando sua estrutura e aumentando a resistência, reduzindo a porosidade e também o fluxo. Deixa-se o sistema permeando a água até atingir um fluxo de permeado constante. No entanto, houve um leve acréscimo do

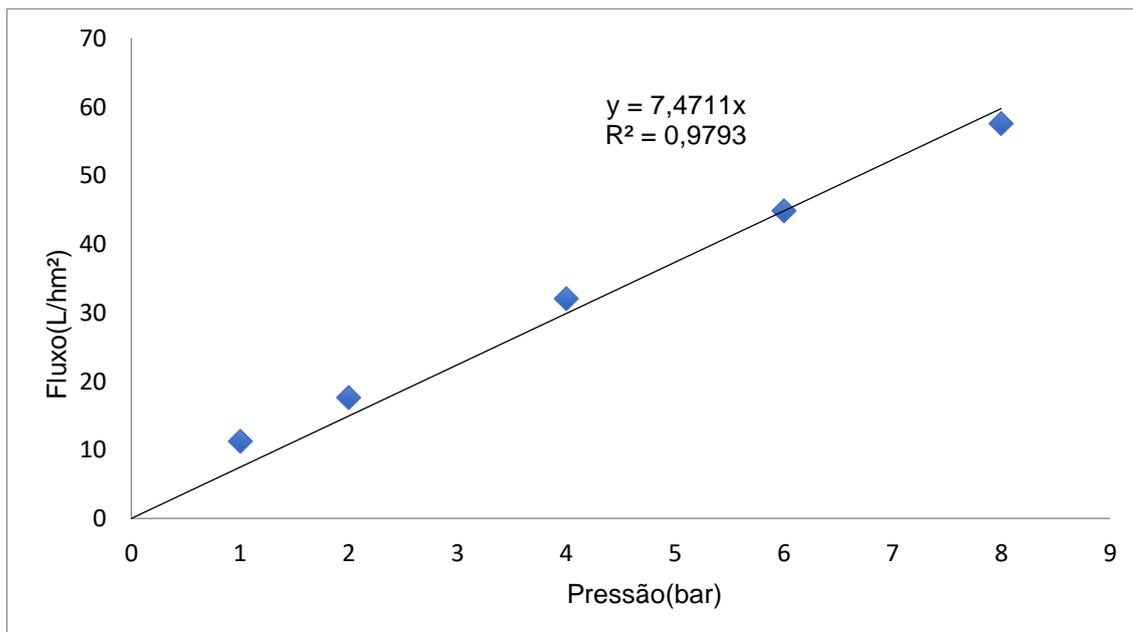
fluxo do permeado, mas o fluxo do permeado é inerente às características estruturais de cada membrana, incluindo o tipo de polímero utilizado.

5.4.1.2 Permeabilidade Hidráulica da NF e OR

O estudo da permeabilidade hidráulica das membranas teve o objetivo de avaliar a permeabilidade das membranas de NF e OR, antes de iniciar o experimento na AF e APT e após o experimento realizado.

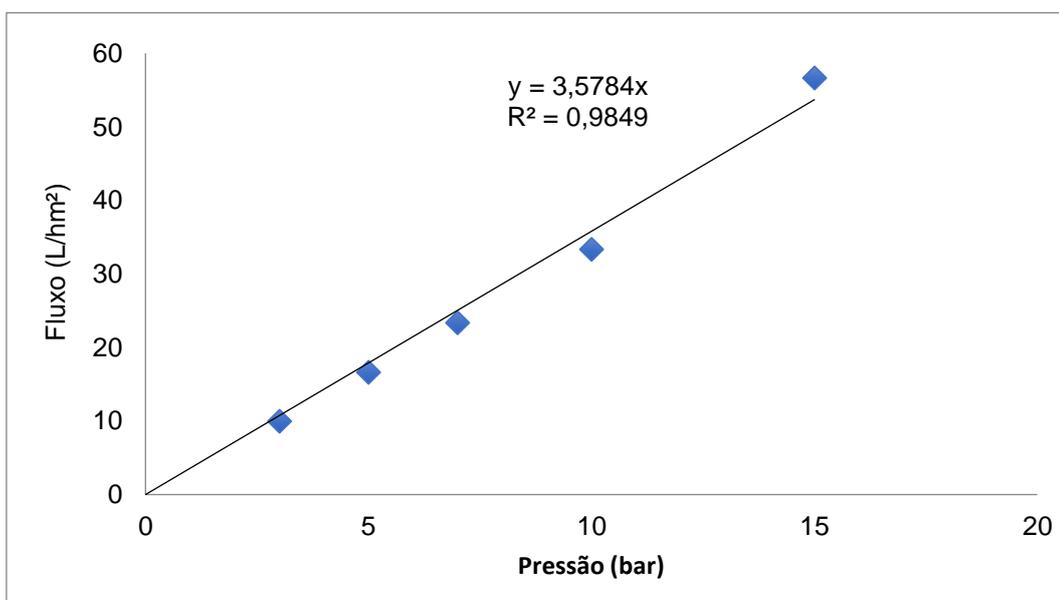
De acordo Palma et al. (2016), o valor da permeabilidade hidráulica é relacionado com o peso de corte molecular (PCM) das membranas, quanto maior o PCM, maior será a permeabilidade, conseqüentemente, menor será sua rejeição. No estudo de Palma et al. (2016), para a NF90 (PMC=150 Da) e para SW30 (não possui PCM definido), foi obtido como permeabilidade, utilizando água potável, 8,2 e 1,2 L. m⁻² h⁻¹ bar⁻¹, respectivamente. O que corrobora com o estudo em questão, no caso da NF90 (4040), obteve-se 7,47L. m⁻² h⁻¹ bar⁻¹, para a OR, foi obtido um valor maior (3,57 L. m⁻² h⁻¹ bar⁻¹), mas como a temperatura, no estudo de Palma et al.(2016) era maior (35^oC), do que a temperatura realizada nesta tese (25^oC), pode ter influenciado, pois de acordo Palma et al.(2016), o aumento na temperatura, torna a matriz polimérica mais maleável, enquanto que a viscosidade da água diminui, o que contribui para o aumento da permeabilidade hidráulica.

A Figura 55 apresenta os fluxos de permeação versus a pressão transmembrana durante os ensaios de NF com a membrana NF 90 (4040). Pode-se notar que a relação fluxo versus pressão transmembrana é linear, ou seja, o fluxo do permeado aumentou linearmente com a pressão, como esperado, uma vez que o fluido utilizado (água de abastecimento da ETA). A permeabilidade hidráulica é o coeficiente angular da reta, ou seja, 7,47L. m⁻² h⁻¹ bar⁻¹.

Figura 55 – Permeabilidade Hidráulica da NF antes da AF

Fonte: elaborado pela autora (2018)

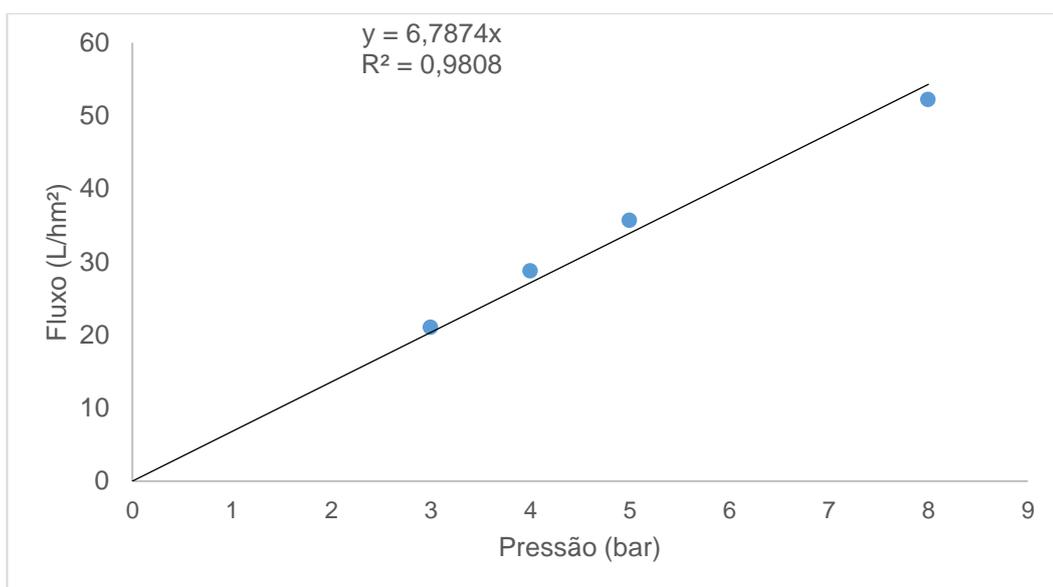
Para a permeabilidade hidráulica da membrana de OR, BW 30(4040), foi obtido a Figura 56. Da mesma forma, a permeabilidade hidráulica é o coeficiente angular da reta, 3,57 e a relação fluxo versus pressão transmembrana é linear, ou seja, aumenta linearmente com a pressão. O valor da permeabilidade da OR é $3,57 \text{ L. m}^{-2} \text{ h}^{-1} \text{ bar}^{-1}$.

Figura 56 – Permeabilidade Hidráulica da OR antes da AF

Fonte: elaborado pela autora (2018)

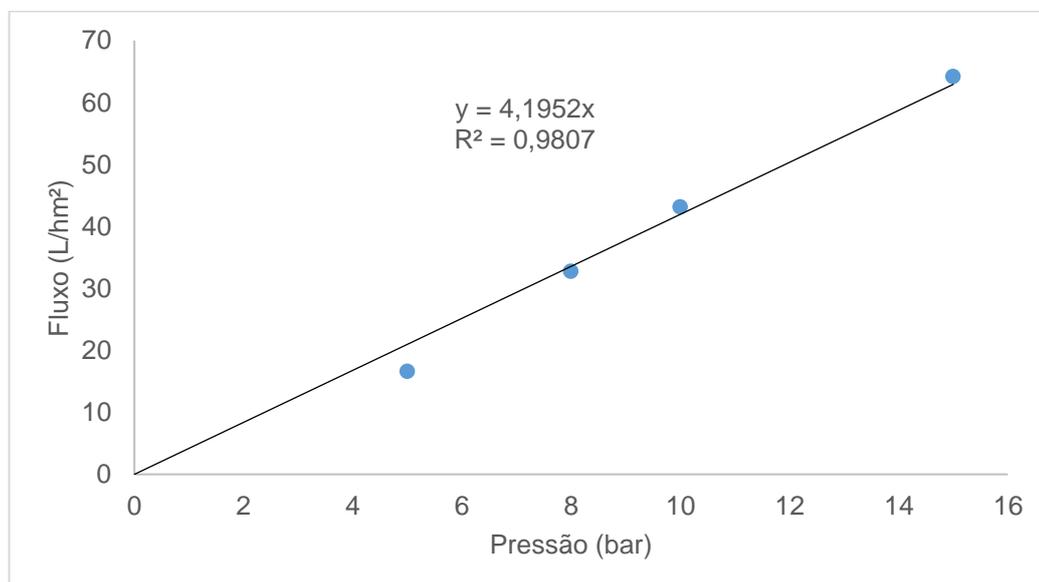
Após o uso das membranas NF90(4040) e BW30(4040) durante os experimentos na AF e APT, foi realizado a limpeza das membranas com água e posteriormente com uma solução de hidróxido de sódio (0,1%), durante 2 h. Em seguida foi realizado a permeabilidade hidráulica das membranas de NF90(4040) e BW30(4040). A Figura 57 representa a permeabilidade hidráulica da NF e a Figura 58, a permeabilidade hidráulica da OR. A permeabilidade hidráulica para as duas membranas foram realizadas no equipamento instalado (Sistema piloto SULTECH), no laboratório Aquário da Universidade Feevale.

Figura 57 – Permeabilidade Hidráulica da NF após a APT



Fonte: elaborado pela autora (2018)

Figura 58 – Permeabilidade Hidráulica da OR após a APT



Fonte: elaborado pela autora (2018)

Após a APT, obteve-se para a permeabilidade hidráulica, valores de 7,47 L. m⁻² h⁻¹ bar⁻¹ e 3,57 L. m⁻² h⁻¹ bar⁻¹, para a NF e OR, respectivamente. Nesta Etapa 3, a permeabilidade hidráulica encontrada para a NF foi de 6,78 L. m⁻² h⁻¹ bar⁻¹ e para a OR obteve-se um valor de 4,19 L. m⁻² h⁻¹ bar⁻¹. Houve uma diminuição da permeabilidade para a NF, antes do uso da AF e após o uso da APT e para a OR, houve um aumento da permeabilidade. O maior valor de permeabilidade hidráulica está relacionado com o peso molecular de corte (PMC). Como a membrana NF90(4040) possui maior PMC do que a membrana BW30(4040), desta forma, a membrana NF90(4040) tem a maior permeabilidade hidráulica (PALMA et al., 2016). Em função da má qualidade da água utilizada no experimento, mesmo realizando a limpeza química das membranas, a permeabilidade fica afetada pela possibilidade de incrustações, não obtendo uma recuperação efetiva das membranas.

Palma et al. (2016), realizou um estudo de permeabilidade hidráulica para as membranas NF90 e para SW30, em água potável e em água residual e obteve valores para NF90 para água potável (7,54 L. m⁻² h⁻¹ bar⁻¹) e para água residual (4,34 L. m⁻² h⁻¹ bar⁻¹) e para SW30 obteve valores para água potável (0,95 L. m⁻² h⁻¹ bar⁻¹) e para água residual (1,04 L. m⁻² h⁻¹ bar⁻¹). O que corrobora com nosso estudo, pois houve uma diminuição de permeabilidade para NF, e para a OR, houve um aumento de permeabilidade, mesmo tendo usado água potável para a permeabilidade nas duas etapas. No entanto, no estudo em questão, houve o tratamento em água APT, durante nove meses, pelas membranas NF90(4040) e BW30(4040), o que pode ter havido alguma modificação na estrutura das membranas, pela má qualidade da água utilizada no experimento.

5.4.1.3 Capacidade seletiva das membranas de NF e OR

A capacidade seletiva das membranas é uma característica das membranas que normalmente é informada pelo fabricante das membranas, mas é conveniente antes de fazer uso das mesmas, verificar a capacidade seletiva no laboratório.

Esta capacidade de rejeição aos sais das membranas também é um aspecto que está relacionado com a ordem de rejeição dos compostos desreguladores endócrinos (CDEs), como visto no item 3.3.3.1, das propriedades das membranas, o que justifica avaliar este critério (KISO et al., 2001).

A Tabela 27 apresenta as rejeições obtidas nos experimentos de NF. As soluções salinas foram avaliadas através de medidas de condutividade elétrica, utilizando curvas de calibração de condutividade versus concentração de sal.

Tabela 27 – Rejeições dos sais nas soluções de NaCl e Na₂SO₄ para NF

<i>Membrana</i>	<i>Rejeições (%)</i>	
	NaCl	Na₂SO₄
NF 90 (4040)	58,83	99,73

Fonte: elaborado pela autora (2015)

A capacidade seletiva da membrana testada foi avaliada através dos valores de rejeição aos sais (Tabela 27) que estão diretamente relacionados à camada seletiva das membranas, tais como material da membrana, tamanho de poros superficiais e carga, que está em função do número de grupos carboxilatos na cadeia polimérica, no caso das poliamidas. O mecanismo de separação das membranas de NF pode ser tanto por retenção por tamanho ou por exclusão iônica, sendo que para espécies iônicas o que prevalece dependerá da carga e/ou do tamanho do íon solvatado. Como a NF possui baixa rejeição à íons monovalentes e alta rejeição à íons divalentes, logo, a separação dos íons cloretos, atribui-se a baixa rejeição das membranas de NF ao tamanho dos íons e à carga monovalente. No caso do sulfato de sódio, a alta rejeição é atribuída à exclusão iônica. Os íons cloretos são monovalentes e apresentam raio iônico de 1,8 Å enquanto que os íons sulfato têm carga divalente e raio iônico de 2,4 Å (CARVALHO, 2001).

A Tabela 28 apresenta as rejeições aos sais NaCl e Na₂SO₄ da OR.

Tabela 28 – Rejeição aos sais nas soluções de NaCl e Na₂SO₄ para OR

<i>Membrana</i>	<i>Fator de Rejeição (%)</i>	
	NaCl	Na₂SO₄
BW30-4040	99,20	99,80

Fonte: elaborado pela autora (2015)

Conforme Palma et al. (2016), o fator de rejeição da SW30, é de 99,80% de rejeição aos sais, igualmente encontrado no estudo em questão, para o sulfato de sódio.

5.4.2 Avaliações das eficiências na NF e na OR em AF

Utilizando a AF da ETA, realizou-se um ensaio, avaliando diferentes pressões, vazões de rejeitos para alguns parâmetros, para avaliar a melhor condição da NF e OR. Investigou-se a influência da pressão aplicada nas membranas, relacionando-a com a remoção dos compostos. A Tabela 29 apresenta os resultados do experimento da NF nas diferentes pressões aplicadas (2, 4 e 8 bar) e as variações na vazão de rejeito (V_{rej}) de 150 e 300 $L.h^{-1}$, em AF.

Tabela 29 – Experimentos da NF em pressões 2, 4 e 8 bar e vazões de rejeito de 150 e 300 $L.h^{-1}$

P= 2 bar						
Vrej ($L.h^{-1}$)	R% Fluoreto	R% Nitrato	R% Sulfato	R% Sólidos Totais	R% Coliformes Totais	R% Bactérias Heterotróficas
150	50,0	65,3	80,1	89,6	100	100
300	58,7	69,8	79,8	83,3	100	100
P= 4 bar						
Vrej ($L.h^{-1}$)	R% Fluoreto	R% Nitrato	R% Sulfato	R% Sólidos Totais	R% Coliformes Totais	R% Bactérias Heterotróficas
150	23,9	86,1	85,7	89,8	100	100
300	51,7	71,9	77,2	84,0	100	100
P= 8 bar						
Vrej ($L.h^{-1}$)	R% Fluoreto	R% Nitrato	R% Sulfato	R% Sólidos Totais	R% Coliformes Totais	R% Bactérias Heterotróficas
150	51,7	59,5	78,1	66,6	100	100
300	54,3	59,6	72,4	60,7	100	100

Fonte: elaborado pela autora (2016)

Conforme a Tabela 29, nota-se que esse fenômeno é devido ao tamanho dos poros das membranas, uma vez que a NF apresenta poros maiores (200-400 Da), permitindo, assim, a maior passagem dos solutos. Igualmente, Bueno (2013) aplicou a NF e a OR para tratar águas de abastecimento público, do mesmo modo o autor constatou que a membrana de OR apresentou uma eficiência de remoção mais efetiva na remoção dos contaminantes.

Nos experimentos realizados na NF também se observou R% menores para o parâmetro fluoreto, pois os íons menores são menos rejeitados pela membrana pelo fato de apresentarem uma menor estrutura molecular. No entanto, para os parâmetros nitrato, sulfato e sólidos totais, os resultados apresentaram uma R% mais elevada na

pressão de 4 bar e na vazão de rejeito estabelecida em 150 L.h⁻¹ (DRAZEVIC et al., 2014; KOO et al., 2011).

Quanto à matéria orgânica (relacionada à DBO₅ e DQO), encontraram-se abaixo do LD e quanto aos microorganismos (coliformes totais e bactérias heterotróficas) obtiveram 100% de remoção, em todas as condições.

A Tabela 30 apresenta os resultados do experimento da OR nas diferentes pressões aplicadas (4, 8 e 12 bar) e as variações na vazão de rejeito (Vrej) de 150 L.h⁻¹ para 300 L.h⁻¹.

Tabela 30 – Experimentos da OR em pressões 4, 8 e 12 bar e vazões de rejeito de 150 e 300L.h⁻¹

P= 4 bar						
Vrej (L.h⁻¹)	R% Fluoreto	R% Nitrato	R% Sulfato	R% Sólidos Totais	R% Coliformes Totais	R% Bactérias Heterotróficas
150	70,0	80,2	78,2	90,2	100	100
300	58,7	81,9	78,2	91,6	100	100
P= 8 bar						
Vrej (L.h⁻¹)	R% Fluoreto	R% Nitrato	R% Sulfato	R% Sólidos Totais	R% Coliformes Totais	R% Bactérias Heterotróficas
150	54,3	82,7	79,5	86,6	100	100
300	63,9	83,8	79,7	73,7	100	100
P= 12 bar						
Vrej (L.h⁻¹)	R% Fluoreto	R% Nitrato	R% Sulfato	R% Sólidos Totais	R% Coliformes Totais	R% Bactérias Heterotróficas
150	64,7	83,1	81,6	90,5	100	100
300	59,1	94,0	80,9	94,4	100	100

Fonte: elaborado pela autora (2016)

De acordo com a Tabela 30, pode-se observar que ocorreram variações nas taxas de remoção (R%) entre os parâmetros analisados para cada pressão e vazão de rejeito estabelecida. Para o fluoreto as R% de remoções foram menores quando comparada com os demais parâmetros analisados - percebe-se, nessas circunstâncias, que os íons maiores, como nitrato e sulfato, apresentaram uma remoção mais elevada. Segundo Hoang et al. (2010), os íons maiores são mais rejeitados pela membrana de OR pelo fato de apresentarem uma estrutura molecular maior – por isso, os íons menores, tendo menor estrutura molecular, passam a ser menos rejeitados pela membrana. Atualmente as águas podem estar contaminadas por fluoreto, pois altas concentrações de flúor podem ser encontradas naturalmente

nas águas subterrâneas, como na América do Sul, África e Ásia (AMINI et al., 2008). No Brasil, especificamente no Sul, onde está localizado o "Aqüífero Guarani", verifica-se que as concentrações de fluoreto estavam acima do limite estabelecido por lei ($1,5 \text{ mg L}^{-1}$), tornando-as impróprias para consumo humano. Essa alta dose pode causar inúmeros problemas, como fluorose dentária e fluorose esquelética. Desta forma, este parâmetro é bem importante, indicando a OR e NF, como tecnologias para a remoção desse contaminante, para tratar água para abastecimento público.

Para os parâmetros de nitrato, sulfato e sólidos totais as R% de remoções foram acima de 79%. Os resultados demonstraram que para a pressão de 12 bar as R% foram mais elevadas. Outros autores relataram que o aumento da pressão pode elevar o fenômeno de polarização por concentração (DÉON et al., 2103), e um perfil de concentração pode ser formado na interface da membrana/solução.

Desta forma, quanto maior a pressão, o aumento de concentração de soluto na superfície da membrana torna-se mais pronunciado, podendo, assim, atuar como uma barreira mais seletiva, aumentando as rejeições de soluto. Fortino (2012) salienta que, este aumento de concentração do soluto na interface da membrana/solução pode provocar a queda do fluxo do permeado, o que reduz a força motriz para a separação. Nesse caso, como o tempo de ensaio foi de 20 min para cada vazão estabelecida, não se observou queda no fluxo para as vazões de rejeito de 150 L.h^{-1} , 300 L.h^{-1} e 600 L.h^{-1} razão pela qual, para se avaliar o comportamento do fluxo, faz-se necessário um ensaio mais prolongado. De acordo com o ensaio utilizando a vazão de rejeito de 150 L.h^{-1} , obteve-se uma recuperação do permeado, em torno de 50% para a NF e 55% para a OR. O que corrobora com McGovern et al. (2014), pois recomendam manter uma taxa de recuperação do permeado entre 40 e 60%, para evitar danos à membrana. Além disso, Battacharya et al. (2013) observaram que, ao manter-se a recuperação do permeado na faixa apropriada, garante-se o aumento de vida útil da membrana, preservando o seu desempenho e minimizando a formação de incrustações por precipitação na sua superfície.

Para a matéria orgânica, os parâmetros se encontravam abaixo do LD e quanto aos microorganismos, houve remoção total.

Para a OR não houve diferença para os resultados realizados pela ANOVA Fator Duplo sem Replicação, em todas os fatores avaliados, de vazão de rejeito e pressão. Para a NF, foi identificada diferença significativa para o parâmetro Sólidos Totais entre os níveis de vazão. A situação ideal é vazão de rejeito de 150 L.h^{-1} e a

pressão entre 2 e 4bar. Percebe-se que a NF apresenta uma excelente remoção em relação a OR, e isto se deve à excelente qualidade da membrana NF90(4040).

5.4.3 Resultados da Avaliação da Qualidade da Água da NF na APT (NF-APT)

Durante este experimento foram utilizadas as mesmas condições de operação utilizadas na Etapa 1 para NF (pressão de 2 bar), vazão de produto de 120 L.h⁻¹ e com vazão de rejeito de 150 L.h⁻¹. A Tabela 31 representam as R% médias da NF-APT para íons e a parte microbiológica, referente às 18 coletas realizadas durante o experimento (março a setembro de 2016).

Tabela 31 – Médias dos parâmetros analisados em APT, NF-APT e R%

(continua)

Parâmetros	Unidade	Média APT (N=18)	Média NF-APT (N=18)	R%	LD	VMP ¹ Portaria N 2.914/2011
Cloretos	mg L ⁻¹	8,014	2,197	72,59	0,58	250
Fluoreto	mg L ⁻¹	0,119	0,066	44,37	0,002	1,5
Fósforo	mg L ⁻¹	0,200	0,041	79,45	0,012	
Nitrato	mg L ⁻¹	0,171	0,106	38,07	0,0785	10
Nitrito	mg L ⁻¹	0,009	0,003	70,00	0,002	1
Sulfato	mg L ⁻¹	14,114	4,580	67,55	0,45	250
Nitrogênio Amoniacal	mg L ⁻¹	<5	<5	-	5	
Nitrogênio total Kjeldahl	mg L ⁻¹	<5	<5	-	5	
Alumínio	mg L ⁻¹	1,423	<0,4753	-	0,4753	0,2
Bário	mg L ⁻¹	0,074	<0,0918	-	0,0918	0,7
Cádmio	mg L ⁻¹	0,006	<0,0075	-	0,0075	0,005
Cálcio	mg L ⁻¹	8,371	3,830	54,24	0,0455	
Chumbo	mg L ⁻¹	0,011	<0,0112	-	0,0112	0,01
Cobre	mg L ⁻¹	<0,0316	<0,0316	-	0,0316	2
Cromo Total	mg L ⁻¹	<0,0343	<0,0343	-	0,0343	0,05
Ferro	mg L ⁻¹	1,042	0,049	95,33	0,0598	0,3
Magnésio	mg L ⁻¹	3,583	1,667	53,48	0,012	
Mercúrio	µg/L	0,029	<0,0387	-	0,0387	1
Níquel	mg L ⁻¹	0,044	<0,0543	-	0,0643	0,07
Potássio	mg L ⁻¹	2,216	0,719	67,55	0,1508	
Prata	mg L ⁻¹	<0,0069	<0,0069	-	0,0069	
Sódio	mg L ⁻¹	8,961	4,610	48,55	0,2162	200
Zinco	mg L ⁻¹	0,017	<0,0095	-	0,0095	5

Tabela 31 – Médias dos parâmetros analisados em APT, NF-APT e R%

Parâmetros	Unidade	Média APT (N=18)	Média NF-APT (N=18)	R%	LD	(conclusão)
						VMP ¹ Portaria N 2.914/2011
Coliformes Fecais	NMP/100mL	3340,800	ausente	100	<1	ausente
Coliformes Totais	NMP/100mL	11995,294	ausente	100	<1	ausente
CBH*	NMP/100mL	280,923	ausente	100	<0,2	ausente
Condutividade	µS cm ⁻¹	78,011	8,788	88,74		
DBO ₅	mg O ₂ L ⁻¹	5,091	5,000	-	5	
DQO	mg O ₂ L ⁻¹	7,510	7,880	-	3,1	
pH	-	6,911	6,308	-		
Turbidez	(NTU)	19,900	0,500	97,49	0,1	
Sólidos totais	mg L ⁻¹	225,917	44,800	80,17	1	
Manganês	mg L ⁻¹	0,048	<0,0431	-	0,0431	0,1
Cor	Pt-Co	93,824	0,688	99,27		15

Fonte: elaborado pela autora (2016)

* CBH= contagem de bactérias heterotróficas.

De acordo com a Tabela 31, percebe-se que as remoções para os íons para NF ficam em média, 67%. Já na parte microbiológica, a média da remoção fica em 100%, o que representa uma excelente remoção em virtude da grande adversidade da qualidade da água do Rio dos Sinos. Um dos grandes impasses desse trabalho é utilizar um recurso hídrico poluído, em condições adversas para o uso dos PSM. Como foi visto, a água do Rio dos Sinos, está classificada em classe 4, e mesmo após o pré-tratamento, ainda se encontra com uma turbidez em média de 14NTU (APT), em comparação a 0,4NTU da água filtrada (AF), o que pode ocasionar incrustações nas membranas.

Nesta tese, com um módulo de membrana NF90(4040), houve redução de cor e turbidez (99,25% e 97,5%), íons (em torno de 65%) e metais, como o ferro atingindo 95,32%, o que indica um excelente resultado, frente à qualidade da água em questão. Corroborando com a tese, o estudo de García-Vaquero et al. (2014) compararam a remoção de traços de compostos orgânicos na água potável municipal. Esta unidade, no entanto, possui três vasos de pressão de NF, contendo quatro módulos de membrana cada, totalizando doze membranas NF90(4040). Neste estudo, as membranas removeram eficientemente cor e turbidez (100%), DQO (93%), íons (97%) e metais (variando de 80% a 100%), exceto o boro (17%).

Os ânions obtiveram reduções de 72,58%, 44,37%, 79,45% e 67,55% para cloretos, fluoreto, fósforo e sulfato, respectivamente. De acordo com Mohammad et al., 2015; as membranas de NF são eficientes na separação de sais inorgânicos e pequenas moléculas orgânicas. Como possuem baixa rejeição a íons monovalentes (Cl⁻, F⁻), conseqüentemente há uma menor remoção destes íons. Em íons multivalentes, como o sulfato, há uma alta rejeição, havendo uma maior remoção.

Foram atingidas remoções de 54,24%, 95,32%, 53,5% e 67,55%, respectivamente para o Ca⁺², Fe⁺², Mg⁺², K⁺, corroborando com o estudo de Palma et al. (2016), cujo estudo obteve redução para ferro em 97%. Alguns metais (alumínio, mercúrio, cádmio, prata, cobre, cromo e zinco) ficaram abaixo do LD.

Para esta tese, a parte microbiológica, condutividade, turbidez, Sólidos Totais e cor, houve uma remoção em média de 94,5%. De acordo com Palma et al. (2016), seu estudo com a NF90(4040), atingiu uma redução de condutividade elétrica em 95%, o que corrobora com este trabalho, no caso alcançando uma redução de 89%, para condutividade elétrica. Para Kimura et al., (2013), mostraram que o uso de uma membrana de NF pode rejeitar e reduzir a dureza, a cor e os CDEs na água de alimentação. Nesta tese, a cor obteve uma remoção de 99,25% e para os Sólidos Totais, uma remoção de 80%. De acordo com o estudo de Wenten e Khoiruddin, (2016) e Mondal e Wickramasinghe (2008), o tratamento de água produzida pelas membranas de NF90 e de OR, BW30, na qual a membrana de NF90 removeu cerca de 28% e 36% de matéria orgânica e de Sólidos Dissolvidos Totais, o que em relação à tese ficou bem aquém dos resultados alcançados.

De acordo com Gorenflo et al. (2012), realizou um estudo sobre NF de águas com alto teor de dureza e conteúdo de matéria orgânica natural foi realizado em uma ETA na Alemanha. Neste processo havia um pré-tratamento (deferrização, demanganização e filtração rápida de areia) antes da alimentação da água para uma membrana NF. A rejeição da matéria orgânica foi maior que 95% e a rejeição de cálcio e magnésio também foi elevada (>74% e >86%, respectivamente). A combinação de um processo convencional com a NF reduziu o problema da contaminação e exigiu menor uso de produtos químicos. Na tese em questão, houve uma redução menor de cálcio e magnésio (42,83% e 53,5%), no entanto, o pré-tratamento para a alimentação da NF é mais simplificado em relação ao processo convencional, constituindo de um filtro de areia e carvão ativado. Desta forma, percebe-se a importância de um pré-tratamento eficiente, que contribua efetivamente no tratamento das membranas.

Os metais tóxicos de maior preocupação são o Cu, Cd, Fe, Pb, Zn, Mg, Cr e Ag, pois são altamente tóxicos, não biodegradáveis e tendem a se acumular em organismos vivos (GHERASIM; MIKULÁSEK, 2014). Os processos de OR e NF são eficientes para a remoção de metais tóxicos. A NF é recomendada como uma tecnologia promissora e inovadora que pode ser amplamente aplicada na água potável e no tratamento de efluentes industriais (GHERASIM; MIKULÁSEK, 2014).

Conforme os resultados avaliados nesta tese para a NF, percebe-se a importância desta técnica, mesmo operando em condições inadequadas. A NF consegue potabilizar a água, oriunda de um rio classe 4, apenas com um pré-tratamento simplificado (filtro de areia e carvão ativado), sem adição de nenhum produto químico, posteriormente a esta etapa. A NF possui um custo energético elevado, mas inferior a OR, pois utiliza uma pressão menor de operação. No entanto, a NF, em relação a EDR, conseguiu atender a todos os parâmetros avaliados, estando de acordo com a Portaria N 2.914/2011, sem a necessidade da utilização de processos físico-químicos ou de uma outra tecnologia de PSM. Os custos energéticos serão discutidos no item 5.5.

5.4.4 Resultados da Avaliação da Qualidade da Água- OR em APT (OR-APT)

Neste experimento foram utilizadas as mesmas condições de operação utilizadas na Etapa 1 para OR (pressão a 7 bar), vazão de produto de 210 L.h⁻¹, ambas com vazão de rejeito de 150 L.h⁻¹. A Tabela 32 representa as R% da OR-APT dos íons e a parte microbiológica, referente às 18 coletas realizadas durante o experimento (abril a setembro).

Tabela 32 – Médias dos parâmetros analisados em APT, OR-APT e R%

(continua)

Parâmetros	Unidade	Média APT (N=18)	Média OR-APT (N=18)	R%	LD	VMP ¹ Portaria N 2.914/2011
Cloretos	mg L ⁻¹	8,014	2,509	68,69	0,58	250
Fluoreto	mg L ⁻¹	0,119	0,016	86,55	0,002	1,5
Fósforo	mg L ⁻¹	0,200	0,086	56,90	0,012	
Nitrato	mg L ⁻¹	0,171	0,100	41,70	0,0785	10
Nitrito	mg L ⁻¹	0,009	0,003	66,67	0,002	1

Tabela 32 – Médias dos parâmetros analisados em APT, OR-APT e R%

Parâmetros	Unidade	Média APT (N=18)	Média OR-APT (N=18)	R%	LD	(conclusão)
						VMP ¹ Portaria N 2.914/2011
Sulfato	mg L ⁻¹	14,114	4,495	68,15	0,45	250
Nitrogênio Amoniacal	mg L ⁻¹	<5	<5	-	5	
Nitrogênio total Kjeldahl	mg L ⁻¹	<5	<5	-	5	
Alumínio	mg L ⁻¹	1,423	<0,4753	-	0,4753	0,2
Bário	mg L ⁻¹	0,074	<0,0918	-	0,0918	0,7
Cádmio	mg L ⁻¹	0,006	<0,0075	-	0,0075	0,005
Cálcio	mg L ⁻¹	8,371	3,460	58,67	0,0455	
Chumbo	mg L ⁻¹	0,011	<0,0112	-	0,0112	0,01
Cobre	mg L ⁻¹	<0,0316	<0,0316	-	0,0316	2
Cromo Total	mg L ⁻¹	<0,0343	<0,0343	-	0,0343	0,05
Ferro	mg L ⁻¹	1,042	0,044	95,77	0,0598	0,3
Magnésio	mg L ⁻¹	3,583	1,981	44,72	0,012	
Mercúrio	µg/L	0,029	<0,0387	-	0,0387	1
Níquel	mg L ⁻¹	0,044	<0,0543	-	0,0643	0,07
Potássio	mg L ⁻¹	2,216	0,514	76,81	0,1508	
Prata	mg L ⁻¹	<0,0069	<0,0069	-	0,0069	
Sódio	mg L ⁻¹	8,961	3,567	60,20	0,2162	200
Zinco	mg L ⁻¹	0,017	<0,0095	-	0,0095	5
Coliformes Fecais	NMP/100mL	3340,800	Ausente	100	<1	ausente
Coliformes Totais	NMP/100mL	11995,294	Ausente	100	<1	ausente
CBH*	NMP/100mL	280,923	Ausente	100	<0,2	ausente
Condutividade	µS cm ⁻¹	78,011	6,305	91,92		
DBO5	mg O ₂ L ⁻¹	5,091	5,000	-	5	
DQO	mg O ₂ L ⁻¹	7,510	5,061	32,61	3,1	
pH	-	6,911	6,220	-		
Turbidez	(NTU)	19,900	0,360	98,19	0,1	
Sólidos Totais	mg L ⁻¹	225,917	45,200	79,99	1	
Manganês	mg L ⁻¹	0,048	<0,0431	-	0,0431	0,1
Cor	Pt-Co	93,824	0,643	99,31		15

Fonte: elaborado pela autora (2016)

* CBH= contagem de bactérias heterotrófica

Na Tabela 32, observa-se que as remoções para os íons para OR ficam em média, 70%. E para a parte microbiológica, a média da remoção fica em 100%, a cor e turbidez, 99,3% e 98,2%, respectivamente.

As amostras da APT não apresentaram problemas de contaminação com Cl^- , embora este tenha aumentado com o tratamento convencional, com concentrações sempre inferiores a portaria N 2.914/2011 (Tabela 18). Contudo, pelo estudo de Palma et al. (2016) a remoção para cloretos para a BW30, ficou em torno de 80%, no estudo em questão a remoção atingiu cerca de 70%. Da mesma forma, para a condutividade elétrica, o estudo de Palma et al. (2016), encontrou um resultado com um desempenho de 94% de remoção. Na tese em questão, atingiu-se uma remoção de 92% para a condutividade elétrica, atingindo um valor de $6,3 \mu\text{S cm}^{-1}$, doze vezes menor do que o inicial. No entanto, este valor está bem abaixo da condutividade da água de abastecimento (média de $95 \mu\text{S cm}^{-1}$), indicando que esta água não está adequada para o consumo humano, visto que a condutividade elétrica é um parâmetro que avalia a salinidade da água. Os sais, como cálcio, sódio, atuam de forma benéfica no corpo humano, quando consumidos em quantidade ideal.

Além disso, Wenten e Khoiruddin (2016) e Mondal e Wickramasinghe (2008), estudaram o tratamento de água produzida pelas membranas de NF90 e de OR, BW30, na qual a membrana de NF90 removeu cerca de 28% e 36% de matéria orgânica e de Sólidos Dissolvidos Totais, em relação à tese em questão, houve uma remoção de Sólidos Totais de 80%, para a OR. Segundo Liu et al. (2008) para a BW30, obteve uma capacidade de remoção de 93% dos sais, em baixa pressão, de 7 bar, em relação ao experimento da tese, houve em média uma redução de 70% dos sais, utilizando a mesma pressão. Desta forma, pode-se concluir que o experimento foi bem sucedido, com uma remoção de 70% dos sais, alcançou uma condutividade elétrica baixa ($6,3 \mu\text{S cm}^{-1}$), o que indica que não é necessária uma remoção maior de sais.

Segundo Gherasim e Mikulásek (2014), os processos de OR e NF são eficientes para a remoção de metais tóxicos, embora a maioria dos metais tóxicos ficaram abaixo do limite de detecção (alumínio, mercúrio, cádmio, prata, cobre, cromo e zinco) impossibilitando avaliar o quanto este metal foi rejeitado pela membrana. Foram atingidas remoções de 58,67%, 95,80%, 44,70% e 76,80%, respectivamente para o Ca^{+2} , Fe^{+2} , Mg^{+2} , K^+ , corroborando com o estudo de Palma et al. (2016), cujo estudo obteve redução para ferro em 97%.

A parte microbiológica, condutividade, turbidez, Sólidos Totais e cor houve uma remoção de 95,6%. Nota-se uma expressiva remoção dos parâmetros de forma semelhante para NF e OR, inclusive tendo uma remoção acima de 90% para ferro, coliformes totais, coliformes fecais, condutividade e turbidez. O que evidencia que,

mesmo em condições adversas, a turbidez alcançou picos de 40 NTU neste período, os sistemas de NF e OR foram extremamente eficazes.

5.4.5 Resultados comparativos das tecnologias EDR, NF e OR em APT

Na Tabela 33, apresentam-se os resultados do desempenho da EDR, NF e OR aplicado à água do Rio dos Sinos, após pré-tratamento (APT). A Tabela 32 apresenta as características físico-químicas da água APT, tratada com a EDR (EDRAPT), NFAPT e ORAPT, para todos os parâmetros avaliados, os PSM obtiveram eficientes resultados para a maioria dos parâmetros, produzindo água com baixa concentração iônica.

Tabela 33 – Resultados das médias das águas APT(N=18), EDRAPT (N=18), NFAPT(N=18) e ORAPT(N=18)

Parâmetros	Unidade	APT (N=18)	EDRAPT (N=18)	NFAPT (N=18)	ORAPT (N=18)	(continua)
						VMP ¹ Portaria N 2.914/2011
Fluoreto	mg L ⁻¹	0,119	0,1017	0,0662	0,016	1,5
Fósforo	mg L ⁻¹	0,200	0,1417	0,041	0,086	
Nitrato	mg L ⁻¹	0,171	0,1126	0,106	0,100	10
Nitrito	mg L ⁻¹	0,009	0,004	0,003	0,003	1
Sulfato	mg L ⁻¹	14,114	6,3955	4,580	4,495	250
Turbidez	NTU	19,900	17,6385	0,500	0,360	5
Nitrogênio Amoniacal	mg L ⁻¹	<5	<5	<5	<5	
Nitrogênio total Kjeldahl	mg L ⁻¹	<5	<5	<5	<5	
Cloretos	mg L ⁻¹	8,014	5,6273	2,197	2,509	250
Alumínio	mg L ⁻¹	1,423	<0,4753	<0,4753	<0,4753	0,2
Bário	mg L ⁻¹	<0,0918	<0,0918	<0,0918	<0,0918	0,7
Cádmio	mg L ⁻¹	0,006	<0,0075	<0,0075	<0,0075	0,005
Cálcio	mg L ⁻¹	8,371	3,830	3,520	3,460	
Chumbo	mg L ⁻¹	0,011	<0,0112	<0,0112	<0,0112	0,01
Cobre	mg L ⁻¹	<0,0316	<0,0316	<0,0316	<0,0316	2
Cromo Total	mg L ⁻¹	<0,0343	<0,0343	<0,0343	<0,0343	0,05
Ferro	mg L ⁻¹	1,042	0,6924	0,049	0,044	0,3
Magnésio	mg L ⁻¹	3,583	1,790	1,667	1,981	
Manganês	mg L ⁻¹	<0,0431	<0,0431	<0,0431	<0,0431	0,1
Níquel	mg L ⁻¹	0,044	<0,0643	<0,0643	<0,0643	0,07
Prata	mg L ⁻¹	<0,0069	<0,0069	<0,0069	<0,0069	

Tabela 33 – Resultados das médias das águas APT(N=18), EDRAPT (N=18), NFAPT(N=18) e ORAPT(N=18)

Parâmetros	Unidade	APT (N=18)	EDRAPT (N=18)	NFAPT (N=18)	ORAPT (N=18)	(conclusão)
						VMP ¹ Portaria N 2.914/2011
Zinco	mg L ⁻¹	<0,0095	<0,0095	<0,0095	<0,0095	5
Sódio	mg L ⁻¹	8,961	4,600	4,610	3,567	200
Potássio	mg L ⁻¹	2,216	0,915	0,719	0,514	
Mercúrio	µg/L	<0,0387	<0,0387	<0,0387	<0,0387	1,0
Coliformes Fecais	NMP/100mL	3,90X10 ⁴	1,86X10 ³	Ausente	Ausente	Ausente
Coliformes Totais	NMP/100mL	1,10x10 ⁴	3,63X10 ³	Ausente	Ausente	Ausente
CBH*	NMP/10mL	2,80x10 ⁵	233,1176	Ausente	Ausente	Ausente
Condutividade	µS cm ⁻¹	78,011	31,190	8,788	6,305	
DBO ₅	Mg O ₂ L ⁻¹	5,091	5,000	5,000	5,000	
DQO	Mg O ₂ L ⁻¹	7,510	4,7333	7,880	5,061	
pH	-	6,911	6,3741	6,308	6,220	
Sólidos totais	mg L ⁻¹	225,917	70,200	44,800	45,200	
Cor	Pt-Co	93,824	59,060	0,688	0,643	15

Fonte: elaborado pela autora (2016)

¹ Valor Máximo permitido conforme portaria N 2.914/2011, Ministério da Saúde, que trata da qualidade da água para consumo humano.

* CBH= contagem de bactérias heterotróficas.

Pela Tabela 33, percebe-se que parte dos parâmetros não é regulamentada pelo padrão de potabilidade brasileiro.

Entre os parâmetros que são controlados, a EDR-APT está em desacordo com os VMPs para cor aparente, turbidez, coliformes totais, fecais e as bactérias heterotróficas e ferro. Nota-se a deficiência da EDR para estes parâmetros, pois a EDR remove íons e não matéria orgânica e microorganismos que não possuem carga. Em relação ao ferro, há também estudos de deficiência da técnica para esse metal.

Através da Tabela 33, percebe-se que a maioria dos parâmetros encontra-se conforme a portaria N 2.914/2011, que trata da qualidade da água para consumo humano. No entanto, no caso do alumínio, como seu limite de detecção é superior ao VMP pela portaria N 2.914/2011, impossibilitando desta maneira identificar o seu valor. Desta forma, cabe reavaliar a técnica de identificação deste metal, para possibilitar sua determinação.

Para a NF-APT e a OR-APT, todos os parâmetros se encontram de acordo com a portaria N 2.914/2011, possibilitando após o tratamento dos PSM, obter uma água

dessalinizada, sem nenhum aditivo químico. Dessa forma, fica evidente a eficiência dessas tecnologias, tanto a NF como a OR, para o tratamento de recursos hídricos poluídos, pois com apenas um pré-tratamento simplificado, obteve-se resultados de acordo com a legislação em vigor, para água de consumo humano. No entanto, como a OR, remove todos os sais, esta água não é adequada para o consumo humano diretamente, sendo necessário o balanceamento desta água com uma água de maior salinidade.

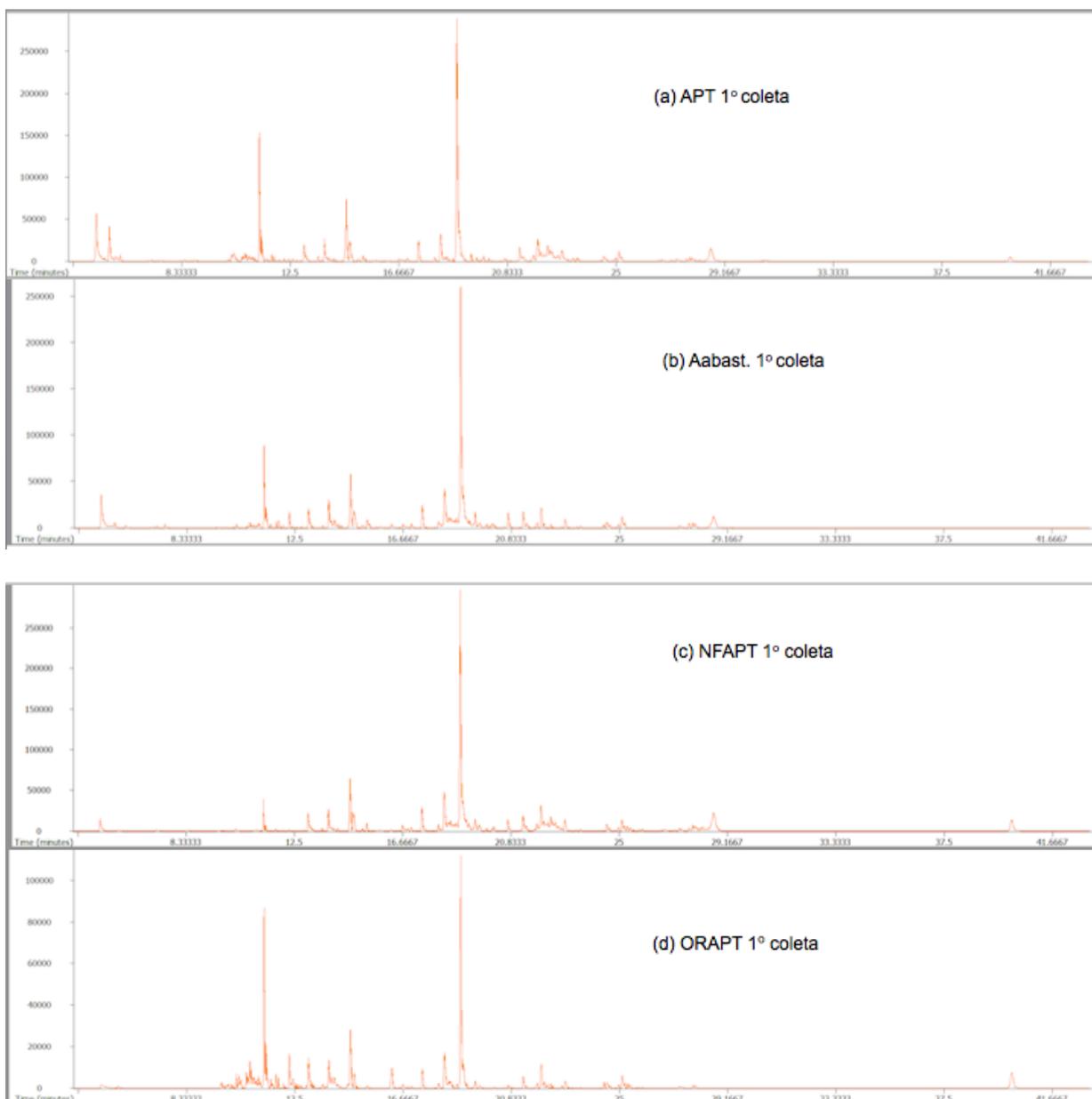
Pode-se avaliar pelos experimentos realizados, que a qualidade da água, a partir de um recurso hídrico poluído, é melhor alcançada pela NF e OR, do que a EDR, em virtude da deficiência da técnica em remover a matéria orgânica. No entanto, o custo da NF e da OR são mais elevados do que a EDR, logo a NF, como utiliza um a pressão menor, se torna mais adequada. O consumo e o custo energético, para cada PSM, serão discutidos no item 5.6.

5.4.6 Identificação Qualitativa dos compostos orgânicos presentes na água pré-tratamento (APT) tratada pelos NF e OR e da água de abastecimento tratada pela ETA (Aabast.) através da Cromatografia acoplada à espectrometria de massas

É importante salientar, que o objetivo do trabalho não é quantificar os compostos encontrados na APT, Aabast., NFAPT e ORAPT, mas sim avaliar as características da água após tratamento convencional e após o tratamento pelas NF e OR. Através das análises para a avaliação qualitativa, as amostras foram analisadas por Cromatografia Gasosa Acoplada à Espectrometria de Massas, conforme item 4.8.

Nas Figuras 59 (a), 54 (b), 54 (c) e 54 (d) apresentam-se os cromatogramas referente às amostras APT, Aabast., NF-APT e OR-APT, da primeira coleta, respectivamente. Os resultados indicam a presença de inúmeros compostos orgânicos, representados pelos picos dos cromatogramas.

Figura 59 – (a) Cromatograma da APT (1º coleta) (b) - Cromatograma da Aabast. (1º coleta) (c) - Cromatograma da NFAPT (1º coleta) e (d) - Cromatograma da ORAPT (1º coleta)



Fonte: elaborado pela autora (2018)

Através dos cromatogramas, das Figuras 59 (a), (b), (c) e (d), percebe-se o maior pico no tempo 18,88 min, que representa o 1-docoseno, o qual aparece em todos os cromatogramas. Outro pico bem característico, é o ceteno, com tempo de retenção de 11,31 min, aparecendo em todos os cromatogramas.

Dos cromatogramas das Figuras 59 (a) e 59 (b) há uma pequena diminuição na intensidade dos picos da APT para Aabast. Na Figura 59 (c) houve uma diminuição significativa em todos os picos, a intensidade máxima baixou de 25000, para 10000 na OR-APT, e na Figura 59 (d), há uma diminuição significativa das intensidades dos

picos e da diminuição de número de picos também, o que significa que houve uma remoção de compostos orgânicos, mais evidente inclusive na NF. Pode se perceber, mais uma vez a eficiência da membrana NF90(4040), que além de utilizar menor pressão, conseqüentemente menor custo do que a BW30(4040), tem por sua vez, uma remoção dos compostos orgânicos bem expressiva. De acordo com, Bolong et al. (2009), o processo de NF tem extrema importância na remoção de micropoluentes.

As Tabelas 34 e 35 apresentam de forma detalhada os tempos de retenção dos compostos presentes nas amostras da APT, Aabast., NF-APT e OR-APT (1º coleta).

Tabela 34 – Resultados qualitativos da APT e da Aabast. (1º coleta)

(continua)

<i>Tempo de retenção (min)</i>	<i>Compostos APT</i>	<i>Similaridade (%)</i>	<i>Tempo de retenção (min)</i>	<i>Compostos Aabast.</i>	<i>Similaridade (%)</i>
5,06	2-pirrolididona*	94	5,04	2-pirrolididona*	93
5,55	n.i.	-	5,55	n.i.	-
5,78	n.i.	-	5,96	Acetaldeído	89
10,24	Dodecil acrilato	86	7,17	n.i.	-
10,33	2-etilhexil isoheptil éster, ácido sulfúrico	84	7,49	L-(+)-treose, aldonitrila, triacetato	89
10,42	n.i.	-	10,24	Dodecil acrilato	85
10,67	n.i.	-	10,67	n.i.	-
10,76	Hexadecano	85	10,76	Hexadecano	86
10,82	(1-propinonil)-benzeno	83	10,82	(1-propinonil)-benzeno	82
10,92	n.i.	-	11,08	(1-etiloctil)-benzeno	71
11,01	3-metil-4 metileno-2-hexanona	71	11,31	Ceteno	89
11,08	n.i.	-	11,39	Pentadecano	86
11,31	Ceteno*	91	11,56	(1-metilundecil)-benzeno	86
11,39	3-metil-tridecano	71	11,77	(1-pentiloctil)-benzeno	88
11,56	(1-metilundecil)-benzeno	84	11,86	(1-butilnonil)-benzeno	83
11,77	(1-pentiloctil)-benzeno	87	12,05	(1-propildecil)-benzeno	85
11,86	(1-butilnonil)-benzeno	87	12,28	Ácido 1,2-benzenodicarboxílico, Bis(2-metilpropil)éster	90
12,05	(1-propildecil)-benzeno	79	12,43	n.i.	-
12,28	Ácido 1,2-benzenodicarboxílico Bis(2-metilpropil)éster,	82	13,02	2,6,10,14- tetrametil-heptadecano	83

Tabela 34 – Resultados qualitativos da APT e da Aabast. (1º coleta)

(conclusão)					
<i>Tempo de retenção (min)</i>	<i>Compostos APT</i>	<i>Similaridade (%)</i>	<i>Tempo de retenção (min)</i>	<i>Compostos Aabast.</i>	<i>Similaridade (%)</i>
12,43	n.i.	-	13,08	6-fenil-4-(1-feniletóxi)-1-hexeno	88
13,02	2,6,10,15-tetrametil-heptadecano	86	13,16	n.i.	-
13,09	n.i.	-	13,56	Ciclobutil dodecil éster, ácido oxálico	76
13,56	2-etil-1 decanol	84	13,80	2-metil-nonadecano	85
13,80	2-metil-nonadeceno	87	13,91	2-cloropropil isobutil, éster, ácido ftálico	85
14,16	n.i.	-	14,16	n.i.	-
14,64	1-nonadeceno*	93	14,63	1-nonadeceno*	90
14,78	1-iodo-2-metilundecano*	90	14,78	Alil nonil éster, ácido oxálico	84
15,28	Hexadecanal	87	15,28	Hexadecanal	90
16,66	Alil pentadecil éster, ácido oxálico	85	16,22	3-metilbutil pentil éster, ácido ftálico	86
16,98	n.i.	-	16,66	Alil pentadecil éster, ácido oxálico	84
17,41	n.i.	-	16,98	n.i.	-
18,03	n.i.	-	17,40	2-metil-heptadecano	81
18,26	2-metil-octadecano	86	18,25	2-metil-octadecano	86
18,51	n.i.	-	18,73	2,6-dimetil-heptadecano	78
18,88	1-docoseno*	93	18,88	1-docoseno*	94
18,98	n.i.	-	20,71	Pentadecil éster, ácido 2-propenóico	83
19,22	1-decin-4-ol	76	21,81	2-metil-tridecano	84
19,89	n.i.	-	22,36	Alil tetradecil éster, ácido oxálico	88
20,11	n.i.	-	24,51	3,8-dimetil-undecano	82
20,71	n.i.	-	24,96	3-etil-3-metil-heptano	86
21,29	n.i.	-	27,30	6-etil-2-metil-decano	76
21,42	n.i.	-	27,82	2,6,11-trimetil-dodecano	79
21,83	n.i.	-	27,90	n.i.	-
21,99	7-hexil-eicosano	84	28,62	n.i.	-

Fonte: elaborado pela autora (2018)

n.i.= não identificado

* = similaridade >90%

As Tabelas 35 e 36 apresentam inúmeros compostos nas amostras de APT, Aabast., NF-APT e OR-APT, no entanto, com uma possibilidade pequena de serem identificados, com as denominações sugeridas pela biblioteca NISTMS2008, pois possuem uma similaridade menor do que 80%. Desta forma, podem ter composições e estruturas diferentes que estão propostas. Na Tabela 35, nota-se que a partir do tempo de retenção de 16,66 min., aparecem mais compostos orgânicos na Aabast. do que na APT.

Tabela 35 – Resultados qualitativos dos compostos NF-APT e OR-APT (1º coleta)

(continua)

<i>Tempo de retenção (min)</i>	<i>Compostos NF-APT</i>	<i>Similaridade (%)</i>	<i>Tempo de retenção (min)</i>	<i>Compostos OR-APT.</i>	<i>Similaridade (%)</i>
5,02	2-pirrolididona	89	5,04	2-pirrolididona	78
10,24	n.i	-	9,76	(1-butilheptil)-benzeno	74
11,31	Ceteno	89	9,86	(1-propiloctil)-benzeno	74
11,39	n.i.	-	10,24	Dodecil acrilato	87
11,77	(1-pentiloctil)-benzeno	81	10,42	3-metil-6-fenil-4-(1-feniletóxi)-1-hezeno	84
11,86	(1butilnonil)-benzeno	73	10,62	(1-pentilheptil)-benzeno	75
12,05	(1-propidecil)-benzeno	69	10,67	(1-butiloctil)-benzeno	83
12,28	Ácido 1,2-benzenodicarboxílico Bis(2-metilpropil) éster	85	10,76	n.i.	-
13,02	2-metil-eicosano	83	10,82	(1-propinonil)-benzeno	89
13,09	(1-metildecil)-benzeno	88	11,01	Pentadecano	71
13,80	Heptacosano*	90	11,08	(1-etilcil)-benzeno	85
14,02	Butil hexil éster, ácido ftálico	83	11,31	Ceteno*	90
14,64	1-nonadeceno*	91	11,39	Pentadecano	86
14,78	Tetracosano	88	11,56	(1-metilundecil)-benzeno	89
15,28	Pentadecanal	88	11,77	(1-pentiloctil)-benzeno	81
16,23	Ácido ftálico 3-metilbutil pentil éster,	76	11,86	(1-butilnonil)-benzeno	80
18,88	1-docoseno*	94	12,05	(1-propildecil)-benzeno	77
18,98	n.i	-	12,28	Ácido 1,2-benzenodicarboxílico Bis(2-metilpropil) éster,	89

Tabela 35 – Resultados qualitativos dos compostos NF-APT e OR-APT (1º coleta)

(conclusão)						
<i>Tempo de retenção (min)</i>	<i>Compostos NF-APT</i>	<i>Similaridade (%)</i>		<i>Tempo de retenção (min)</i>	<i>Compostos OR-APT.</i>	<i>Similaridade (%)</i>
19,22	n.i.	-	12,43	(1-etilundecil)-benzeno		82
19,44	n.i.	-	13,02	2,6,10,14-tetrametil-heptadecano		85
19,62	n.i.	-	13,09	6-fenil-4-(1-feniletóxi)-1-hexeno		80
19,89	n.i.	-	14,02	Ácido ftálico butil hexil éster,		82
20,10	n.i.	-	14,64	1-nonadeceno*		90
20,17	n.i.	-	14,78	Ácido ftálico,alil nonil éster,		85
20,71	n.i.	-	15,28	Hexadecanal		79
21,29	n.i.	-	16,23	Ácido ftálico 3-metilbutil pentil éster,		83
21,41	n.i.	-	17,41	2-metil-heptadecano		84
21,98	n.i.	-	18,26	2-metil-octadecano		85
22,09	1-iodo-nonano	78	18,88	1-docoseno*		95
22,18	Pentanamida	71	21,29	3-etil-3-propil-nonano		85
22,36	Ácido oxálico, alil tetradecil éster,	88	22,10	5,5-dimetil-undecano		83
22,54	2-etilhexil éster, ácido sulfúrico	73	22,18	Dodecanamida		81
22,88	Metil glioxalato	87	22,36	Ácido oxálico,alil octadecil éster,		82
23,34	n.i.	-	24,40	Diisooctil ftalato		86
23,50	n.i.	-	24,51	n.i.		-
24,40	n.i.	-	25,10	n.i.		-
24,52	n.i.	-	27,91	n.i.		-
24,97	n.i.	-	40,09	n.i.		-
25,10	2-bromotetradecano	83				
25,20	n.i.	-				
25,31	n.i.	-				
25,42	n.i.	-				
25,90	n.i.	-				
26,63	n.i.	-				
27,68	n.i.	-				
27,90	2-propil tridecil éster, ácido sulfúrico	82				
28,20	n.i.	-				
28,62	n.i.	-				
40,10	n.i.	-				

Fonte: elaborado pela autora (2018)

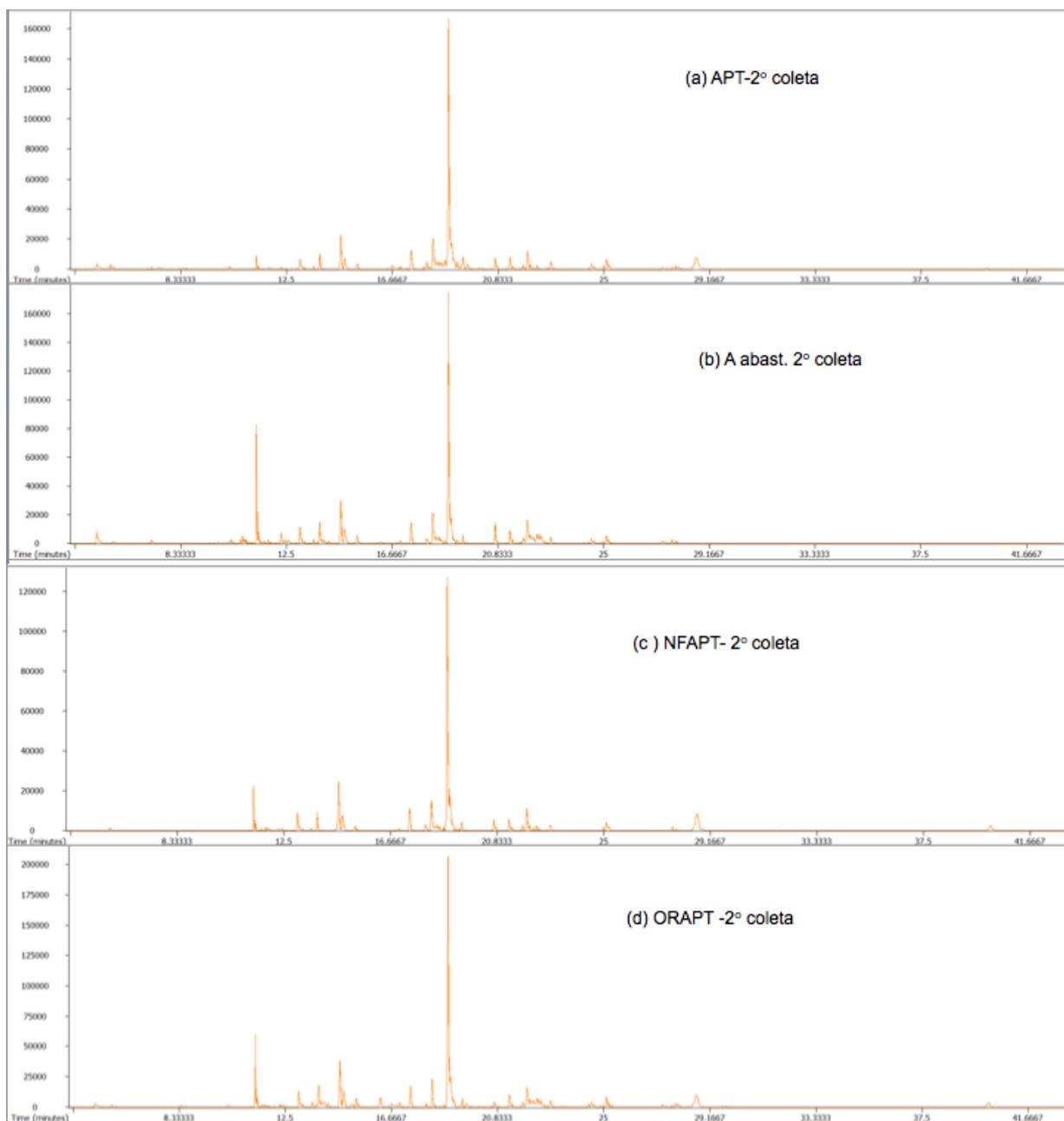
n.i.= não identificado

* = similaridade >90%

Através da Tabela 35, percebe-se que há mais compostos no permeado da OR do que no permeado da NF, evidenciando uma excelente remoção da NF.

Nas Figuras 60 (a), 60 (b), 60 (c) e 60 (d), apresentam-se os cromatogramas referentes às amostras APT, Aabast., NFAPT e ORAPT, da segunda coleta realizada.

Figura 60 – (a)- Cromatograma da APT(2º coleta), (b)- Cromatograma da Aabast. (2º coleta), (c) Cromatograma da NFAPT(2º coleta) e (d) Cromatograma da ORAPT (2º coleta)



Fonte: elaborado pela autores (2018)

Conforme Figuras 60 (a), 60 (b), 60 (c) e 60 (d), percebe-se que novamente o pico de maior intensidade é o 1-docoseno, com tempo de retenção de 18,88min. Comparando-se a Figura 60 (a) e a Figura 60 (b), ou seja, a APT com Aabast., há um

sensível aumento de intensidade de picos na Aabast., como o ceteno, com tempo de retenção de 11,31 min. Já nas Figuras 60 (c) e 60 (d), se parecem de forma bem semelhante, com uma diminuição expressiva de alguns picos.

As investigações sobre a qualidade da água, normalmente, se concentram em nutrientes, poluentes microbianos, metais tóxicos, mas de acordo com a portaria N 2.914/2011, os CDEs (compostos desreguladores endócrinos), não são avaliados para monitoramento da qualidade da água potável. Estes CDEs são compostos químicos comumente presentes na água, mas recentemente são reconhecidos como poluentes significativos da água (RODRIGUEZ-NARVAEZ et al., 2017). O tratamento convencional não é capaz de remover estes micropoluentes das águas residuais, da superfície e da água potável (RODRIGUEZ-NARVAEZ et al., 2017). Não foram encontrados nenhum CDEs nestas amostras, mas através deste trabalho percebe-se que há outros compostos orgânicos, inclusive na água de abastecimento (Aabast.). A presença de compostos derivados de benzeno, hidrocarbonetos, ácidos ftálicos, ácido 1,2-benzenodicarboxílico, Bis (2-metilpropil) éster, na Aabast., com similaridade acima de 90%, colocando-se em evidência a insuficiência deste tratamento convencional.

Outro composto, que normalmente encontra-se presente nos recursos hídricos, é a cafeína, que conforme Avero et al., (2010), estudaram a eficiência da remoção deste composto pela NF é de 62-93%, usando-se a membrana de poliamida NF90 e NF200, da *Dow Filmtec*, enquanto que pela ultrafiltração (UF) é de 2-12% e mesma tendência foi identificada para trometamina e cetorolac. No entanto, essa característica não é universal, pois tem compostos de elevado peso molecular, como o estrogênio, que tem maior remoção na UF (98% de remoção) do que na NF (79-97%).

A OR tem uma maior eficiência, pois pode remover partículas tão pequenas quanto 10 Å e partículas coloidais (RODRIGUEZ-NARVAEZ et al., 2017). À medida que o tamanho dos poros diminui, a eficiência do processo de remoção dos CDEs melhora significativamente. Em geral, apenas alguns CDEs foram relatados em valores de eficiência de remoção inferiores a 50%, como o caso do acetaminofeno, utilizando processos de OR.

As Tabelas 36 e 37 apresentam os resultados qualitativos da APT, Aabast., NF-APT e OR-APT (2º coleta).

Tabela 36 – Resultados qualitativos da APT, Aabast.(2º coleta)

(continua)

<i>Tempo de retenção (min)</i>	<i>Compostos APT</i>	<i>Similaridade (%)</i>	<i>Tempo de retenção (min)</i>	<i>Compostos AETA</i>	<i>Similaridade (%)</i>
5,02	2-pirrolidinona*	91	5,02	2-pirrolidinona	87
5,55	n.i.	-	9,81	n.i.	-
7,49	n.i.	-	10,24	n.i.	-
8,43	n.i.	-	10,33	n.i.	-
10,24	n.i.	-	10,82	n.i.	-
11,31	Ceteno	87	11,09	n.i.	-
11,39	n.i.	-	11,31	Ceteno*	93
11,77	n.i.	-	11,39	2-metil-dodecano	84
12,28	Ácido 1,2-benzenodicarboxílico Bis(2-metilpropil) éster,	79	11,77	n.i.	-
13,02	n.i.	-	12,28	n.i.	-
13,09	n.i.	-	12,43	n.i.	-
13,56	n.i.	-	13,02	n.i.	-
13,80	n.i.	-	13,09	n.i.	-
14,64	Ácido oxálico, alil hexadecil éster,	91	13,56	Ácido oxálico, alil decil éster	75
14,78	1-iodo-2-metilundecano	86	13,80	n.i.	-
15,28	Hexadecanal	86	14,64	1-nonadeceno	92
16,66	n.i.	-	14,78	1-iodo-2-metilundecano	85
16,98	3,3-dimetil-hexano	79	15,28	n.i.	-
17,41	Eicosano	82	16,98	n.i.	-
18,03	n.i.	-	17,41	n.i.	-
18,26	2-metil-octadecano	82	18,02	n.i.	-
18,51	n.i.	-	18,26	2-metil-octadecano	87
18,73	n.i.	-	18,51	n.i.	-
18,88	1-docoseno*	96	18,88	1-docoseno*	92
19,22	n.i.	-	18,99	n.i.	-
19,44	Ciclobutil octadecil éster, ácido oxálico	78	19,44	Ácido oxálico, ciclobutil octadecil éster,	83
19,63	n.i.	-	20,72	n.i.	-
20,10	n.i.	-	21,29	n.i.	-
20,71	n.i.	-	21,83	n.i.	-
21,29	n.i.	-	21,99	1-iodo-tridecano	84

Tabela 36 – Resultados qualitativos da APT, Aabast.(2º coleta)

(conclusão)

<i>Tempo de retenção (min)</i>	<i>Compostos APT</i>	<i>Similaridade (%)</i>	<i>Tempo de retenção (min)</i>	<i>Compostos AETA</i>	<i>Similaridade (%)</i>
21,83	n.i.	-	22,10	n.i.	-
21,99	1-iodo-tridecano	83	22,36	n.i.	-
22,10	n.i.	-	22,54	n.i.	-
22,36	Ácido oxálico, alil octadecil éster,	89	22,91	n.i.	-
22,91	n.i.	-	24,40	Ácido ftálico, Di(heot-3-il) éster,	74
24,52	n.i.	-	24,52	n.i.	-
25,10	n.i.	-	24,97	n.i.	-
27,31	n.i.	-	25,10	n.i.	-
27,82	2-metil-decano	79	25,21	n.i.	-
27,91	n.i.	-	27,31	n.i.	-
28,62	n.i.	-	27,68	3-cloro-2-metil-2-pentanol	73
40,11	Neopentano	86	2837	n.i.	-

Fonte: elaborado pela autora (2018)

n.i.= não identificado

* = similaridade >90%

Tabela 37 – Resultados qualitativos da NFAPT, ORAPT (2º coleta)

(continua)

<i>Tempo de retenção (min)</i>	<i>Compostos NFAPT</i>	<i>Similaridade (%)</i>	<i>Tempo de retenção (min)</i>	<i>Compostos ORAPT.</i>	<i>Similaridade (%)</i>
11,31	Ceteno	89	5,02	n.i.	-
11,39	n.i.	-	10,24	Dodecil acrilato	83
11,77	n.i.	-	11,31	Ceteno	89
11,86	(1-butilnonil)-benzeno	77	11,57	n.i.	-
12,28	Ácido ftálico, Ciclobutil pentil éster	79	11,77	n.i.	-
12,43	n.i.	-	11,86	(1-butilnonil)-benzeno	72
13,02	2,6,10,14-tetrametil-heptadecano	84	12,06	n.i.	-
13,09	(1-metildecil)-benzeno	87	12,28	Ácido 1,2-benzenodicarboxílico Bis(2-metilpropil) éster,	82

Tabela 37 – Resultados qualitativos da NFAPT, ORAPT (2º coleta)

(conclusão)					
<i>Tempo de retenção (min)</i>	<i>Compostos NFAPT</i>	<i>Similaridade (%)</i>	<i>Tempo de retenção (min)</i>	<i>Compostos ORAPT.</i>	<i>Similaridade (%)</i>
13,56	Ácido oxálico, alil hexadecil éster,	72	12,43	n.i.	-
14,64	n.i.	-	13,02	2-metil-undecano	85
14,78	1-iodoundecano	84	13,09	(1-metildecil)-benzeno	82
15,28	n.i.	-	13,56	n.i.	-
16,98	n.i.	-	13,80	2-metil-nonadeceno	85
17,41	n.i.	-	13,97	n.i.	-
18,02	n.i.	-	14,02	n.i.	-
18,26	2-metil-octadecano	82	14,16	n.i.	-
18,51	n.i.	-	14,64	1-nonadecano	87
18,88	1-docoseno*	90	14,78	1-iodo-2-metilundecano	85
18,99	n.i.	-	15,28	Hexadecanal	86
19,22	n.i.	-	16,23	n.i.	-
19,44	n.i.	-	16,66	Alil pentadecil éster, ácido oxálico	84
20,71	n.i.	-	16,98	n.i.	-
21,29	2,4-dimetil-decano	81	17,41	n.i.	-
21,83	n.i.	-	18,03	n.i.	-
21,98	n.i.	-	18,26	2-metil-octadecano	87
22,10	n.i.	-	18,74	n.i.	-
22,36	n.i.	-	18,88	1-docoseno*	94
22,91	Alil undecil éster, ácido oxálico	75	18,98	2,7-dimetil-octano	83
25,10	n.i.	-	19,45	n.i.	-
27,68	n.i.	-	19,62	n.i.	-
28,65	n.i.	-	20,18	n.i.	-
40,10	n.i.	-	20,71	n.i.	-
			21,30	2,6,10-trimetil-dodecano	81
			21,98	1-iodo-tridecano	86
			24,40	Diisocetil ftalato	78
			27,31	6-etil-2-metil-decano	78
			40,10	n.i.	-

Fonte: elaborado pela autora (2018)

n.i.= não identificado

* = similaridade >90%

Através das tabelas 36 e 37, percebe-se que há compostos comuns a todas as amostras, cujos compostos são: 1-nonadeceno, 1-docoseno e o ceteno. Isto atribui-se a uma maior permeabilidade da membrana a esses compostos, permitindo que passem para o permeado. Dos compostos apresentados nas Tabelas 34 a 37, os que apresentam similaridade maior que 90%, os quais suas denominações são sugeridas pela biblioteca NISTMS2008, estão relacionados nas Tabelas 38, 39, 40 e 41. Estes compostos com maior similaridade, apresentam uma possibilidade maior de serem identificados, pois estão de acordo com características de composição e estrutura mais semelhantes às identificações propostas.

Tabela 38 – Compostos orgânicos da APT com similaridade >90%

Compostos APT – similaridade >90%		
Tempo de retenção(min)	Compostos	Similaridade
5,06	2-pirrolididona (2X)	94
11,31	Ceteno	91
14,64	1-nonadeceno	93
14,78	1-iodo-2-metilundecano	90
14,64	Ácido oxálico, alil hexadecil éster,	91
18,88	1-docoseno	96

Fonte: elaborado pela autora (2018)

Tabela 39 – Compostos orgânicos da Aabast. -com similaridade >90%

Compostos Aabast. – similaridade >90%		
Tempo de retenção(min)	Compostos	Similaridade
5,04	2-pirrolididona	93
12,28	Ácido 1,2-benzenodicarboxílico Bis(2-metilpropil)éster,	90
14,63	1-nonadeceno (2X)	90
15,28	Hexadecanal	90
18,88	1-docoseno	94
11,31	Ceteno (2X)	93

Fonte: elaborado pela autora (2018)

Tabela 40 – Compostos orgânicos da NFAPT- com similaridade >90%

Compostos NFAPT – similaridade >90%		
Tempo de retenção(min)	Compostos	Similaridade
13,80	Heptacosano	90
14,64	1-nonadeceno	91
18,88	1-docoseno (2X)	94

Fonte: elaborado pela autora (2018)

Tabela 41 – Compostos orgânicos da ORAPT- com similaridade >90%

Compostos orgânicos ORAPT – similaridade >90%		
Tempo de retenção(min)	Compostos	Similaridade
11,31	Ceteno	90
14,64	1-nonadeceno	90
18,88	1-docoseno (2X)	94

Fonte: elaborado pela autora (2018)

Analisando as Tabelas 38 a 41, nota-se que há uma redução de compostos orgânicos, com similaridade acima de 90%, tanto na NF-APT e na OR-APT em relação a APT e a Aabast. Entre os compostos da Aabast., destaca-se o Ácido 1,2-benzenodicarboxílico, bis (2metilpropil) éster, também conhecido como diisobutil ftalato, o qual tem aplicação no preparo de vernizes, colas, tintas, além de ser empregado como plastificante, mostrou-se resistente ao tratamento convencional. Não aparece na lista de carcinogênicos (IARC, 2009), mas alguns estudos indicam toxicidade. De acordo com Klauck (2018), este composto apresenta atividade moduladora endócrina, apresentando potencial de genotoxicidade.

O 1-docoseno é classificado como um membro dos hidrocarbonetos alifáticos insaturados. Os hidrocarbonetos alifáticos insaturados são hidrocarbonetos alifáticos que contêm um ou mais átomos de carbono insaturados. Estes compostos contêm uma ou mais ligações duplas ou triplas. O 1-docoseno é uma molécula lipídica de hidrocarboneto. É utilizado em lubrificantes e aditivos para combustíveis. Este composto, segundo estudos de Klauck (2018) apresenta informação indisponível quanto à atividade moduladora endócrina e em relação à biodegradabilidade. Este composto está presente. O 1-nonadeceno é também classificado como um hidrocarboneto alifático insaturado e igualmente, conforme Klauck (2018), apresenta informação indisponível à atividade moduladora endócrina e à biodegradabilidade.

De acordo com os resultados da tese em questão, alguns compostos orgânicos estão detectados praticamente em todas as amostras, por exemplo, 2- pirrolididona, ceteno, 1-docoseno. No entanto, muitos não foram identificados pela comparação com a biblioteca NISTMS2008. Nota-se que a NF, obteve reduções de picos mais significativas do que a OR, o que justifica o uso da NF, em relação a OR. A alta eficiência da NF para remoção dos micro-poluentes selecionados indica que a NF será muito eficiente para a produção de água de alta qualidade em operações a longo prazo, em plantas de tratamento de água (SANCHES et al., 2012).

Palma et al. (2016) avaliaram a eficiência das membranas de NF (NF90, NF270) e OR (SW30) na melhoria de da qualidade de três tipos de água (irrigação, abastecimento e esgoto). A membrana de OR foi a que obteve maior eficiência na remoção de toxicidade, mas entre as membranas de NF, a NF90, foi a que promoveu maior diminuição da toxicidade. Desta forma, o tratamento com as membranas permitiu a obtenção de águas com alta qualidade e baixo potencial ecotoxicológico.

Deve-se salientar que a legislação específica para compostos orgânicos, no Brasil, ainda não há regularização para este fim. Isto evidencia uma falha na legislação, que desta forma, não tem como fiscalizar as possíveis fontes de poluição por compostos orgânicos, pois não há uma regulamentação restritiva para os CDEs.

5.4.7 Resultados da Avaliação da Qualidade da Água - NF na AB (NF-AB) e da OR na AB (OR-AB)

5.4.7.1 Caracterização dos parâmetros da AB, do permeado e do permeado, durante o estudo de concentração (10X), usando a membrana de OR, BW30(4040)

Conforme experimento 4.5.2., realizou-se o ensaio na OR, utilizando a AB do Rio dos Sinos. Este ensaio consiste, primeiramente em um teste contínuo, utilizando uma pressão de 7 bar, vazão de rejeito de 150 L.h⁻¹ e vazão de produto em média de 250L.h⁻¹. Após 1 hora do teste, foram realizadas coletas do permeado da OR(OPB), rejeito (OCB) e alimentação (AB). Após, foi realizado o teste de concentração, cuja alimentação foi concentrada em 10X. Em seguida, foram feitas coletas do permeado (OPB conc.10X) e rejeito (OCB 10X) para avaliar os compostos orgânicos dos mesmos. A Tabela 42 apresenta a caracterização dos parâmetros físico-químicos e microbiológica, das amostras.

Tabela 42 – Parâmetros da AB, do permeado (OPB), R% do permeado, do permeado (OPB10X), durante o estudo de concentração (10X) e do concentrado (OCB) e do concentrado 10X (OCB10X), com a membrana BW30(4040)

(continua)

Parâmetros	AB	OPB	R% do permeado	OPB (conc.10X)	OCB	OCB(10 X)	VMP ¹
Cloretos (mg L ⁻¹)	4,3611	0,7351	83,14	1,0102	8,3844	12,8456	250
Fluoreto (mg L ⁻¹)	0,1388	0,007	94,96	0,0122	0,2601	0,3603	1,5
Fósforo (mg L ⁻¹)	<0,012	<0,012		<0,012	<0,012	<0,012	
Nitrato (mg L ⁻¹)	0,4252	0,1438	66,18	0,2108	0,6697	0,9386	10
Nitrito (mg L ⁻¹)	<0,011	<0,011		<0,0011	<0,0011	0,04	1
Sulfato (mg L ⁻¹)	8,439	<0,0180		<0,0180	3,789	7,8345	250
Nitrogênio Amoniacal (mg L ⁻¹)	<5	<5		<5	<5	<5	
Nitrogênio total Kjeldahl (mg L ⁻¹)	<5	<5		<5	<5	<5	
Alumínio(mg L ⁻¹)	<0,4753	<0,4753		<0,4753	<0,4753	<0,4753	0,2
Bário (mg L ⁻¹)	<0,0918	<0,0918		<0,0918	<0,0918	<0,0918	0,7
Cádmio (mg L ⁻¹)	<0,0075	<0,0075		<0,0075	<0,0075	<0,0075	0,005
Cálcio (mg L ⁻¹)	5,045	1,367	72,90	1,265	9,41	14,42	
Chumbo (mg L ⁻¹)	<0,0112	<0,0112		<0,0112	<0,0112	<0,0112	0,01
Cobre (mg L ⁻¹)	<0,0316	<0,0316		<0,0316	<0,0316	<0,0316	2
Cromo Total (mg L ⁻¹)	<0,0343	<0,0343		<0,0343	<0,0343	<0,0343	0,05
Ferro (mg L ⁻¹)	1,193	<0,0598		<0,0598	0,998	0,961	0,3
Magnésio(mgL ⁻¹)	1,959	0,077	96,07	0,103	3,738	5,485	
Mercúrio (µg L ⁻¹)	<0,0387	<0,0387		<0,0387	<0,0387	<0,0387	1,0
Manganês (mgL ⁻¹)	<0,0431	<0,0431		<0,0431	<0,0431	<0,0431	0,1
Níquel (mgL ⁻¹)	<0,0643	<0,0643		<0,0643	<0,0643	<0,0643	0,07
Potássio (mgL ⁻¹)	1,7	0,2	88,24	0,3	3	4,05	
Prata (mgL ⁻¹)	<0,0069	<0,0069		<0,0069	<0,0069	<0,0069	
Sódio (mgL ⁻¹)	5,35	1,7	68,22	2,4	8,7	12	200
Zinco (mgL ⁻¹)	<0,0095	<0,0095		<0,0095	<0,0095	0,017	5
Coliformes Totais (NMP/100mL)	120	ausente	100	Ausente	46	59	Ausente
Contagem de bactérias heterotróficas (UFC/100mL)	ausente	ausente	100	Ausente	>74	>74	Ausente
Condutividade (µS cm ⁻¹)	81,53	8,69	89,34	11,74	134,47	199,87	

Tabela 42 – Parâmetros da AB, do permeado (OPB), R% do permeado, do permeado (OPB10X), durante o estudo de concentração (10X) e do concentrado (OCB) e do concentrado 10X (OCB10X), com a membrana BW30(4040)

Parâmetros	AB	OPB	R% do permeado	OPB (conc.10X)	OCB	(conclusão)	
						OCB(10X)	VMP ¹
DBO5 (Mg O ₂ L ⁻¹)	5	<5		5	6	<5	
DQO (Mg O ₂ L ⁻¹)	11,3	<3,10		20,74	19,8	24,6	
pH	6,74	6,36		6,32	7,49	7,5	
Turbidez (NTU)	7,3	0,1	98,63	0,1	7,2	5,6	
Sólidos totais (mg L ⁻¹)	93	<1		<1	97	153	
Cor (Pt-Co)	47	1	97,83	10	54	53	15

Fonte: elaborado pela autora (2018)

¹ Valor Máximo permitido conforme portaria N 2.914/2011, Ministério da Saúde, que trata da qualidade da água para consumo humano.

De acordo com a Tabela 42 nota-se que houveram remoções na maioria dos parâmetros acima de 90%, exceto nitrato, cálcio e sódio. Isto ocorreu tanto no ensaio de processo contínuo, quanto no processo de recirculação do rejeito. Os metais tóxicos como, alumínio, cádmio, chumbo, mercúrio, prata e níquel, apresentam valores menores do que o LD. O alumínio, apresenta um valor menor do que o LD, mas como já foi discutido, o LD do alumínio é maior do que o VMP, dificultando a avaliação da remoção deste metal. A condutividade elétrica do rejeito e do concentrado do rejeito em 10X (199,87 $\mu\text{S cm}^{-1}$), como esperado, é bem superior à condutividade do permeado (8,69 $\mu\text{S cm}^{-1}$).

Observa-se também, a ausência de microrganismos após o tratamento de OR. No caso, para o tratamento de NF, um ótimo exemplo, é uma das plantas de NF para tratamento de águas superficiais que foi construída em Méry-sur-Oise, na França, com uma capacidade de 140.000m³.dia⁻¹. Esta planta mostra uma excelente eficiência para a remoção de matéria orgânica presente no final dos tratamentos convencionais. Esta remoção é importante para evitar o crescimento de bactérias no sistema de distribuição da água e, desta forma, há uma diminuição na necessidade de adicionar cloro durante a distribuição da água (LOPES et al., 2013).

Um exemplo de NF e UV, através de um estudo de Lopes et al. (2013), mostram que a NF é uma solução importante para o tratamento de águas superficiais para a produção de água potável. É esperado que a integração de ambos os sistemas (NF e desinfecção UV) aumente o desempenho do tratamento da água possibilitando a produção de água puramente pura, assegurando a remoção de pesticidas abaixo dos

limites de detecção, permitindo a redução do nível de dosagem de cloro (LOPES et al., 2013). O processo NF deve ser colocado após filtração de areia convencional para melhorar o desempenho da NF, evitando o declínio do fluxo e minimizando problemas de incrustação. A análise dos agentes de incrustação mostra que a matéria orgânica é o principal responsável pela incrustação. No entanto, a limpeza alcalina da membrana é eficiente para restaurar a permeabilidade inicial da membrana (LOPES et al., 2013).

Através da análise de Cromatografia gasosa acoplada à Espectrometria de massas, do item 4.7.2. os resultados da identificação qualitativa dos compostos orgânicos, bem como o tempo de retenção e sua similaridade maior que 90%, cujas denominações são sugeridas pela biblioteca NISTMS2008, estão apresentados nas Tabelas 43, 44, 45, 46 e 47.

Tabela 43 – Compostos orgânicos da AB com similaridade >90%

Compostos AB – similaridade >90%		
Tempo de retenção (min)	Compostos	Similaridade
3,04	Ácido 2-hidroxi-2-metilbutírico	92
3,23	2-pentanona	91
4,27	4,6-dimetil- Dodecano	93
6,94	Tetradecano	96
8,26	Di-isobutirato de 2,2,4-trimetil-1,3-pentanodiol	94
10,01	1-Nonadeceno	95
10,59	Ácido 1,2-benzenodicarboxílico, bis (2-metilpropil) éster	94
22,70	Ácido heptafluorobutírico, éster pentadecílico	94

Fonte: elaborado pela autora (2018)

Tabela 44 – Compostos orgânicos Permeado da OR (OPB) com similaridade >90%

Compostos OPB – similaridade >90%		
Tempo de retenção (min)	Compostos	Similaridade
10,68	1-Heptadeceno	93

Fonte: elaborado pela autora (2018)

Tabela 45 – Compostos orgânicos Rejeito da OR (OCB)- com similaridade >90%

Compostos OCB – similaridade >90%		
Tempo de retenção (min)	Compostos	Similaridade
8,26	Di-isobutirato de 2,2,4-trimetil-1,3-pentanodiol	94
10,01	1-Nonadeceno	94
10,59	Ácido 1,2-benzenodicarboxílico, bis (2-metilpropil) éster	90

Fonte: elaborado pela autora (2018)

Tabela 46 – Compostos orgânicos da OPB(10X) com similaridade >90%

Compostos OPB (10X) – similaridade >90%		
Tempo de retenção (min)	Compostos	Similaridade
8,26	Di-isobutirato de 2,2,4-trimetil-1,3-pentanodiol	92
10,01	1-Nonadeceno	96
10,59	Ácido 1,2-benzenodicarboxílico, bis (2-metilpropil) éster	93
17,44	n-tetracosanol-1	91
20,59	Dodecanamida, N, N-bis (2-hidroxietil)	92

Fonte: elaborado pela autora (2018)

Tabela 47 – Compostos orgânicos da OCB(10X) com similaridade >90%

Compostos OCB(10X) – similaridade >90%		
Tempo de retenção(min)	Compostos	Similaridade
3,75	2,2,4,6,6-pentametil-Heptano	93
3,95	3,3-dimetil-Octano	90
4,26	5- (2-metilpropil) –Nonano	94
4,31	4,6-dimetil-Dodecano	91
6,06	4,6-dimetil-Dodecano	93
6,92	Tetradecano	95
7,63	Pentadecano	94
10,09	1-Nonadeceno	96
17,44	(Z) -9-Tricosene	93
20,58	N, N-bis (2-hidroxietil) Dodecanamida	92

Fonte: elaborado pela autora (2018)

A Tabela 43, referente à AB, continha 8 compostos orgânicos, com similaridade maior que 90%, e após o tratamento com a OR, a partir da Tabela 44, verificou-se a presença de apenas 1 composto orgânico com similaridade maior que 90%. Este resultado confirma a eficácia da OR para a remoção de compostos orgânicos, como já verificado em diversos estudos (RODRIGUES-NARVAEZ et al., 2017; RADJENOVIC et al., 2008). A Tabela 45, apresenta-se os compostos orgânicos do rejeito (OCB), onde observa-se compostos presentes tanto na AB, no permeado e no rejeito, que são: Ácido 1,2-benzenodicarboxílico, bis (2metilpropil) éster e o 1-nonadeceno, os quais também aparecem no tratamento com a água do pré-tratamento (Etapa 2). Isto indica que os compostos foram removidos parcialmente pela membrana, pois foram identificados tanto no permeado, quanto no rejeito.

Na Tabela 46, apresentam-se os compostos orgânicos referente ao ensaio do item 4.5.2, onde houve a concentração da alimentação em 10X. Desta forma, ocorreu também um aumento no número de compostos no permeado. Evidencia-se que uma maior concentração da alimentação, influencia na remoção dos compostos. Para os compostos orgânicos da Tabela 47, através do mesmo ensaio do item 4.5.2, houve um aumento dos compostos, em relação inclusive à AB. O que pode indicar quebra de compostos orgânicos, durante o ensaio, justificando o aumento dos compostos (CUI et al., 2016).

Na Tabela 48, do concentrado da OR (OCB), apresenta com alguns compostos, como o Di-isobutirato de 2,2,4-trimetil-1,3-pentanodiol (8,26 min), o 1-Nonadeceno (10,01 min) e o Ácido 1,2-benzenodicarboxílico, éster bis (2-metilpropil) (10,59 min), sendo comum em relação ao cromatograma da AB, o 1-Nonadeceno e o Ácido 1,2-benzenodicarboxílico, bis (2-metilpropil) éster. Estes dois compostos também foram encontrados na Etapa 2, onde o 1-Nonadeceno, é classificado como um hidrocarboneto alifático insaturado e de acordo com Klauck (2018) apresenta informação indisponível à atividade moduladora endócrina e à biodegradabilidade. O Ácido 1,2-benzenodicarboxílico, bis (2metilpropil) éster, de acordo com Klauck (2018) apresenta atividade moduladora endócrina e apresenta potencial de genotoxicidade.

Na Etapa 3 não foi encontrado o 1-Docoseno, o composto evidente em todos os cromatogramas da Etapa 2.

5.4.7.2 Caracterização dos parâmetros da AB, do permeado (NPB) e do permeado, durante o estudo de concentração (10X), usando a membrana de NF, NF90(4040)

Conforme experimento 4.5.2., realizou-se o ensaio na NF, utilizando a AB do Rio dos Sinos. Este ensaio consiste em inicialmente, realizar o teste contínuo utilizando uma pressão de 4 bar, vazão de rejeito de 150 L.h⁻¹ e vazão de produto em média de 180L.h⁻¹. Após 1 hora de teste, foram realizadas coletas do permeado da NF (NPB), rejeito (NCB) e alimentação (AB). Após, foi realizado o teste de concentração, cuja alimentação foi concentrada em 10X. Em seguida, foram feitas coletas do permeado (NPB10X) e rejeito (NCB 10X) para avaliar os compostos orgânicos dos mesmos.

A Tabela 48 apresenta a caracterização dos parâmetros físico-químicos e microbiológica, das amostras.

Tabela 48 – Parâmetros da AB, do permeado (NPB), R% do permeado, do permeado (NPB10X), durante o estudo de concentração (10X) e do concentrado (NCB) e do concentrado 10X (NCB10X), com a membrana NF90(4040)

Parâmetros	AB	NPB	R% do permeado	NPB (concent. 10X)	NCB	NCB(10 X)	VMP ¹
Cloretos (mg L ⁻¹)	3,5224	0,5619	84,05	1,0703	8,0837	38,3459	250
Fluoreto (mg L ⁻¹)	0,0574	0,0064	88,85	0,0144	0,084	0,0175	1,5
Fósforo (mg L ⁻¹)	0,105	<0,012		<0,012	0,168	0,195	
Nitrato (mg L ⁻¹)	0,9939	0,2498	74,87	0,5409	1,5527	6,4525	10
Nitrito (mg L ⁻¹)	0,0408	0,0452	-10,78	0,0619	0,1155	<0,0011	1
Sulfato (mg L ⁻¹)	2,4788	<0,0180		<0,0180	5,3469	28,4525	250
Nitrogênio Amoniacal (mg L ⁻¹)	<5	<5		<5	<5	<5	
Nitrogênio total Kjeldahl (mg L ⁻¹)	<1,4	<1,4		<1,4	<1,4	<1,4	
Alumínio (mg L ⁻¹)	<0,4753	<0,4753		<0,4753	<0,4753	<0,4753	0,2
Bário (mg L ⁻¹)	0,22	0,17	22,73	0,20	0,26	0,31	0,7
Cádmio (mg L ⁻¹)	<0,0075	<0,0075		0,0075	0,011	0,010	0,005
Cálcio (mg L ⁻¹)	3,853	0,107	97,22	0,184	9,828	24,790	
Chumbo (mg L ⁻¹)	<0,0112	<0,0112		<0,0112	<0,0112	<0,0112	0,01
Cobre (mg L ⁻¹)	<0,0316	<0,0316		<0,0316	<0,0316	<0,0316	2

(continua)

Tabela 48 – Parâmetros da AB, do permeado (NPB), R% do permeado, do permeado (NPB10X), durante o estudo de concentração (10X) e do concentrado (NCB) e do concentrado 10X (NCB10X), com a membrana NF90(4040)

Parâmetros	(conclusão)						
	AB	NPB	R% do permeado	NPB (concent. 10X)	NCB	NCB(10 X)	VMP ¹
Cromo Total (mg L ⁻¹)	<0,0343	<0,0343		<0,0343	<0,0343	<0,0343	0,05
Ferro (mg L ⁻¹)	0,54	<0,0598		<0,0598	0,61	0,50	0,3
Magnésio (mgL ⁻¹)	1,661	0,056	96,63	0,102	3,354	7,948	
Mercurio (µg L ⁻¹)	<0,0387	<0,0387		<0,0387	<0,0387	<0,0387	1,0
Manganês (mgL ⁻¹)	<0,0431	<0,0431		<0,0431	<0,0431	<0,0431	0,1
Níquel (mgL ⁻¹)	<0,0643	<0,0643		<0,0643	<0,0643	<0,0643	0,07
Potássio (mgL ⁻¹)	2,30	0,85	63,04	0,80	4,05	8,95	
Prata (mgL ⁻¹)	<0,0069	<0,0069		<0,0069	<0,0069	<0,0069	
Sódio (mgL ⁻¹)	7,65	2,35	69,28	4,15	0,010	30	200
Zinco (mgL ⁻¹)	<0,0095	<0,0095		<0,0095	0,016	0,030	5
Coliformes Totais (NMP/100mL)	1400	Ausente	100	Ausente	1000	2400	Ausente
Contagem de bactérias heterotróficas (UFC/100mL)	39	Ausente	100	Ausente	15	182	Ausente
Condutividade (µS cm ⁻¹)	82,88	10,77	87,01	21,43	166,31	379,23	
DBO ₅ (mg O ₂ L ⁻¹)	6	<5		<5	5	10	
DQO (mg O ₂ L ⁻¹)	11,6	<3,10		<3,10	18,2	48,4	
pH	7,04	6,07		6,09	7,20	7,46	
Turbidez (NTU)	7,8	0,1	98,72	<0,1	7,1	7,1	
Sólidos totais(mg L ⁻¹)	89	<1		39	168	342	
Cor (Pt-Co)	37	4	89,19	6	42	60	15

Fonte: elaborado pela autora (2018)

¹ Valor Máximo permitido conforme portaria N 2.914/2011, Ministério da Saúde, que trata da qualidade da água para consumo humano.

Conforme a Tabela 48, nota-se que as remoções na maioria dos parâmetros ficaram em torno de 80%, exceto o bário que obteve 22% de remoção, no ensaio de processo contínuo. Comparando-se as remoções do permeado da OR (Tabela 42) em relação às remoções do permeado da NF (Tabela 48), percebe-se que as remoções da NF foram bem semelhantes às remoções da OR. Apenas nos parâmetros potássio (63%) e cor (89%), obtendo resultados inferiores à OR. Desta forma, a NF se equipara à OR, em termos de remoções, mesmo utilizando uma pressão menor (4 bar) em

relação a OR (7 bar), permitindo assim um custo energético menor e eficiência semelhante.

Através da análise de Cromatografia gasosa acoplada à Espectrometria de massas, do item 4.7.2., os resultados da identificação qualitativa dos compostos orgânicos, bem como o tempo de retenção e sua similaridade maior que 90%, cujas denominações são sugeridas pela biblioteca NISTMS2008, estão apresentados nas Tabelas 49, 50 e 51.

Tabela 49 – Compostos orgânicos da AB com similaridade >90%

Compostos AB – similaridade >90%		
Tempo de retenção (min)	Compostos	Similaridade
4,84	Ácido benzoico	95
10,08	1-Nonadeceno	95

Fonte: elaborado pela autora (2018)

Tabela 50 – Compostos orgânicos da NPB com similaridade >90%

Compostos NPB – similaridade >90%		
Tempo de retenção (min)	Compostos	Similaridade
4,84	Ácido benzoico	96
5,30	1-Dodeceno	93
6,84	1-Dodecanol	94
10,09	1-Nonadeceno	96
17,42	n-tetracosanol-1	95

Fonte: elaborado pela autora (2018)

Tabela 51 – Compostos orgânicos da NCB com similaridade >90%

Compostos NCB – similaridade >90%		
Tempo de retenção (min)	Compostos	Similaridade
4,84	Ácido benzoico	96
7,04	Ftalato de dimetilo	96
7,90	Ácido dodecanoico	95
8,25	Di-isobutirato de 2,2,4-trimetil-1,3-pentanodiol	94
10,08	1-Nonadeceno	95

Fonte: elaborado pela autora (2018)

Através da Tabela 49, percebe-se que há somente dois compostos orgânicos com similaridade maior que 90%, na AB, o ácido benzoico e 1 Nonadeceno. De acordo com Klauck (2018), o ácido benzoico, apresentou potencial genotoxicidade, conforme banco de dados DSSTox (US EPA, 2017). E o composto, 1-nonadeceno é classificado, como já visto, como um hidrocarboneto alifático insaturado e conforme Klauck (2018), apresenta informação indisponível à atividade moduladora endócrina e à biodegradabilidade.

A Tabela 50, mostra que no permeado houve um aumento no número de compostos, o que possibilita avaliar a quebra dos compostos quando permeia a membrana. Então, mesmo com o aumento da permeabilidade, avaliada no item 5.4.2.1, não significou menores remoções, pois a taxa de rejeição a compostos orgânicos, depende da natureza do composto, como também da constituição da membrana e pode apresentar uma variação de 30% a 70% (CUI et al., 2016).

Em relação à Etapa 2, verificou-se uma remoção mais significativa dos compostos orgânicos, o que está vinculado a qualidade da água e também a funcionalidade da membrana. No entanto, as remoções do permeado da NF e da OR foram muito eficientes na AB (Etapa 3), mesmo utilizando um recurso hídrico poluído de classe 4.

5.5 CONSUMO ENERGÉTICO

A avaliação econômica completa deve levar em conta o custo inicial e o custo de manutenção. O investimento inicial (incluindo construção civil, bombas, cabeamento de energia, tubulação e transformadores, componentes eletrônicos, automação, membrana, filtros, projeto e montagem, entre outros) é assumido como proporcional à área de membrana e é depreciado linearmente ao longo de 20 anos sem considerar o interesse em investimento (WALHA et al, 2007). O custo de manutenção, que corresponde ao controle das condições de operação das instalações e às cargas de investimento devido à troca de equipamentos defeituosos e consumíveis, varia entre 5 a 10% ao ano do custo da instalação (WALHA et al., 2007).

Neste estudo, a avaliação econômica baseou-se no cálculo do consumo de energia durante as técnicas de EDR, NF e OR. De acordo com o item 4.8.3 (equação 6) foram calculados o consumo energético e o custo energético para cada sistema de PSM e o custo referente à ETA. Para a EDR, a vazão do produto é de $0,2 \text{ m}^3 \cdot \text{h}^{-1}$, para

a NF, a vazão de produto é de $0,12 \text{ m}^3 \cdot \text{h}^{-1}$ e para a OR, a vazão de produto é de $0,2 \text{ m}^3 \cdot \text{h}^{-1}$. A NF e a OR possuem bombas de alta pressão, com unidades de potências de 3 kW e 7,5 kW. A EDR contém duas bombas de baixa pressão, com potência de 0,735kW cada. Na EDR, além das bombas, possui o consumo energético do potencial aplicado ao sistema elétrico. O preço atualmente pago por kWh é de R\$0,45, de acordo com a Rio Grande Energia, do RS. Na Tabela 52 encontram-se os valores referentes ao consumo e custo energético para cada sistema de PSM e para a água tratada pela ETA.

Tabela 52 – Consumo energético e custo energético para cada PSM e para a água tratada pela ETA

Parâmetro	EDR-Potencial aplicado (250 V, i= 0,13 A)	NF	OR	Estação de tratamento de água (ETA)
Potência da Unidade (kW)	0,735	3	7,5	
Potencial aplicado (250V, i= 0,13 A)	0,032			
Consumo energético por volume produzido ($\text{kWh} \cdot \text{m}^{-3}$)	7,50	25	37,5	
Custo energético (m^3) (R\$)	3,37	11,25	16,87	0,12

Fonte: elaborado pela autora (2018)

De acordo com a Tabela 52, percebe-se que há um custo energético reduzido para a EDR, com um custo energético de R\$3,37 por m^3 . Para a NF e a OR, tendo em vista, que necessita-se de maior energia para as bombas de alta pressão dos equipamentos, conseqüentemente o custo energético será maior. Assim, o custo médio para a NF e OR ficam em torno de R\$11,25 e R\$16,87 por m^3 .

Para a ETA, o custo médio de produção de água por m^3 , com produtos químicos, fica em torno de R\$0,12. No entanto, constata-se que a EDR não consegue atingir os parâmetros de potabilidade da água, sem anteriormente passar por processos físico-químicos, ou mesmo, utilizando um sistema de PSM, como uma microfiltração. Desta forma, o custo total enérgico do tratamento ficará acrescido desta condição.

Dentre as tecnologias que possuem um custo energético competitivo coma ETA, fica evidente que é a EDR. A EDR também possui a capacidade de efetiva de limpeza das membranas, pois pode-se desmontar o *stack*, o que acarreta numa duração maior das membranas, em relação a NF e OR. No entanto, todas as

tecnologias aqui avaliadas, necessitam de um espaço de instalação pequeno para a produção de água em relação à ETA, o que promove também uma redução de custo inicial do processo. Além disso, a EDR, a NF e OR, são equipamentos que não precisam de muitos operadores de processos, pois operam com baixa mão de obra, diminuindo o custo de funcionários da empresa.

Não foram considerados os custos com energia elétrica para bombeamento da água captada e da água tratada para distribuição, pois estes seriam aplicados independentemente da tecnologia de tratamento utilizada.

6 CONCLUSÃO

A caracterização da água bruta do Rio dos Sinos, durante o experimento entre fevereiro e dezembro de 2015, foi classificada em classe 4, para os parâmetros coliformes fecais e alumínio, segundo a CONAMA 357/2005. Para o parâmetro DBO_5 , foi classificada como classe 3, de acordo com a legislação vigente. Já para o parâmetro ferro, foi classificada em classe 2. A cor também está classificada em classe 2, atingindo uma média de 42,80 Pt-Co. Desta forma, isto significa que a água utilizada para o abastecimento público, não está de acordo com a legislação, pois uma água classe 4, deve ser utilizada somente para navegação e paisagismo.

A água bruta do Rio dos Sinos é captada e tratada por tratamento convencional, sendo utilizada para o abastecimento público da região. Contudo, após o tratamento convencional da empresa, a água de abastecimento, apresentou a maioria dos parâmetros de acordo com os valores máximos permitidos por legislação. É importante salientar, que em alguns momentos, alguns metais tóxicos apresentaram valores acima do valor máximo permitido por lei. Como no caso do alumínio, que atingiu um valor de $0,745 \text{ mgL}^{-1}$, o qual de acordo com a Portaria N 2.914/2011, é de $0,2 \text{ mgL}^{-1}$. No entanto, por se tratar de uma água classe 4, utilizada para o abastecimento, deveria ser proposta uma legislação na qual pudesse ser resguardado o monitoramento desta água em tempo real, visto que alguns metais tóxicos estão muito próximos ou acima dos VMPs. Além disso, como há uma variação constante da qualidade da água do Rio dos Sinos, corre-se o risco da população ser abastecida por uma água, cuja segurança hídrica é questionável.

Na etapa da água filtrada, o estudo da EDR na AF, observa-se uma grande eficiência da EDR para a maioria dos íons, mas também foi verificada a dificuldade do funcionamento da EDR com o coagulante à base de tanino. Houve a necessidade de uma limpeza química e mecânica, havendo o restauro do funcionamento das membranas, após a limpeza.

Na etapa do pré-tratamento (filtro de areia e carvão ativado) percebe-se a limitação da EDR para a água que contém matéria orgânica. Houve uma redução expressiva dos íons no tratamento, ficando em torno de 50%. Entre os parâmetros analisados, os que estão em desacordo com a legislação são: cor aparente, turbidez, coliformes totais, fecais e as bactérias heterotróficas e ferro. Nota-se a deficiência da EDR para estes parâmetros, pois a EDR remove íons e não matéria orgânica e

microorganismos que não possuem carga. No entanto, como o pré-tratamento não foi eficiente para a diminuir a turbidez e a matéria orgânica, percebe-se a necessidade de um pré-tratamento adequado, utilizando processos físico-químicos, ou utilizando uma tecnologia de membrana, como a microfiltração, para atender à potabilidade da água.

Para a NF, utilizando a água do pré-tratamento (filtro de areia e carvão ativado), as remoções para os íons ficam em média de 67%. Para a parte microbiológica, cor e turbidez, a média da remoção fica em 100%, 99,25% e 97,5%, respectivamente. Para os íons, a remoção fica em torno de 65% e metais, como o ferro atingindo 95,32%, o que indica um excelente resultado, frente à qualidade da água em questão. Na OR, utilizando a água do pré-tratamento, as remoções para os íons para OR ficam em média, 70%. E para a parte microbiológica, a média da remoção fica em 100%, a cor e turbidez, 99,3% e 98,2%, respectivamente. Neste estudo, atingiu-se uma remoção de 92% para a condutividade elétrica, atingindo um valor de $6,3 \mu\text{S cm}^{-1}$, doze vezes menor do que o inicial.

Os processos de OR e NF são eficientes para a remoção de metais tóxicos, mas a NF apresenta algumas vantagens em relação a outras técnicas de membrana, por exemplo, menor pressão de operação, maior fluxo e menor consumo de energia em comparação com OR. Nota-se uma expressiva remoção dos parâmetros de forma semelhante para NF e OR, inclusive tendo uma remoção acima de 90% para ferro, coliformes totais, coliformes fecais, condutividade e turbidez. O que evidencia que, mesmo em condições adversas, os sistemas de NF e OR foram extremamente eficazes.

No tratamento dos compostos orgânicos, de acordo com os resultados do estudo em questão, alguns compostos orgânicos estão detectados praticamente em todas as amostras. Nota-se que a NF, obteve reduções de picos mais significativos do que a OR, o que justifica o uso da NF, em relação a OR, ainda tendo um menor custo energético. O processo de NF possui uma eficiência importante na remoção destes poluentes.

Na água bruta do Rio dos Sinos, usando como alimentação dos sistemas, o ensaio com a EDR, em todas configurações, a cor e turbidez estavam de acordo com a portaria N 2.914/2011. No entanto, na configuração EDR1, para o parâmetro ferro, este ainda se encontra acima dos valores máximos permitidos pela legislação. Já na

configuração EDR2 e EDR3, o ferro se encontra adequado à portaria, no entanto, o chumbo se encontra acima do VMP.

Em relação ao custo energético, dentre os PSM, destaca-se a EDR, com um custo menor do que o custo do tratamento convencional. Para a ETA, o custo médio com produtos químicos, fica em torno de R\$0,12 por m³ e o custo para a EDR fica em R\$3,37 por m³. Para a NF e a OR, tendo em vista, que é necessário um maior consumo energético para as bombas de alta pressão dos equipamentos, conseqüentemente o custo energético será maior. O custo médio para a NF e OR ficam em torno de R\$11,25 e R\$16,87 por m³.

Conclui-se que a EDR, NF e OR são promissores para o tratamento de recursos hídricos poluídos (classe 4). A EDR é extremamente econômica quanto custo energético e possibilita a limpeza das membranas, cuja recuperação das mesmas foi efetiva. No entanto, a EDR necessita de um pré-tratamento eficaz para a matéria orgânica e cor aparente, cuja técnica é deficiente para estes parâmetros. No entanto, há necessidade de integração de tecnologias, sistemas híbridos para a efetiva potabilidade da água. Já a NF e OR, são tecnologias mais dispendiosas, entretanto, não necessitam de outro processo anteriormente, para a obtenção de uma água de alta qualidade. A NF, como utiliza uma pressão menor, desta forma, sendo mais econômica e tão eficiente quanto à OR, se torna mais adequada para o tratamento de água para abastecimento público.

7 PERSPECTIVAS

- Como pré-tratamento para a alimentação dos processos de separação por membranas, sugere-se uma avaliação melhor do dimensionamento do filtro de areia e carvão ativado. Além disso, utilizar outros tipos de tecnologias, tais como a microfiltração, como pré-tratamento para os PSM;
- Quantificar os compostos orgânicos presentes na água de abastecimento e nas soluções diluídas, após o tratamento dos PSM;
- Investigação quanto ao comportamento dos compostos orgânicos em PSM.

REFERÊNCIAS

- AMINI, M.; MUELLER, K.; ABBASPOUR, K.C.; ROSENBERG, T.; AFYUNI, M.; MOLLER, K.N.; SARR, M.; JOHNSON, C.A. Statistical modeling of global geogenic fluoride contamination in groundwaters. **Environmental Science Technologic**. v. 42, p. 3662-3668, 2008.
- ANA, Agência Nacional de Águas. **Conjuntura dos recursos hídricos no Brasil**: ed. especial, 2012, 215 p.
- ANDRADE, L.H. et al. Nanofiltration as tertiary treatment for the reuse of dairy wastewater treated by membrane bioreactor. **Separation and Purification Technology**.v. 126, p. 21–29, 2014.
- ANG, W. L. et al. A review on the applicability of integrated/hybrid membrane process in water treatment and desalination plants. **Desalination**. v. 363. p. 2-18, 2015.
- APHA, American Public Health Association. **Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater**. 22. ed. Washington DC: APHA, 2012.
- ARSLAN, G.; TOR, A.; CENGELÖGLU, Y.; ERSOZ, M. Facilitated transport of Cr(III) through active composite membrane containing di-(2-ethylhexyl)phosphoric acid (DEHPA) as carrier agent. **Journal of Hazardous Materials**. v. 165, p.729-735, 2009.
- BACHER, L.E. et al. Coupling coagulation using tannin-based with electro dialysis reversal to water treatment: A case study. **Journal of Environmental Chemical Engineering**. v. 5, p. 6008-6015, 2017.
- BANASIAK, L.J., SCHAFFER, A.I. Removal of boron, fluoride and nitrate by electro dialysis in the presence of organic matter. **Journal of Membrane Science**, v. 334, 101-109. 2009.
- BARAKAT, M. A. New trends in removing heavy metals from industrial wastewater. **Journal of Chemistry**, v. 4, p. 361-377, 2011.
- BASSOI, L. J.; GUAZELLI, M. R. Controle ambiental da água. In: PHILIPPI JR, A.; ROMÉRO, M. A.; BRUNA, G. C. **Curso de Gestão Ambiental**. Barueri, SP: Manole: 2014.
- BELTRÁN-HEREDIA, J.; SÁNCHEZ-MARTÍN, J. Municipal wastewater by modified tannin flocculant agent. **Desalination**. v. 249, p. 353-358, 2009.
- BENVENUTI, T. **Avaliação da eletrodialise no tratamento de efluentes de processos de eletrodeposição de níquel**. 2012. 130 f. Dissertação. (Mestrado em engenharia na área de concentração em Ciência e Tecnologia dos Materiais), UFRGS, Porto Alegre – RS, 2012.
- BENVENUTI, T. et al. Recovery of nickel and water from nickel electroplating wastewater by electro dialysis. **Sep. Purif. Technol**. v. 129, p. 106-112, 2014a.

BERNARDES, A. M.; RODRIGUES, M. A. S.; FERREIRA, J. Z. **Electrodialysis and Water Reuse**. Springer, 2014, 144 p.

BHATTACHARYA, P. et al. Combination technology of ceramic microfiltration and reverse osmosis for tannery wastewater recovery. **Water Resources and Industry**, v.3, p. 48-62, 2013.

BLUME, K.K. et al. Water quality assessment of the Sinos River, Southern Brazil. **Journal Biologic Brazilian**. v. 70, p. 1185-1193, 2010.

BOSCH, A. et al. New tools for the study and direct surveillance of viral pathogens in water. **Current Opinion in Biotechnology**, v. 19, n. 3, p. 295–301, 2008.

BRASIL. **Lei nº 11.455 de 5 de janeiro de 2007**. Estabelece diretrizes nacionais para o saneamento básico; altera as Leis nºs 6.766, de 19 de dezembro de 1979, 8.036, de 11 de maio de 1990, 8.666, de 21 de junho de 1993, 8.987, de 13 de fevereiro de 1995; revoga a Lei no 6.528, de 11 de maio de 1978; e dá outras providências. Brasília, DF, 5 de janeiro de 2007. Disponível em: <http://www.planalto.gov.br/ccivil_03/_ato2007-2010/2007/lei/l11445.htm>. Acesso em: 12 jun. 2016.

BRASIL. **Portaria nº 2914 de 12 de dezembro de 2011**. Ministério da Saúde. Dispõe sobre os procedimentos de controle e de vigilância da qualidade da água para consumo humano e seu padrão de potabilidade. Disponível em: <http://bvsms.saude.gov.br/bvs/saudelegis/gm/2011/prt2914_12_12_2011.html>. Acesso em: 17 jun. 2016.

BRASIL. **Resolução CONAMA nº357, de 17 de março de 2005**. Classificação de águas, doces, salobras e salinas do Território Nacional.

BRASSOI, L. J.; GUAZELLI, M. R. Controle ambiental da água. In: PHILIPPI JR, A.; ROMÉRO, M. A.; BRUNA, G. C. **Curso de Gestão Ambiental**. Barueri, SP: Manole: 2014.

BUENO, M, Z. **Nanofiltração e osmose inversa aplicadas à remoção de agrotóxicos (carbamatos) em águas de abastecimento**: avaliação em escala de bancada. Florianópolis, 2013. 194 f. Dissertação (Mestrado) – Universidade Federal de Santa Catarina.

BUZZI, D. C. et al. Water recovery from acid mine drainage by electrodialysis. **Minerals Engineering**, v. 40, p 82-89, 2013.

CAMPIONE, A. et al. Electrodialysis for water desaliantion: A critical assessment of recent developments on process fundamentals, models and applications. **Desalination**. v. 434, p. 121-160, 2018.

CHAMOULAUD, G.; BÉLANGER, D. Modification of ion-exchange membrane used for separation of protons and metallic cations and characterization of the membrane by current-voltage curves. **Journal of Colloid and Interface Science**, v. 281, p. 179-187, 2005.

CHANG, D.I. et al. Foulant identification and fouling control with iron oxide adsorption in electrodialysis for the desalination of secondary effluent. **Desalination**, v. 236, p. 152-159, 2009.

CHOI, Y. J. et al. Electrochemical characterization of poly(vinyl alcohol) / formyl methyl pyridinium (PVA-FP) anion-exchange membranes. **Journal of Membrane Science**, v. 250, p. 295-304, 2005.

CHON, K.; CHO, J. Fouling behavior of dissolved organic matter in nanofiltration membranes from a pilot-scale drinking water treatment plant: An autopsy study. **Chemical Engineering Journal**, v. 295, p. 268-277, 2016.

CHON, K.; SHOON, H.K.; CHO, J. Membrane bioreactor and nanofiltration hybrid system for reclamation of municipal wastewater removal of nutrients, organic matter, micropollutants. **Bioresour Technol.** v. 233, p. 181-188, 2012.

CIFUENTES, L. et al. The use of electrodialysis for metal separation and water recovery from $\text{CuSO}_4\text{-H}_2\text{SO}_4\text{-Fe}$ solutions. **Separation and Purification Technology**, v. 68, p.105-108, 2009.

COMUSA, Serviços de Água e Esgoto de Novo Hamburgo. Disponível em: <http://www.comusa.rs.gov.br/_common/admin/scripts/ckfinder/userfiles/files/CQ_Agua_ETA_Loteamentos_LGC.pdf>. Acesso em: 10 maio 2018.

CUI, Y. et al. Removal of micro-pollutants (phenol, aniline and nitrobenzene) via forward osmosis (FO) process: Evaluation of FO as an alternative method to reverse osmosis (RO). **Water Research**, v. 91, p. 104-114, 2016.

DÉON, S. et. al. Concentration polarization phenomenon during the nanofiltration of multi-ionic solutions: Influence of the filtrated solution and operating conditions. **Water Research**, v. 47, p. 2260-2272, 2013.

DRAZEVIC, E. et. al. Mass transfer of differently sized organic solutes at spacer covered and permeable nanofiltration wall. **Chemical Engineering Journal**, v. 244, p. 152-159, 2014.

DUKE, M.; ZHAO, D.; SEMIAT, R. **Functional Nanostructured Materials and Membranes for Water Treatment**. WILEY-VCH, 2013. EDITORA Edgard Blucher Ltda. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.5151/enemp2015-ps-608>>. Acesso em 10 fev. 2016.

FEPAM, Fundação Estadual de Proteção Ambiental, RS. **Relatório da Qualidade da Água**. Disponível em: <<http://www.fepam.rs.gov.br/qualidade/qualidade>>. Acesso em: 09 out. 2015.

FLORES, C. et al. Occurrence of perfluorooctane sulfonate (PFOS) and perfluorooctanoate (PFOA) in: N.E.Spanish surface Waters and their removal in drinking water treatment plant that combines conventional and advanced treatments in parallels line. **Science of the Total environment**. v. 461-462, p. 618-626, 2013.

FORTINO, P. **Pós-tratamento de efluente têxtil usando coagulação/floculação combinado com processos de separação por membranas**. Porto Alegre, 2012. 98 f. Dissertação (Mestrado) – Universidade Federal do Rio Grande do Sul.

GABARRÓN, S. et al. Evaluation of emergent contaminants in a drinking water treatment plant using electro dialysis reversal technology. **Journal of Hazardous Materials**, v. 309, p. 192-201, 2016.

GALAMA, A.H. et al. Seawater pre-desalination with electro dialysis. **Desalination**, v. 342, p. 61-69, 2014.

GALOVIĆ, A. et al. Testing for viral material in water of public bathing areas of the Danube during summer, Vojvodina, Serbia, 2014. **Eurosurveillance**, v. 21, n. 15, p. 30196, 2016.

GARCÍA-VAQUERO, N. et al. Comparison of drinking water pollutant removal using a nanofiltration pilot plant powered by renewable energy and a conventional treatment facility. **Desalination**, v. 347, p. 94-102, 2014.

GARUD, R.M.; KORE, S.V.; KULKARNI, G.S. A short review on Process and Application of Reverse Osmosis. **Universal Journal of Environmental Research and Technology**, v. 1, p. 233-238, 2011.

GELUWE, S. V. et al. Evaluation of electro dialysis for scaling prevention of nanofiltration membranes at high water recoveries. **Resources, Conservation and Recycling**, v. 56, p. 34-42, 2011.

GERING, K. L.; SCAMEHORN, J. F. Use of electro dialysis to remove heavy metals from water. **Separation Science and Technology**, 23, p. 2231-2268, 1998.

GOODMAN, N. B. et al. A feasibility study of municipal wastewater desalination using electro dialysis reversal to provide recycled water for horticultural irrigation. **Desalination**, v. 317, p. 77-83, 2013.

GORENFLO, A.; FRIMMEL, F.H.; VELAZQUEZ-PADRON, D. Nanofiltration of a German groundwater of high hardness and NOM content: performance and costs. **Desalination**, v. 1, p. 253-265, 2002.

GUO, H. et al. Mechanisms of chemical cleaning of ion exchange membranes: A case study of plant-scale electro dialysis for oily wastewater treatment. **Journal of Membrane Science**, v. 496, p. 310-317, 2015.

HAYS, J. Iowa's first electro dialysis reverse water treatment plant. **Desalination**, v. 132, p. 161-165, 2000.

HENTHORNE, L.; BOYSEN, B. State-of-the-art of reverse osmosis desalination pretreatment. **Desalination**, v. 356, p. 129-139, 2015.

HIDRODEX. Disponível em: <<http://www.hidrodex.com.br/desmineralizadores>>. Acesso em: 26 jan. 2015.

HONG J. G. et al. Potential ion exchange membranes and system performance in reverse electro dialysis for power generation: A review. **Journal of Membrane Science**, v. 486, p. 71-88, 2015.

HOULTE, A.V. **New pre-treatment for energy efficient seawater desalination:** (assisted) reverse electro dialysis, Universiteit Gent, 2016-1017.

IARC, Internacional Agency for Research on Cancer. Monographs on the evaluation of carcinogenic risks to humans. 2017. Disponível em: <<http://monographs.iarc.fr/ENG/Classification/index.php>>. Acesso em: 23 maio 2018.

IBGE, Instituto Brasileiro de Geografia e Estatística. **Censo Demográfico - 2010**. Disponível em: <<https://cidades.ibge.gov.br/brasil/rs/novo-hamburgo>>. Acesso em: 14 jun. 2018.

IBGE, Instituto Brasileiro de Geografia e Estatística. **Pesquisa Nacional de Saneamento Básico - PNSB (2008)**. Disponível em: <<https://www.ibge.gov.br/estatisticas-novoportal/multidominio/meio-ambiente/9073-pesquisa-nacional-de-saneamento-basico.html?edicao=9077&t=sobre>>. Acesso em: 23 jun. 2018.

KALINICHEV, A.G.; KIRPATRICK, R.J. Molecular dynamics simulation of cationic complexation with natural organic matter. **European Journal of Soil Science**. v. 58. p. 909-917, 2007.

KAYA, C. et al. Pre-treatment with nanofiltration (NF) in seawater desalination- Preliminary integrated membrane tests in Urla, Turkey. **Desalination**, v. 369, p. 10-17, 2015.

KIM, Y.; LAWLER D. F. Overlimiting current by interactive ionic transport between space charge region and electric double layer near ion-exchange membranes, **Desalination**, v. 285, p. 245-252, 2012.

KIMURA, K. et al. Rejection of organic micropollutants (desinfection by-products, endocrine disrupting compounds, and pharmaceutically active compounds) by NF/RO membranes. **Journal membranes Science**. v. 227. p. 113- 121. 2003.

KISO, Y. et al. Effects of hidrophobicity and molecular size on rejection of aromatic pesticides with nanofiltration membranes. **Journal of Membrane Science**. v. 192. p. 1-10. 2001.

KLAUCK, C. **Tratamento de efluente petroquímico:** Avaliação da Toxicidade. Tese de doutorado. Programa de Pós-Graduação em Qualidade Ambiental. Doutorado (Qualidade Ambiental). Universidade Feevale. Novo Hamburgo. 2018.

KONZEN, G.B. Gestão dos Recursos Hídricos: Elaboração de modelos matemáticos, para a estimativa de cenários futuros – O caso do Rio dos Sinos – RS. 2013. 104 f. Dissertação (Mestrado). Universidade Feevale. Novo Hamburgo. 2013.

KONZEN, G.B., FIGUEIREDO, J.A.S., QUEVEDO, D.M. History of water quality parameters – a study on the Sinos River/Brazil. **Brazilian Journal of Biology**. v. 75, nº 2, p. 1-10, 2015.

KOO, C.H.; MOHAMMAD, A.W.; SUJÁ, F. Recycling of oleochemical wastewater for boiler feed water using reverse osmoses membranes - A case study. **Desalination**, v. 271, p. 178-186, 2011.

KUNRATH, C.C.N. **Aplicadas de membranas no processo de eletrodialise para dessalinização de água do rio Almada**. 2018. Dissertação de mestrado. Universidade Estadual de Santa Cruz-UESC. Programa de Pós-Graduação em Ciência, Inovação e Modelagem em Materiais. Ilhéus, Bahia, 2018.

LACERDA, A.B. **Aplicação de eletrodialise para tratamento de água para abastecimento público**. 2016. Dissertação de mestrado. Universidade Feevale. Novo Hamburgo, RS, 2016.

LAVRADOR FILHO, J. **Contribuição para o entendimento do reuso planejado da água e algumas considerações sobre suas possibilidades no Brasil**. 1987. 120 f. Dissertação de mestrado. Escola Politécnica da USP, São Paulo, 1987.

LEFF, Henrique. Complexidade Ambiental. São Paulo, Editora Cortez, 2011.

LIU, Y.; WANG, J. Energy-saving NF/EDR integrated membrane process for seawater desalination. Part II. The optimization of ED process. **Desalination**, v. 422, p. 142-152, 2017.

LOGANATHAN, K. et al. Treatment of basal water using a hybrid electro dialysis reversal–reverse osmosis system combined with a low-temperature crystallizer for near-zero liquid discharge. **Desalination**, v. 363, p. 92-98, 2015.

LOPES, M. P. et al. Production of drinking water using a multi-barrier integrating nanofiltration: a pilot scale study. **Separation Purification Technology**, v. 119, p. 112-122, 2013.

MACEDO, J.C. **Monitoramento da qualidade das Águas do Rio dos Sinos**. 2009. Dissertação de Mestrado, Universidade Feevale, 2009.

MACHADO, Mara de Barros. **Avaliação do processo de eletrodialise reversa no tratamento de efluentes de refinaria de petróleo**. 2008. Dissertação. Mestrado em engenharia na área de concentração em Ciência e Tecnologia dos Materiais. UFRGS, Porto Alegre, 2008.

MAHENDRA, C.; SAI, P.M.S.; BABU, C. A. Currente-voltage characteristics in a hybrid electro dialysis-ion exchange system for the recovery of cesium ion from ammonium molybdphosphate-polyacrylonitrite. **Desalination**. v. 353. p. 8-14, 2014.

MALAEB, L.; AYOB, G.M. Reverse osmosis technology for water treatment: State of the art review. **Desalination**, v. 267, p.1-8, 2011.

MANGRICH, A. S. et al. Química verde no tratamento de águas: uso de coagulante derivado de tanino de *Acacia mearnsii*. **Revista Virtual de Química**, v. 6, p. 2-15, 2014. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.5935/1984-6835.20140002>>. Acesso em: 26 jan. 2016.

MCGOVERN, R.K.; ZUBAIR, S. M.; LIENHARD V, J. H. The benefits of hybridising electro dialysis with reverse osmosis. **Journal of Membrane Science**, v. 469, p. 326-335, 2014.

MEHTA, R. et al. Removal of substituted phenyl urea pesticides by reverse osmosis membranes: Laboratory scale study for field water application. **Desalination**. v. 358, p. 69-75, 2015.

MIERZWA, J.C. Processo de separação por membranas para tratamento de água. In: PÁDUA, V.L. Contribuição ao estudo da remoção de cianobactérias e microcontaminantes orgânicos por meio de técnicas de tratamento de água para consumo humano. **ABES /RJ**, Sermograf, Belo Horizonte, MG, p. 335-379, 2006.

MIKHAYLIN, S.; BAZINET, L. Fouling on ion-exchange membranes: Classification, characterization and strategies of prevention and control. **Advances in Colloid and Interface Science**. In press, 2016.

MISSIMER, T. et al. Subsurface intakes for seawater reverse osmosis facilities: Capacity limitation, water quality improvement, and economics. **Desalination**. v. 322, p. 37-51, 2013.

MOHAMMAD, A.W. et al. Nanofiltration membranes review: Recent advances and future prospects. **Desalination**, v. 356, p. 226-254, 2015.

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

MONTANÃ, M. et al. Removal of radionuclides in drinking water by membrane treatment using ultrafiltration, reverse osmosis and electro dialysis reversal. **Journal of Environmental Radioactivity**. v.125. p. 86-92. 2013.

MONTEIRO, J. M.; ALBUQUERQUE, U.P.; ARAÚJO E. L. Taninos: Uma abordagem da química a ecologia. **Química Nova**, v. 28, n. 5, p. 892-896, 2005.

MULDER, M. H. V.; VAN VOORTHUIZEN, E. M.; PEETERS, J. M. M., "Membrane Characterization", In: SCHAFFER, A. I.; FANE, A. G.; WAITE, T. D., **Nanofiltration – Principles and Applications**, chapter 5, 2005.

NASCIMENTO, C.A. et al. Monitoring of metals, organic compounds and coliforms in water catchment points from the Sinos River Basin. **Journal Biologic Brazilian**. v. 75, p. S50-S56, 2015.

NAYAR, K.G. et al. Feasibility study of an electro dialysis system for in-home water desalination in urban India. **Development Engineering**. v. 2, p. 38-46, 2017.

NIKONENKO, V. V. et al. Desalination at overlimiting currents: state of the art and perspectives. **Desalination**, v. 342, p. 85-106, 2014.

NOBLE, R. D.; STERN, A.S. **Membrane separations technology – principles and applications**, Elsevier Science B.V., p. 213-277, 1995.

NUNES, M. F.; FIGUEIREDO, J. A. S.; ROCHA, A. L. C. Sinos River Hydrographic Basin: urban occupation, industrialization and environmental memory. **Brazilian Journal Biology**. v. 75, p. 3-9, 2015.

OLIVEIRA, C.R. **Avaliação da Qualidade da Água do Rio dos Sinos**. 2015. 99 f. Dissertação de Mestrado. Universidade Feevale. Novo Hamburgo, 2015.

ORGANIZAÇÃO MUNDIAL DA SAÚDE. Guidelines for drinking-water quality. Disponível em: <http://www.who.int/water_sanitation_health/publications/2011/dwq_guidelines/en/>. Acesso em: 10 fev. 2016.

PALMA, P. et al. Membranes technology used in water treatment: Chemical, microbiological and ecotoxicological analysis. **Science of the Total Environment**. v. 568, p. 998-1009, 2016.

PAWLOWSKI, S.; CRESPO, J. G.; VELIZAROV, S. Pressure drop in reverse electro dialysis: Experimental and modeling studies for stacks with variable number of cell pairs. **Journal of Membrane Science**, v. 462, p. 96-111, 2014.

PHILIPPI, A. **Saneamento, Saúde e Ambiente: fundamentos para um desenvolvimento sustentável**. Barueri, SP, Editora Manole, 2005.

PLAKAS, K.V.; KARABELAS, A.J. Removal of pesticides from water by NF e RO membranes- A review. **Desalination**. v. 287, p. 255-265, 2012.

PLANO Municipal de Saneamento Básico de Novo Hamburgo. Disponível em: <http://www.prosinos.rs.gov.br/downloads/NOVO%20HAMBURGO_PMSB_rev_0_pdf.pdf>. Acesso em: 09 maio 2018.

PLANO SINOS - Plano de Gerenciamento da Bacia Hidrográfica do Rio dos Sinos. Disponível em: <<http://www.prosinos.rs.gov.br/downloads/Meta%203%20-%20Ativ.%203.3%20-%20Situa%C3%A7%C3%A3o%20Rec.%20H%C3%ADdricos.pdf>>. Acesso em: 19 abr. 2018.

PLANO SINOS - Plano de Gerenciamento da Bacia Hidrográfica do Rio dos Sinos. **Relatório Final**. 2013. Disponível em: <http://www.comitesinos.com.br/wp-content/uploads/2014/09/SEMA_SINOS_PRHC_RT1.pdf>. Acesso em: 20 jun. 2016.

PLANSAB. Plano Nacional de Saneamento Básico. Disponível em: <http://www.mma.gov.br/port/conama/processos/AECBF8E2/Plansab_Versao_Conselhos_Nacionais_020520131.pdf>. (IBGE 2011). Acesso 18 abr. 2018.

PRODANOV, Cleber Cristiano. **Manual de metodologia científica**. 3. ed. Novo Hamburgo: Feevale, 2006, 77 p.

PRODANOV, Cleber Cristiano; FREITAS, Ernani Cesar de. **Metodologia do Trabalho Científico: Métodos e Técnicas da Pesquisa e do Trabalho Acadêmico**. Novo Hamburgo: Editora Feevale, 2013.

QUEVEDO, T. C.; BECKER, D. F. P.; SCHMITT, J. L. Estrutura comunitária e distribuição vertical de samambaias epifíticas em remanescente de floresta semidecídua no sul do Brasil. **Pesquisas. Botânica**, v. 65, p. 257-272, 2014.

RAKKESTAD, K.E. et al. Phtalato levels in Norwegian indoor air related to particlt size fraction. **Journal Environmental Monit.** v. 12, p. 1419-1425, 2017.

RIBEIRO, A.G. **A qualidade ambiental do Rio dos Sinos**: Poluentes orgânicos, metais tóxicos, parâmetros físico-químicos e toxicidade no sedimento e águas superficiais. 2015. Doutorado em Qualidade Ambiental. Universidade Feevale, 2015.

ROCHMANN, C.M. et al. Polybrominated diphenyl ethers (PBDEs) in fish tissue may be an indicator of plastic contamination in marine habitats. **Technology Science Journal.** v. 476, p. 622-633, 2014.

RODRIGUEZ-NARVAEZ, O.M. et al. Treatment technologies for emerging contaminants in water: A review. **Chemical Engineering Journal.** v. 323, p. 361-380, 2017.

ROTHBARTH, Arno. **As tecnologias para tratamento de água**. Ano X, edição n. 50, 2011. Disponível em: <http://www.tratamentodeagua.com.br/r10/Biblioteca_Detalhe.aspx?codigo=1249>. Acesso em: 12 mar. 2014.

SANCHES, S. et al. Nanofiltration of hormones and pesticides in diferente real drinking water sources. **Separation and Purification Technology**, v. 94, p. 44-53, 2012.

SANTOS, Camila Silveira Lamanes dos et al. Determinação da densidade de corrente limite e avaliação da remoção de cromo (VI) de efluentes sintéticos contaminados através de uma célula de eletrodialise com e sem aplicação de corrente. **Anais do XXXVII Congresso Brasileiro de Sistemas Particulados**, [s.l.], p. 1-7, out. 2015.

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

SEVERO, V.S. **Biomonitoramento da genotoxicidade da água em áreas úmidas na bacia do Rio dos Sinos, no sul do Brasil**. 2016. 55 p. Dissertação de Mestrado. 2016.

SHENVI, S. S.; ISLOOR, A. M.; ISMAIL, A. F. A review on RO membrane technology: Developments and challenges. **Desalination**, v. 368, p. 10-26, 2015.

SIMAZAKI, D. et al. Ocurrence of selected pharmaceuticals at drinking water purification plants in Japan and implications for human health. **Water Res.** v. 76, p.187-200, 2015.

SIQUEIRA, R.R. **Desenvolvimento de metodologia analítica para determinação de poluentes orgânicos persistentes na água do Rio dos Sinos**. Dissertação de Mestrado. 2012. Universidade Feevale. Novo Hamburgo, 2012.

STRATHMANN, H. Electrodialysis and related process In: R.D. Noble and Stern (Ed), **Membrane Separations Technology – Principles and Applications**, Elsevier, New York, NY, p. 213-281, 1995.

STRATHMANN, H. Electrodialysis, a mature technology with a multitude of new applications. **Desalination**. v. 264, p. 268-288, 2010.

STRATHMANN, H.A.; GRABOWSKI, G. Eigenberger. Ion-Exchange Membranes in the Chemical Process Industry. **Industrial & Engineering Chemistry Research**, v. 52, p. 10634-10379, 2013.

STREIT, K.F. et al. Ultrafiltration/nanofiltration for the tertiary treatment of leather industry effluents. **Environmental Science & Technology**, v. 43, p. 9130-9135, 2009.

SU, B. et al. Pilot study of seawater nanofiltration softening technology based on integrated membrane system. **Desalination**, v. 368, p. 193-201, 2015.

SUBTIL, L.E.; HESPANHOL, I.; MIERZWA, J.C. Biorreatores com Membranas Submersas (BRMs): alternativa promissora para o tratamento de esgotos sanitários para reuso. **Ambiente & Água – An Interdisciplinary Journal of Applied Science**. 2013.

TANAKA, N.; NAGASE, M.; HIGA, M. Organic fouling behavior of commercially available hydrocarbon-based anion-exchange membranes by various organic-fouling substances. **Desalination**, v. 296, p. 81-86, 2012.

TANAKA, Y. Chapter 14 Membrane Deterioration, in: YOSHINOBU, T. (Ed.), **Membrane Science and Technology**. Elsevier, p. 293-317, 2007.

TANAKA, Y. Water dissociation in ion-exchange membrane electrodialysis. **Journal of Membrane Science**, v. 204, p. 227-244, 2002.

THAMPY, S, et al. Development of hybrid electrodilysis-reverse osmosis domestic desalination unit for high recovery of product water. **Desalination**. v. 282, p.104-108, 2011.

U.S. EPA. **Distributed Structure-Searchable Toxicity (DSSTox) Database**. Disponível em: <<http://www.epa.gov/chemical-research/distributed-structure-searchable-toxicity-dsstox-database>>. Acesso em: 20 ago. 2018.

VALERO, D. et al. Application of electrodialysis for the treatment of almond industry wastewater. **Journal of Membrane Science**, v. 476, p. 580-589, 2015.

VAN DER BRUGGEN, B.; VANDESCASTEELE, C. Remove of pollutants from surface water and groundwater by nanofiltration. **Environmental Pollution**. v. 122. p. 435-445, 2003.

VECCHIA, A. et al. Surface water quality in the Sinos River basin, in Southern Brazil: tracking microbiological contamination and correlation with physicochemical parameters. **Environmental Science and Pollution Research**, v. 22, n. 13, p. 9899–9911, 2015.

VOM SAAL, F.S.; HUGHES, C. An extensive new literature concerning low-dose effects of bisphenol A shows the need for a new risk assessment. **Environmental Health Perspective**. v. 8, p. 170-181, 2005.

WALHA, K. et al. Brackish groundwater treatment by nanofiltration, reverse osmosis and electro dialysis in Tunisia: performance and cost comparison. **Desalination**. v.207, p.95-106, 2007.

WEE, S.Y.; ARIS, A.Z. Endocrine disrupting compounds in drinking water supply system and human health risk implication. **Environmental International**, v.106, p. 207-223, 2017.

WENTEN, I.G. KHOIRUDDIN. Reverse osmosis applications: Prospect and challenges. **Desalination**. v. 391, p. 112-125, 2016.

WHO, 2016c. **Mortalidade infantil Brasil (2016)**. Disponível em: <<http://apps.who.int/gho/data/view.main.ghe1002015-CH3?lang=en>>. Acesso em: 20 abr. 2016.

WHO, 2016d. **Morte 2000 e 2012 por doenças diarreicas (2016)**. Disponível em: <<http://apps.who.int/gho/data/node.main.CODWORLD?lang=en>>. Acesso em: 20 abr. 2016.

ZHANG, W.; JIANG, F.; OU, J. Global pesticide and pollution: with China as a focus. **Process International Academic Ecological Environmental Science**. v. 2, p. 125-144, 2011.