

UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO SUL
ESCOLA DE ENGENHARIA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA DE MINAS,
METALÚRGICA E DE MATERIAIS
LABORATÓRIO DE CORROSÃO, PROTEÇÃO E RECICLAGEM DE MATERIAIS

ALEXIA PEREIRA DOS SANTOS

AVALIAÇÃO DE TECNOLOGIAS PARA TRATAMENTO E REÚSO NÃO POTÁVEL
DE EFLUENTES

Porto Alegre, 2023.

UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO SUL
ESCOLA DE ENGENHARIA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA DE MINAS,
METALÚRGICA E DE MATERIAIS
LABORATÓRIO DE CORROSÃO, PROTEÇÃO E RECICLAGEM DE MATERIAIS

ALEXIA PEREIRA DOS SANTOS

**AVALIAÇÃO DE TECNOLOGIAS PARA TRATAMENTO E REÚSO NÃO
POTÁVEL DE EFLUENTES**

Dissertação submetida ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Minas, Metalúrgica e de Materiais, como requisito parcial para a obtenção do título de Mestre em Engenharia na área de Concentração: Ciência e Tecnologia dos Materiais

Orientadora: Prof.^a Dr.^a Andréa Moura Bernardes

Coorientador: Prof. Dr. Salatiel Wohlmuth da Silva

Porto Alegre, 2023.

UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO SUL

Reitor: Carlos André Bulhões Mendes

Vice-Reitora: Patricia Pranke

ESCOLA DE ENGENHARIA

Diretora: Carla Schwengber Ten Caten

Vice-Diretor: Afonso Reguly

PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA DE MINAS,
METALÚRGICA E DE MATERIAIS

Coordenador: Rodrigo de Lemos Peroni

Coordenadora Substituta: Annelise Kopp Alves

ALEXIA PEREIRA DOS SANTOS

**AVALIAÇÃO DE TECNOLOGIAS PARA TRATAMENTO E REÚSO NÃO
POTÁVEL DE EFLUENTES**

Esta Dissertação foi analisada e julgada adequada para a obtenção do título de Mestre em Engenharia e aprovada em sua forma final pela Orientadora e pela Banca Examinadora designada pelo Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Minas, Metalúrgica e de Materiais da Universidade Federal do Rio Grande do Sul.

Orientadora: Prof.^a Dr.^a Andréa Moura Bernardes
Coorientador: Prof. Dr. Salatiel Wohlmuth da Silva

Banca examinadora:

Examinador(a): Dr. Alexandre Giacobbo
Programa: PPGE3M
Instituição: UFRGS

Examinador(a): Dr. Diego Tolotti de Almeida
Programa:
Instituição: BRUNING Tecnometal

Examinador(a): Prof. Dr. Marco Antônio Siqueira Rodrigues
Programa:
Instituição: FEEVALE

Prof. Dr. Rodrigo de Lemos Peroni
Coordenador do PPGE3M

Porto Alegre, 2023.

*À mulher que nunca, em nenhuma
circunstância, soltou minha mão, minha avó
Neuza.*

AGRADECIMENTOS

À minha família que, mesmo distante do conhecimento acadêmico, muito ciente do poder da educação, me apoiou e ofereceu as condições necessárias para que eu trilhasse esse caminho. Mesmo quando isso implicou em sacrifícios.

Às amigadas-afetos antigas que se fortaleceram e às que amadureceram em meio a essa jornada. À Débora, Franciele, Renata e Júlia que além de serem grandes inspirações, foram boas ouvintes e parceiras para todas as horas. Ao Welinton pelo carinho, incentivo e suporte.

Aos que compartilharam comigo a experiência de desenvolver a pesquisa em plena pandemia: Luciana, Thaís e Luis, obrigada pelo apoio e por tornar tudo mais leve.

À Dalva, Louidi, Eduardo, Alexandre e demais colegas do LACOR que auxiliaram no desenvolvimento dessa pesquisa.

Aos meus orientadores, Andrea e Salatiel pela orientação e conhecimentos compartilhados.

Ao Diego Tolotti e Daniela Bertol e toda a equipe pela oportunidade de realização desse trabalho, além de todo suporte oferecido.

Ao PPGE3M pela formação.

E sobretudo a oportunidade e o privilégio de exercer o direito à educação pública e de qualidade.

*“Uma chama não
perde nada ao acender outra chama”.*

Provérbio Africano

RESUMO

A consciência em torno das questões ambientais vem se ampliando na medida em que a crise climática se tornou uma realidade incontestável, aumentando também a pressão por adequação dos processos produtivos. Isto é, para além do cumprimento de requisitos legais, o setor industrial precisa buscar alternativas para uma produção sustentável. No contexto de crise hídrica vivido pelo Brasil, é urgente a busca por sistemas de tratamento de água e efluentes mais eficientes, visando a redução de perdas e o emprego de alternativas de reúso. No entanto, os tratamentos convencionais não são capazes de atingir a qualidade de água para o reúso e, portanto, técnicas de tratamento avançadas se fazem necessárias. Os Processos de Separação por Membranas (PSM) e Processos Oxidativos Avançados (POA) são algumas das alternativas possíveis para esse fim. Buscando adequar-se ao novo cenário, uma empresa de grande porte do ramo metalmeccânico se propôs a desenvolver um projeto que permita o reúso não potável de água a partir do tratamento dos efluentes líquidos. Para tal, inicialmente foi realizada a caracterização do sistema de tratamento e dos efluentes da empresa e buscou-se identificar as demandas de água no processo produtivo. A partir da caracterização, foi escolhida a tecnologia de PSM, sendo avaliadas 4 membranas planas em ensaios em modo de recirculação total, sendo 2 de nanofiltração (NF90 e NF270) e 2 de ultrafiltração (ST e XT). Após a etapa de limpeza e caracterização das membranas, foram realizados ensaios com efluente real, nos quais se variou a pressão aplicada (4, 6, 8, 10 e 12 bar) e a vazão de alimentação em 480 e 850 L.h⁻¹. Foram realizadas análises de pH, condutividade, Carbono Orgânico Dissolvido e Cromatografia Iônica. Com as membranas que apresentaram os resultados mais satisfatórios de cada tipo (NF270 e ST), aliando a escolha de vazão e pressão (480 L.h⁻¹ e 6 bar) foram realizados ensaios em modo de concentração. O permeado produzido pelas membranas corresponde à água de reúso. Por meio da comparação entre as características dos permeados com o padrão de qualidade da água utilizada nos processos, foi possível concluir que a membrana NF270 produz permeado mais condizente com o requisitado, sendo necessário, entretanto, aliar outros processos para adequação de alguns parâmetros.

Palavras-chave: *Efluente industrial, reúso de água, processo de separação por membranas.*

ABSTRACT

Awareness of environmental issues has been increasing as the climate crisis has become an undeniable reality, also increasing the pressure for adequacy of the productive processes. That is, in addition to complying with legal requirements, the industrial sector needs to seek alternatives for sustainable production. In the context of the water crisis experienced by Brazil, it is urgent to search for more efficient water and effluent treatment systems, aiming at reducing losses and using reuse alternatives. However, conventional treatments are not able to achieve the quality of water for reuse and, therefore, advanced treatment techniques are necessary. Membrane Separation Processes (MSP) and Advanced Oxidative Processes (AOP) are some of the possible alternatives for this purpose. Seeking to adapt to the new scenario, a large company in the metalworking sector proposed to develop a project that allows the non-potable reuse of water from the treatment of liquid effluents. To this end, the characterization of the company's treatment system and effluents was initially carried out and an attempt was made to identify the demands for water in the production process. From the characterization, the MSP technology was chosen, being evaluated 4 flat membranes in tests in total recirculation mode, being 2 of nanofiltration (NF90 and NF270) and 2 of ultrafiltration (ST and XT). After cleaning and characterizing the membranes, tests were carried out with real effluent, in which it was varied the applied pressure (4, 6, 8, 10 and 12 bar) and the feed flow (480 and 850 L.h⁻¹). Analyzes of pH, conductivity, Dissolved Organic Carbon, and Ionic Chromatography were carried out. With the membranes that presented the most satisfactory results of each type (NF270 and ST), combining the choice of flow and pressure (480 L.h⁻¹ and 6 bar), tests were performed in concentration mode. The permeate produced by the membranes corresponds to water to be reused. By comparing the characteristics of the permeates with the quality standard of the water used in the processes, it was possible to conclude that the NF270 membrane produces a permeate that is more consistent with the requirements. It is necessary, however, to combine other processes to adjust some parameters.

Keywords: *Industrial effluent, water reuse, membrane separation process.*

LISTA DE FIGURAS

Figura 1: Tipos de escoamento (a) Direto e (b)Tangencial. Fonte: PAULEN; FIKAR, 2016.	37
Figura 2: Localização da empresa em Panambi.	49
Figura 3: Fluxograma do Sistema de Tratamento de Efluentes da empresa.	54
Figura 4: Esquema das etapas realizadas, divididas em três fases de desenvolvimento.	55
Figura 5: Equipamento de filtração escala piloto.	59
Figura 6: Estrutura química do material das membranas. (a) poliamida aromática (membranas de NF) e (b) polietersulfona (membranas de UF).	60
Figura 7: Análises mensais realizadas pela empresa no ponto 7 (efluente final, após todas as etapas de tratamento na ETE da empresa) no ano de 2017. Onde: (a) Elementos com concentrações de até 850 mg/L; (b) até 100 mg/L; (c) até 15 mg/L e (d) até 2 mg/L.	66
Figura 8: Análises mensais realizadas pela empresa no ponto 7 no ano de 2018. Onde: (a) Elementos com concentrações de até 850 mg/L; (b) até 100 mg/L; (c) até 15 mg/L e (d) até 2 mg/L.	67
Figura 9: Análises mensais realizadas pela empresa no ponto 7 no ano de 2019. Onde: (a) Elementos com concentrações de até 850 mg/L; (b) até 100 mg/L; (c) até 15 mg/L e (d) até 2 mg/L.	68
Figura 10: Monitoramento trimestral da água subterrânea, com parâmetros requisitados nas outorgas. Onde: (a) análises realizadas nos poços em operação em 2017; (b) análises realizadas nos poços em operação em 2018 e (c) análises realizadas nos poços em operação em 2019.	69
Figura 11: Consumo de água por categoria de uso no período de junho de 2018 a junho de 2019. Onde, (a) água captada nos poços – consumo total 170 m ³ .d ⁻¹ e (b) água fornecida pela CORSAN – consumo total 115 m ³ .d ⁻¹	71
Figura 12: Variações de pH na ETE físico-química 1 (FQ1). Onde, (a) é a entrada de efluente bruto do sistema 1, (b) é a entrada de efluente do sistema 2 e (c) é a saída de efluente tratado pela FQ1.	74
Figura 13: Variações de pH na ETE físico-química 2. Onde, (a) é a entrada de efluente bruto e (b) é a saída de efluente tratado.	75

Figura 14: Variações de pH na entrada e saída da ETE biológica. Onde, (a) é a saída do tanque de homogeneização e (b) é a saída do efluente tratado final.	76
Figura 15: Variações de COD na ETE físico-química 1. Onde, (a) representa a entrada de efluente bruto do sistema 1; (b) é a entrada de efluente do sistema 2, e (c) é a saída de efluente tratado pela FQI.....	77
Figura 16: Variações de COD na ETE físico-química 2. (a) entrada de efluente bruto e (b) saída de efluente tratado.	78
Figura 17: Variações de COD na ETE biológica. (a) saída do tanque de homogeneização e (b) saída do efluente tratado final.....	79
Figura 18: Variação da concentração dos íons presentes na corrente de efluente no ponto 1.	80
Figura 19: Variação da concentração dos íons presentes na corrente de efluente no ponto 2.	81
Figura 20: Variação da concentração dos íons presentes na corrente de efluente no ponto 3.	82
Figura 21: Variação da concentração dos íons presentes na corrente de efluente no ponto 4.	83
Figura 22: Variação da concentração dos íons presentes na corrente de efluente no ponto 5.	84
Figura 23: Variação da concentração dos íons presentes na corrente de efluente no ponto 6.	85
Figura 24: Variação da concentração dos íons presentes na corrente de efluente no ponto 7.	86
Figura 25: Ensaio de compactação das membranas NF90, NF270, XT e ST.....	87
Figura 26: Fluxo mássico atingido pelas membranas NF90, NF270, XT e ST em função da PTM.....	88
Figura 27: Curva de calibração de condutividade em função da concentração dos sais escolhidos para teste de rejeição a sais das membranas NF90, NF270, XT e ST....	89
Figura 28: Variação do fluxo mássico para diferentes vazões de alimentação. Onde, (a) possui um Q_a igual a 480 L.h^{-1} e (b) um valor de Q_a igual a 850 L.h^{-1}	91
Figura 29: Variação de COD para diferentes vazões de alimentação. Onde, (a) possui um Q_a igual a 480 L.h^{-1} e COD inicial médio de $4,3 \text{ mg.L}^{-1}$ e (b) um valor de Q_a igual a 850 L.h^{-1} e COD inicial médio de $33,55 \text{ mg.L}^{-1}$	93

Figura 30: Comparação entre os fluxos de permeado das membranas NF270 e ST nos ensaios de concentração.....	95
Figura 31: Variação de COD em função do Fator de Concentração Volumétrica (FCV). Onde, (a) é a membrana de nanofiltração NF270 e (b) é a membrana de ultrafiltração ST.....	97
Figura 32: Variação da condutividade elétrica em função do Fator de Concentração Volumétrica (FCV). Onde, (a) é a membrana de nanofiltração NF270 e (b) é a membrana de ultrafiltração ST.....	98

ÍNDICE DE TABELAS

Tabela 1: Classificação dos tipos de reúso – CETESB 2022.....	25
Tabela 2: Classificação dos tipos de reúso - ABNT NBR13969.....	26
Tabela 3: Potencial eletroquímico de algumas espécies oxidantes.	34
Tabela 4: Parâmetros para escolha dos módulos. Adaptado de BAKER, 2012.	39
Tabela 5: Processos de separação por membranas comerciais.....	40
Tabela 6: Identificação dos pontos de coleta de amostras.....	57
Tabela 7: Membranas utilizadas.....	60
Tabela 8: Concentrações limites para os parâmetros de descarte por aspensão de efluente tratado de acordo com o definido pela FEPAM e constante na LU.	64
Tabela 9: Variações de condutividade, pH e COD.	72
Tabela 10: Coeficientes de rejeição e permeabilidades hidráulicas de cada membrana.	89
Tabela 11: Fluxos de permeado para diferentes taxas de recuperação de água.....	96
Tabela 12: Comparação entre concentração de íons na alimentação e no permeado final e coeficiente de rejeição atingido para cada íon pela membrana NF270.	100
Tabela 13: Comparação entre concentração de íons na alimentação e no permeado final e coeficiente de rejeição atingido para cada íon pela membrana ST.	100
Tabela 14: Diferença de concentrações de compostos metálicos na alimentação e no permeado final e o coeficiente de rejeição atingido para cada pelas membranas NF270 e ST.....	101
Tabela 15: Caracterização da água subterrânea utilizada nos processos em comparação ao permeado produzida pelas membranas de nanofiltração NF 270 e ultrafiltração ST.	103

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

ABNT – Associação Brasileira de Normas Técnicas
Água DI – Água Deionizada
ANA – Agência Nacional de Águas e Saneamento Básico
ANEEL – Agência Nacional de Energia Elétrica
CETESB – Companhia Ambiental do Estado de São Paulo
CETP – *Common Effluent Treatment Plant*
CGH – Centrais Geradoras Hidrelétricas
CI – Cromatografia Iônica
CNRH – Conselho Nacional de Recursos Hídricos
COD – Carbono Orgânico Dissolvido
CONAMA – Conselho Nacional do Meio Ambiente
COREDE – Conselho Regional de Desenvolvimento
CORSAN – Companhia Estadual de Saneamento
CONSEMA – Conselho Estadual do Meio Ambiente
CPE – Contaminantes de Preocupação Emergente
CPRM – Serviço Geológico do Brasil
CV – Coeficiente de Variação
DAM – Drenagem Ácida de Minas
DBO – Demanda Bioquímica de Oxigênio
DQO – Demanda Química de Oxigênio
ED – Eletrodíálise
EPE – Empresa de Pesquisa Energética
ETA – Estação de Tratamento de Água
ETE – Estação de Tratamento de Efluentes
FCV – Fator de Concentração Volumétrica
FEPAM – Fundação Estadual de Proteção Ambiental Henrique Luiz Roessler
FQ1 – Estação de Tratamento de Efluentes Físico-química 1
FQ2 - Estação de Tratamento de Efluentes Físico-química 2
IBGE – Instituto Brasileiro de Geografia e Estatística
ICP-OES - *Inductively Coupled Plasma Optical Emission Spectrometry*
IDHM – Índice de Desenvolvimento Humano Municipal

INMET – Instituto Nacional de Meteorologia
IPEA – Instituto de Pesquisa Econômica Aplicada
Jp – Fluxo de permeado
Lp – Permeabilidade hidráulica da solução
MF – Microfiltração
MiliQ – Água destilada e deionizada ultrapura
MMCO – Massa Molecular de Corte
MTD – Melhores Técnicas Disponíveis
NF – Nanofiltração
NPOC – *No Purgeable Organic Carbon*
ONS – Operador Nacional do Sistema Elétrico
OR – Osmose Reversa
PAC – Policloreto de alumínio
PCH – Pequena Central Hidrelétrica
PIB – Produto Interno Bruto
POA – Processos Oxidativos Avançados
PROGESTÃO – Programa de Consolidação do Pacto Nacional pela Gestão das Águas
PSM – Processos de Separação por Membranas
PTM – Pressão Transmembrana
R – Coeficiente de rejeição
S2iD – Sistema Integrado de Informações Sobre Desastres
SIAGAS – Sistema de Informações de Águas Subterrâneas
SNIS – Sistema Nacional de Informações sobre Saneamento
UASB – *Upflow Anaerobic Sludge Blanket*
UF – Ultrafiltração
UHE – Usina hidrelétrica
Y% – Taxa de Recuperação de Água

SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO.....	18
2	OBJETIVOS.....	21
	2.1 Objetivos específicos.....	21
3	REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	22
	3.1 Recursos hídricos no Brasil.....	22
	3.2 Reúso de água	24
	3.3 Tratamento convencional de efluentes.....	28
	3.4 Tratamento avançado de efluentes	31
	3.4.1 Processos Oxidativos avançados	34
	3.4.2 Processos de separação por membranas	35
	3.4.3 PSM como alternativa de reúso.....	44
4	DESCRIÇÃO DA ÁREA DE ESTUDO	48
	4.1 Localização.....	49
	4.1.1 Características Gerais e Socioeconômicas de Panambi	49
	4.1.2 Características hidrogeológicas de Panambi.....	50
	4.1.3 Sistema de Abastecimento e Disponibilidade Hídrica.....	50
	4.2 Sistema de tratamento de efluentes atual	52
5	MATERIAIS E MÉTODOS	55
	5.1 Caracterização do sistema e dos efluentes bruto e tratados na empresa	56
	5.1.1 Histórico de análises dos efluentes da empresa	56
	5.1.2 Demanda de água na empresa	56
	5.1.3 Pontos de amostragem.....	57
	5.1.4 Análises físico-químicas do efluente.....	57
	5.1.4.1 pH	57
	5.1.4.2 Condutividade elétrica.....	58
	5.1.4.3 Carbono Orgânico Dissolvido.....	58

5.1.4.4	Cromatografia Iônica.....	58
5.2	Ensaio de PSM.....	58
5.2.1	Equipamento.....	58
5.2.2	Membranas utilizadas.....	59
5.2.3	Caracterização das membranas.....	60
5.2.4	Ensaio com efluente	61
5.2.5	Ensaio em modo de recirculação total	62
5.2.6	Ensaio em modo de concentração.....	62
5.2.7	Análises realizadas.....	63
6	RESULTADOS E DISCUSSÃO	64
6.1	Caracterização do sistema atual	64
6.1.1	Análises mensais do efluente final realizadas pela empresa.....	64
6.1.2	Demanda de água por categoria de uso: Balanço hídrico	70
6.1.3	Variação de pH, condutividade e COD	71
6.1.4	Presença de espécies iônicas	80
6.2	Ensaio de PSM.....	87
6.2.1	Caracterização das membranas.....	87
6.2.2	Ensaio em modo de recirculação total	90
6.2.3	Ensaio em modo de concentração.....	94
7	CONSIDERAÇÕES FINAIS.....	104
8	SUGESTÕES DE FUTUROS TRABALHOS.....	105
9	REFERÊNCIAS	106
10	APÊNDICES.....	119

1 INTRODUÇÃO

A geração de resíduos pode ser considerada inerente aos mais diversos tipos de atividade, incluindo os processos industriais. Cada tipo de resíduo exige um tratamento e disposição final ambientalmente adequada segundo a Legislação vigente. No Brasil, o órgão ambiental máximo é o Conselho Nacional de Meio Ambiente – CONAMA, o qual é responsável, dentre outras atribuições, por regular o descarte de resíduos a nível federal. Cada estado e município pode elaborar normativas próprias desde que mais restritivas que a federal e estadual, respectivamente (CONAMA 430, 2011).

O maior rigor das políticas ambientais, impulsionado pelo destaque dado pela constituição de 1988, possibilitou a ampliação do arcabouço de leis ambientais, consolidando definitivamente a legislação ambiental brasileira como uma das mais avançadas no contexto internacional, incentivando assim práticas mais sustentáveis tanto no setor público quanto privado (HENDGES, A. S., 2016).

Associado às condicionantes no âmbito legal, particularmente relacionadas à gestão hídrica nas empresas, a pressão do mercado internacional para tornar as empresas mais competitivas e a maior percepção da sociedade para as questões ambientais são alguns dos fatores preponderantes para o emprego de técnicas de produção mais alinhadas ao conceito da sustentabilidade. Com vistas a se adaptar ao cenário e corresponder às demandas do mercado e dos consumidores, a indústria vem aprimorando seus processos e apostando em sistemas de gestão ambiental mais robustos que promovam a gestão adequada das demandas, eliminando desperdícios e minimizando a geração de efluentes (PLACHTA et al., [s.d.]; XIONG et al., 2017).

Além disso, a busca por adequar os processos já existentes visando menor gasto energético e de insumos, bem como a substituição por matéria-prima certificada e ecológica, são outras vias de adaptação utilizadas. No entanto, o emprego dessas medidas está relacionado com investimentos por parte da empresa, pois devem ser guiadas com base em pesquisa e inovação e acompanhadas da capacitação dos colaboradores por meio de educação ambiental (CARDOSO et al., 2015; MONTEIRO; COSTA; MARCIO, 2016).

Em um contexto de crise hídrica apresentado pelo Brasil, no qual 51,1% (2.848) dos municípios brasileiros decretaram Situação de Emergência ou Estado de Calamidade Pública devido à seca ou estiagem pelo menos uma vez no período de

2003 a 2019 (ANA, 2020), torna-se urgente a busca para alternativas de abastecimento. No período entre 2017 e 2020, a quantidade de eventos de seca associados a danos humanos superou em 15 vezes o número de eventos causados por cheias, totalizando aproximadamente 89 milhões de pessoas atingidas. Só em 2020, esse número foi de mais de 10 milhões de pessoas (ANA, 2022).

Em diversos locais onde a estiagem é um problema recorrente ou que convive em um âmbito de escassez hídrica a política de enfrentamento se resume a ciclos eternos de racionamento. Esta medida, por vezes necessária, não deve ser mais do que uma abordagem emergencial e pontual, não devendo ser entendida como ação permanente, sob pena de acirrar as desigualdades já sofridas por assentamentos e/ou comunidades das regiões periféricas (FERREIRA; RAMOS; BERNARDES, 2015).

Sendo assim, medidas de cunho permanente que visem a autonomia das comunidades vulneráveis, tal como o Programa Nacional de Apoio à Captação de Água de Chuva e Outras Tecnologias Sociais, o qual disseminou a tecnologia de cisternas na região do semiárido brasileiro, bem como programas e projetos que incentivem a pesquisa e a busca pela inovação devem ser norteadoras das políticas públicas e dos sistemas de gestão empresariais.

Além disso, a busca por sistemas de tratamento de água e efluentes mais eficientes, que visem a redução de perdas e minimizem a quantidade de insumos e energia empregado, são alguns dos objetivos aos quais os setores público e privado devem percorrer em conjunto para alcançar soluções descentralizadas que possam atingir a autossuficiência, como por exemplo, por meio da implementação de sistemas de reúso de água.

A Resolução nº 54 de 28 de novembro de 2005 do Conselho Nacional dos Recursos Hídricos (CNRH) estabelece os critérios para a prática de reúso direto não potável da água e classifica a água de reúso como sendo a água residuária (esgoto, água descartada, efluentes líquidos de edificações, indústrias, agroindústrias e agropecuária, tratados ou não), que se encontra dentro dos padrões exigidos para sua utilização nas modalidades pretendidas (CNRH, 2005). Diretrizes para o aproveitamento direto não potável de água foram publicadas em 2010 para a modalidade agrícola e florestal na Resolução nº 121 do CNRH e um grupo de trabalho foi criado em 2022 para elaborar uma proposta de Resolução a fim de estabelecer as modalidades, diretrizes e critérios gerais para a prática de reúso direto não potável de água, em atendimento às metas do Plano Nacional de Recursos Hídricos 2022-2040

(BRASIL, 2022). A nível estadual, a Resolução nº 419 do Conselho Estadual do Meio Ambiente (CONSEMA) define as condições para o aproveitamento em atividades que não exijam o uso de água potável, para fins urbanos, industriais, agrícolas e florestais no Estado do Rio Grande do Sul.

O tratamento convencional de efluentes está baseado em processos físico-químicos e biológicos, que visam a estabilização da matéria orgânica e em termos gerais, reproduz as condições naturais de autodepuração, introduzindo parâmetros que permitem seu controle e monitoramento (SPERLING, 1996). O emprego desse tipo de tratamento, comum às estações de tratamento de efluentes domésticos e industriais, divididos entre tratamento primário e secundário, segue a lógica de “tratamento fim de linha”, no qual todas as correntes de efluentes são misturadas para submeter-se a um tratamento unificado, independente das características particulares de cada uma. De modo geral são alcançados resultados satisfatórios quando o que se pretende é atender aos requisitos de descarte definidos pelos órgãos de proteção e fiscalização ambiental (MIERZWA, 2002).

Entretanto, os tratamentos convencionais não são capazes de atingir a qualidade necessária para o reúso e, portanto, técnicas de tratamento avançadas se fazem necessárias. Os Processos de Separação por Membranas (PSM) e Processos Oxidativos Avançados (POA) são avaliados para esse fim, sendo considerados como melhores técnicas disponíveis (MTD) para o tratamento de água e efluentes visando o reúso (RODRIGUES; BERNARDES, 2018).

Assim como as demais empresas que buscam adequar-se às novas tendências, que investem em tecnologia e inovação e estão comprometidas com a questão ambiental, uma empresa de grande porte do ramo metalmeccânico, localizada no noroeste do estado do Rio Grande do Sul busca utilizar metodologias modernas em seus processos produtivos, alinhado ao cumprimento dos requisitos ambientais exigidos por lei. Motivada por tais princípios, a empresa se propôs a desenvolver um projeto que permita o reúso não potável de água a partir do tratamento dos efluentes líquidos gerados, por meio de técnicas avançadas de tratamento.

2 OBJETIVOS

Investigar a utilização de tecnologias avançadas de tratamento de efluentes, que melhor se adapte ao sistema atual de uma empresa do ramo metalmeccânico e que seja capaz de suprir, por meio de reúso, a demanda hídrica nas etapas do processo produtivo.

2.1 Objetivos específicos

- Caracterizar o sistema de tratamento de efluentes da empresa;
- Identificar e caracterizar as correntes de efluentes gerados;
- Identificar a demanda hídrica;
- Avaliar o emprego de processos de separação por membranas visando o reúso não potável de água;
- Propor a configuração mais adequada ao sistema atual.

3 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

Neste capítulo, são apresentados os temas que fundamentam e fornecem as bases para o entendimento e realização desse estudo. Aborda-se o contexto do reúso de água, os principais tipos de tratamentos de efluentes e sua capacidade de remoção.

3.1 Recursos hídricos no Brasil

O Brasil possui cerca de 6% da superfície e 12% do volume da água doce disponível no planeta e abriga dois terços do maior manancial de água doce subterrânea do mundo – Aquífero Guarani (ANA, 2020, CETESB, 2022). Dado essas características o país é reconhecido por ter recursos hídricos abundantes e não à toa tem sua matriz elétrica baseada na utilização de energia hidráulica. O emprego dessa fonte é responsável por 65,2% da energia elétrica produzida no Brasil, comparado a 16,1% do uso dessa fonte a nível mundial (EPE, 2021 - Balanço Energético Nacional). Essa geração de energia elétrica provém dos 1377 empreendimentos em operação, entre 218 usinas hidrelétricas de grande porte (UHE), 429 pequenas centrais hidrelétricas (PCH) e 730 centrais geradoras hidrelétricas (CGH) distribuídas ao longo do território (ANEEL, 2021).

A dependência da energia hidráulica como matriz elétrica expõe a fragilidade do sistema frente ao acirramento da crise hídrica, o que levou à criação de um sistema tarifário diferenciado, o qual prevê acréscimo de valor de acordo com as condições de geração. Quanto menor a disponibilidade hídrica nos reservatórios, maior o acréscimo à tarifa. Esse sistema que contava com 4 níveis (ou bandeiras tarifárias) teve a adição de um nível – Bandeira Escassez Hídrica – dado o agravamento da crise durante o ano de 2021 (ANEEL, 2021).

De acordo com estudo realizado pelo MapBiomass, a diminuição da cobertura superficial de água no território brasileiro foi 15,7% no período de 1991 a 2020, o que equivale a perda 3,1 milhões de hectares de superfície de água. O estudo aponta que a perda ocorreu em todos os biomas brasileiros e que a tendência é que continue ocorrendo a redução por todas as regiões hidrográficas. A mudança do uso da terra, com a supressão de matas nativas para produção agrícola e pecuária, além da construção de represas, são alguns dos aspectos apontados como causas para a diminuição do fluxo hídrico (MAPBIOMASS, 2021).

Esse cenário se reflete em dificuldades por parte do setor público em garantir o acesso a água. De acordo com o Sistema Integrado de Informações Sobre Desastres (S2iD – vinculado ao Ministério do Desenvolvimento Regional) ao final do ano de 2021, 763 municípios brasileiros estavam com decretos ativos de situação de emergência devido à estiagem. Destes, 23 estão localizados na região sul, sendo 13 no Rio Grande do Sul. Esse cenário implica em medidas que possam trazer melhorias à gestão do abastecimento público em primeiro lugar, mas que também possam prover água para seus demais usos.

Nesse sentido, é fundamental o entendimento de que as medidas partem de uma rede de estruturas e atores que devem agir em torno de e para a resolução da crise hídrica. Forma-se em torno da questão uma rede de políticas na qual a relação entre os atores é mutuamente dependente, encadeando uma série de ações contínuas entre os diversos atores, em função de determinadas regras e valores, dentro das estruturas político-administrativas (ORTEGA, 2015). Ou seja, tais medidas não estão limitadas aos gestores públicos, pois os atores, uns públicos e outros privados, responsabilizados com o respectivo âmbito de problemas e necessidades de cada esfera devem trazer providências e criar oportunidades.

Iniciativa que visa o fortalecimento de ações de gestão das águas, o Programa de Consolidação do Pacto Nacional pela Gestão das Águas (PROGESTÃO), criado pela Agência Nacional de Águas (ANA) e Instituto de Pesquisa Econômica Aplicada (IPEA), é exemplo de iniciativas que promovem o aperfeiçoamento e o desenvolvimento de ferramentas de gestão hídrica no ambiente público. Da mesma forma, a gestão das águas é pertinente aos municípios e entes privados que utilizam esse recurso.

Silva et al. (2020), avaliaram o emprego de ferramentas de gestão de recursos hídricos por empresas listadas no índice de sustentabilidade empresarial da BM&FBOVESPA no município de Guarulhos. A análise partiu dos relatórios de sustentabilidade das empresas, que demonstraram especial preocupação com a gestão dos recursos hídricos em relação a outros aspectos. O estudo ressaltou que todas as empresas analisadas tiveram um aumento do lucro líquido comparando o primeiro e o último relatório divulgado, demonstrando uma relação com o aumento da preocupação com a sustentabilidade. Algumas das ações para redução do consumo de água adotadas por esse grupo de empresas foram: campanha de conscientização do público interno, com o uso de panfletos, gibis educativos e adesivos nos sanitários,

instalação de válvulas de redução na vazão de torneiras e descargas sanitárias, processos de recuperação de torres de resfriamento e tecnologias de tratamento para reúso água.

As discussões contemporâneas acerca do reúso datam dos anos 1960, entretanto o assunto obteve maior relevância no ambiente científico a partir dos anos 2000. A utilização de água de reúso é bastante difundida em países que convivem com a escassez hídrica devido à localização em zonas áridas ou desérticas, como é o caso de Israel, regiões da Califórnia e do México, por exemplo. Desde meados dos anos 2000 o estado da Califórnia possui uma lista de critérios para o uso agrícola da água de reúso a qual é incentivada, desde que, se cumpram os critérios definidos pela normativa. De acordo com a origem do efluente e o fim a que se destina a água de reúso, um determinado tipo de tratamento é indicado. No Brasil, a norma de abrangência nacional que classifica a água de reúso quanto ao uso é a norma ABNT nº 13.969, de 1997 (MOURA et al., 2020, SHEIKH, 2020).

3.2 Reúso de água

De acordo com a Resolução nº 54 do CNRH, o reúso é definido simplesmente como a utilização de água residuária (esgoto, água descartada, efluentes líquidos de edificações, indústrias, agroindústrias e agropecuária) tratados ou não. Para Metcalf (2003), o reúso de água consiste na recuperação de efluentes de modo a utilizá-los em aplicações menos exigentes.

A Fundação Estadual de Proteção Ambiental Henrique Luiz Roessler (FEPAM), por meio da Diretriz técnica nº 05/2017 (atualizada em 2019) conceitua que a prática de reúso consiste na utilização dos efluentes líquidos tratados, para outras finalidades que não o lançamento em águas superficiais ou disposição em solo. A diretriz traz como exemplo aplicações para fins agrícolas e florestais; industriais (utilização de água de reúso em processos, atividades e operações industriais) e para fins urbanos (irrigação paisagística, lavagem de logradouros públicos e veículos, construção civil, edificações na área urbana).

Já a Resolução nº 419 do Conselho Estadual do Meio Ambiente (CONSEMA) define o reúso como sendo o efluente tratado em grau suficiente para atender os padrões de qualidade definidos na própria resolução para aproveitamento não potável em atividades que não exijam o uso de água potável.

Quanto a sua classificação, os principais conceitos estão em torno de como se dá o percurso entre a captação e a utilização da água de reúso, tais como o conceito apresentado pela Companhia Ambiental do Estado de São Paulo (CETESB): reúso direto e indireto e de forma planejada ou não. As definições fornecidas pela CETESB podem ser visualizadas na Tabela 1.

Tabela 1: Classificação dos tipos de reúso – CETESB 2022.

Uso	Planejado	Não planejado
Direto	Os efluentes, após tratados, são encaminhados diretamente de seu ponto de descarga até o local do reúso, não sendo descarregados no meio ambiente. É o caso com maior ocorrência, destinando-se a uso em indústria ou irrigação.	-
Indireto	Os efluentes, depois de tratados, são descarregados de forma planejada nos corpos de águas superficiais ou subterrâneas, para serem utilizadas a jusante, de maneira controlada, no atendimento de algum uso benéfico. Pressupõe que exista também um controle sobre as eventuais novas descargas de efluentes no caminho, garantindo assim que o efluente tratado estará sujeito apenas a misturas com outros efluentes que também atendam ao requisito de qualidade do reúso objetivado.	Ocorre quando a água, utilizada em alguma atividade humana, é descarregada no meio ambiente e novamente utilizada a jusante, em sua forma diluída, de maneira não intencional e não controlada. Do ponto de captação para o novo usuário, ela está sujeita às ações naturais do ciclo hidrológico (diluição, autodepuração).

Para a Associação Brasileira de Normas Técnicas (ABNT) as formas de reúso estão divididas em quatro classes de uso, nas quais são indicados os parâmetros físico-químicos e biológicos, bem como o tipo de tratamento necessário para cada caso, conforme exposto na Tabela 2. A norma é a NBR13969 do ano 1997 e conceitua as formas de aproveitamento como reúso local de esgoto tratado, excluindo-se o uso potável.

Tabela 2: Classificação dos tipos de reúso - ABNT NBR13969.

Classe	Usos	Parâmetros	Tratamento
I	Lavagem de carros e outros usos que requerem o contato direto do usuário com a água, incluindo chafarizes	Turbidez < 5; Coliformes fecais < 200 NMP/100 mL; SDT* < 200 mg/L; pH entre 6 e 8; cloro residual entre 0,5 e 1,5 mg/L	Tratamento biológico aeróbio seguido por filtração convencional (areia e carvão ativado) ou membrana filtrante e cloração
II	Lavagens de pisos, calçadas e irrigação dos jardins, manutenção dos lagos e canais para fins paisagísticos, exceto chafarizes	Turbidez < 5; Coliformes fecais < 500 NMP/100 mL; cloro residual > 0,5 mg/L	Tratamento biológico aeróbio seguido por filtração de areia e cloração
III	Descargas de vasos sanitários	Turbidez < 10; Coliformes fecais < 500 NMP/100 mL	Tratamento biológico aeróbio seguido por filtração de areia e cloração
IV	Uso nos pomares, cereais, forragens, pastagens para gados e outros cultivos através de escoamento superficial ou por sistema de irrigação pontual	Coliformes fecais < 5000 NMP/100 mL e oxigênio dissolvido acima de 2,0 mg/L. As aplicações devem ser interrompidas pelo menos 10 dias antes da colheita	

* SDT = sólidos dissolvidos totais

O interesse pelo tema do reúso tem suas raízes na preocupação com a futura escassez de água ou em casos em que este já é considerado um recurso pouco disponível. Segundo BARROS et al. (2015), o conceito de reúso das águas é bastante antigo, havendo registros da prática já na Grécia Antiga. Entretanto, considerando a demanda crescente, o planejamento dessa atividade se torna essencial, assim como considerar que para além de pensar em reúso, os esforços devem ser estendidos para um uso racional e mais eficiente da água evitando perdas e desperdícios.

A prática do reúso na agricultura pode ser considerada um dos primeiros usos a que se tem conhecimento, haja vista sua aplicação desde a Grécia Antiga e em países como China, Índia e Egito. Tanto é assim que são acerca desse tema as primeiras legislações em torno do reúso. Em 1918 o estado da Califórnia foi o primeiro dos Estados Unidos a criar uma legislação sobre água de reúso para irrigação, a partir das experiências com a irrigação de plantações que ocorriam de modo direto e com efluente não tratado. Esse tipo de aplicação ocorreu durante os séculos XVIII e XIX não só nos Estados Unidos, mas também em outros países como Inglaterra, Austrália, Alemanha, França e Itália e começou a mudar em meados do século XX quando as

preocupações com a transmissão de doenças, o crescimento populacional e conseqüentemente a menor disponibilidade de área pressionaram esta modalidade de reúso (MOURA et al., 2020, OLIVIERI; PECSON; CROOK, 2020).

O reúso já é considerado como uma estratégia sustentável para garantir o abastecimento hídrico, especialmente em regiões ou situações de escassez. Ainda que a reutilização de água de efluente diretamente para uso potável encontre resistência, pois requer técnicas avançadas de tratamento e controle rigoroso de parâmetros, o uso de efluentes tratados para indústria e uso urbano não potável já é mundialmente aceita (ANA; 2017, MIERZWA; 2002).

Outra problemática para qual o reúso é apresentado como alternativa, diz respeito aos locais onde a escassez de água está acompanhada de dificuldades com o tratamento e a disposição final dos efluentes líquidos, quer seja por uma limitação geográfica-ambiental, quer seja pela falta de recursos financeiros. Nesse sentido, sistemas descentralizados de tratamento e o reúso planejado da água podem ser ferramentas úteis ao gerenciamento dos recursos hídricos, sobretudo em municípios menores e nas zonas rurais, onde os recursos são mais limitados (FAGUNDES; SCHERER, 2009, CAUDURO; SARTOR; MÜLLER, 2019).

Dada a crescente demanda por recursos hídricos em todo o mundo, as águas residuais vêm ganhando importância como fonte de água alternativa e confiável, alterando o paradigma de sua gestão: de “tratamento e eliminação” para “reúso, reciclagem e recuperação de recursos” (ANA, 2017). Devido às técnicas de tratamento disponíveis o reúso de efluentes na indústria pode se tornar ainda mais atrativo, considerando que é possível obter qualidades em certos casos superiores àquelas da água bruta utilizada (MIERZWA; 2002).

À medida que a qualidade das águas disponíveis para abastecimento vem se tornando mais comprometida, o desafio de alcançar os parâmetros de qualidade necessários aumenta, e os sistemas convencionais de tratamento de efluentes, de um modo geral, não tem se adaptado às novas necessidades. De acordo com Hespanhol (2015), esse cenário tende a progredir de modo que a utilização do reúso potável direto ou indireto tornar-se-á a melhor fonte de água para consumo, uma vez que todas as fontes de abastecimento irão exigir tratamentos mais sofisticados.

Essa questão se aplica aos diferentes tipos de reúso, respeitadas as particularidades do uso final a que se destina. De todo modo, o que fica evidente é a necessidade cada vez maior de refinar os tratamentos e oferecer um polimento aos

tratamentos já comumente utilizados, normalmente divididos em primário e secundário, ou seja, trata-se de realizar um tratamento terciário. Dentre as alternativas disponíveis, se avalia a relação custo-benefício, considerando volume a ser tratado, consumo energético, uso de produtos químicos e ainda a geração de compostos mais poluentes. A utilização de radiação ultravioleta (UV) para desinfecção e a filtração por membranas para diminuir turbidez ou alcançar a remoção de vírus e bactérias estão entre os exemplos. Além disso, a presença de Contaminantes de Preocupação Emergente (CPE) deve ser levada em consideração na escolha pela tecnologia adequada (HESPANHOL, 2015, ROCHA et al., 2017, SHEIKH, 2020).

3.3 Tratamento convencional de efluentes

O esgoto ou efluente é um tipo de resíduo em forma líquida, correspondendo a uma mistura aquosa de partículas sólidas, compostos inorgânicos e orgânicos além de microrganismos, resultante de diversos processos domésticos e industriais. Aproximadamente 80% da água captada, tratada e distribuída pelas redes públicas para consumo humano se transforma em esgotos após usos domésticos. Considera-se que, em média, os chamados efluentes domésticos são formados por 99,9% de água e 0,1% de sólidos (SNIS, 2020).

De acordo com a NBR 9648 (ABNT, 1986), o esgoto sanitário é definido como: “despejo líquido constituído de esgotos doméstico e industrial, água de infiltração e a contribuição pluvial parasitária”. Na referida norma, o esgoto industrial é: “despejo líquido resultante dos processos industriais, respeitados os padrões de lançamento estabelecidos”.

Na Resolução nº 430 do CONAMA (2011), que dispõe sobre as condições e padrões de lançamento de efluentes, o termo efluente é utilizado de forma mais genérica, sendo este considerado como: “termo usado para caracterizar os despejos líquidos provenientes de diversas atividades ou processos”. E traz, para esgotos sanitários, a seguinte definição: “denominação genérica para despejos líquidos residenciais, comerciais, águas de infiltração na rede coletora, os quais podem conter parcela de efluentes industriais e efluentes não domésticos”.

Ainda que a maior parte da composição seja de água, a presença de determinados constituintes, seja pela concentração de nutrientes, seja pela presença de patógenos e compostos tóxicos, torna imprescindível que seja realizada a coleta e

o tratamento dos efluentes previamente a sua destinação final. Essas são ações essenciais, pois configuram-se em promoção da saúde pública e manutenção de recursos naturais, principalmente dos corpos hídricos onde é captada a água para abastecimento público. Os parâmetros de qualidade do efluente são ditados pela combinação de tais substâncias, representativas dos constituintes, que sejam toxicológica e ambientalmente relevantes à saúde e ao ambiente e tais parâmetros guiam o nível e tipo de tratamento necessário (ARCHELA et al., 2003, DAVIS, 2017, SNIS, 2020).

Com relação aos efluentes industriais, há de se levar em consideração que suas características podem sofrer grande variação, a depender do tipo de processo realizado. Indústrias do ramo alimentício e de celulose e papel estarão mais implicadas com a remoção de cor e a concentração de nutrientes nos seus efluentes, enquanto indústrias do setor metalmeccânico estarão mais preocupadas com a quantidade de metais. Indústrias coureiras podem estar implicadas tanto com a concentração de alguns nutrientes quanto metais e indústrias farmacêuticas com a concentração de CPE os quais tem nos fármacos um dos principais representantes. Ou seja, quando se trata de efluentes industriais, além da geração de efluentes domésticos nesses locais, há uma extensa gama de componentes que podem trazer particularidades ao tratamento, sempre se considerando qual será a qualidade final que o efluente tratado deverá apresentar (GARCIA, 2018, BARROS, 2019, BENDER, SOUZA, VIDAL, 2019, FAVERO et al., 2019, MYLAPILLI, REDDY, 2019).

O tratamento convencional de efluentes é constituído de uma sequência de operações unitárias, divididos basicamente entre tratamento preliminar, primário e secundário, seguido de uma etapa final de desinfecção.

A primeira etapa consiste na remoção dos sólidos mais grosseiros por meio do gradeamento, seguido de caixa de areia e caixa de gordura para óleos e graxas. Na etapa subsequente, ocorre basicamente a remoção de sólidos sedimentáveis por meio da decantação. Essa separação pode ser facilitada pela adição de agentes que promovam a floculação das partículas que, ao adquirirem maior peso, irão para o fundo do decantador (chamado de decantador primário). A parte sólida decantada consiste no lodo primário e a parte líquida no efluente clarificado, que segue para o tratamento secundário (IBRAHIN; IBRAHIN; CANTUÁRIA, 2015).

É na etapa secundária do tratamento que ocorre a remoção de matéria orgânica biodegradável, esteja em solução ou em suspensão. Essa parte importante do

tratamento convencional de efluentes está baseado em processos biológicos, os quais estão focados na estabilização da matéria orgânica. Essa estabilização é governada por microrganismos que metabolizam a matéria orgânica, essencialmente as bactérias heterotróficas (utilizam a matéria orgânica como fonte de carbono) promovendo sua oxidação. Em termos gerais, o tratamento convencional de efluentes sanitários reproduz as condições naturais de autodepuração, introduzindo parâmetros que permitam seu controle e monitoramento (SPERLING, 1996).

Os processos biológicos podem ocorrer de maneira aeróbica ou anaeróbica e são classificados em função da técnica de retenção da biomassa nos reatores, mediante formação de um biofilme sobre suportes inertes (leito fixo) ou formação de flocos (leito suspenso). Dentre os processos aeróbicos o mais comumente empregado é o lodo ativado, no qual a biomassa fica suspensa, e entre os anaeróbios são os reatores de fluxo ascendente, conhecidos pela sigla do nome em inglês, *Upflow Anaerobic Sludge Blanket* (UASB) (METCALF, 2003).

O tratamento por lodos ativados é amplamente utilizado, pois é considerado um sistema versátil e eficiente. No tratamento por lodos ativados, o efluente bruto é misturado com o lodo ativado, em tanques contendo agitação e aeração, e na sequência ocorre a decantação, formando o lodo secundário. Em alguns sistemas a etapa secundária abrange a remoção biológica de nutrientes e desinfecção, em outros ocorre apenas a desinfecção ao final do tratamento secundário (IBRAHIN; IBRAHIN; CANTUÁRIA, 2015).

No caso dos efluentes industriais, como já citado, o ramo industrial determinará quais os contaminantes presentes e, conseqüentemente, o processo de tratamento a ser utilizado. Para indústrias que geram efluentes com elevada carga orgânica, como as do ramo alimentício e de celulose e papel, o tratamento convencional utiliza muitas operações unitárias comuns ao tratamento de efluentes sanitários, como as especificadas acima. A utilização desses processos convencionais de tratamento de efluentes permite o alcance dos parâmetros de descarga estabelecidos por lei em grande parte dos casos. No entanto, indústrias que geram efluentes com alta carga inorgânica, como as do ramo metalmeccânico, deverão incluir ou intensificar processos físico-químicos de tratamento. Além disso, indústrias com mistura de efluentes com carga orgânica, sanitários ou não, e inorgânicos deverão atentar para a presença residual de alguns contaminantes no efluente oriundo da etapa secundária do processo de tratamento convencional. Segundo Metcalf (2016), este efluente ainda

contém ampla variedade de contaminantes em diferentes concentrações, como partículas em suspensão, sólidos dissolvidos e colóides. A natureza dos contaminantes é variada e vai determinar qual procedimento deve ser tomado para evitar e/ou minimizar os efeitos ao meio ambiente de substâncias potencialmente tóxicas. Tais contaminantes podem ser desde metais e sais como níquel, cobre, zinco, cálcio, potássio, sulfato, nitrato e fosfato, até compostos orgânicos complexos, como os CPE (fármacos, produtos de higiene pessoal, agroquímicos e outros compostos orgânicos sintéticos).

3.4 Tratamento avançado de efluentes

Após as etapas primária e secundária de efluentes, não é raro que parte dos nutrientes e contaminantes permaneçam na corrente de efluente tratado. Essa situação pode ser aceitável em alguns casos, a depender do tipo de disposição final que será dada ao efluente. Entretanto, alguns casos exigem maior grau de remoção desses constituintes e por isso se faz necessário adicionar uma etapa terciária de tratamento, a qual deve conferir o polimento ao efluente resultante da etapa anterior. Essa etapa terciária compreende diferentes tecnologias de tratamento, sendo chamada também de tratamento avançado de efluentes (METCALF, 2016).

O nível de contaminação dos mananciais utilizados para abastecimento tem demonstrado situações cada vez mais críticas, o que reforça a necessidade de que as etapas de tratamento convencional sejam complementadas por uma etapa terciária de tratamento, por meio da utilização de tratamentos avançados. Sistemas utilizando como tratamento terciário os processos oxidativos avançados (POA) e os processos de separação por membranas (PSM) – consideradas tecnologias de tratamento avançado – e ainda sistemas híbridos que combinam ambos tipos de processos, tem sua aplicabilidade cada vez mais ampliada e estão sendo avaliados inclusive como alternativa para o reúso potável, embora esse uso ainda receba resistências e não seja permitido pela legislação (HESPANHOL, 2015, METCALF, 2016, HESPANHOL, 2019).

Considerando que os processos convencionais de tratamento de efluentes podem não ser suficientemente eficazes (dependendo do uso que se pretende dar ao efluente tratado) e o cenário de escassez hídrica, aliado a uma demanda crescente, no qual os sistemas de coleta e tratamento de efluentes não são tão abrangentes

quanto necessário, optar por sistemas descentralizados de tratamento visando o reúso tem se tornado tema de investimentos e pesquisa. Os tratamentos avançados, tais como os PSM vem sendo disseminados para tratamento de efluentes industriais, sendo utilizados principalmente nas etapas de tratamento terciário (BENVENUTI et al., 2018).

Ao se considerar o tratamento de água e efluentes visando o reúso, a utilização de POA e PSM são considerados como melhores técnicas disponíveis (MTD), pois além de permitir o reúso de água são capazes de promover a recuperação de sais e outros compostos que podem servir de insumos para outros processos, atuando em alguns casos de maneira combinada, em processos híbridos de tratamento (RODRIGUES; BERNARDES, 2018).

Os documentos que constituem as MTD foram produzidos por um painel Europeu de especialistas que inclui representantes da indústria europeia e das Organizações Não Governamentais de Ambiente, com o objetivo de definir as melhores técnicas para diversos setores industriais. O conceito de MTD está amparado na ideia de que, sendo possível uma atividade econômica se desenvolver com menor impacto ambiental e menor risco à segurança ou saúde das pessoas, ela deve adotar aquela técnica ou tecnologia, desde que seu custo seja razoável, ainda que não seja o mais barato do mercado (LOUBET; 2017).

Em termos de efluentes industriais, o porte das empresas tem influência direta no montante que dedica ao tratamento e descarte adequado dos efluentes. Por mais que as empresas de grande porte estejam em um patamar mais elevado em termos de volume de resíduos produzidos, estas costumam ser menos negligentes quanto ao gerenciamento dos resíduos.

Em estudo sobre uma solução adotada na Índia, GHUMRA; AGARKOTI; GOGATE (2021) trazem uma revisão sobre a utilização de estações de tratamento de efluentes conjunta (*Common Effluent Treatment Plant – CETP*). Apesar de ser uma alternativa para indústrias de médio e pequeno porte não descartarem efluentes sem tratamento, a heterogeneidade dos efluentes de entrada é um grande desafio à eficiência de tratamento nessas estações. Como meio de contornar essas dificuldades, diferentes tecnologias de tratamento avançado foram investigadas como forma de adaptar as CETP já existentes mantendo os custos sustentáveis para as empresas. A combinação de alguns POA demonstrou ser mais

eficiente que o emprego das técnicas separadamente e a utilização de PSM superou o tratamento biológico convencional.

Para MANIKANDAN et al. (2022), os custos com o tratamento devem ser balanceados com o alcance dos parâmetros pretendidos, de acordo com uso final do efluente tratado. Antes de se ater a outras tratativas deve-se buscar mais eficiência na gestão hídrica, evitando desperdícios, por exemplo. Por outro lado, investir em tecnologias de tratamento de efluentes de alto nível é essencial, pois o tratamento adequado dos efluentes tem impacto direto na disponibilidade de água, uma vez que pode proporcionar a prática de reúso. Para tanto, diversas tecnologias de tratamento avançado são avaliadas, aliando a nanotecnologia para a remoção de solutos indesejados como metais e patógenos.

Palmer; Hatley (2018), trouxeram à discussão o tratamento de efluentes contendo surfactantes, os quais são corriqueiros em diversos usos industriais. Segundo o que foi apontado, não há na literatura o consenso sobre a eficiência de tratamentos convencionais para esse tipo de contaminante, sendo um problema significativo para o tratamento de efluentes industriais. Nesse cenário, os POA apresentam-se como uma alternativa, especialmente utilizado como pré-tratamento, pois quando não ocorre a completa oxidação dos compostos, estes tornam-se biodegradáveis e, portanto, passíveis de serem tratados em plantas de tratamento biológico.

3.4.1 Processos Oxidativos avançados

Os POA podem ser entendidos como métodos de oxidação em fase aquosa que alcançam a degradação do contaminante alvo devido à geração de radicais livres altamente reativos, especialmente o radical hidroxila (HO^\bullet), ainda que não exclusivamente por esse mecanismo. O HO^\bullet possui um alto poder de oxidação (Tabela 3) além de baixa seletividade, sendo eficiente na degradação de compostos orgânicos e organometálicos até sua completa oxidação, o que consiste na degradação da matéria orgânica tendo como produtos finais água, dióxido de carbono, íons inorgânicos e em alguns casos ácidos orgânicos de cadeia curta que são tipicamente menos tóxicos e passíveis de depuração microbiana (SIRÉS et al., 2014).

Tabela 3: Potencial eletroquímico de algumas espécies oxidantes.

Agente Oxidante	Potencial Eletroquímico (eV)
Oxigênio (molecular)	1,23
Dióxido de cloro	1,27
Cloro	1,36
Ozônio	2,08
Oxigênio (atômico)	2,42
Radical hidroxila	2,8
Flúor	3,06

Fonte: (SIRÉS et al., 2014)

De acordo com Santos de Araújo et al., (2016), os POA podem ser divididos em processos Químicos, Fotoquímicos, Sonoquímicos e Eletroquímicos e em muitos casos a combinação de POA pode produzir efeitos sinérgicos, onde a eficiência é maior que a da simples soma das técnicas. Tais processos surgem como uma alternativa para o tratamento de efluentes industriais contendo compostos que não são adequadamente degradados em processos convencionais de tratamento e em processos de tratamento visando reúso (MARCELINO, et al., 2013; BARBOSA et al., 2018; DA SILVA et al., 2018; HEBERLE et al., 2017).

A combinação de diferentes POA demonstrou resultados positivos quanto à degradação de espécies recalcitrantes, o que representa um avanço considerável na performance dos POA, no entanto ainda há espaço para muitos estudos, pois a efetividade desses processos é dependente de muitos fatores, tais como a complexidade da matriz a ser tratada, a concentração do contaminante, a

configuração do reator, a demanda por materiais específicos e o consumo energético que pode ser por vezes muito elevado (DEWIL et al., 2017).

Os POA vem sendo empregados e avaliados quanto sua eficiência de remoção de diferentes tipos de contaminantes, tanto para o tratamento de efluentes, quanto de água. O trabalho de SIVAGAMI; SAKTHIVEL; NAMBI, (2018) é um exemplo da utilização de POA no tratamento de efluentes industriais. Os autores testaram a utilização de diferentes POA como tratamento terciário de efluentes de curtume. O estudo envolveu a utilização de Fenton e Ozonização, além da combinação dos dois processos. Os resultados foram avaliados em termos de redução da demanda química de oxigênio (DQO) e foram alcançadas reduções de até 70% de DQO.

3.4.2 Processos de separação por membranas

De acordo com LUCA, MONTEGGIA (2003), o processo de filtração por membranas pode ser definido como um processo de separação que usa membranas semipermeáveis para dividir o fluxo em uma porção permeável e um material retido e as variáveis que interferem nos processos são o tamanho das espécies a serem separadas, os mecanismos de rejeição ou de reflexão, as forças motrizes do processo, a estrutura química, a composição das membranas e a geometria.

De um modo geral, as membranas podem ser classificadas em duas grandes categorias: porosas e densas. As membranas porosas consistem em uma matriz sólida com poros definidos, cujos tamanhos são variados, enquanto as membranas densas são filmes densos pelos quais as moléculas serão transportadas. Tanto as membranas densas quanto as porosas podem ser isotrópicas ou anisotrópicas, o que quer dizer que elas podem ou não apresentar as mesmas características morfológicas ao longo de sua espessura (BAKER, 2012).

Quanto aos processos utilizando membranas porosas, a natureza e o tamanho das espécies a ser separadas são parâmetros determinantes para a escolha do diâmetro dos poros da membrana, bem como outras características morfológicas como espessura e porosidade superficial. Já ao se considerar as membranas densas, as características físico-químicas da membrana e das espécies a serem separadas tem mais relevância, isto é, suas difusividades e concentrações na matriz da membrana e as forças motrizes que atuam nos componentes individuais (HABERT, 2006, STRATHMANN, 2011).

As membranas porosas apresentam fluxo de permeação elevado em comparação às membranas não porosas, que apresentam baixas taxas de permeação (MANIKANDAN et al., 2022). As membranas anisotrópicas possuem camadas com diferentes estruturas e composição, e a superfície externa tem característica densa e mais lisa, com pequenos poros, o que lhe confere alta seletividade e, à medida que se adentra ao longo da seção transversal da membrana, os poros vão aumentando de tamanho (KALLEM et al., 2022).

As membranas podem ainda diferir conforme diversas características, tais como sua estrutura, morfologia e material. Com relação ao material, é possível a divisão em dois grupos: membranas orgânicas e inorgânicas.

As membranas orgânicas, de macromoléculas ou polímeros, por possuírem grande versatilidade e técnicas de fabricação de baixo custo, são mais comumente utilizadas, ainda que as membranas inorgânicas (feitas de materiais como: metal, carbono, vidro e cerâmicas) possam apresentar maior resistência e durabilidade. Para a correta seleção do material da membrana polimérica, as características dos polímeros utilizados na fabricação das membranas têm que ser levadas em consideração, pois tem influência na dinâmica dos processos de separação (FIGOLI et al., 2017).

A natureza das ligações, o peso molecular e a complexidade da estrutura química determinam a estabilidade química e mecânica do polímero, indicando o quanto esse polímero poderá permitir a difusão em sua estrutura, por exemplo. Em outras palavras, a natureza do polímero que constitui a membrana poderá ditar o comportamento da membrana frente às condições do meio filtrante, impactando sua seletividade (HABERT, 2006, STRATHMANN, 2011). Acetato de celulose, poliestireno poliétersulfona, fluoreto de polivinilideno, poliamida, álcool polivinílico e quitosana são os polímeros mais utilizados na fabricação de membranas poliméricas (NASIR et al., 2019).

Para além das características das membranas, os PSM podem variar de acordo com diversas outras estruturas e mecanismos. Quanto ao tipo de escoamento é possível utilizar-se o modo de escoamento dito direto ou em linha, chamado *Dead-end* ou o tangencial à membrana, *Cross-flow*. O escoamento em modo direto, assemelha-se ao tipo tradicional de filtração, como pode ser visto na Figura 1(a), no qual a vazão de alimentação é perpendicular à superfície da membrana. Nesse caso, ocorre a formação de uma torta (acúmulo das partículas sólidas), favorecendo a

formação de *fouling* e polarização por concentração, representando maiores custos de manutenção e eventualmente a substituição da membrana em períodos mais curtos.

Em contrapartida, ao utilizar o modo tangencial (Figura 1(b)), apesar de estar associado a maiores custos de instalação e consumo energético, é possível alcançar maiores fluxos de permeado e uma redução do *fouling* e polarização por concentração (PAULEN; FIKAR, 2016). Tanto a polarização por concentração quanto o *fouling* são fenômenos resultantes do acúmulo das partículas rejeitadas pelas membranas, tendo o primeiro característica reversível, enquanto o segundo pode ou não ser reversível (SABLANI, 2001).

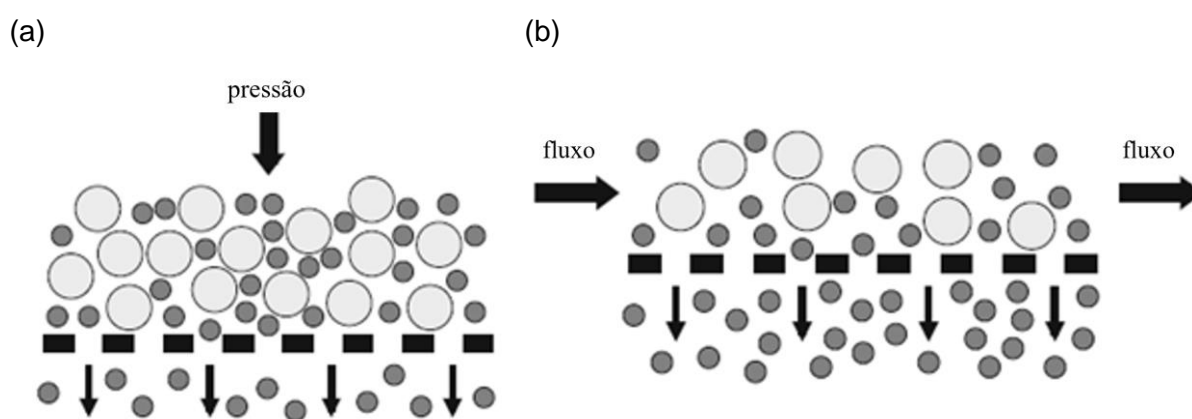


Figura 1: Tipos de escoamento (a) Direto e (b)Tangencial.
Fonte: PAULEN; FIKAR, 2016.

Um protocolo eficaz de limpeza é essencial para a manutenção dos PSM, uma vez que um dos principais problemas relacionados a estes processos é a queda nos valores de fluxo de permeado devido aos efeitos trazidos pela polarização por concentração e a formação de uma torta - camada composta pelos constituintes da solução de alimentação que foram retidos pela membrana. O *fouling*, mecanismo igualmente danoso ao desempenho dos PSM, não raro é resultado da polarização por concentração, mas também pode ter outras causas como a adsorção dos constituintes na superfície da membrana (STRATHMANN, 2011).

Para BAKER (2012), a polarização por concentração é a causa primária do *fouling*, e é causada pelo acúmulo de moléculas na superfície da membrana. O fenômeno ocorre, pois algumas moléculas rejeitadas pela membrana, devido ao seu tamanho, terão uma taxa de retorno ao seio da solução muito baixa e, por isso, se

acumulam em torno da superfície da membrana. A concentração desses solutos se torna tão alta que uma camada se forma e acaba se tornando uma barreira secundária ao fluxo de permeado.

O *fouling* limita a competitividade dos PSM e compromete o custo-benefício desses processos. Além disso, o *fouling* leva a vários efeitos deletérios incluindo queda de fluxo - o que representa queda de produtividade - aumento de custos devido ao aumento da demanda de energia, manutenção, produtos químicos e frequência de limpeza, degradação e substituição da membrana, bem como menor vida útil da membrana. É um fenômeno complexo que envolve a interação entre a solução de alimentação, propriedades da membrana e condições de operação. Diante disso, é fundamental o controle desses processos bem como utilizar formas de mitigação desses efeitos (MOHAMMAD et al., 2015).

Basicamente, o *fouling* pode ser classificado em 4 diferentes tipos: *fouling* orgânico, *fouling* coloidal (particulado), *scaling* (*fouling* inorgânico) e *biofouling* (*fouling* biológico) (MOHAMMAD et al., 2015). Entretanto, ao se tratar de soluções nas quais há uma mistura de solutos de diversas origens e características, como no caso de efluentes, os diferentes tipos ocorrem simultaneamente e, portanto, o termo *fouling* pode ser usado de modo a englobar todos os tipos. Ainda, de maneira geral, o *fouling* pode ser causado por diferentes mecanismos que acontecem de forma sequenciada ou simultânea, a saber: na adsorção ocorre a formação de um filme fino devido à interação das partículas de soluto com a membrana, nesse estágio pode ocorrer o bloqueio parcial ou completo dos poros; na sequência há formação de um depósito sobre a superfície da membrana aumentando a resistência hidráulica e diminuindo mais acentuadamente o fluxo de permeado e, por fim, ocorre a formação de uma torta com as macromoléculas e partículas coloidais que foram rejeitadas pela membrana (GRUSKEVICA; MEZULE, 2021).

As plantas de PSM requerem muitos metros quadrados de membrana para a realização dos tratamentos de modo a atender as demandas comerciais. Por esse motivo, ao longo do tempo foram sendo desenvolvidos meios de disposição que proporcionassem as melhores condições operacionais. A disposição das membranas em módulos foi um desafio nos anos 1960 e 1970, sendo os primeiros módulos desenvolvidos o módulo de placas planas e o tubular. Em seguida os módulos de fibra oca e espiral foram sendo desenvolvidas e conquistando espaço em diversas aplicações (BAKER, 2012).

Cada uma das configurações apresenta vantagens e limitações que estão relacionadas com a tecnologia em si e com a aplicação pretendida. Em termos de custo, a utilização dos módulos de placas planas é preterida em detrimento dos módulos de fibra oca, por exemplo. Entretanto, módulos de placas planas são boas opções em casos nos quais há ocorrência mais considerável de *fouling*. Módulos de fibra oca são extremamente suscetíveis a formação de *fouling*, portanto não são indicadas para soluções com alta concentração de particulados, nem com membranas de ultrafiltração. Na Tabela 4 estão apresentados alguns parâmetros relevantes na escolha dos módulos, inclusive apontando o importante fator da disponibilidade dos materiais de fabricação quanto a sua adequação ao módulo que se pretende utilizar, pois algumas combinações de processo e módulo podem se tornar impraticáveis (BAKER, 2012, PAULEN; FIKAR, 2016).

Tabela 4: Parâmetros para escolha dos módulos. Adaptado de BAKER, 2012.

Parâmetro	Fibra oca	Espiral	Placas Planas	Tubular
Controle da polarização por concentração e <i>fouling</i>	Ruim	Moderado	Bom	Muito Bom
Perda de carga	Alta	Moderado	Baixo	Baixo
Adequado para pressões altas	Sim	Sim	Sim	Pouco
Limitado a tipos específicos de material de membrana	Sim	Não	Não	Não

Para que ocorra o transporte de espécies através de uma membrana é necessário que exista uma força motriz agindo sobre ela. Dentre os principais processos, as forças que regem esses sistemas podem ser uma diferença de potencial elétrico (Eletrodialise), de concentração (Permeação de gases e Diálise) e de pressão. Os processos que utilizam o gradiente de pressão como força motriz são a Microfiltração (MF), Ultrafiltração (UF), Nanofiltração (NF) e Osmose Reversa (OR). Os principais PSM utilizados, bem como o resumo de suas características podem ser visualizados na Tabela 5 (HABERT, 2006). Outros processos utilizando membranas têm sido estudados e avaliados atualmente, principalmente para o tratamento de permeados e concentrados obtidos nos PSM citados por HABERT (2006). Entre estes processos pode-se citar a eletrodeionização (RATHI, B. Senthil; KUMAR, P. Senthil, 2020), deionização capacitiva (BENVENUTI, T. et al., 2022) e destilação por membranas (VENZKE, C.D. et.al.,2021).

Tabela 5: Processos de separação por membranas comerciais.

Processo	Força motriz	Material retido	Material que permeia	Aplicações
Microfiltração (MF)	ΔP (0,5 - 2 atm)	Material em suspensão, bactérias. Massa molar > 500k Da (0,01 μ m)	Água e sólidos dissolvidos	Esterilização bacteriana; clarificação vinhos e cervejas; concentração de células; oxigenação de sangue.
Ultrafiltração (UF)	ΔP (1 - 7 atm)	Colóides, macromoléculas. Massa molar > 5000 Da	Água (solvente), sais solúveis de baixa massa molar.	Fracionamento/concentração de proteínas, recuperação de pigmentos/óleos.
Nanofiltração (NF)	ΔP (5 - 25 atm)	Moléculas de massa molar média 500 < MM < 2000 Da.	Água, sais e moléculas de baixa massa molar.	Purificação de enzimas; biorreatores a membrana.
Osiose Reversa (OR)	ΔP (15 - 80 atm)	Todo material solúvel ou em suspensão.	Água (solvente).	Dessalinização de águas; concentração de suco de frutas; desmineralização de águas.
Diálise (DI)	ΔC	Moléculas de massa molar > 5000 Da.	Íons e orgânicos de baixa massa molar.	Hemodiálise; rim artificial; recuperação de NaOH.
Eletrodiálise (ED)	ΔE	Macromoléculas e compostos não iônicos.	Íons.	Concentração de soluções salinas; purificação de águas.
Permeação de Gases (PG)	$\Delta P \rightarrow \Delta C$	Gás menos permeável	Gás mais permeável.	Recuperação de hidrogênio; separação CO ₂ /CH ₄ ; fracionamento do ar.

Fonte: Adaptado de HABERT (2006).

A escolha do melhor processo está fundamentada na combinação dos diversos fatores que envolvem desde as características morfológicas e físico-químicas das membranas até sua interação com solutos, ou seja, quão permissiva a membrana será, a que tipo de soluto, tamanhos de partículas, e como as características do meio, como pH e temperatura, irão interferir. A determinação de tais parâmetros serve de base para a escolha do processo, bem como para a avaliação de sua eficiência.

Dentro desses parâmetros de importância para os PSM conduzidos por pressão está a permeabilidade da membrana e medida do fluxo de permeado (J_p), que corresponde a vazão por unidade de área da membrana. O fluxo de permeado pode ser volumétrico, mássico ou molar. Para o caso de fluxo volumétrico a Equação 1 define o volume que permeia a membrana por unidade de tempo (Q_p) pela área de membrana (A_m) dado em ($L.m^{-2}.h^{-1}$). Em termos de fluxo mássico a equação passa a ser escrita como na Equação 2, representada por ($kg.m^{-2}.h^{-1}$) onde a (m_p) é a massa de permeado e (t) o tempo em horas.

$$J_p = Q_p/A_m \quad \text{Equação 1}$$

$$J_p = m_p/t \cdot A_m \quad \text{Equação 2}$$

A taxa de transporte dos constituintes de uma mistura pela membrana é determinada pela força motriz atuante, pela mobilidade e concentração desses compostos na membrana. Para que ocorra o transporte de massa de uma fase para a outra, duas condições precisam ser satisfeitas: o estado termodinâmico entre as duas fases separadas pela membrana deve ser diferente e a membrana deve ter permeabilidade. Nesse sentido, a termodinâmica determina a força motriz atuante e a permeabilidade determina a taxa com que ocorrerá o transporte. Em membranas porosas o processo de separação está baseado no tamanho dos poros da membrana e no diâmetro dos componentes; se este for menor que o poro da membrana irá permear, caso contrário ficará retido. No caso das membranas densas o transporte ocorre pelo mecanismo de difusão (STRATHMANN, 2011).

Quando a membrana está submetida a um fluxo de água pura, o fluxo de permeado refere-se à uma medida de permeabilidade hidráulica. Segundo MULDER (1996), as membranas poliméricas que operam sob gradiente de pressão estão

sujeitas a sofrer deformações ao longo uso, devido a ação da pressão sobre suas estruturas. Essa deformação mecânica consiste no adensamento dos poros e provoca a queda nos valores de fluxo através da membrana. Após a retirada da pressão, a deformação persiste, pois este fenômeno, chamado de compactação, costuma ser irreversível. A fim de evitar que as membranas sofram compactação no decorrer do uso, é recomendado a realização de um ensaio no qual se submete as membranas à compactação prévia. Nesse ensaio, aplica-se uma pressão de 20 a 30% superior à pressão de trabalho e observa-se a estabilização dos valores de fluxo por um tempo de aproximadamente 3 horas (SOUZA, 2020). PERSSON; GEKAS; TRÄGÅRDH, (1995), em suas considerações sobre a compactação das membranas, trazem que a descrição mais comum para o fenômeno do fluxo de permeado por materiais porosos é partir da Lei de Darcy, segundo a Equação 3. A pressão atuante na membrana, pressão transmembrana (PTM), é representada por (ΔP) em Pascal (Pa), (μ) representa a viscosidade da água (Pa.s) e (R_m) , é a resistência da membrana em (m^{-1}) – a resistência da membrana é o oposto à sua permeabilidade.

$$J_p = \Delta P / \mu \cdot R_m \quad \text{Equação 3}$$

Rearranjando a Equação 3, de modo a considerar essa constante de proporcionalidade entre a PTM (ΔP) e o fluxo (J) como a permeabilidade hidráulica (L_p) , temos a Equação 4:

$$J_p = L_p \cdot \Delta P \quad \text{Equação 4}$$

A permeabilidade hidráulica (L_p) é dada experimentalmente pela inclinação da reta de fluxo de permeado *versus* pressão.

O fluxo crítico corresponde aquele fluxo no qual não há ou não é perceptível a ocorrência de *fouling*, isto é, a baixas PTM e conseqüentemente baixos fluxos de permeado, este pode ser considerado como o fluxo do solvente puro, já que, nessas condições, as partículas de soluto ainda não interagem com a superfície da membrana (KOLTUNIEWICZ, 2017).

GIACOBBO et al., (2018) avaliaram a ocorrência da polarização por concentração em membranas de UF e NF por meio da utilização de coeficientes de transferência de massa. A identificação do ponto no qual o fluxo crítico foi atingido

indicou em quais condições operacionais (PTM e Fator de concentração volumétrica) a polarização por concentração e conseqüentemente o *fouling* passam a ocorrer. Esse tipo de avaliação torna possível um melhor controle do processo, uma vez que possibilita a escolha das condições mais adequadas a evitar que esses fenômenos ocorram.

De acordo com MULDER (1996), à medida que ocorre aumento de pressão, a seletividade também aumenta porque a concentração de soluto no permeado diminui. A seletividade de uma membrana a um determinado soluto é dada pelo coeficiente de rejeição (R). O coeficiente pode ser obtido pela Equação 5 na qual (C_a) é a concentração do soluto na alimentação e (C_p) é a concentração do soluto no permeado.

$$R = \frac{C_a - C_p}{C_a} \cdot 100$$

Equação 5

Em termos das características da alimentação no sistema de PSM o pH e a temperatura podem ser considerados os principais parâmetros a serem monitorados. Isso se deve à influência que tais parâmetros exercem nos mecanismos de rejeição da membrana e na eficiência dos processos de limpeza. A dissociação de certos íons, que ocorre em determinadas faixas de pH, por exemplo, pode causar mudanças de carga na superfície da membrana, assim como um aumento na temperatura pode diminuir as taxas de rejeição a sais e aumentar os fluxos de permeado. Com relação à limpeza, a temperatura e o pH serão determinantes na remoção de depósitos na membrana, visto que compostos orgânicos e inorgânicos reagem de maneiras diferentes frente a mudanças desses parâmetros (GRUSKEVICA; MEZULE, 2021; MOHAMMAD et al., 2015).

3.4.3 PSM como alternativa de reúso

Os diferentes PSM, possuem aplicações nas mais variadas áreas, desde a indústria alimentícia (DE CASTRO et. al., 2017; OLIVEIRA, 2017) aos processos de tratamento de água e efluentes visando o reúso. REIG et al. (2016), utilizaram NF e ED para aproveitamento de Mg(II) e Ca(II) no processo de dessalinização de água do mar por OR, obtendo dessa maneira além de água de qualidade, insumos empregados no processo. Diferentes tipos de membranas de NF foram recentemente estudadas para tratamento de Drenagem ácida de minas, assim como o processo de osmose apresenta aplicações diversas sendo utilizado para o reúso de água na indústria e tratamento de água contendo medicamentos (LICONA; GEAQUINTO; FIGUEIREDO, 2018; LÓPEZ et al., 2020; XIONG et al., 2017).

Hespanhol (2015), considera os PSM como sistemas confiáveis com alto potencial para o tratamento avançado de efluentes para reúso, colocando outros processos e operações unitárias como coagulação, floculação, sedimentação e desinfecção como unidades coadjuvantes nos sistemas de tratamento. Em outro estudo, avaliando a possibilidade de reúso potável direto, HESPANHOL (2019) aponta que o monitoramento de parâmetros como pH, temperatura, vazão de alimentação e fluxo de permeado são indispensáveis para o alcance de resultados consistentes. Quanto à diferença de pressão na operação, a utilização de membranas de baixa pressão se mostrou interessante já que o fluxo se manteve praticamente o mesmo de quando o uso de membranas de alta pressão e a permeabilidade aumentou cerca de 77%. Além disso, ao se utilizar membranas de baixa pressão, há uma redução do custo operacional a longo prazo. Levando esses aspectos em consideração, o estudo chegou a uma proposição de maior potencial para a prática de reúso potável direto pela combinação dos processos de OR, oxidação fotoquímica e desinfecção.

Embora a prática do reúso potável direto ainda enfrente bastante resistência, os PSM são utilizados na produção de água potável em sistemas que praticam o reúso indireto planejado. Segundo WARSINGER et al. (2018), o uso de PSM para o reúso potável de água, assim como sistemas híbridos incluindo POA são alternativas já consolidadas. Em geral, os maiores empecilhos para a implementação desses sistemas ainda residem em uma questão normativa, visto que o reúso potável direto ainda não está amparado por mecanismos legais de forma ampla ao redor do mundo.

Apesar disso, locais que se encontram mais pressionados pela escassez hídrica estão na vanguarda dessa questão, lançando mão de processos como MF, UF, NF e OR para produção de água tratada e utilizando para recarga de aquíferos entre outros mecanismos para promover a reutilização da água de forma segura e legal. Dentro desse contexto, ampliar a percepção da população para com o reúso potável como meio de melhoria da gestão da água e enfrentamento da crise hídrica se faz essencial para elevar a questão ao nível de discussão normativo e legal.

Um dos problemas associados ao reúso potável está associado às incertezas com relação à presença de CPE em efluentes e suas possibilidades de remoção.

Rocha et al. (2017), investigaram publicações entre os anos de 2007 e 2017 que abordassem o tratamento e o reúso de efluentes da indústria farmacêutica. O levantamento chegou a 31 publicações acerca desse tema e concluiu que à época essa área de pesquisa ainda era incipiente no Brasil. Entretanto, o emprego de PSM com a finalidade de remoção de fármacos, assim como de outros CPE tem sido cada vez mais investigado devido suas potencialidades como tratamento avançado para o reúso. A utilização de membranas de NF para remoção para Norfloxacino, antibiótico de amplo espectro de utilização, foi avaliado por DE SOUZA et al. (2018). Duas membranas de NF com limites de retenção diferentes foram testadas, NF270 (400 Da) e NF90 (200 Da). As taxas de rejeição são dependentes da membrana e das características da solução, mas atingiram valores de 87% a 95%. Esse resultado aponta para a viabilidade das membranas testadas para o tratamento de efluentes visando reúso, pois atingiram boa remoção do antibiótico. Dessa forma, se apresenta como alternativa para o tratamento de efluentes contendo fármacos, como o efluente doméstico e de indústrias farmacêuticas.

Assim como os antibióticos e demais fármacos, outros CPE tiveram sua remoção por PSM investigada. KIM et al. (2018) apresentaram uma revisão de trabalhos utilizando OR, NF e UF para a remoção de CPE. Alguns dos apontamentos trazidos pelo trabalho é que o mecanismo de retenção dos CPE nas membranas de OR ocorre pela exclusão (devido ao tamanho das partículas) e por adsorção, enquanto para as membranas de UF e NF o mecanismo predominante é a atração eletrostática. Quanto à influência das características dos contaminantes nos mecanismos de retenção, quanto mais polar, menos volátil e menos hidrofóbico for um CPE menor será a retenção. Ainda, o estudo aponta que as membranas de osmose apresentam retenção de metais (> 95%) independentemente das

características do solvente e das condições de operação, enquanto a retenção por membranas de NF e UF é mais eficiente em condições neutras e alcalinas do que em meios ácidos. Por fim, o artigo fornece importantes subsídios para a escolha de PSM, principalmente para sistemas de reúso, nos quais pode ser imprescindível a remoção desses contaminantes.

O reúso de efluentes na indústria possui uma ampla gama de aplicações possíveis e está alinhado com a quebra de paradigma de produção “fim de tubo”, amparada em uma filosofia de reação, ou seja, de remediação e de controle da poluição para os preceitos da economia circular. A implementação de políticas de economia circular, dentre as diversas esferas de atuação, evidencia a necessidade de minimizar a geração de resíduos e de efluentes. Nesse contexto, a busca por alternativas de reúso é central, não só em termos de reúso de água como de outros insumos (FERREIRA et al., 2019; PASSINI et al., 2021; SILVA; CARVALHO; FONSECA, 2021).

LÓPEZ; GIBERT; CORTINA (2021), em artigo de revisão, destacam o uso de diferentes PSM para tratar um tipo particular de efluente industrial, que são os efluentes ácidos. Eles são provenientes da indústria da mineração, como drenagem ácida de minas (DAM) e dos processos hidrometalúrgicos de beneficiamento. As membranas de NF apresentaram resultados mais promissores em torno da recuperação dos metais em solução (acima de 90 % de rejeição), enquanto o tratamento visando o reúso de água é melhor atendido por processos de osmose e eletrodialise. Considerando o elevado consumo de água e, portanto, geração de grandes volumes de efluentes dessas indústrias, tratamentos que promovam a valorização desse tipo de efluente são imprescindíveis. Por fim, o artigo demarca uma tendência de crescimento dessas tecnologias, especialmente em países como China, Índia e Indonésia e destaca a importância ambiental e econômica da utilização dos PSM por permitirem não apenas o reúso da água, como também a recuperação de minerais de grande interesse comercial.

A utilização de PSM visando a recuperação ou apenas a remoção de fenóis foi verificada para efluentes de diferentes tipos de indústrias, como a indústria vinícola, petroquímica e de tintas e vernizes, por exemplo. (GIACOBBO et al., 2015; RAZA et al., 2019). O emprego dos diferentes tipos de PSM também tem sido explorado na área industrial visando o tratamento de efluente e a recuperação de água, sendo empregado em diferentes áreas. Zheng et. al. (2015) apontaram que a demanda por

membranas na China já em 2010 representava 15 % da demanda mundial, o que motivou a investigação da aplicação dos PSM no tratamento de efluentes industriais. O estudo apontou que as maiores geradoras de efluente eram as indústrias petroquímica, de papel, mineração e têxtil, sendo que as categorias que mais empregavam a tecnologia de membranas no tratamento de efluentes estavam na área petroquímica, de geração de energia e a indústria de aço. A utilização de OR ou de sistemas híbridos combinando OR com outro processo demonstrou ser a mais utilizada em indústrias cuja finalidade era o reúso de água (ZHENG, et. al., 2015; VENZKE, et al., 2018).

4 DESCRIÇÃO DA ÁREA DE ESTUDO

O estudo foi realizado em parceria com uma empresa do ramo metalmeccânico, fundada em 1947 e consolidada nos segmentos agrícola, rodoviário e automotivo e que desde 2012 atua também no segmento da construção. A empresa está organizada em duas unidades fabris, sendo a fábrica 1 a unidade mais antiga e a fábrica 2 a que abriga o segmento da construção.

Alinhada às tendências e primando pela inovação, a empresa faz uso de modernas tecnologias nos processos de estamparia, usinagem, solda e pintura para fabricação de peças e conjuntos metálicos e utiliza dos mesmos preceitos para a gestão ambiental e atendimento aos requisitos ambientais exigidos pela legislação.

O sistema de gestão ambiental integra o gerenciamento dos resíduos sólidos e dos efluentes líquidos gerados, seu tratamento e disposição final ou a destinação adequada. Cada linha de processo e cada tipo de material utilizado possui uma instrução que contempla como deve proceder a identificação, contenção, armazenamento e disposição conforme o caso específico. Dessa forma, cabe a cada linha a gestão de resíduos por ela gerados, no sentido de realizar o encaminhamento correto. O setor de meio ambiente fica responsável por verificar o cumprimento dos procedimentos recomendados, por meio de auditorias ambientais internas e pelo gerenciamento das licenças ambientais, estações de tratamento de efluentes líquidos (ETE), armazenamento dos resíduos sólidos e encaminhamento para descarte, entre outras atividades.

Por meio da área de Pesquisa e Desenvolvimento, criado em 2012, a empresa desenvolve e executa projetos e estudos que visam o aprimoramento de processos existentes, bem como a criação de novos processos e produtos, com base em uma articulação multidisciplinar e em parceria com outras áreas dentro da empresa, além de parcerias externas. Nesse sentido, foi criado um projeto com o objetivo de aprimorar a gestão hídrica da empresa, que iniciou em 2019, em uma parceria com a Universidade Federal do Rio Grande do Sul (UFRGS), por meio do Laboratório de Corrosão, Proteção e Reciclagem de Materiais (LACOR) da Escola de Engenharia da UFRGS.

4.1 Localização

A empresa possui uma unidade, localizada no Bairro Jaciandi, município de Panambi, região noroeste do estado do Rio Grande do Sul (Figura 2).



Figura 2: Localização da empresa em Panambi.

4.1.1 Características Gerais e Socioeconômicas de Panambi

De acordo com o último Censo, realizado em 2010, Panambi possui uma população de 38.058 habitantes sendo que destes, 34.562 vivem em área urbana. O município está a uma distância de 380 km de Porto Alegre e possui uma área de 490,823 km² (Instituto Brasileiro de Geografia e Estatística - IBGE, 2010).

Ainda, segundo o IBGE a população estimada para o ano de 2021 é de 44.583 habitantes. Em termos econômicos, Panambi ocupa a 7^o posição na microrregião e 97^o posição no estado com um PIB per capita de 51.209,05 reais e um Índice de Desenvolvimento Humano Municipal (IDHM) de 0,761 (IBGE, 2019).

Comparado aos outros municípios da região identificada como COREDE (Conselho Regional de Desenvolvimento) Noroeste Colonial, em levantamento realizado pela Fundação de Economia e Estatística, Panambi apresentou uma taxa de crescimento populacional mais expressiva na década de 2000 a 2010 - sendo a presença de indústrias do ramo metalmeccânico uma das razões associadas a esse movimento. A presença de tais indústrias tornou o mercado de trabalho na cidade mais competitivo, atraindo pessoas principalmente dos municípios vizinhos. Nesse sentido, a atividade econômica predominante na cidade passou por transformações e a agropecuária cedeu lugar ao setor industrial, bem como aos setores de comércio e serviços (BONADIMAN; TRENNEPOHL, [s.d.]).

4.1.2 Características hidrogeológicas de Panambi

O município está inserido na região hidrográfica do Uruguai, na bacia hidrográfica do Rio Ijuí. O principal rio do município é o Rio Fiuza, afluente do rio Ijuí e cuja nascente encontra-se no município vizinho de Santa Bárbara do Sul. Apesar da nascente não estar inserida no território do município, a maior parte do rio encontra-se no território de Panambi (HEMPE, Cléa et al., 2015).

De acordo com o Mapa Hidrogeológico do Rio Grande do Sul, Panambi está localizada na formação Serra Geral. Os aquíferos da região estão classificados com alta a média possibilidade para águas subterrâneas em rochas fraturadas, porém com capacidade específica, isto é, capacidade de produção, considerada baixa (entre 0,5 e 2 m³.h⁻¹.m⁻¹) (DE FREITAS et al., 2004).

O município possui 47 poços registrados junto ao Sistema de Informações de Águas Subterrâneas (SIAGAS) do Serviço Geológico do Brasil (CPRM) sendo destes, 5 utilizados para abastecimento público urbano.

4.1.3 Sistema de Abastecimento e Disponibilidade Hídrica

Segundo o Atlas Brasil de Abastecimento Urbano de Água de 2021, da Agência Nacional de Águas (ANA), o município possui sistema individual de abastecimento, operado pela Companhia Estadual de Saneamento (CORSAN). A captação de água para abastecimento é realizada no Rio Fiuza, sendo o mesmo, juntamente com 5 poços, suficiente para o abastecimento urbano; entretanto o sistema de abastecimento que conta com uma Estação de Tratamento de água apresenta

necessidade de ampliação (ANA, 2021). Por meio do portal da CORSAN foi possível identificar que o município apresenta problemas de abastecimento, no entanto estão em curso obras para ampliação do sistema de captação e abastecimento, além de ampliação da ETA existente (CORSAN, 2021).

A partir das normais climatológicas disponibilizadas pelo Instituto Nacional de Meteorologia (INMET) no período de 1981 a 2010 a distribuição da precipitação acumulada ocorreu de forma homogênea ao longo do ano variando entre 125 a 200 mm.mês⁻¹. O que se pode perceber é que o final do verão (meados de março) tende a ser mais seco, enquanto a primavera apresenta tendência a ser mais úmida (meados de outubro). Para o último período analisado, de 1991 a 2020, a precipitação média também apresentou distribuição homogênea, estando majoritariamente na faixa de 140 mm.mês⁻¹. No entanto, cabe ressaltar que na comparação entre o período com a menor e o período com a maior precipitação acumulada, a diferença aumentou, variando de 100 mm no mês de agosto a 220 mm em outubro.

A crise hídrica atravessada no ano de 2021, considerada a mais severa em 91 anos segundo a ONS (Operador Nacional do Sistema Elétrico), afetou especialmente a Bacia Hidrográfica do Rio da Prata, formada pelos rios Paraná, Paraguai e Uruguai, cujas vazões apresentadas estiveram bem abaixo das médias históricas. Sendo assim, não apenas o fornecimento de água e energia esteve vulnerável a racionamentos, como o fornecimento de energia elétrica se tornou mais caro (CPRM, 2021).

Nesse contexto, o município de Panambi, inserido na região hidrográfica do Uruguai, decretou situação de emergência devido à estiagem no mês de janeiro de 2021 e instituiu a bandeira tarifária de escassez hídrica a partir do mês de setembro de 2021, com duração até abril de 2022 (HIDROPAN DISTRIBUIDOR DE ENERGIA S.A, 2021, PANAMBI, 2022).

A questão hídrica é, portanto, um ponto de atenção para o município de Panambi, sobretudo considerando a presença de grandes empresas que demandam o uso de água.

4.2 Sistema de tratamento de efluentes atual

O sistema atual de tratamento de efluentes da empresa é formado por duas ETE físico-químicas e uma ETE biológica. Os efluentes industriais são submetidos a um tratamento convencional, constituído primeiramente por uma etapa de coagulação e floculação, nas ETE físico-químicas 1 e 2 (FQ1 e FQ2) das fábricas 1 e 2, respectivamente, e posteriormente é aplicado o processo de tratamento biológico, um esquema simplificado do sistema pode ser visualizado na Figura 3.

A FQ1 opera com vazão máxima de tratamento de $20 \text{ m}^3 \cdot \text{h}^{-1}$ e está dividida em dois sistemas de tratamento. O sistema 1 recebe os efluentes gerados nos processos de pintura – que não contenham tinta – e os demais efluentes gerados nos processos de usinagem, estamparia, limpeza de equipamentos, pisos e laboratórios. O sistema 2 trata o efluente que contenha tinta. Posteriormente as correntes de efluentes industrial tratadas são misturadas e encaminhadas para a ETE biológica.

Na FQ2 o procedimento de tratamento também ocorre separando o efluente com tinta. Neste caso, porém, o efluente com tinta passa por um pré-tratamento e depois entra ao sistema sendo misturado com o efluente bruto sem tinta e a partir daí segue as mesmas etapas que a FQ1. A vazão ideal do sistema de tratamento é de 3 a $6 \text{ m}^3 \cdot \text{h}^{-1}$.

O efluente sanitário é composto pelo gerado nos sanitários e refeitório, sendo tratado diretamente na ETE biológica. Entretanto, o volume produzido no refeitório passa por tratamento preliminar devido a presença de gordura.

Os efluentes industriais tratados nas ETE físico-químicas 1 e 2 são misturados com o sanitário em um tanque de homogeneização, do qual serão encaminhados para o reator biológico com volume de 400 m^3 , em uma vazão máxima de $21 \text{ m}^3 \cdot \text{h}^{-1}$. Em seguida ocorre a decantação (com recirculação do lodo) e cloração do efluente clarificado. O efluente tratado final é aspergido de modo a fazer a irrigação de gramíneas e eucaliptos.

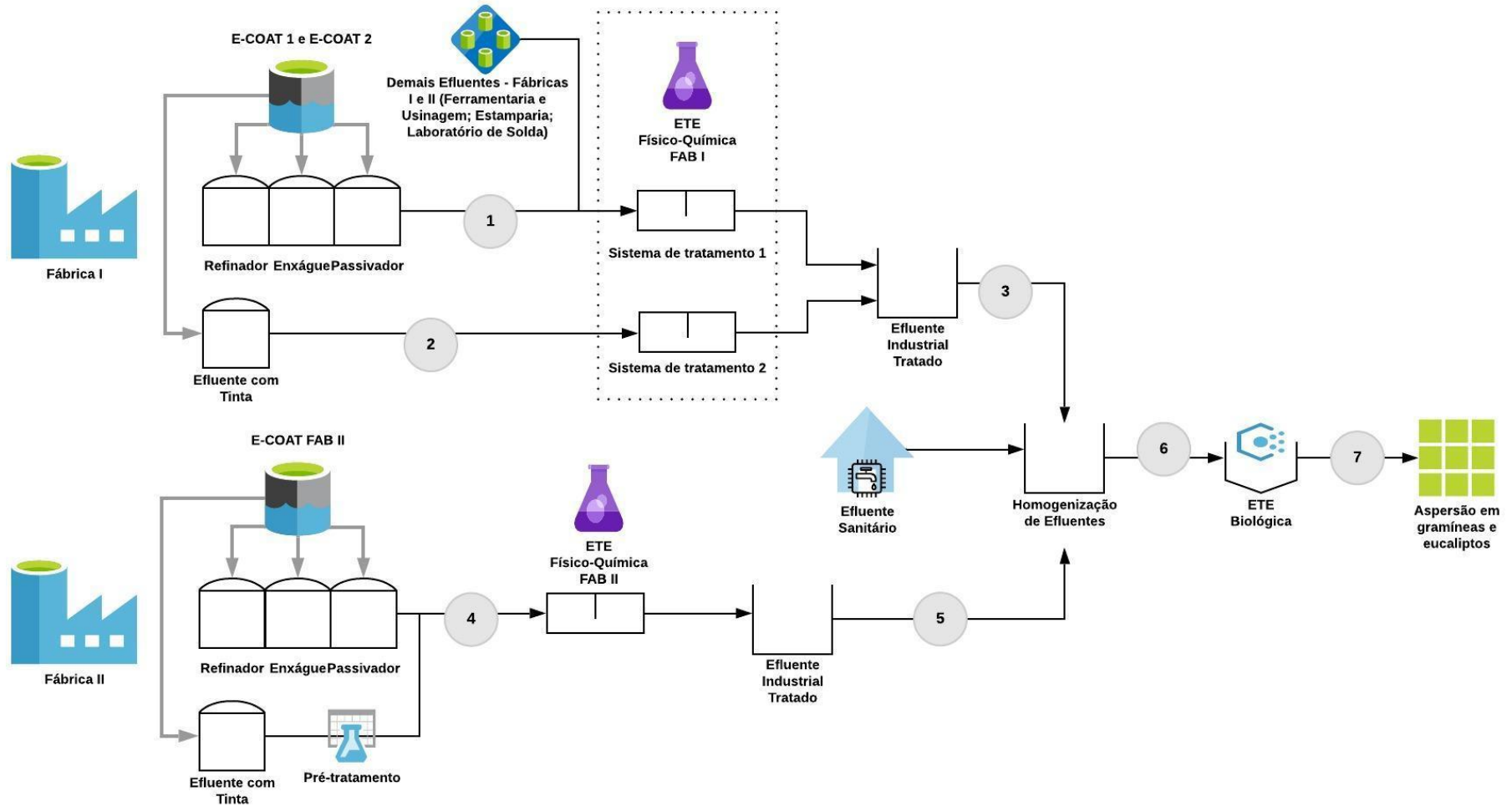


Figura 3: Fluxograma do Sistema de Tratamento de Efluentes da empresa. Fonte: Autor.

5 MATERIAIS E MÉTODOS

Com base em visitas técnicas e com o auxílio do setor de meio ambiente, inicialmente foi realizada uma análise do sistema de tratamento e das demandas de água da empresa a partir de dados fornecidos pelo setor.

Além disso, com a finalidade de caracterizar os efluentes líquidos gerados foram selecionados pontos de amostragem capazes de descrever a composição do efluente e as variações apresentadas em decorrência das mudanças no processo produtivo e das etapas de tratamento aplicadas. Para caracterização do efluente, foram desenvolvidas análises físico-químicas.

Considerando os resultados da etapa de caracterização do sistema e dos efluentes, foi possível determinar qual tecnologia de tratamento avançado utilizar - optando-se por Processos de Separação por Membranas – e a partir disso foram realizados ensaios para determinação das melhores condições operacionais. O esquema com o resumo das etapas realizadas pode ser visualizado na Figura 4.

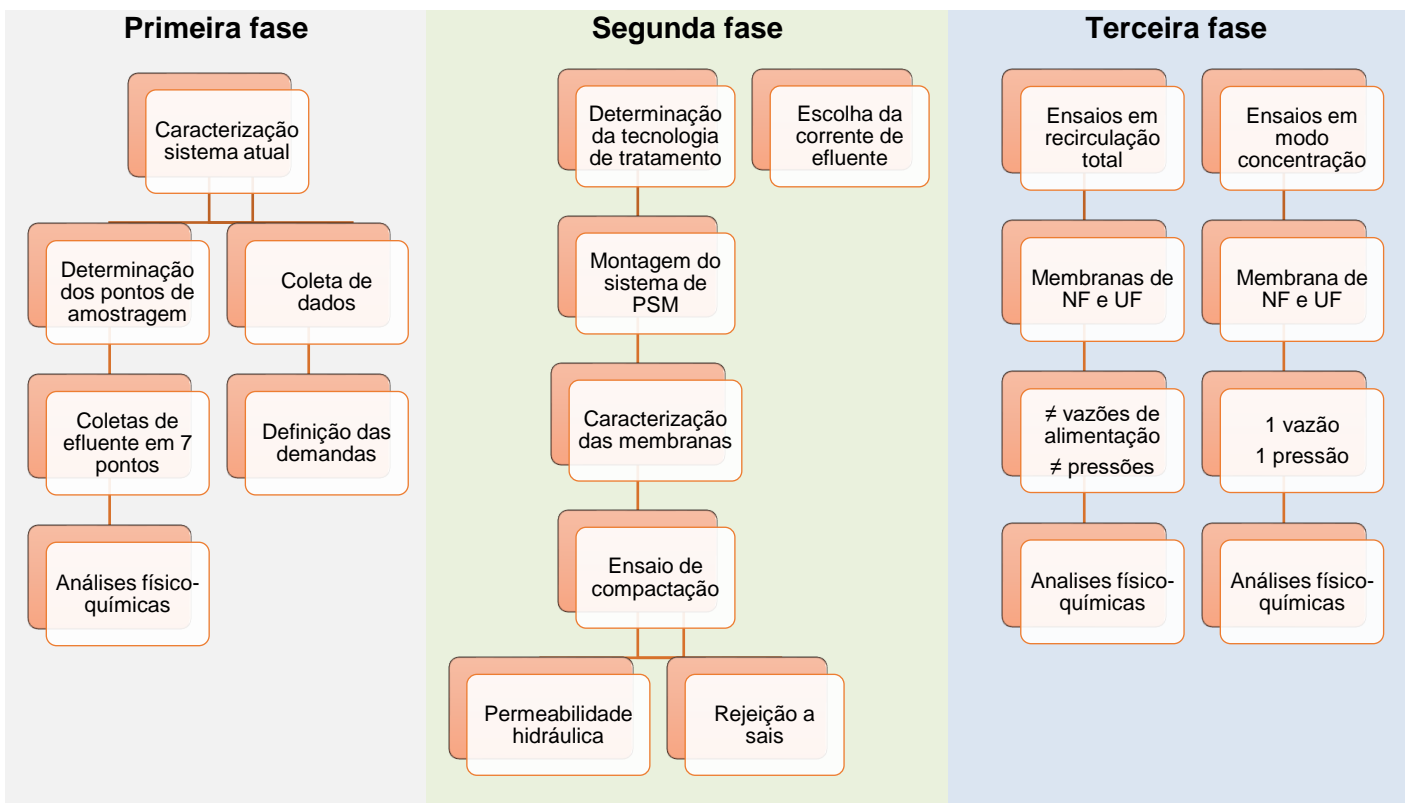


Figura 4: Esquema das etapas realizadas, divididas em três fases de desenvolvimento.

5.1 Caracterização do sistema e dos efluentes bruto e tratados na empresa

5.1.1 Histórico de análises dos efluentes da empresa

A empresa do ramo metalmeccânico realiza a análise mensal de diferentes pontos do sistema de tratamento de efluentes junto à empresa terceirizada, contratada para esse fim. Essas análises ter por finalidade monitorar a eficiência do tratamento, bem como o cumprimento dos padrões de descarte definidos pela FEPAM e acordados na licença ambiental de operação. Além disso, são realizadas análises trimestrais da água subterrânea captada nos 4 poços da empresa, Poço 01 (Fábrica), Poço 02 (Associação), Poço 03 e 04.

Para verificar a qualidade do efluente ao longo do tempo, foi realizada análise dos laudos mensais do efluente tratado final e da água subterrânea no período de janeiro de 2017 a julho de 2019. Os parâmetros do efluente verificados mensalmente são: Demanda Bioquímica de Oxigênio (DBO), Demanda Química de Oxigênio (DQO), Fenol, Fósforo total, Nitrogênio Amoniacal, Nitrogênio Total Kjeldhal (NTK), Sólidos Sedimentáveis, Sólidos Suspensos, Teor de Cálcio, Teor de Ferro, Teor de Magnésio, Teor de Manganês, Teor de Níquel, Teor de Sódio, Teor de Zinco e Óleos e graxas totais.

Com relação à água subterrânea, os parâmetros são: Alcalinidade (total ou livre), Cloretos, Coliformes Totais, Condutividade, Cor Aparente, Dureza Total, *Escherichia coli*, Fluoreto, Nitratos (expresso como Nitrogênio), pH, Sólidos Totais Dissolvidos (SDT), Teor de Chumbo, Teor de Cromo, Teor de Ferro, Teor de Manganês e Turbidez.

5.1.2 Demanda de água na empresa

A água utilizada na empresa possui duas origens distintas, água subterrânea de poços da própria empresa e água da rede de distribuição. São quatro poços perfurados dos quais é retirada a água utilizada nos processos, não estando necessariamente os quatro poços em operação concomitantemente. Parte do volume captado passa pelo processo de deionização e parte é utilizado *in natura*. A água para consumo nos bebedouros, restaurante e banheiros é fornecida pela CORSAN.

O consumo de água foi analisado por meio de balanço hídrico fornecido pelo setor de meio ambiente. O balanço hídrico foi realizado considerando o volume de efluente tratado diariamente em comparação ao consumo de água da CORSAN e, por diferença, se obteve uma aproximação do consumo de água subterrânea. Ainda, a quantidade de água utilizada em diferentes processos que possuem medição de vazão foi utilizada como complementação, com base nos valores consumidos no período entre junho de 2018 e junho de 2019. A partir desses dados, foi realizada uma comparação de consumo conforme a categoria de uso e a fonte da água.

5.1.3 Pontos de amostragem

Com base no sistema atual de tratamento de efluentes na empresa, foram selecionados 7 pontos de amostragem, conforme pôde ser visto na Figura 3. Tais pontos foram escolhidos a fim de caracterizar cada corrente de efluente existente, visando elencar as possibilidades de tratamento avançado que serão pertinentes e melhor ajustadas ao sistema. Na Tabela 6 é possível verificar a identificação de cada ponto.

Para obter um monitoramento adequado das flutuações nas características do efluente, foi definido uma rotina de coleta semanal, ocorrendo em diferentes dias da semana, e em diferentes turnos durante um período de três meses.

Dessa maneira, foram coletadas amostras três vezes por semana – segundas, quartas e sextas-feiras – duas vezes por dia (meio da manhã e fim da tarde) nos sete pontos de amostragem definidos.

As amostras foram coletadas em recipientes de 1 L e acondicionados ao abrigo da luz e calor, sendo os efluentes oriundos do tratamento biológico (ponto 7) mantidos refrigerados. Cada uma das amostras foi submetida às mesmas análises.

Tabela 6: Identificação dos pontos de coleta de amostras.

Ponto	Identificação
1	Entrada do efluente bruto sistema 1 (Fáb. 1)
2	Entrada do efluente bruto sistema 2 (Fáb. 1)
3	Saída do efluente tratado na FQ1
4	Entrada do efluente bruto (Fáb. 2)
5	Saída do efluente tratado FQ2
6	Saída do tanque de equalização
7	Saída do efluente tratado da ETE Biológica

5.1.4 Análises físico-químicas do efluente

As amostras coletadas em cada ponto de amostragem foram caracterizadas por diferentes métodos analíticos, a saber: pH, condutividade elétrica, carbono orgânico dissolvido (COD) e cromatografia iônica (CI). A realização das análises envolve a prévia calibração dos equipamentos e o preparo das amostras.

5.1.4.1 pH

O potencial hidrogeniônico das amostras foi medido utilizando-se o aparelho modelo PHS-3B da marca PHTECK previamente calibrado.

5.1.4.2 Condutividade elétrica

Foi medida utilizando o equipamento LAB 1000 da marca PHTECK previamente calibrado.

5.1.4.3 Carbono Orgânico Dissolvido

Para essa análise foi necessário realizar a filtração das amostras. Foram utilizados filtros para seringa da marca Chromafil em Teflon (PTFE), com poro de 0,45 μm e 25 mm de diâmetro. Após a filtragem, cerca de 10 mL da amostra foi disposta em frascos específicos para esse equipamento (*vials*).

O COD foi determinado pelo analisador TOC-L CPH Shimadzu, utilizando-se o método NPOC, o qual analisa o Carbono Orgânico Não Purgável.

Após a realização da análise a amostra é descartada e os *vials* limpos com água destilada e deionizada, *overnight* em solução de ácido nítrico 5% e enxágue final com água destilada e deionizada e água ultrapura (*Mili-Q*).

5.1.4.4 Cromatografia Iônica

O preparo das amostras para essa análise envolve, além da filtração, a diluição em água *Mili-Q*. A diluição é realizada de acordo com os valores de condutividade elétrica apresentada por cada amostra, assegurando que a condutividade final da amostra não ultrapasse o máximo de 200 $\mu\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$.

O equipamento DIONEX ICS 3000 acoplado a um detector de condutividade foi utilizado para as análises de cromatografia iônica. A separação dos cátions foi realizada com a coluna IonPac[®] AS23 2 x 250 mm e a dos ânions com a coluna IonPac[®] CS12A 2 x 250 mm. O eluente utilizado para a detecção dos ânions consiste em uma mistura de 4.5 $\text{mmol}\cdot\text{L}^{-1}$ de Na_2CO_3 e 0.8 $\text{mmol}\cdot\text{L}^{-1}$ de NaHCO_3 e para identificação dos cátions, 11 $\text{mmol}\cdot\text{L}^{-1}$ de H_2SO_4 .

5.2 Ensaio de PSM

5.2.1 Equipamento

O equipamento utilizado nos ensaios de filtração em escala piloto foi o modelo Lab Unit M20 (Figura 5) fornecido pela Alfa Laval. Este modelo permite a utilização de membranas de UF, NF e OR. O tanque de alimentação tem capacidade de 10 L, sendo possível operar com volumes maiores acoplado um tanque externo ao equipamento.

A configuração dos módulos de membranas é do tipo pratos planos circulares, no qual cada célula de permeação é constituída de um par de membranas intercaladas com um prato coletor de

permeado. Os pratos são separados por espaçadores, que direcionam o fluxo de alimentação proporcionando um escoamento uniforme. Em cada prato existe um tubo coletor para o permeado, o que permite testar diferentes membranas simultaneamente. A membrana é constituída por uma camada porosa e uma ativa. Quando dispostas nos módulos, a parte porosa toca o prato coletor e a ativa, o espaçador.

O equipamento pode trabalhar com até 20 módulos sobrepostos, comprimidos por um sistema hidráulico que fixa os módulos. O sistema opera com fluxo da alimentação *cross flow* (tangencial ou cruzado), sendo possível realizar ajustes na vazão de alimentação em um painel digital e monitorar a vazão por meio de um rotâmetro de capacidade 0 - 1000 L.h⁻¹.

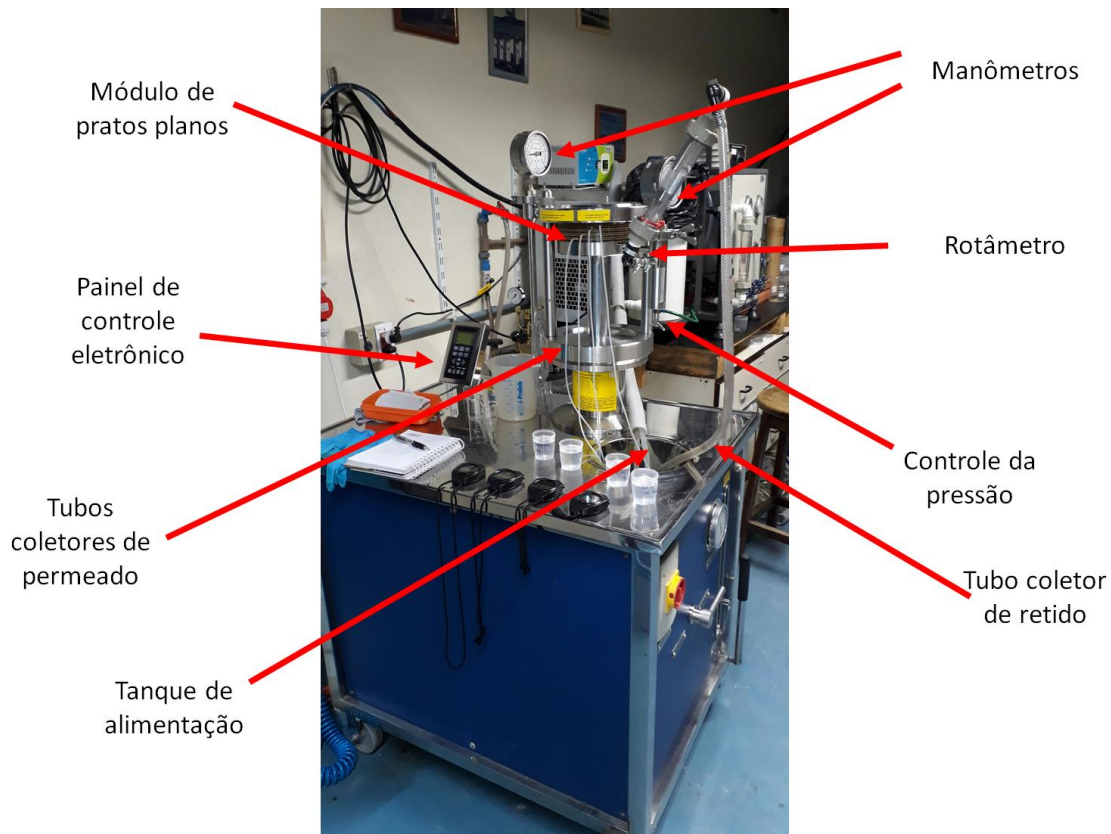


Figura 5: Equipamento de filtração escala piloto.

5.2.2 Membranas utilizadas

A partir dos resultados da etapa de caracterização do efluente, foi possível selecionar as membranas mais indicadas para o tratamento pretendido. Dessa forma, foram escolhidas membranas planas poliméricas, sendo duas de nanofiltração e duas de ultrafiltração, com características diferentes entre si para realização dos ensaios. As membranas diferem em material e massa molecular de corte (MMCO) – limite de retenção molecular (Da). Os nomes das membranas, assim como suas características encontram-se resumidas na Tabela 7.

Tabela 7: Membranas utilizadas.

Membrana	Tipo (planas)	Material	Marca	MMCO (Da)
NF90	Nanofiltração	Poliamida	Filmtec® – DOW Química (EUA)	200
NF270	Nanofiltração	Poliamida	Filmtec® – DOW Química (EUA)	400
XT	Ultrafiltração	Polietersulfona	Synder Filtration (EUA)	1000
ST	Ultrafiltração	Polietersulfona	Synder Filtration (EUA)	10000

As membranas de NF foram fornecidas pela Filmtec® – DOW Química, Estados Unidos e são membranas planas de filme fino de poliamida. Já as membranas de UF foram fornecidas pela Synder Filtration, também dos Estados Unidos, e são membranas planas de polietersulfona.

As membranas de poliamida recebem destaque por suas características mecânicas, térmicas, químicas e estabilidade hidrolítica, sendo um material indicado especialmente para membranas que operam com gradientes de pressão mais altos. Já a polietersulfona é largamente utilizada para membranas de ultrafiltração dado sua estabilidade térmica e resistência química (MULDER, 1996). A estrutura molecular de ambos os materiais pode ser visualizadas nas Figura 6a e 6b.

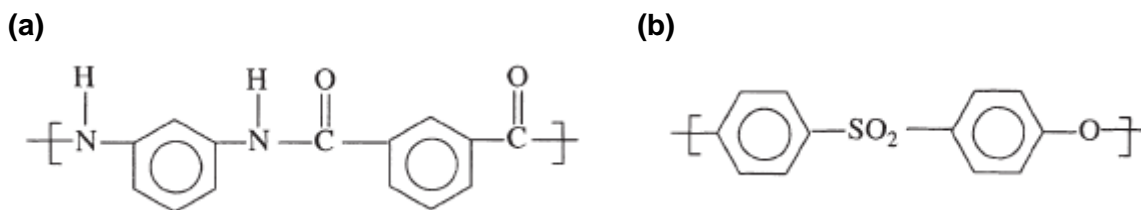


Figura 6: Estrutura química do material das membranas. (a) poliamida aromática (membranas de NF) e (b) polietersulfona (membranas de UF).

5.2.3 Caracterização das membranas

As membranas foram cortadas de modo que cada uma tivesse 180 cm², e foram instaladas aos pares, totalizando 360 cm² de área em cada módulo.

Após a instalação dos módulos uma pressão externa de aproximadamente 400 bar foi aplicada para fechar os módulos.

Para iniciar os ensaios, o primeiro procedimento foi a limpeza das membranas. Para tal, após enxágues com água Deionizada (água DI), se utilizou uma solução alcalina de hidróxido de sódio (NaOH, 0,1 M) a um pH de aproximadamente 9, a uma temperatura de 30°C durante 30 minutos. Após esse tempo, desprezando a solução alcalina, foram realizados enxágues com água DI até que o pH da água do sistema estivesse próximo ao neutro.

Assim que realizada a limpeza, foi possível iniciar a etapa de caracterização das membranas, começando com a compactação, procedimento essencial para evitar que ocorram deformações mecânicas nas membranas ao longo do uso.

O ensaio de compactação foi realizado a uma PTM de 15 bar, durante um período de 3 horas, utilizando água DI a uma temperatura de 25°C. Durante o ensaio foram retiradas alíquotas de tempos em tempos cronometrando-se o tempo de coleta e pesando as massas coletadas, obtendo-se assim medidas de fluxo mássico (por meio da Equação 2) e determinando sua variação ao longo do tempo.

Ao final das 3 horas de compactação a uma pressão fixa, foram aplicadas pressões menores, de 12, 10, 8, 6, 4 e 0 bar. A cada alteração de pressão, respeitando-se o tempo de 30 minutos para garantir a estabilização dos parâmetros (temperatura e pressão), foram retiradas amostras para o cálculo de fluxo mássico em cada pressão. Dessa forma, a permeabilidade hidráulica das membranas pôde ser determinada.

Além da permeabilidade hidráulica, a caracterização das membranas ainda contou com a determinação do coeficiente de rejeição de sais. Foram preparadas soluções a uma concentração de 2 g.L⁻¹, utilizando três sais de diferentes massas moleculares: cloreto de sódio (NaCl), sulfato de sódio (Na₂SO₄) e sulfato de magnésio (MgSO₄). Os ensaios foram realizados a 25 C°, e as coletas realizadas após 30 min, sendo a condutividade elétrica aferida logo após a coleta. O coeficiente de rejeição foi determinado a partir da Equação 5 **Erro! Fonte de referência não encontrada.** Em todos os ensaios da etapa de caracterização a vazão de alimentação utilizada foi de 480 L.h⁻¹.

5.2.4 Ensaios com efluente

O efluente real, que será tratado por PSM, foi coletado após tratamento convencional por lodos ativados na ETE biológica da empresa, no local caracterizado como ponto 7 do sistema atual. As coletas foram feitas em garrafas de 5 L e o efluente foi pré-filtrado em papel filtro. Por se tratar de efluente real, no qual a atividade microbiana pode alterar as características das amostras iniciais, os volumes já previamente filtrados foram armazenados sob refrigeração e mantidos em *freezer* nos casos em que foi preciso armazenar por mais tempo. Desse modo, buscou-se garantir uma maior homogeneidade ao longo dos ensaios

Durante a caracterização, bem como em todos os ensaios, o controle da temperatura se faz importante. Para tanto utilizou-se um banho ultra termostático (marca Nova Ética) no tanque de alimentação, monitorando-se a temperatura com termômetro.

5.2.5 Ensaios em modo de recirculação total

Desde a limpeza às etapas de caracterização, o fluxo ocorreu em modo de recirculação total. Nesse modo de operação, as correntes de permeado misturam-se ao retido e retornam à alimentação continuamente.

Além disso, foram realizados ensaios em modo de recirculação total com o efluente real, utilizando as diferentes membranas, variando a vazão de alimentação e a pressão. Foram utilizadas as vazões de 480 e 850 L.h⁻¹ e foram tomadas medidas de fluxo nas pressões de 0, 4, 6, 8, 10 e 12 bar. Com esses ensaios foi possível verificar os valores de permeabilidade hidráulica, bem como a qualidade do permeado em cada configuração.

5.2.6 Ensaios em modo de concentração

Nos ensaios em modo de concentração ocorre a separação entre a corrente de permeado e a de retido, permitindo retornar à alimentação apenas a corrente de retido. O fluxo de permeado é recolhido com a utilização de uma proveta volumétrica, o que permite o controle do volume permeado em função do tempo de filtração. De tempos em tempos foram retiradas amostras para monitoramento do fluxo mássico e amostras de permeado e retido foram coletadas para análise em determinados fatores de concentração volumétrica (FCV). O FCV é determinado com a utilização da Equação 6, na qual o termo (Va_i) corresponde ao volume de alimentação inicial e (Vp) ao volume de permeado retirado. Além disso, a taxa de recuperação de água ($Y_{\%}$) foi monitorada a partir da aplicação da Equação 7.

$$FCV = Va_i / Va_i - Vp \quad \text{Equação 6}$$

$$Y_{\%} = (Vp / Va_i) \cdot 100 \quad \text{Equação 7}$$

Para esses ensaios foram utilizadas uma membrana de NF e uma de UF, NF270 e ST, respectivamente. Os ensaios ocorreram a uma vazão de alimentação de 480 L.h⁻¹ e uma pressão de 6 bar, parâmetros esses determinados a partir dos resultados de filtração em modo de recirculação total.

Ao longo dos ensaios de filtração, sejam eles em modo de recirculação total ou concentração, é necessário realizar a limpeza do sistema com água DI após cada ensaio e verificar a efetividade da limpeza por meio dos valores de permeabilidade hidráulica. Se esta corresponder a pelo menos 90 % do valor determinado inicialmente, considera-se que o sistema está adequado para o próximo uso. Dessa forma, se procura garantir a integridade e funcionalidade das

membranas. Caso esse valor não seja atingido faz-se necessário a repetição do processo de limpeza ou a utilização de limpezas mais agressivas, seja pela alteração de pH, temperatura ou pressão.

Sendo assim, foram realizadas limpezas com água DI entre cada ensaio. Em alguns casos, foram necessárias diversas repetições para que se alcançasse o valor de permeabilidade hidráulica de referência. Algumas situações exigiram a utilização de solução alcalina, assim como o emprego de temperaturas mais altas.

5.2.7 Análises realizadas

As amostras coletadas nos ensaios de filtração foram caracterizadas pelos mesmos métodos analíticos utilizados na etapa de caracterização do efluente: pH, condutividade elétrica, COD e Cl, já descritos no item 5.1.4 (página 57).

Além disso, a água do poço utilizada pela empresa e as amostras coletadas nos ensaios de concentração foram analisadas por Espectroscopia de Emissão Atômica por Plasma Acoplado Indutivamente, conhecida pela sigla do nome em inglês, ICP-OES (*Inductively Coupled Plasma Optical Emission Spectrometry*).

As análises no ICP-OES tiveram como objetivo a identificação da presença das principais espécies metálicas tanto na água subterrânea utilizada na empresa, quanto na água de reúso obtida após o tratamento com membranas. Para tanto foi utilizado equipamento da marca Agilent modelo 5110. Os metais analisados foram ferro, manganês, níquel, zinco e magnésio.

6 RESULTADOS E DISCUSSÃO

6.1 Caracterização do sistema atual

6.1.1 Análises mensais do efluente final realizadas pela empresa

Com intuito de melhorar a visualização dos valores, em função da diferença nas concentrações entre os compostos analisados, os resultados das análises de cada ano foram segmentados em 4 faixas de concentrações diferentes.

Na Tabela 8 é possível verificar os parâmetros de descarte definidos pela FEPAM, constantes na LU (Licença Única) para o descarte por aspersão de efluente tratado em área de reflorestamento de eucalipto e cultivo de grama de jardim.

Confrontando os limites estabelecidos na LU com os valores encontrados nas Figuras 7, Figura 8 e Figura 9, relativos às análises realizadas mensalmente pela empresa durante os anos de 2017, 2018 e 2019, pode-se perceber que o processo de tratamento de efluentes utilizado é capaz de alcançar os parâmetros de descarte adotados pela FEPAM e acordados conforme licença ambiental, a exceção de alguns parâmetros, como níquel.

Tabela 8: Concentrações limites para os parâmetros de descarte por aspersão de efluente tratado de acordo com o definido pela FEPAM e constante na LU.

Parâmetro	Limite (mg.L ⁻¹)
Alumínio	5,00
Arsênio	0,10
Bário	5,00
Boro	0,50
Cádmio	0,01
Chumbo	0,50
Cianeto	0,20
Cloretos	106,50
Cobalto	0,05
Cobre	0,20
Cromo hexavalente	0,10
Ferro	5,00
Fluoreto	1,00
Manganês	0,20
Mercúrio	0,01
Molibidênio	0,01
Níquel	0,20
Selênio	0,02
Sulfeto	1,00
Vanádio	0,10
Zinco	2,00
pH	6,5 - 8,4
Ovos Helminthos	<=1 ovo.L ⁻¹
Coliforme termotolerantes	<= 10 ³ .L ⁻¹

Além disso, a análise desses dados é utilizada para identificar as características do efluente final do sistema de tratamento atual. Conforme as figuras abaixo, o teor de sódio é o parâmetro que mais desponta, alcançando o maior valor em 2017 (Figura 7). Em 2018 e 2019 (Figura 8 e Figura 9) o teor de sódio segue alto, porém de forma mais homogênea entre os meses. Juntamente ao cálcio, ferro, magnésio, nitratos e sulfatos, o sódio é um dos principais constituintes inorgânicos dos efluentes sanitários, o que leva a consideração de que o efluente apresentou características conforme já descrito em outros trabalhos (PARRON; MUNIZ; PEREIRA, 2011, ACUÑA et al., 2023). Além disso, é possível perceber a presença de elementos como o níquel e zinco, próprios do efluente industrial. Essas características apontam que a tecnologia aplicada ao reúso deve comportar a remoção adequada de, principalmente, compostos inorgânicos.

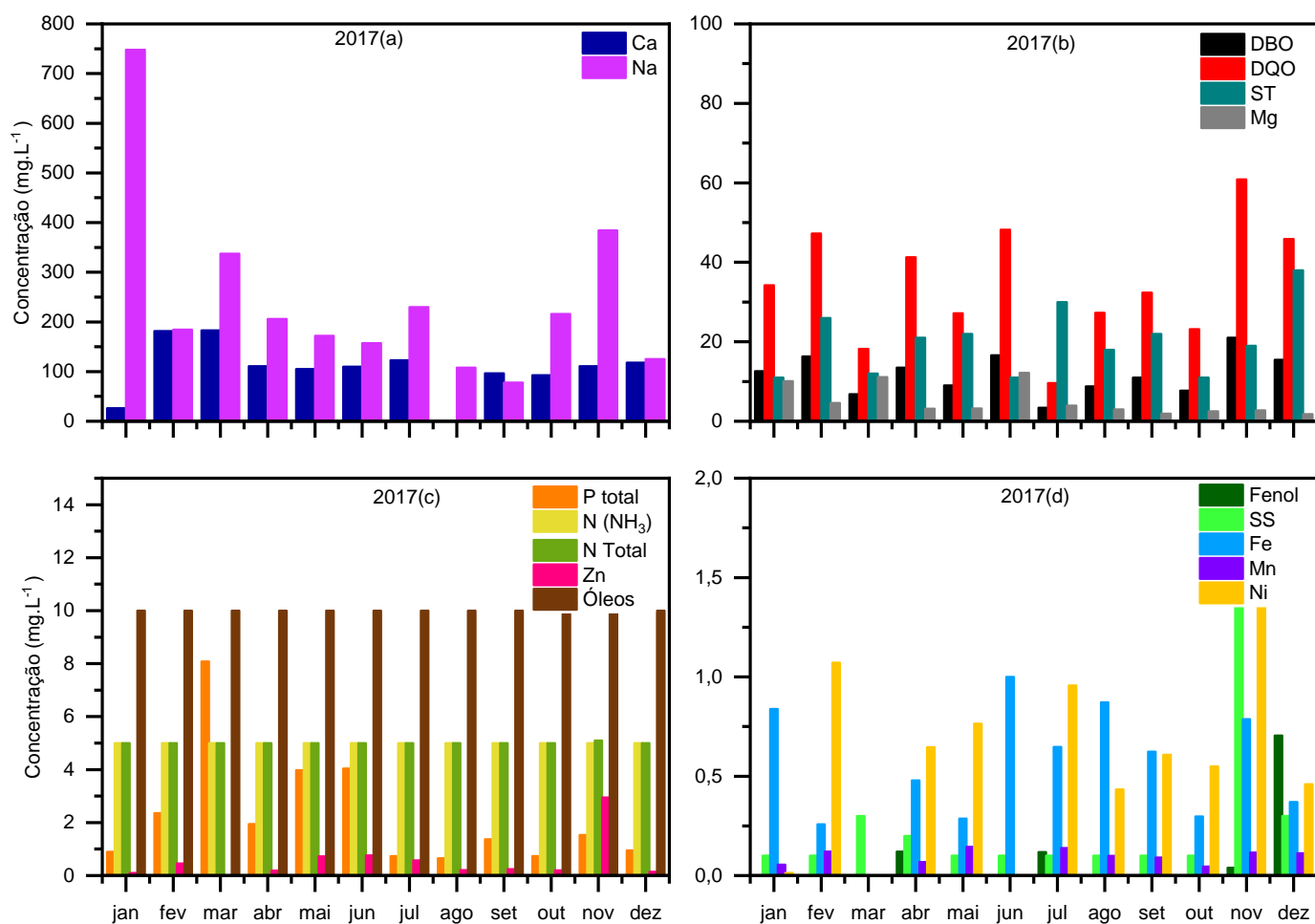


Figura 7: Análises mensais realizadas pela empresa no ponto 7 (efluente final, após todas as etapas de tratamento na ETE da empresa) no ano de 2017. Onde: (a) Elementos com concentrações de até 850 mg/L; (b) até 100 mg/L; (c) até 15 mg/L e (d) até 2 mg/L.

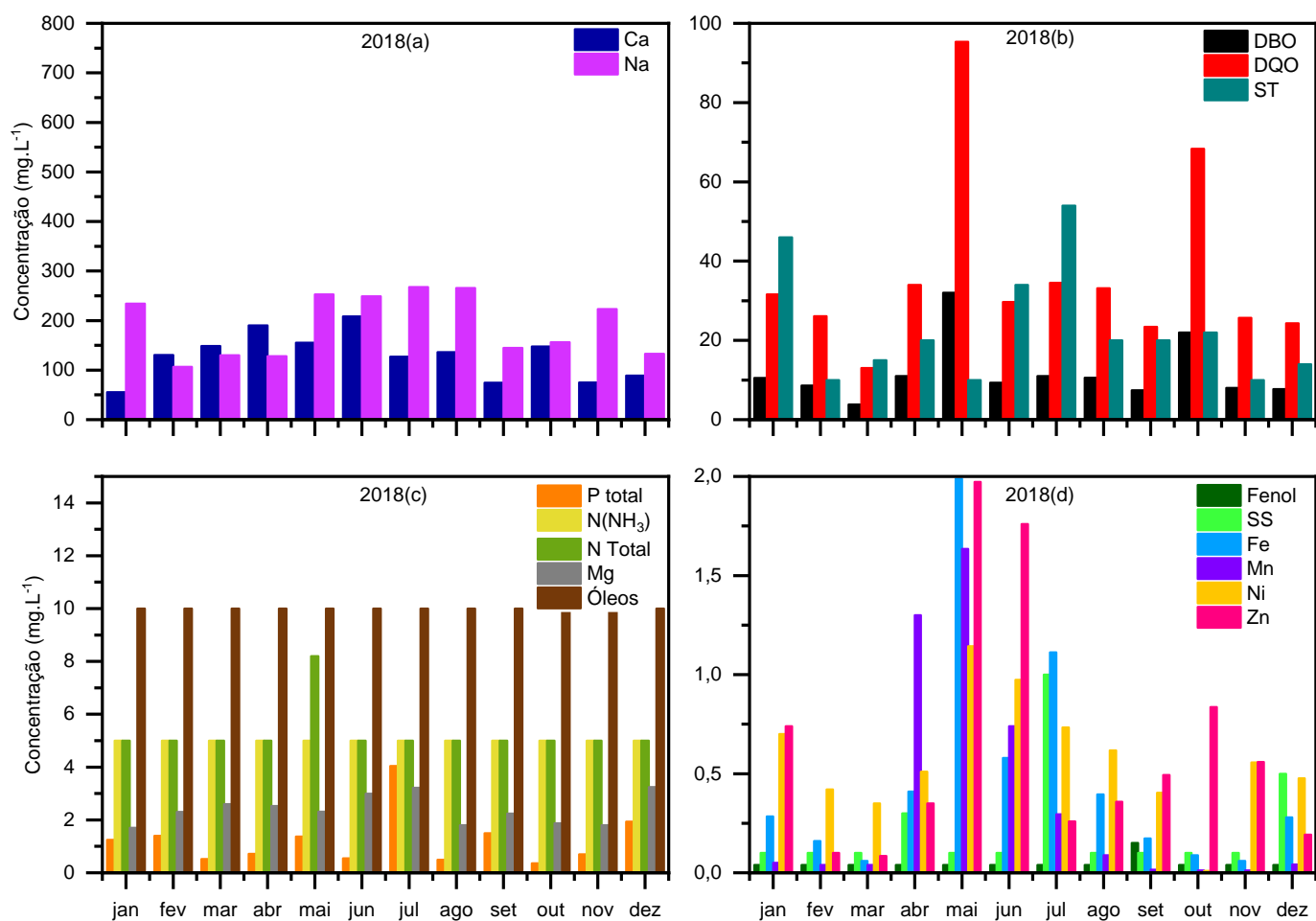


Figura 8: Análises mensais realizadas pela empresa no ponto 7 no ano de 2018. Onde: (a) Elementos com concentrações de até 850 mg/L; (b) até 100 mg/L; (c) até 15 mg/L e (d) até 2 mg/L.

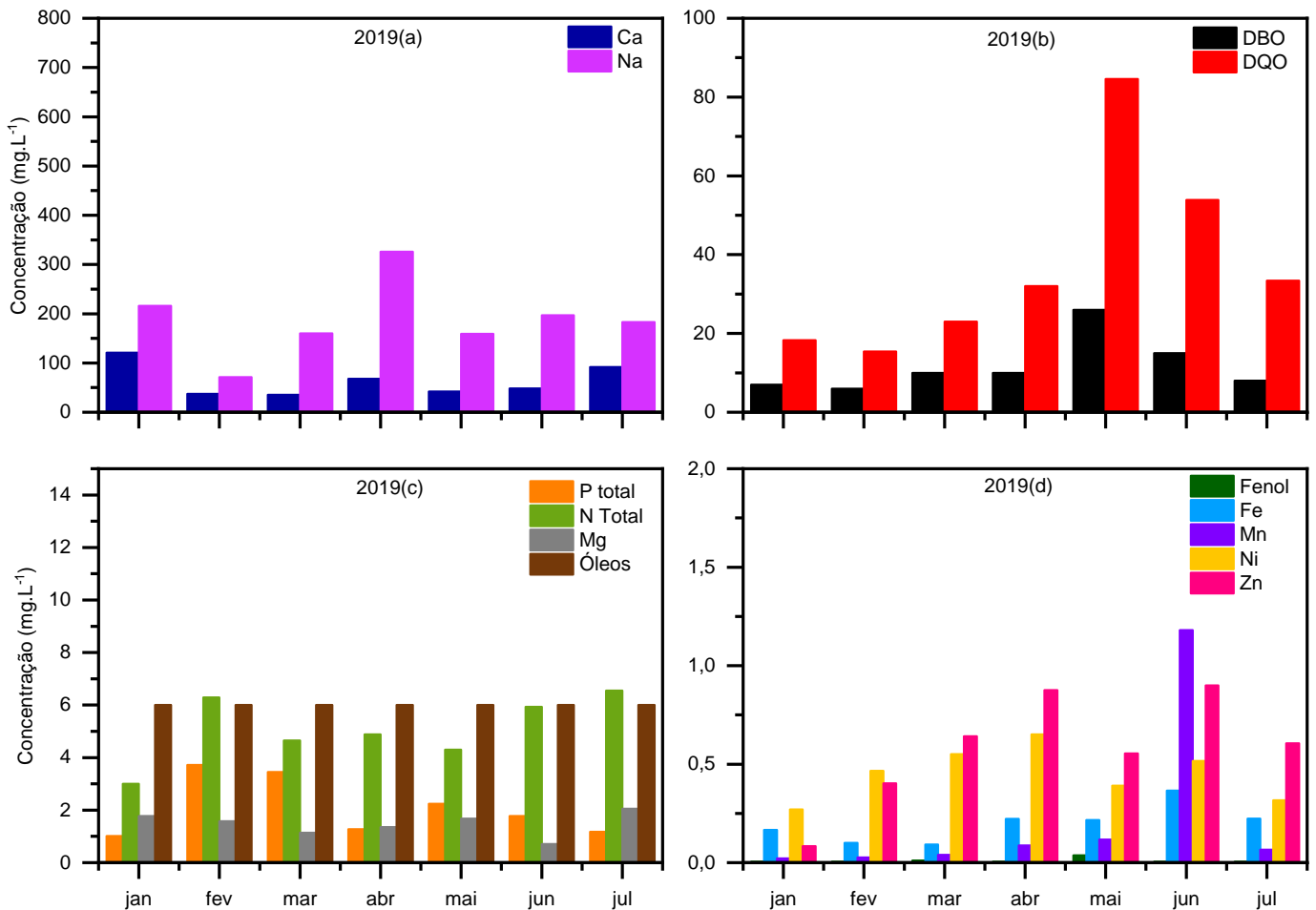


Figura 9: Análises mensais realizadas pela empresa no ponto 7 no ano de 2019. Onde: (a) Elementos com concentrações de até 850 mg/L; (b) até 100 mg/L; (c) até 15 mg/L e (d) até 2 mg/L.

Assim como a qualidade do efluente tratado obtido no ponto 7 do atual sistema, o conhecimento das características da água subterrânea é fundamental, pois indica a qualidade da água atualmente utilizada para os processos de pintura, parâmetros tais que devem ser respeitados para controle de qualidade dos procedimentos.

No ano de 2017, 3 poços da empresa eram utilizados, ao passo que em 2018 foram utilizados 2 e em 2019 somente 1. Na Figura 10 são apresentados alguns dos parâmetros analisados da água subterrânea e é possível perceber que a concentração deles varia de modo semelhante, o que pode ser um indicativo de que não há interferências pontuais que possam alterá-los.

Dos parâmetros analisados – coliformes totais, condutividade, cor aparente, *Escherichia coli*, pH e turbidez – cabe destacar a presença de coliformes totais nas 4 análises realizadas em 2017 para o Poço Associação, duas vezes no Poço 3 e uma vez no Poço fábrica. No segundo trimestre de 2019 também foi detectado coliformes totais no poço 3.

Essa informação serve de alerta para possíveis contaminações, já que as bactérias do grupo coliforme são utilizadas como indicadores de poluição fecal. Entretanto, para confirmação da contaminação seriam necessários outros estudos, pois a verificação da espécie *Escherichia coli* foi

negativa em todas as análises. Essa espécie é considerada melhor indicador de contaminação fecal, visto que algumas bactérias identificadas nas análises como grupo coliformes totais podem ser oriundas de outras fontes que não fezes, podendo ser encontradas naturalmente em solos e vegetais, enquanto a espécie *Escherichia coli* é encontrada em abundância no trato intestinal humano e de animais de sangue quente, não sendo isolada em outros meios (SILVA et. al., 2006). O histórico de análises da água subterrânea indica que o padrão de qualidade vem se mantendo estável e não ofereceu interferências no processo de pintura. Dessa forma, o mesmo padrão de qualidade será requerido ao efluente tratado por PSM para este seja reutilizado como água de processo, ainda que os parâmetros físico-químicos aqui analisados estejam restritos ao solicitado pela outorga, não refletindo toda a gama de análises realizadas no efluente tratado.

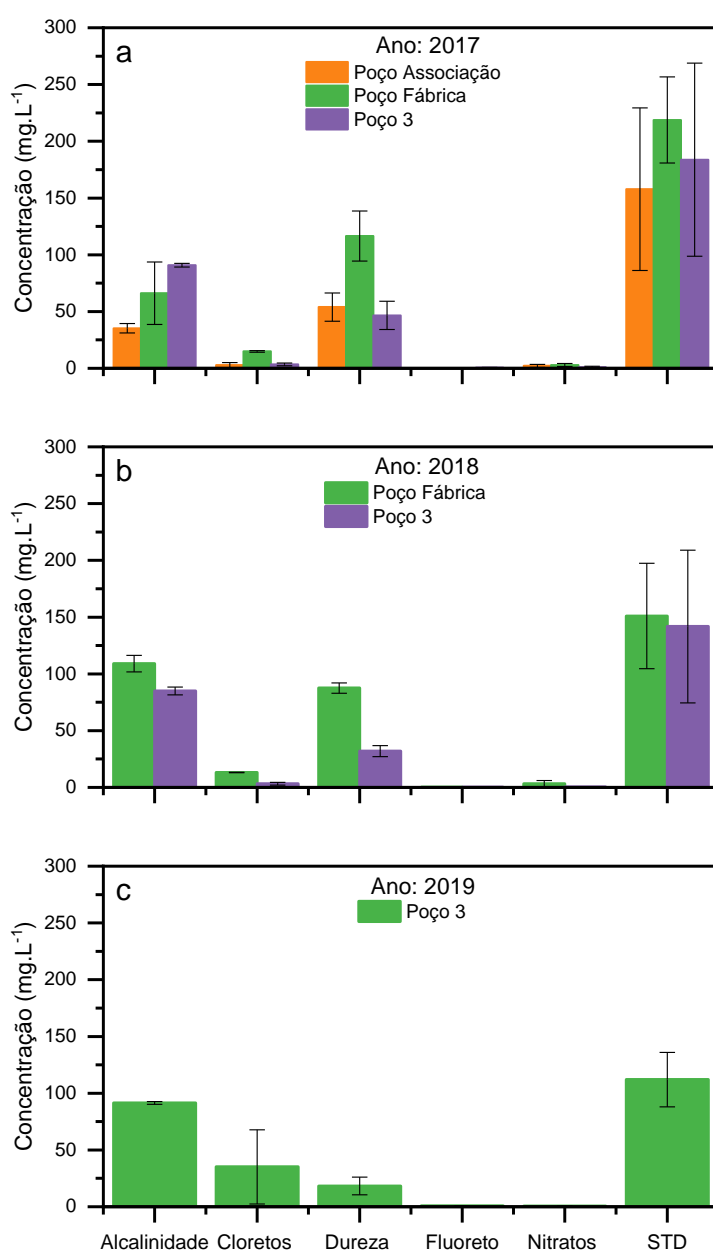


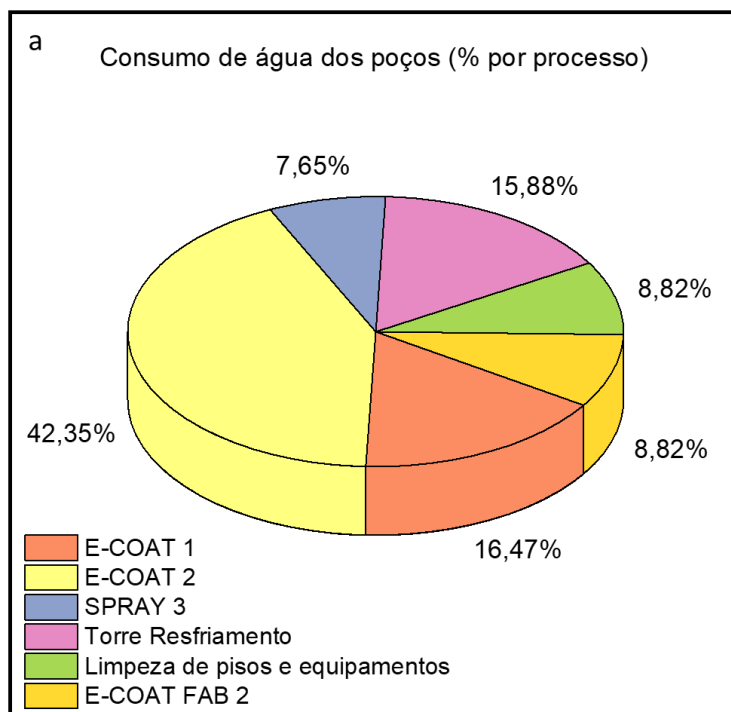
Figura 10: Monitoramento trimestral da água subterrânea, com parâmetros requisitados nas outorgas. Onde: (a) análises realizadas nos poços em operação em 2017; (b) análises realizadas nos poços em operação em 2018 e (c) análises realizadas nos poços em operação em 2019.

6.1.2 Demanda de água por categoria de uso: Balanço hídrico

A água subterrânea é usada principalmente nas linhas de tratamento de superfície, como pode ser visto na Figura 11a. A água que é captada dos poços é utilizada tanto *in natura* (água industrial) quanto deionizada (água DI), sendo aplicadas nas linhas de pintura por eletrodeposição – pintura E-coat. Durante as etapas iniciais do processo é realizado o pré-tratamento das peças, incluindo as etapas de desengraxe e fosfatização, com água industrial, enquanto após a fosfatização a água utilizada é a água DI.

Juntas, as E-coat 1, E-coat 2 e Spray 3 e a E-coat da fábrica 2 consomem em média de 128 m³.d⁻¹, correspondendo a 75,29 % do total consumido. A água subterrânea também é utilizada na torre de resfriamento e para limpeza de pisos e equipamentos, com 42 m³.d⁻¹ o que totaliza um consumo de 170 m³.d⁻¹ da água subterrânea no período analisado (entre junho de 2018 e junho de 2019).

Os dados fornecidos também indicam o consumo da rede de distribuição pública de água, que é utilizada para consumo humano (restaurante e bebedouros) e nos banheiros (Figura 11(b)), que apresentou no período analisado uma média de consumo de 115 m³.d⁻¹, sendo o restaurante responsável por 39% desse valor.



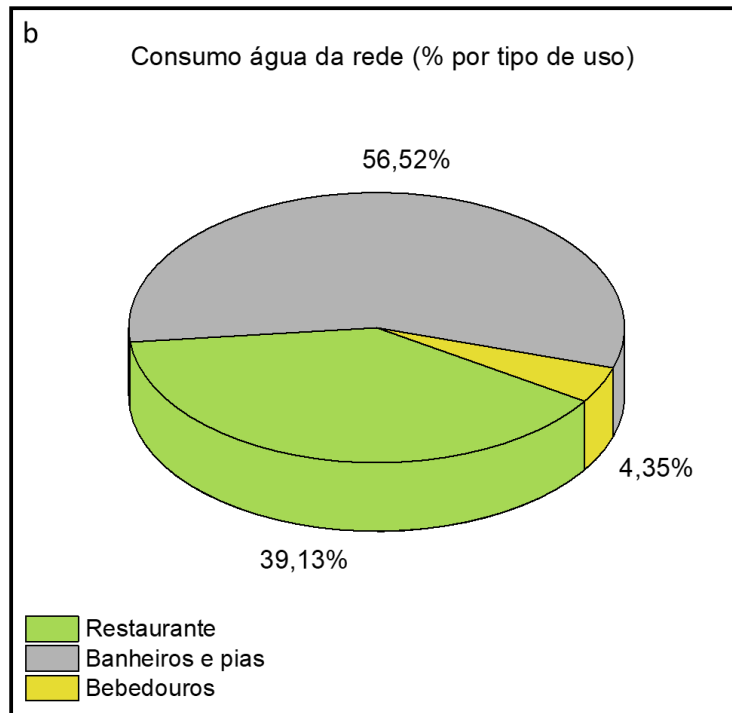


Figura 11: Consumo de água por categoria de uso no período de junho de 2018 a junho de 2019. Onde, **(a)** água captada nos poços – consumo total $170 \text{ m}^3 \cdot \text{d}^{-1}$ e **(b)** água fornecida pela CORSAN – consumo total $115 \text{ m}^3 \cdot \text{d}^{-1}$.

6.1.3 Variação de pH, condutividade e COD

Foram recebidas e analisadas no LACOR um total de 251 amostras durante o período de amostragem. Cada ponto foi analisado separadamente de modo a identificar a flutuação nas características do efluente em cada etapa do sistema.

A quantidade de amostras analisadas em cada ponto, assim como um panorama das modificações sofridas no efluente, encontra-se na Tabela 9, onde podem ser observados os valores máximos e mínimos encontrados em cada parâmetro, assim como os valores médios, desvios e o coeficiente de variação (CV).

O CV é considerado uma medida importante da precisão de resultados e é amplamente utilizado em diversas áreas por ser uma medida adimensional. Indica o desvio-padrão em porcentagem da média (MARCOS; MARIANO; DANIELE, 2018; SCHMILDT et al., 2017). Desse modo, o CV foi utilizado como uma medida da dispersão dos valores no conjunto de dados em torno da média, por meio da aplicação da Equação 8, onde (s) representa o desvio-padrão e (x), a média aritmética.

$$CV = (s/x) \cdot 100$$

Equação 8

Tabela 9: Variações de condutividade, pH e COD.

Ponto 1. Total de amostras analisadas: 41						
Parâmetro	Unidade	Máximo	Mínimo	Média	Desvio	CV (%)
Condutividade elétrica	$\mu\text{S.cm}^{-1}$	3920,00	379,00	828,30	656,94	79,31
pH		11,72	6,74	7,96	1,15	14,41
COD	mg.L^{-1}	130,40	0,46	35,91	38,79	108,03
Ponto 2. Total de amostras analisadas: 31						
Parâmetro	Unidade	Máximo	Mínimo	Média	Desvio	CV (%)
Condutividade elétrica	$\mu\text{S.cm}^{-1}$	13470,00	199,00	1492,64	3212,31	215,21
pH		9,36	1,38	6,22	1,56	25,09
COD	mg.L^{-1}	1019,00	4,61	204,21	304,10	148,91
Ponto 3. Total de amostras analisadas: 41						
Parâmetro	Unidade	Máximo	Mínimo	Média	Desvio	CV (%)
Condutividade elétrica	$\mu\text{S.cm}^{-1}$	4860,00	614,00	1311,08	884,54	67,47
pH		11,96	6,53	9,19	1,55	16,88
COD	mg.L^{-1}	279,80	0,00	51,19	60,40	118,00
Ponto 4. Total de amostras analisadas: 29						
Parâmetro	Unidade	Máximo	Mínimo	Média	Desvio	CV (%)
Condutividade elétrica	$\mu\text{S.cm}^{-1}$	4520,00	1435,00	3721,76	715,07	19,21
pH		10,75	7,52	8,99	1,04	11,58
COD	mg.L^{-1}	959,70	7,98	142,00	180,37	127,02
Ponto 5. Total de amostras analisadas: 28						
Parâmetro	Unidade	Máximo	Mínimo	Média	Desvio	CV (%)
Condutividade elétrica	$\mu\text{S.cm}^{-1}$	7420,00	3580,00	5076,21	915,66	18,04
pH		10,82	7,72	9,40	0,68	7,24
COD	mg.L^{-1}	307,60	17,23	96,33	65,92	68,44
Ponto 6. Total de amostras analisadas: 41						
Parâmetro	Unidade	Máximo	Mínimo	Média	Desvio	CV (%)
Condutividade elétrica	$\mu\text{S.cm}^{-1}$	4170,00	896,00	1358,93	599,00	44,08
pH		9,46	6,23	7,95	0,80	10,04
COD	mg.L^{-1}	174,60	0,00	45,25	47,74	105,51
Ponto 7. Total de amostras analisadas: 41						
Parâmetro	Unidade	Máximo	Mínimo	Média	Desvio	CV (%)
Condutividade elétrica	$\mu\text{S.cm}^{-1}$	1757,00	775,00	1185,78	230,53	19,44
pH		8,24	5,82	7,34	0,41	5,63
COD	mg.L^{-1}	11,71	2,79	6,38	2,83	44,39

A condutividade elétrica foi um parâmetro que apresentou grande variação nos pontos analisados, como pode ser visto na Tabela 9 a partir dos valores de desvio padrão e CV. Esse, é considerado um parâmetro de interesse, pois é um indício da presença de sais em solução, sendo diretamente proporcional à concentração iônica. As espécies iônicas se dissociam em ânions e

cátions, os quais podem refletir na eficiência dos tratamentos avançados (LACERDA et al., 2015). Nesse sentido, pode-se esperar por exemplo, que os pontos 4 e 5 que apresentam condutividade elétrica mais elevada (Tabela 9) apresentem também concentrações de íons mais elevadas. A presença de espécies iônicas será abordada no item 6.1.4 (página 80).

Conforme pode ser visto na Tabela 9, dentre os parâmetros apresentados, o pH é o que apresenta oscilações menos expressivas, tanto nas correntes de efluente bruto quanto nas correntes de efluente tratado, com exceção do ponto 2 (Figura 12 (b)). Tais discrepâncias na qualidade do efluente no ponto 2 acabam influenciando também a qualidade do efluente no ponto 3, onde ocorre a mistura das correntes tratadas nos sistemas 1 e 2 (Figura 12 (c)).

O pH é um parâmetro importante pois tem influência direta nos processos de coagulação e floculação. Devido a isso o controle do pH é realizado diariamente na ETE e mantido nas faixas recomendadas de operação de cada etapa por meio de mecanismo automático.

Na FQ1 o pH é mantido na faixa de 3 a 5 por meio da adição de ácido sulfúrico, para proporcionar a adição do coagulante. O produto utilizado é policloreto de alumínio (PAC). Em seguida, o pH é elevado através da aplicação de cal e/ou soda e deve permanecer entre 9 e 10 para adição de um polímero aniônico, o qual tem por finalidade aumentar o tamanho dos flocos formados na etapa anterior. Tal procedimento é aplicado tanto no ponto 1 (entrada de efluente bruto no sistema 1) quanto no ponto 2 (entrada de efluente bruto no sistema 2).

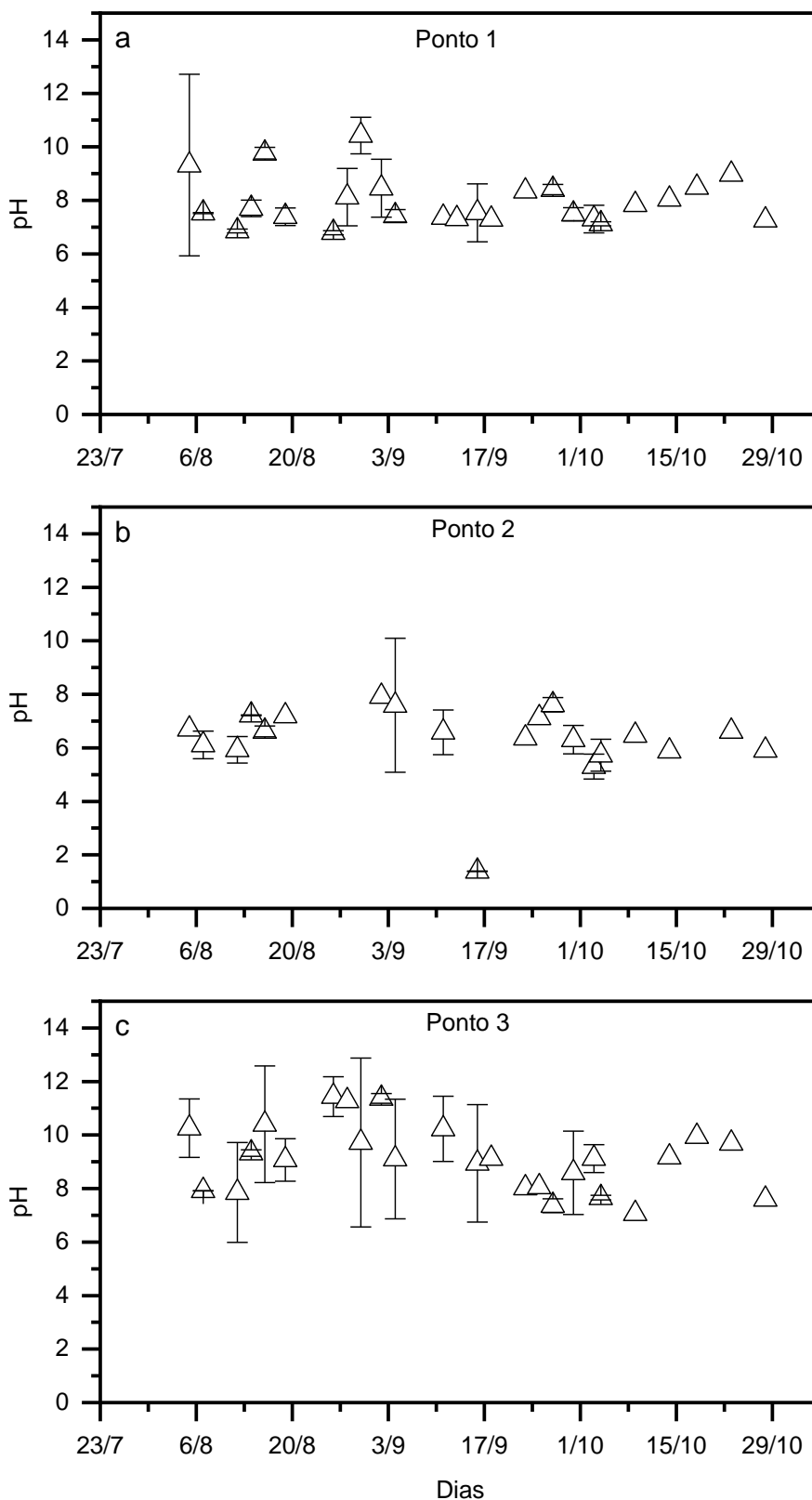


Figura 12: Variações de pH na ETE físico-química 1 (FQ1). Onde, **(a)** é a entrada de efluente bruto do sistema 1, **(b)** é a entrada de efluente do sistema 2 e **(c)** é a saída de efluente tratado pela FQ1.

O procedimento realizado na FQ2 também exige o monitoramento constante do pH e o ajuste é realizado igualmente pela dosagem automática de ácido sulfúrico e cal e/ou soda. Portanto, o

que se observa é uma variação em uma faixa reduzida de valores. Devido à uma variação menor no pH na corrente de entrada da ETE (Figura 13 (a)) o mesmo comportamento é observado no efluente industrial tratado no ponto 5. Na Figura 13, é possível verificar que a variação de pH em ambos pontos é semelhante, sendo o pH do ponto 5 (Figura 13 (b)) ligeiramente mais elevado, o que pode ser esperado pela adição de cal e/ou soda na etapa de coagulação.

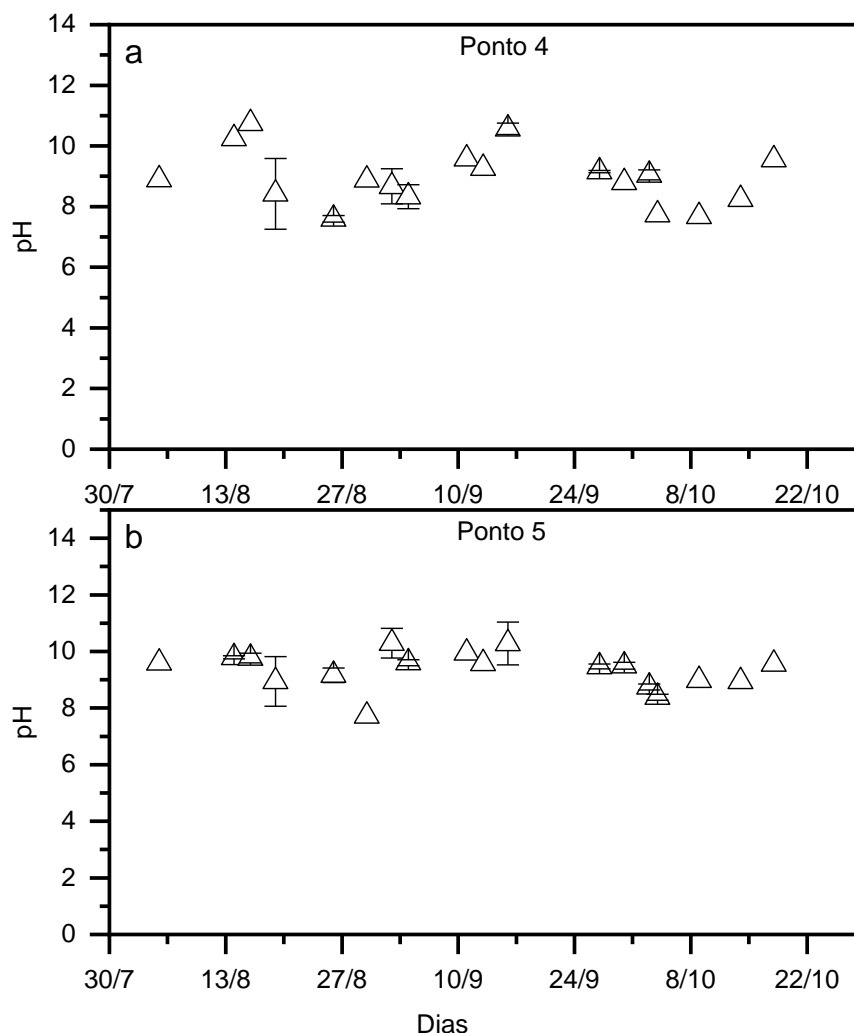


Figura 13: Variações de pH na ETE físico-química 2. Onde, (a) é a entrada de efluente bruto e (b) é a saída de efluente tratado.

O ponto 6, onde ocorre a homogeneização do efluente sanitário bruto com as correntes de efluente industrial tratado, também apresenta pouca variação de pH, assim como o ponto 7. Tal constatação está de acordo com o esperado para o ponto 7, já que esta corrente representa a destinação final do efluente tratado, o qual deve apresentar pH na faixa de 6,5 a 8,4 de acordo com o estabelecido pela FEPAM.

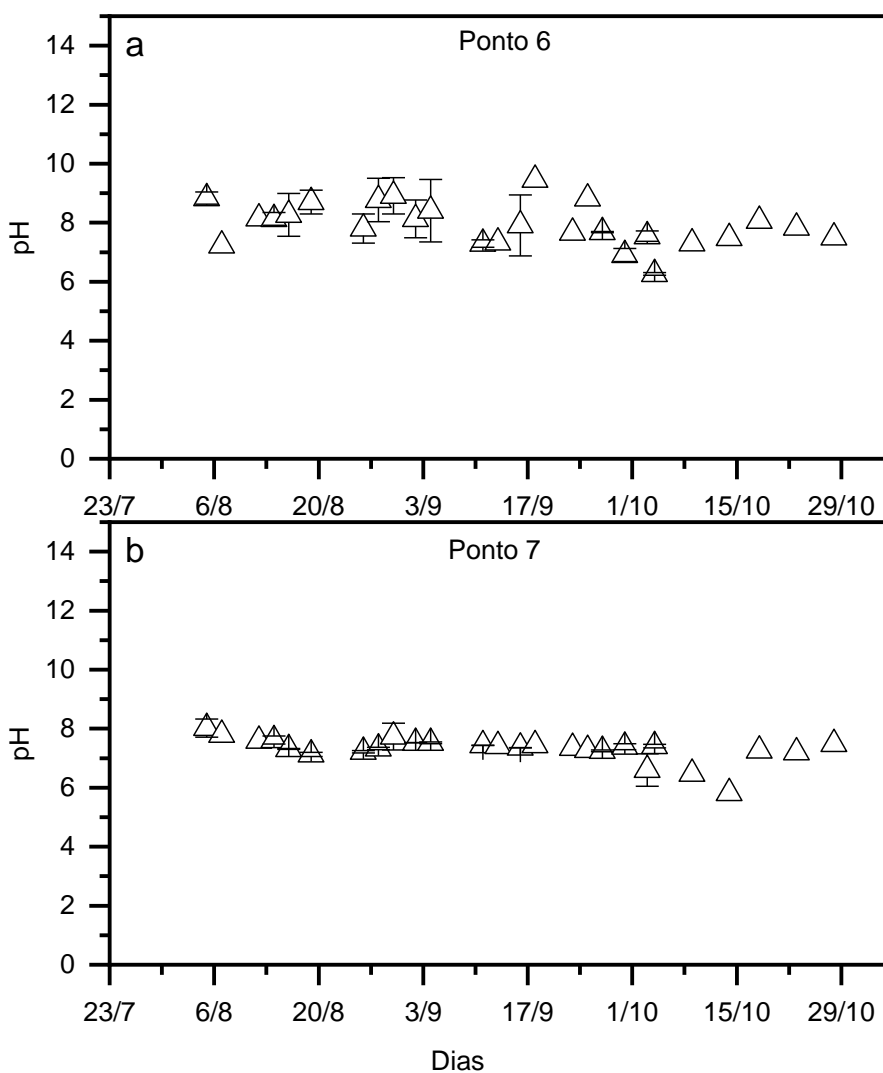


Figura 14: Variações de pH na entrada e saída da ETE biológica. Onde, (a) é a saída do tanque de homogeneização e (b) é a saída do efluente tratado final.

A utilização do parâmetro COD possibilita a quantificação do conteúdo de matéria orgânica nos pontos analisados.

As variações no conteúdo de matéria orgânica foram mais significativas na FQ1 que na FQ2. Uma das razões é a corrente do ponto 2 apresentar maiores flutuações, devido à presença de cargas variáveis de tinta. A carga de tinta no efluente é variável pois é ocasionada pelas perdas durante o processo, cuja ocorrência e volume depende dos produtos pintados. Além disso, volumes maiores de tinta ocorrem no período de limpeza dos tanques de tinta, processo que ocorre mensalmente. Dessa forma, as características do efluente do ponto 2, causam impactos também no ponto 3, conforme pode ser visto na Figura 15. Na Figura 15(b), é possível observar que o ponto 2 além de apresentar considerável flutuação, apresentou também o maior valor de COD, 1019 mg.L⁻¹.

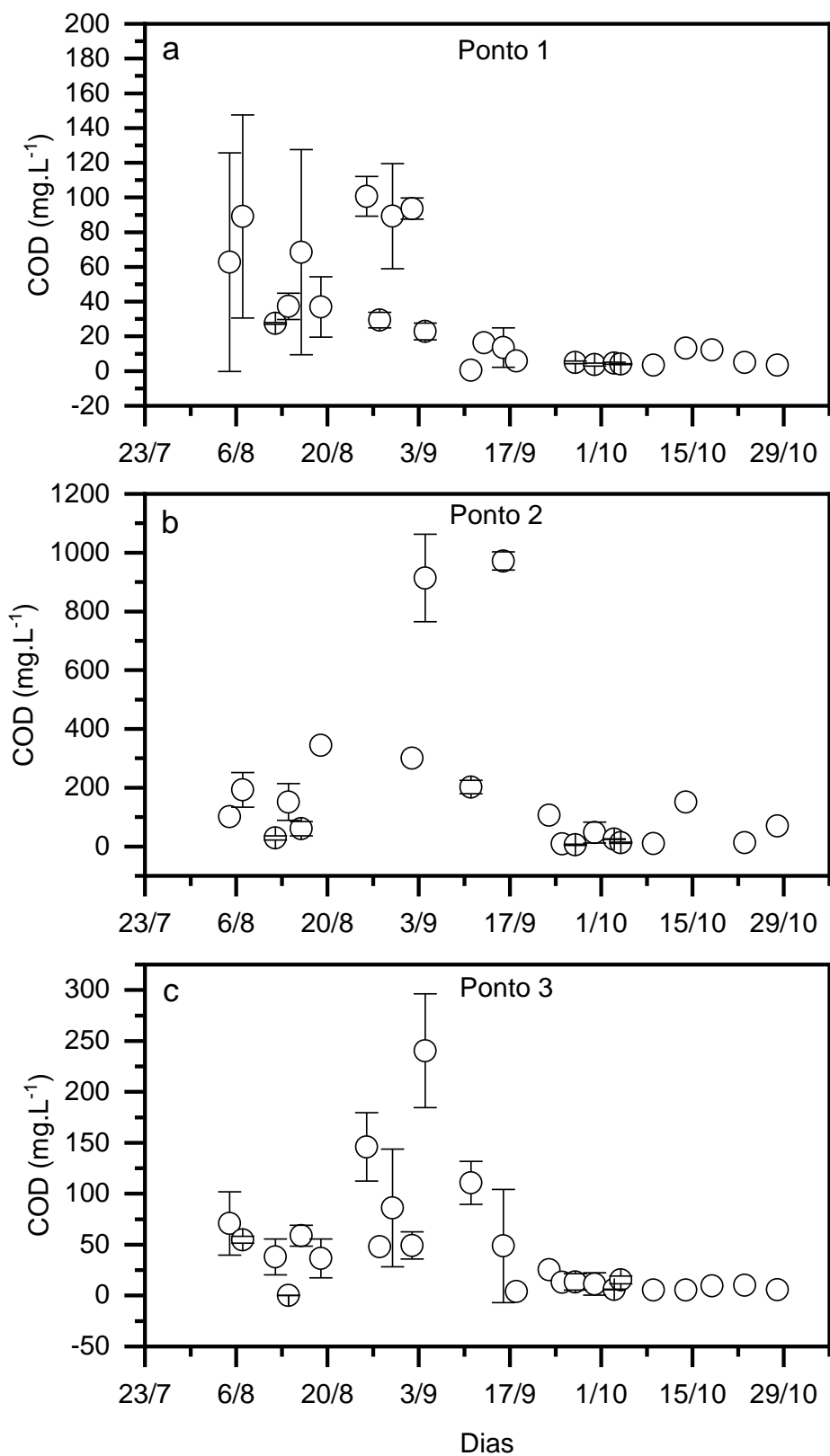


Figura 15: Variações de COD na ETE físico-química 1. Onde, (a) representa a entrada de efluente bruto do sistema 1; (b) é a entrada de efluente do sistema 2, e (c) é a saída de efluente tratado pela FQI.

O ponto 4, que representa a corrente de efluente bruto da FQ2 é o segundo ponto que apresenta maior variabilidade e alcançou $959,7 \text{ mg.L}^{-1}$ de COD (Figura 16 (a)). Assim como na FQ1, a corrente de efluente bruto na FQ2 recebe quantidades variáveis de tinta, de acordo com as perdas do processo de pintura e rotina de limpeza dos tanques. Ainda assim, o ponto 5 apresentou menor variabilidade, indicando a capacidade de separação do sistema de tratamento. Nesse ponto, o valor máximo de COD não ultrapassou $307,6 \text{ mg.L}^{-1}$ (Figura 16(b)).

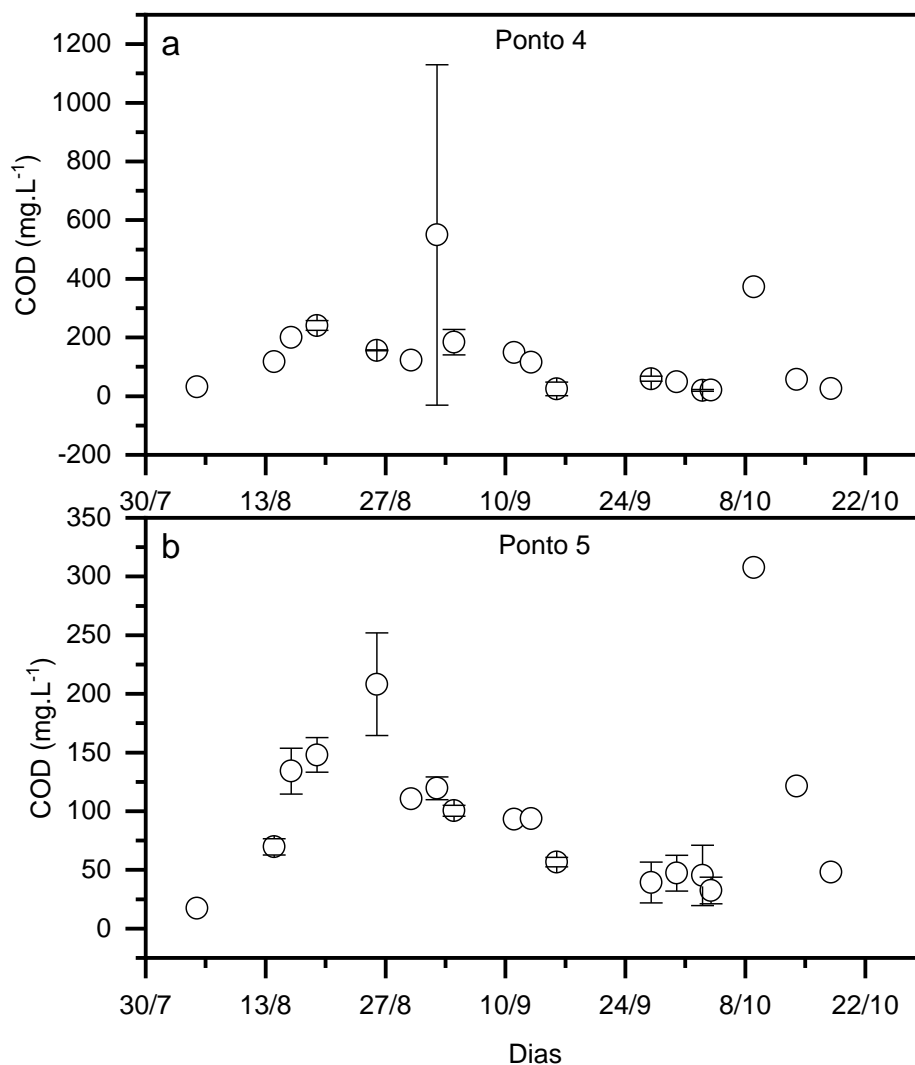


Figura 16: Variações de COD na ETE físico-química 2. (a) entrada de efluente bruto e (b) saída de efluente tratado.

Analisando os valores de COD na entrada e saída da ETE biológica (Figura 17) é possível perceber que a entrada do efluente sanitário no tanque de homogeneização (ponto 6), representa uma diluição da carga orgânica resultante do efluente industrial, apresentando valores inferiores aos apresentados inclusive pelas correntes de efluente industrial tratado (Figura 17 (a)). E o ponto

7, o qual representa o efluente tratado final, após a etapa de tratamento biológico, é a corrente que apresentou maior homogeneidade nos valores de COD, bem como os valores mais baixos, sendo o valor máximo de COD apresentado de 11,71 mg.L⁻¹.

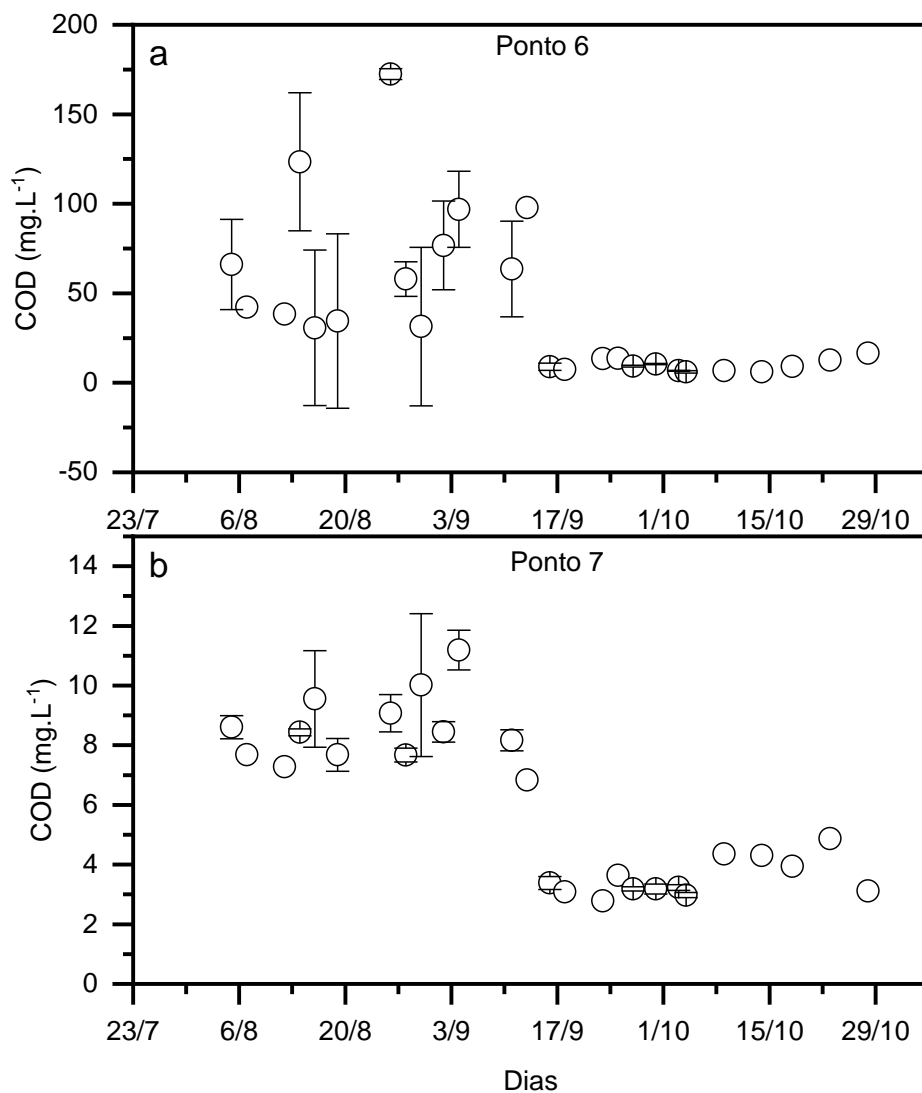


Figura 17: Variações de COD na ETE biológica. (a) saída do tanque de homogeneização e (b) saída do efluente tratado final.

6.1.4 Presença de espécies iônicas

A condutividade elétrica apresenta uma variação considerável em todos os pontos de amostragem, como pode ser visto na Tabela 9 e alcançou os maiores valores nos pontos 2, 3, 4 e 5. Tal característica é considerada indicativo da presença de espécies iônicas em solução, conforme citado anteriormente.

Para ilustrar a variação na concentração dos diferentes íons nas amostras de efluente, a média e o desvio padrão foram calculados, possibilitando assim o cálculo do coeficiente de variação.

Nas figuras 18 a 24, é possível visualizar o CV de cada íon, em cada um dos pontos de amostragem. Os valores obtidos como resultado de cada análise podem ser visualizados no capítulo final de APÊNDICES.

No ponto 1, íons como o cloreto, sódio e potássio foram os que apresentaram as maiores concentrações. As concentrações máximas e mínimas analisadas foram, respectivamente, 713,05 e 0,19 mg.L⁻¹ para cloreto, 868,70 e 93,59 para sódio e 172,87 e 4,06 para potássio. Conforme apresentado na Figura 18, estes íons também apresentaram grandes variações na concentração ao longo dos dias analisados.

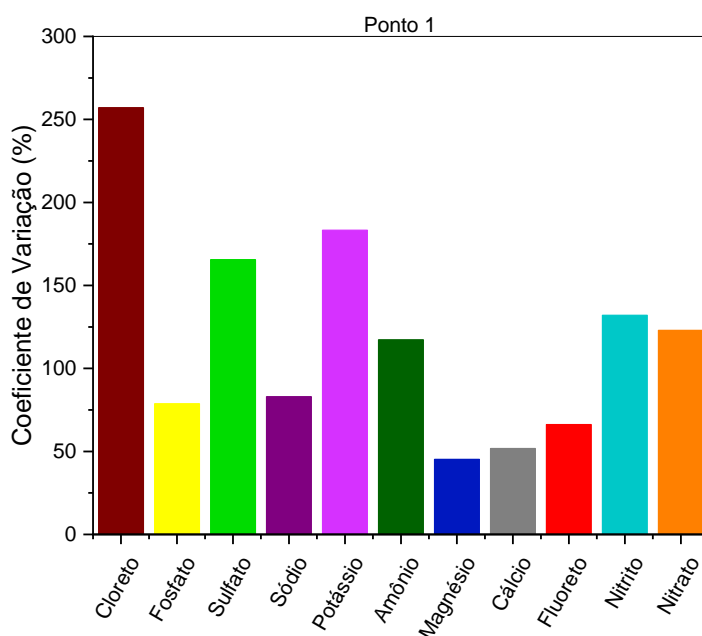


Figura 18: Variação da concentração dos íons presentes na corrente de efluente no ponto 1.

Já para o ponto 2 (Figura 19), o nitrato e o sulfato foram os que apresentaram as maiores variações das concentrações em torno da média, seguidos de amônio e potássio.

Suas concentrações máximas e mínimas foram 1727,29 e 0,36 mg.L⁻¹ para nitrato, 3891,87 e 0,23 mg.L⁻¹ para sulfato, 92,21 e 0,31 mg.L⁻¹ para amônio e 82,14 e 1,94 mg.L⁻¹ para o potássio.

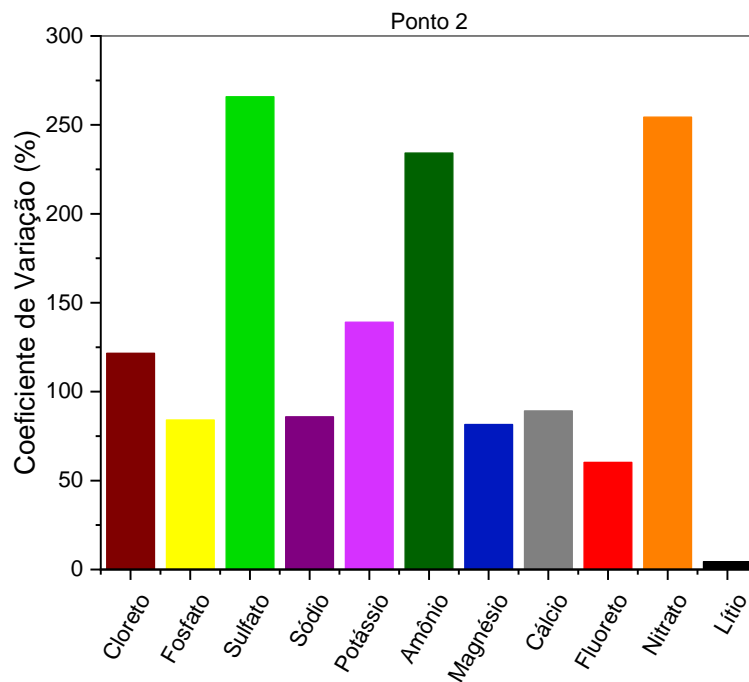


Figura 19: Variação da concentração dos íons presentes na corrente de efluente no ponto 2.

No ponto 3 (Figura 20), grande parte dos íons apresentou valores semelhantes aos encontrados nas correntes de efluente bruto, inclusive em alguns casos, maiores. Desse modo, pode-se dizer que os íons são transportados na corrente de efluente industrial tratado e alguns sofrem um incremento, o qual pode estar associado aos produtos utilizados no tratamento físico-químico já que são adicionados policloreto de alumínio (PAC) como coagulante e ácido sulfúrico para controle de pH, por exemplo.

Por fim, pode-se dizer que a composição dos íons na FQ1 sofre considerável variação. Um demonstrativo disso é que, tanto nas correntes de efluente bruto (Tabela 9) quanto na tratada, o CV de alguns íons ultrapassa 200%.

Essa variabilidade está atrelada às flutuações do processo produtivo, que interfere na necessidade de trocas e renovações de água e/ou limpezas nos tanques pintura, acarretando, assim, em maiores ou menores cargas de efluente industrial a ser tratado na estação.

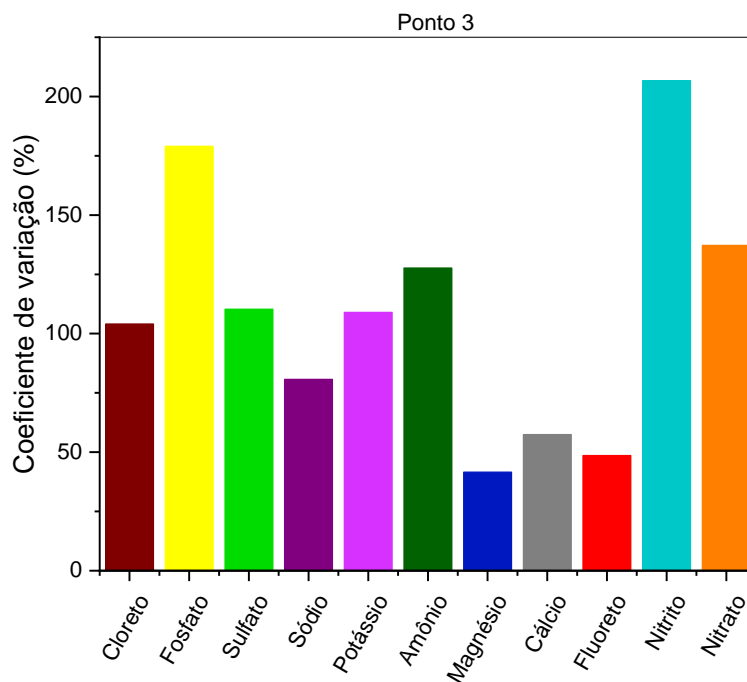


Figura 20: Variação da concentração dos íons presentes na corrente de efluente no ponto 3.

Com relação à entrada da FQ2 (Figura 21), é possível perceber que as variações de concentração são mais brandas em comparação à FQ1. Apesar disso, cloreto, fosfato, amônio e nitrato apresentaram grande amplitude de valores, com CV acima de 100%. Da avaliação das concentrações, fosfato apresentou o valor mais alto, com $1817,56 \text{ mg.L}^{-1}$ e magnésio o valor mais baixo, $0,68 \text{ mg.L}^{-1}$.

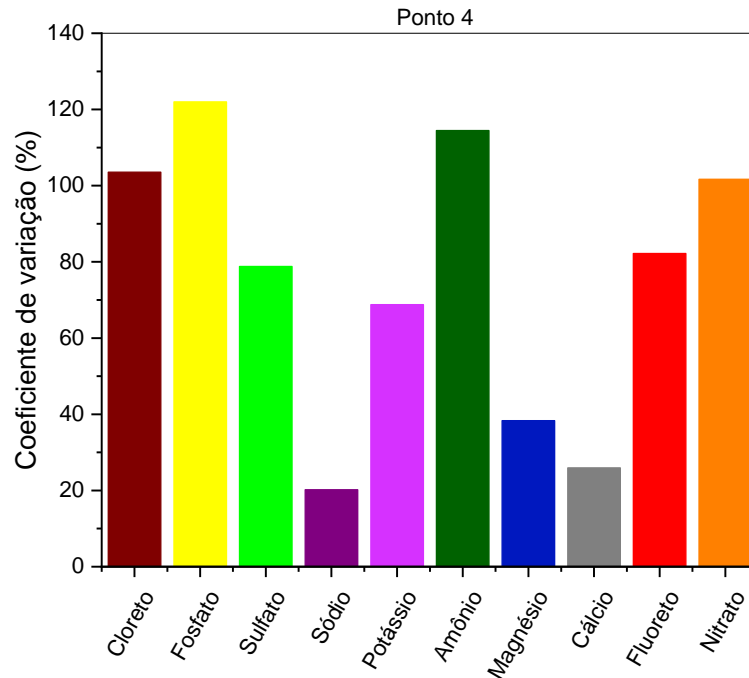


Figura 21: Variação da concentração dos íons presentes na corrente de efluente no ponto 4.

Já para o efluente industrial tratado pela FQ2, conforme a Figura 22, o que podemos perceber é que fosfato, amônio e nitrato continuaram apresentando CV acima de 100 %. Além disso, alguns íons tiveram um aumento considerável com relação as concentrações de entrada no sistema. Cloreto, fosfato, sulfato e sódio apresentaram valores até duas vezes maiores no ponto 5 do que no ponto 4. As concentrações máximas foram de 712,40 para 1850 mg.L⁻¹ para cloreto, de 1817,56 para 2532,24 mg.L⁻¹ para fosfato, de 227,93 para 2816,37 mg.L⁻¹ sulfato e de 973,46 para 2208,96 mg.L⁻¹ para o sódio.

Esse aumento pode ter relação com os produtos utilizados no tratamento físico-químico, assim como ocorre na FQ1.

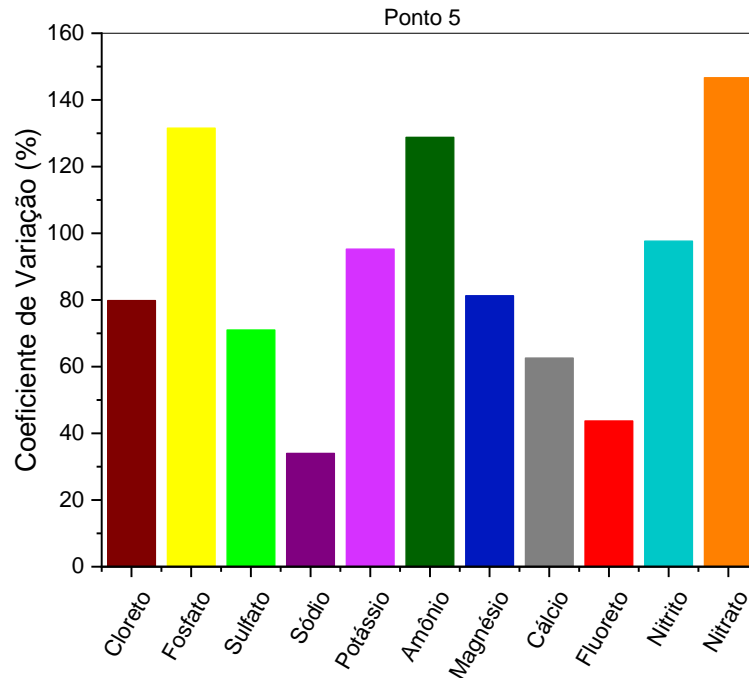


Figura 22: Variação da concentração dos íons presentes na corrente de efluente no ponto 5.

Ao avaliar a Figura 23, onde são apresentados os íons da corrente representada pelo ponto 6, o que se observa é que não há adição de nenhum íon diferente dos que já estão contidos nas outras correntes, apesar de ocorrer a adição do efluente sanitário bruto. Ainda que alguns íons tenham apresentado grande variação na concentração em torno da média: cloreto, fosfato e nitrito, com mais 100 % de CV e nitrato com mais de 250 %, ao analisar as concentrações, elas se encontraram abaixo das correntes de efluentes industriais tratadas, evidenciando o fato de que o efluente sanitário produz uma diluição do efluente. Enquanto no efluente tratado da FQ1 e da FQ2 foram observadas, por exemplo, concentrações para fosfato de $948,55 \text{ mg.L}^{-1}$ e $2532,24 \text{ mg.L}^{-1}$, no ponto 6 a concentração máxima desse íon foi de $432,90 \text{ mg.L}^{-1}$. A ocorrência dessa diluição em função da adição do efluente sanitário poderia ser esperada, visto a composição típica desses efluentes ser principalmente água e os sólidos (cerca de 0,1 %) em sua maioria compostos por matéria orgânica.

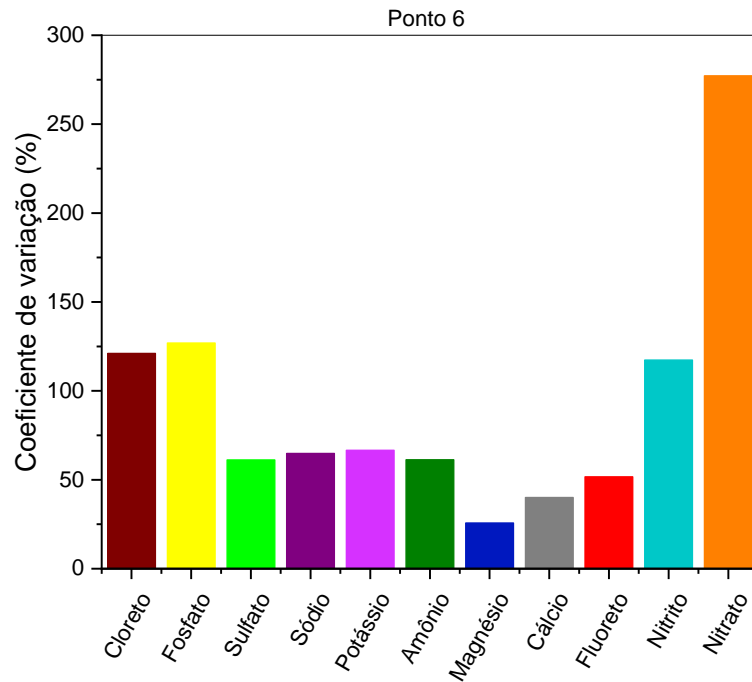


Figura 23: Variação da concentração dos íons presentes na corrente de efluente no ponto 6.

A partir da Figura 24, é apresentada a caracterização do ponto 7. Para o cálculo do CV neste ponto de amostragem foram desconsideradas as concentrações de sódio e sulfato do primeiro dia de amostragem. Nos dados de caracterização das amostras apresentados no apêndice é possível perceber que os íons sódio e sulfato apresentaram suas concentrações mais elevadas. Foram alcançadas as concentrações de $10924,76 \text{ mg.L}^{-1}$ e $4099,64 \text{ mg.L}^{-1}$ para sulfato e sódio, respectivamente. No entanto, essas elevadas concentrações foram observadas somente no primeiro dia de amostragem, e não está coincidindo com altas concentrações dos mesmos íons nos outros pontos, o que indica que estes valores podem ser em decorrência de algum evento ocorrido antes do início do período de coletas. Pode ainda estar relacionado com alguma variação na operação da ETE biológica neste dia ou com erro analítico na etapa de caracterização.

Com relação aos demais íons, as concentrações mantiveram-se de acordo com os demais pontos, sendo que fosfato, nitrito e amônio apresentaram CV acima de 100%.

A caracterização das correntes de efluentes, apontou a corrente 7 como sendo a mais indicada para o estudo de viabilidade de implementação de um sistema para tratamento visando o reúso para fins não potáveis, devido a maior homogeneidade de todas suas características físico-químicas. Esse aspecto é importante para proporcionar a correta comparação dos resultados. Da mesma maneira, a etapa de caracterização forneceu subsídios para a escolha da tecnologia de tratamento, sendo os PSM preferidos em detrimento dos POA. Os POA se mostram mais adequados para tratamentos cujo principal objetivo é a remoção de matéria orgânica. Entretanto,

para o efluente em questão, a concentração iônica é elevada, fazendo desta uma característica determinante para escolha do processo. Sendo assim, a utilização de PSM é mais indicada, pois os PSM poderão fazer a remoção de carga orgânica e inorgânica, obtendo uma corrente de permeado cujas características poderão mais facilmente adequar-se às características exigidas para água de reúso.

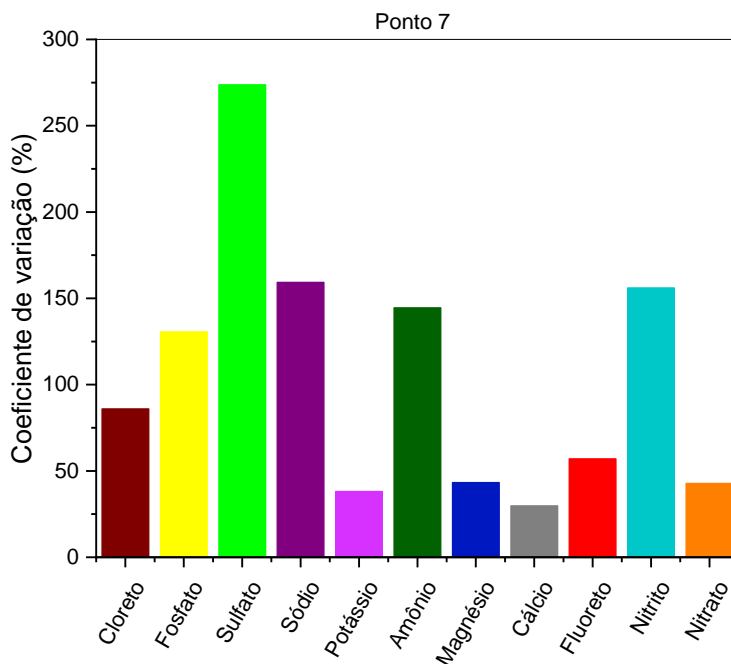


Figura 24: Variação da concentração dos íons presentes na corrente de efluente no ponto 7.

6.2 Ensaios de PSM

6.2.1 Caracterização das membranas

Inicialmente foi realizado o ensaio de compactação para todas as membranas (NF90, NF270, XT, ST). O que se busca com esse ensaio é submeter as membranas a uma pressão superior à de trabalho para possibilitar a acomodação das camadas, isto é, a deformação física que ocorre naturalmente devido a ação da pressão sobre elas. A estabilização nos valores ocorreu a partir de aproximadamente 2 horas de ensaio para todas as membranas, conforme demonstrado na Figura 25. A partir desse ensaio, se considerou que as membranas estavam aptas aos ensaios de filtração com pressões inferiores.

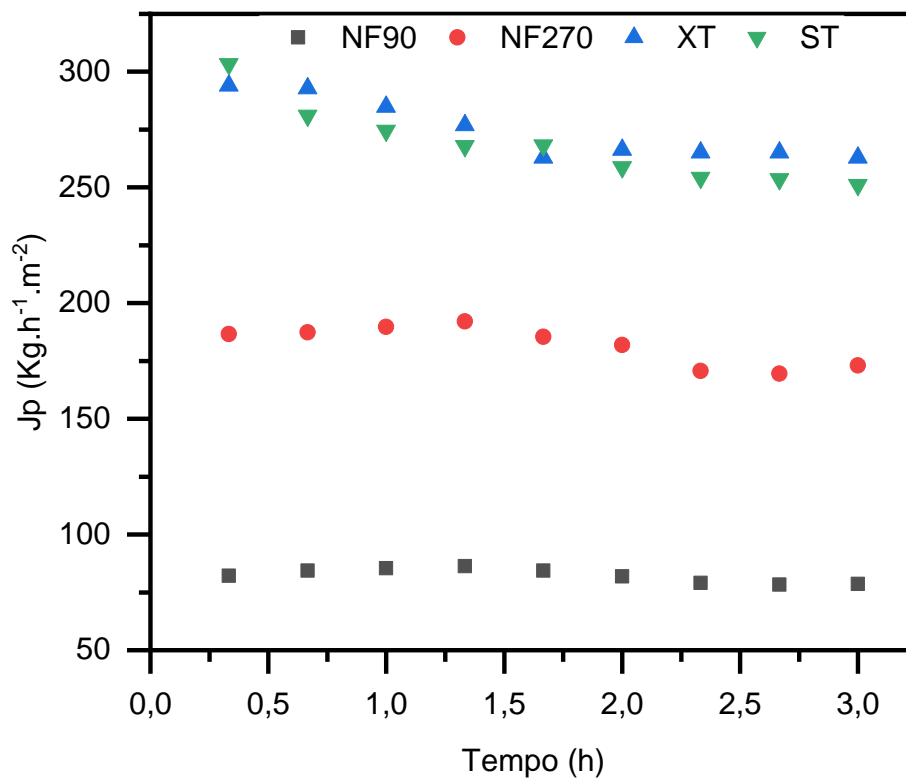


Figura 25: Ensaio de compactação das membranas NF90, NF270, XT e ST.

Na sequência foram determinados os valores de permeabilidade hidráulica (L_{pw}). A determinação se dá pelo coeficiente angular do gráfico do fluxo mássico pela pressão. Para isso, partindo da pressão utilizada na compactação, os valores de PTM foram reduzidos a cada 30 minutos. Os valores de fluxo mássico alcançados pelas membranas para cada PTM estão apresentados na Figura 26 e as L_{pw} 's obtidas para cada membrana estão indicadas na Tabela 10.

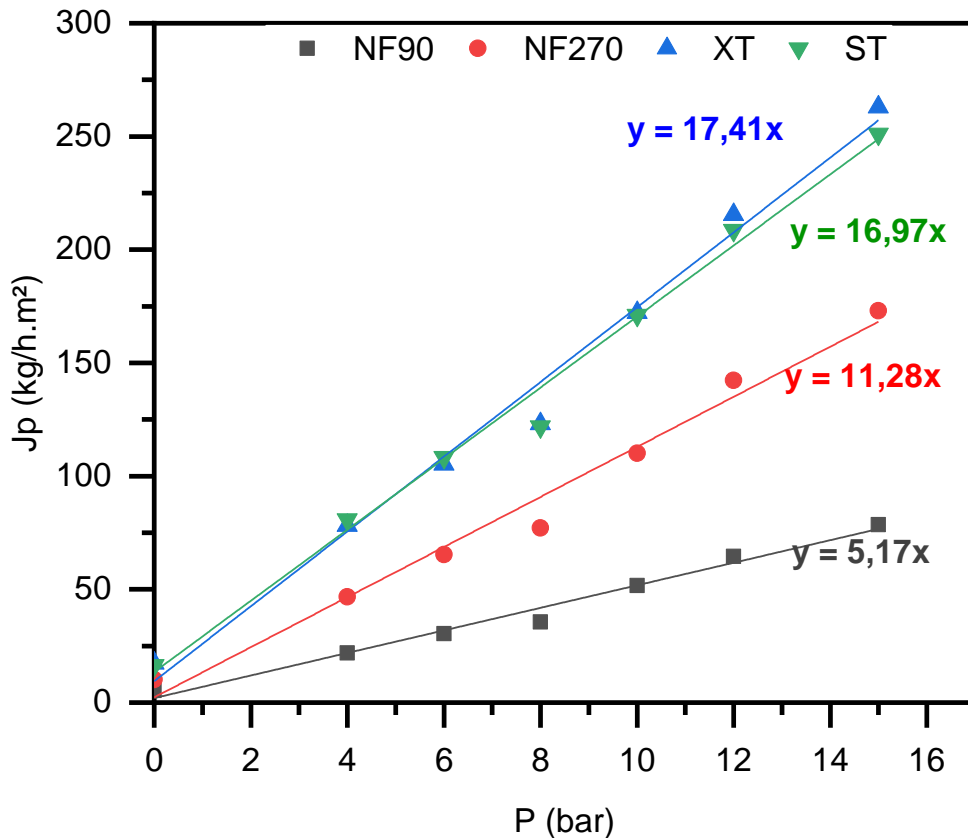


Figura 26: Fluxo mássico atingido pelas membranas NF90, NF270, XT e ST em função da PTM.

Quanto à capacidade de rejeição das membranas, estas foram caracterizadas utilizando sais de pesos moleculares diferentes. O gráfico a seguir (Figura 27) apresenta as curvas de calibração realizadas para cada sal. Assim, a partir dos valores de condutividades em função da concentração de sal, foram obtidos, com utilização da Equação 5 os coeficientes de rejeição. Na Tabela 10 é possível verificar os valores de rejeição aos sais escolhidos bem como as L_{pw} 's apresentados pelas membranas.

Com relação à permeabilidade à água (L_{pw}) para as membranas de NF, espera-se uma maior permeabilidade da NF 270 em relação a NF 90, devido à diferença de MMCO. Os resultados obtidos para NF270 e NF90 foram 11,28 e 5,17 $\text{kg h}^{-1}.\text{m}^{-2}.\text{bar}^{-1}$, respectivamente.

Enquanto as membranas de UF apresentaram uma diferença menor entre elas, sendo 17,41 e 16,97 $\text{kg h}^{-1}.\text{m}^{-2}.\text{bar}^{-1}$ para XT e ST, respectivamente. Em termos de coeficiente de rejeição aos sais de referência escolhidos, as membranas de NF apresentaram maiores rejeições aos íons bivalentes, conforme já esperado para esse tipo de membrana, obtendo coeficientes de rejeição muito próximos. No entanto, a NF90 apresentou maior rejeição ao NaCl que a NF270, o que também foi verificado em outros estudos. Assim como para as membranas de NF, as membranas de UF também apresentaram coeficientes de rejeição maiores aos íons bivalentes, apresentando valores muito próximos. Essa característica pode estar relacionada ao material, visto que

membranas de UF com MMCO semelhante e material diferente apresentaram coeficientes de rejeição maiores a íons monovalentes do que aos bivalentes (FERREIRA; BERNARDES, 2009, GHIGGI, 2014, SHEN et al., 2015, DE SOUZA et al., 2018).

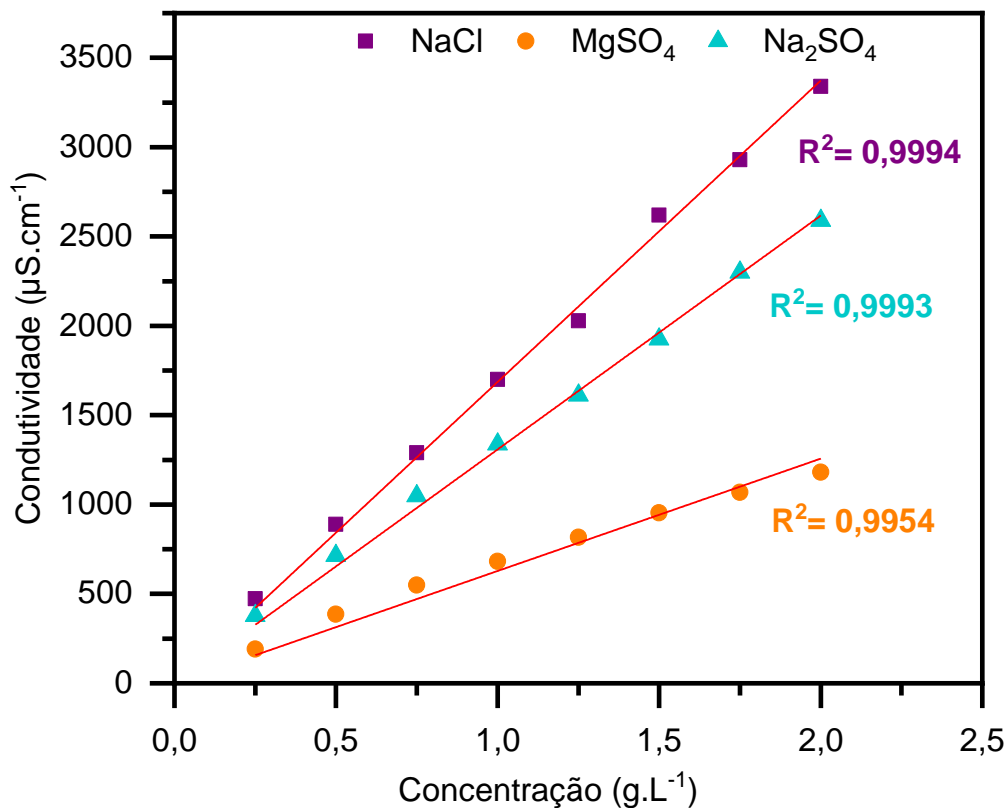


Figura 27: Curva de calibração de condutividade em função da concentração dos sais escolhidos para teste de rejeição a sais das membranas NF90, NF270, XT e ST.

Tabela 10: Coeficientes de rejeição e permeabilidades hidráulicas de cada membrana.

	L _{p_w} (kg.h ⁻¹ .m ⁻² .bar ⁻¹)	%R		
		NaCl	MgSO ₄	Na ₂ SO ₄
NF90	5,17	83,78	98,98	92,80
NF270	11,28	49,06	98,22	92,54
XT	17,41	22,50	57,88	69,49
ST	16,97	21,21	57,83	71,39

6.2.2 Ensaio em modo de recirculação total

Nos ensaios em modo de recirculação total foi possível observar o comportamento das quatro membranas simultaneamente frente a diferentes PTM e vazões de alimentação. A variação do fluxo mássico em função da PTM é apresentada na Figura 28, sendo a Figura 28(a) referente aos ensaios utilizando a vazão de alimentação de 480 L.h⁻¹ e na Figura 28(b) os valores são resultado da aplicação da vazão de 850 L.h⁻¹. A análise dos valores de fluxo apontaram que a aplicação de uma maior vazão de alimentação resultou em valores de fluxo menores.

A utilização de vazões de alimentação mais elevadas, implica em valores de velocidade tangencial maiores, no que se espera uma melhora na transferência de massa devido a uma menor ocorrência de polarização de concentração (GIACOBBO, 2015). O resultado obtido contraria o que era esperado, entretanto é possível associar o resultado à interferência de alguns parâmetros, como diferentes concentrações de matéria orgânica dissolvida e a presença de concentrações diferentes de íons no efluente, conforme observado na etapa de caracterização do efluente.

Os resultados apresentados por Souza (2020), apontaram que a permeabilidade de uma membrana de NF (polimérica, MMCO de 200 Da) para antibióticos foi indiferente à mudança na vazão de alimentação, mas interferida diretamente pela diferença de concentração destes na alimentação.

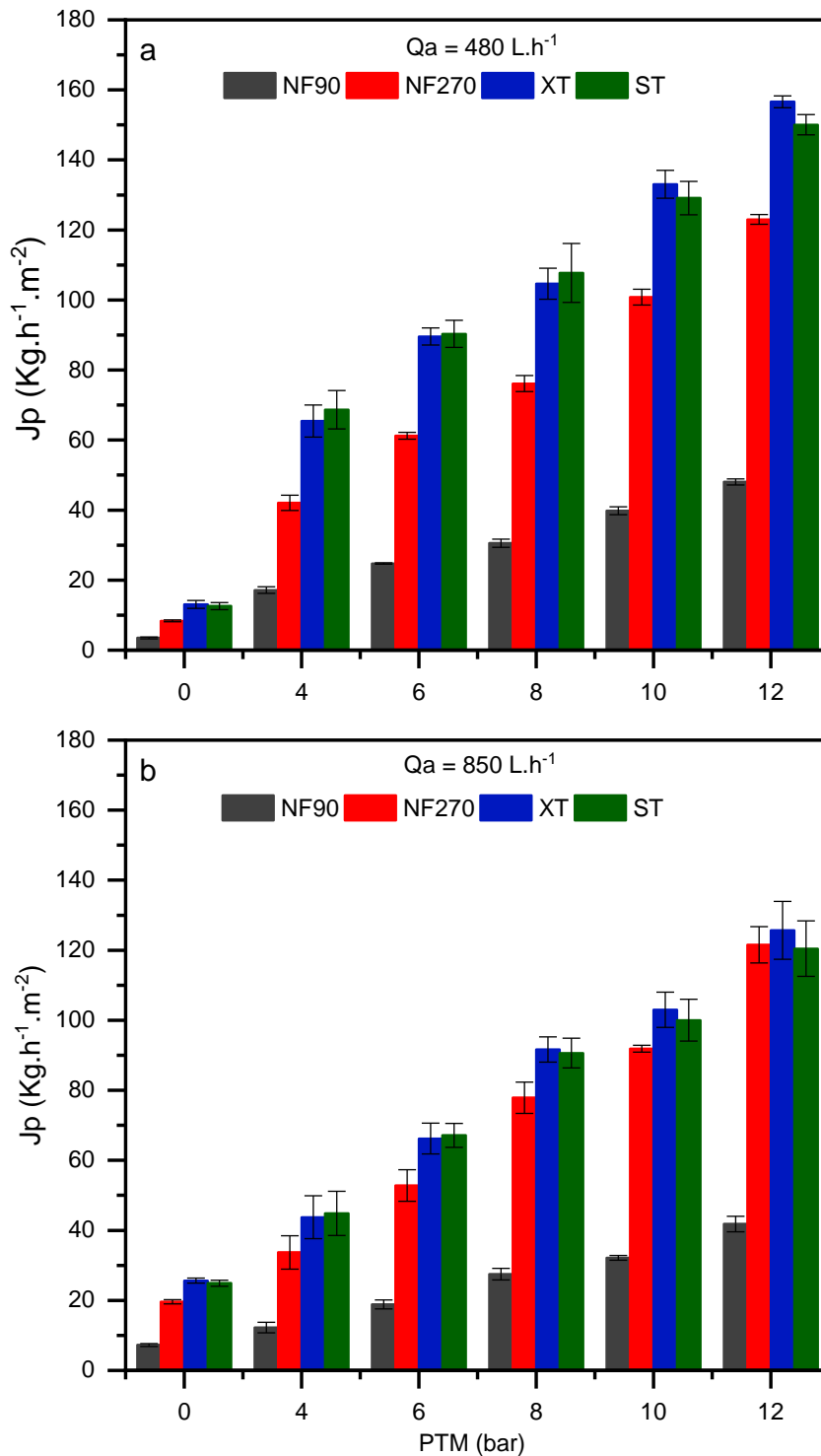


Figura 28: Variação do fluxo mássico para diferentes vazões de alimentação. Onde, **(a)** possui um Q_a igual a 480 L.h^{-1} e **(b)** um valor de Q_a igual a 850 L.h^{-1} .

Comparando a qualidade do permeado em cada configuração, utilizando como parâmetro o COD, foi possível verificar que a utilização de vazões diferentes interferiu de maneira oposta na rejeição das membranas (Figura 29). Diferente do que era esperado, para a vazão de alimentação de 480 L.h^{-1} , a NF90 foi mais permissiva que a NF270, apresentando valores de COD próximos aos alcançados com a membrana de UF, mesmo sendo a membrana com menores fluxos de

permeado e menor MMCO. Ou seja, o comportamento esperado seria menores valores de COD para a NF90.

Já as membranas de UF apresentaram o comportamento esperado, no qual a membrana com maior MMCO (ST – 10000 Da) apresentou os maiores valores de COD.

Com a vazão de 850 L.h⁻¹, as membranas de NF apresentaram uma resposta oposta à apresentada com a vazão menor, embora dentro do esperado dado suas características, isto é, a membrana com menor MMCO produziu um permeado com menores valores de COD (NF90 – 200 Da). No entanto, o inverso foi apresentado pelas membranas de UF, onde os maiores valores foram atribuídos a membrana XT, que possui MMCO menor (1000 Da). Na Figura 29(a) estão apresentados os valores obtidos ao aplicar a vazão de 480 L.h⁻¹ e na (b) para 850 L.h⁻¹.

Cabe ressaltar que a diferença de escala que ocorre entre os ensaios se deve a condição inicial, na qual para os primeiros ensaios (Figura 29 (a)) a média de COD do efluente inicial foi de 4,3 mg.L⁻¹ enquanto que para os demais (Figura 29 (b)) a média ficou em 33,55 mg.L⁻¹.

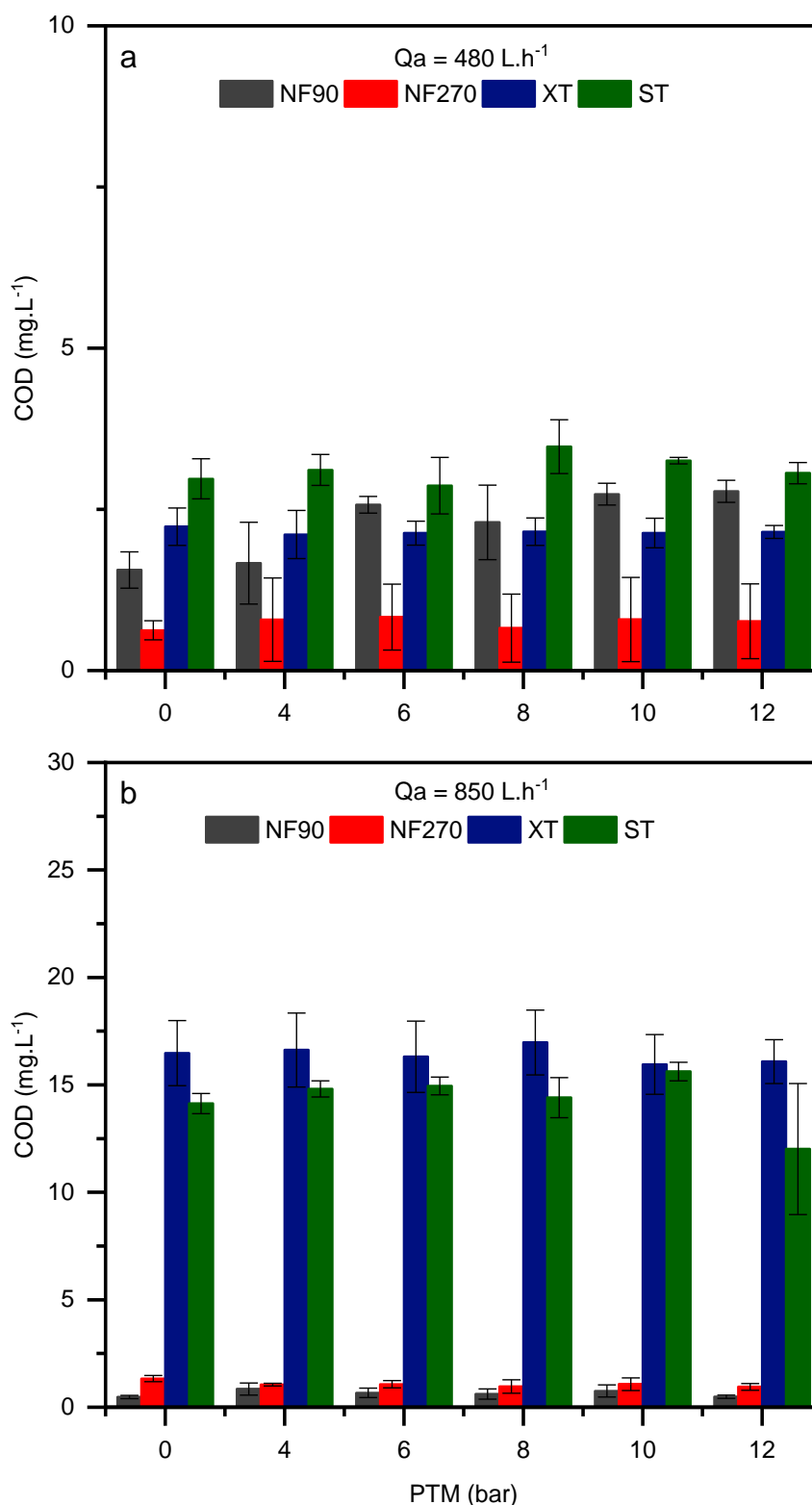


Figura 29: Variação de COD para diferentes vazões de alimentação. Onde, **(a)** possui um Q_a igual a 480 L.h^{-1} e COD inicial médio de $4,3 \text{ mg.L}^{-1}$ e **(b)** um valor de Q_a igual a 850 L.h^{-1} e COD inicial médio de $33,55 \text{ mg.L}^{-1}$.

A observância dos valores iniciais de COD corrobora a hipótese de que esse parâmetro influenciou nos valores de fluxo de permeado. Uma vez que nos ensaios com a vazão maior o COD do efluente inicial foi quase 10 vezes superior aos ensaios operados com a menor vazão de

alimentação, indicando que uma maior concentração de matéria orgânica influencia negativamente nos fluxos de permeado.

A partir dos resultados avaliados nessa etapa, foi possível determinar quais condições seriam mais favoráveis para os ensaios em modo de concentração. Sendo assim, foram consideradas as seguintes questões:

- O fluxo de permeado de cada membrana;
- Influência da vazão de alimentação nos fluxos de permeado e qualidade do efluente tratado;
- Influência da PTM nos fluxos de permeado e qualidade do efluente tratado;
- Necessidade de mais ciclos de limpeza e/ou limpezas mais agressivas para retornar à pelo menos 90% da condição inicial (de fluxo de permeado). Visto a dificuldade de recuperação de algumas membranas com o processo de limpeza após os ensaios de recirculação total.

Segundo esses aspectos, conforme apresentado na **Erro! Fonte de referência não encontrada.**, entre as membranas de NF, a NF270 foi escolhida por alcançar fluxos mais altos de permeado e um percentual de rejeição muito próximo ao atingido pela NF90, além de ter exigido menos ciclos de limpeza entre cada ensaio. Na comparação entre as membranas de UF, XT e ST, elas apresentaram fluxos de permeado muito próximos, mas para a XT foi necessário a aplicação do processo de limpeza repetidas vezes, sem o alcance de pelo menos 90% da condição de fluxo de permeado inicial.

Com respeito à vazão de alimentação e pressão foi possível perceber que o emprego da vazão mais elevada, bem como maiores PTM não representaram ganhos significativos em termos de fluxo de permeado nem de remoção. Dadas tais considerações, os ensaios em modo de concentração foram realizados com a vazão de 480 L.h⁻¹, PTM de 6 bar e com as membranas de NF e UF, NF270 e ST respectivamente.

6.2.3 Ensaios em modo de concentração

Os ensaios foram realizados em triplicata e o fluxo de permeado foi monitorado a cada 15 minutos, conforme apresentado na Figura 30. O monitoramento do fluxo de permeado é um dos meios de verificar o desempenho das membranas. Segundo o que foi observado, a membrana ST apresenta fluxos de permeados mais elevados em comparação à NF270, no entanto ocorre um decréscimo bastante acentuado dos valores nas primeiras 2 horas de ensaio, que se mantém, mas a uma taxa menor até o final do ensaio. Em contrapartida, a NF270, apesar de não alcançar fluxos de permeado tão elevados, mantém valores mais estáveis ao longo do ensaio. Esse resultado pode estar relacionado à ocorrência de polarização de concentração, a qual é mais proeminente nos primeiros instantes do processo de filtração, enquanto o *fouling* está associado às reduções de

fluxo de permeado a longo prazo (CHEN; LI; ELIMELECH, 2004). A diferença entre as duas membranas pode estar relacionada as diferenças de MMCO, já que a ST estaria mais suscetível a esses fenômenos por apresentar uma abertura maior dos poros (maior MMCO) e, portanto, ser mais suscetível a incrustações. Os resultados obtidos por Moraes e Macedo (2017), na realização de ensaios em modo de concentração com duas membranas de UF apontaram comportamento semelhante.

Outra causa para o comportamento apresentado para a membrana ST poderia ser o seu material de fabricação. O polietersulfona, apesar de ser um material amplamente utilizado para membranas de UF, por sua resistência química, estabilidade térmica e propriedades mecânicas, possui baixa hidrofobicidade, o que diminui os fluxos de permeado e aumenta a tendência ao *fouling* e ao *biofouling*. O impacto da hidrofobicidade desse material na propensão ao *fouling* das membranas tem inclusive motivado pesquisas para outros métodos de preparo e incorporação de compostos que modificam essa propriedade (IDRIS; MAT ZAIN; NOORDIN, 2007, RAHIMPOUR *et al.*, 2009, NASROLLAHI *et al.*, 2019).

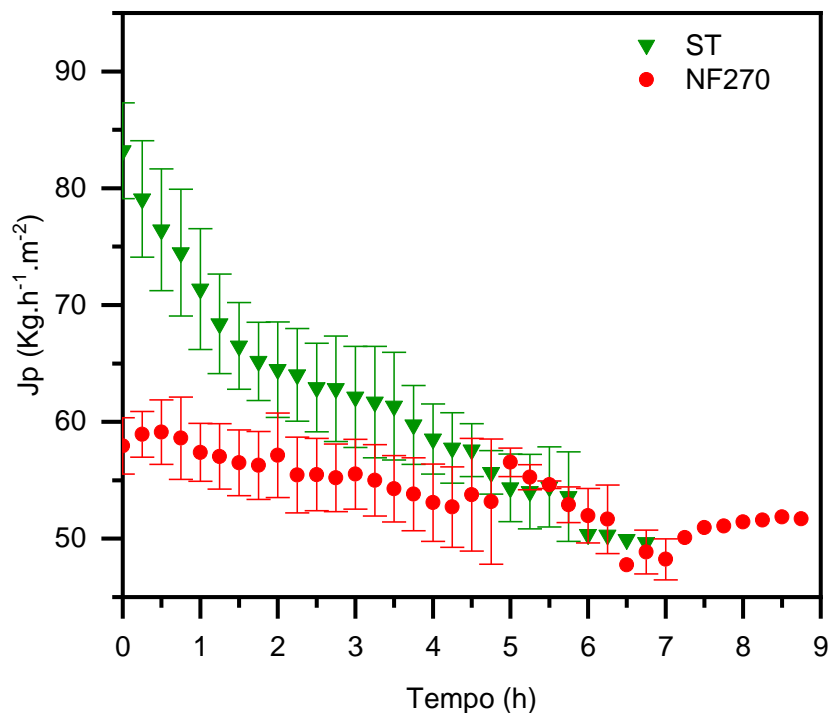


Figura 30: Comparação entre os fluxos de permeado das membranas NF270 e ST nos ensaios de concentração.

Os ensaios de concentração permitiram avaliar o fluxo de permeado relacionado a diferentes taxas de recuperação de água. Por apresentar fluxos de permeado mais elevados, a ST atinge taxas de recuperação de água mais altas mais rapidamente, conforme pode ser observado na Tabela 11. Para uma taxa de 50% de recuperação da água, por exemplo, foi preciso em média 194

minutos (3 horas e 14 minutos) operando com a ST, enquanto para a NF270 a mesma taxa ocorreu em 220 minutos (3 horas e 40 minutos) de tratamento. Em contrapartida, o decréscimo nos fluxos de permeado apresentado pela membrana de UF é mais pronunciado, havendo uma variação de mais de 40%, enquanto para a membrana de NF essa variação ficou em 19 %.

Os ensaios foram realizados até um FCV de 8x, ou seja, até reduzir-se em 8 vezes o volume inicial de efluente, o que possibilitou o alcance de uma taxa de recuperação de 87,5% de água. Para a ST essa taxa foi atingida após um tempo médio de 396 minutos (6 horas e 36 minutos) e para a NF270 foram necessários 415 minutos (6 horas e 55 minutos).

Tabela 11: Fluxos de permeado para diferentes taxas de recuperação de água.

ST		NF270		FCV	Taxa de Recuperação (%)
Tempo (min)	Jp (Kg.h ⁻¹ . ⁻²)	Tempo (min)	Jp (Kg.h ⁻¹ .m ⁻²)		
194	61,61	220	54,04	2	50
307	54,12	340	49,64	4	75
350	53,88	385	48,11	6	83,33
396	49,67	415	43,01	8	87,5

Analisando os valores de COD para as duas membranas, é possível compreender os mecanismos de rejeição das membranas e com isso comparar qual das membranas é mais seletiva nos ensaios de concentração.

A variação do COD nos ensaios com a membrana NF270 apresentou comportamento conforme o esperado, o que quer dizer que durante o tratamento foi possível observar o processo de concentração dos compostos por meio da diferença entre o COD do fluxo de permeado e de retido. A partir da Figura 31 (a) também é possível visualizar o aumento nos valores de COD, o que se deve justamente ao processo de concentração. Ao final dos ensaios, os valores de COD dos retidos finais foram mais que o dobro dos apresentados pelo permeados, indicando a eficiência da membrana em promover a separação de partículas orgânicas do efluente.

Por meio da Figura 31 (b), é possível verificar que com a membrana de UF foi necessário mais tempo para observar uma diferenciação entre o COD do fluxo de permeado e de retido, o que ocorreu de forma mais significativa a partir do FCV 4, ou seja, decorridos mais da metade do tempo de tratamento. Apesar disso, foi possível verificar que a membrana tem capacidade de promover a separação dos contaminantes do efluente já que os valores finais de COD nos retidos foram mais que 2 vezes superiores aos valores verificados nos permeados.

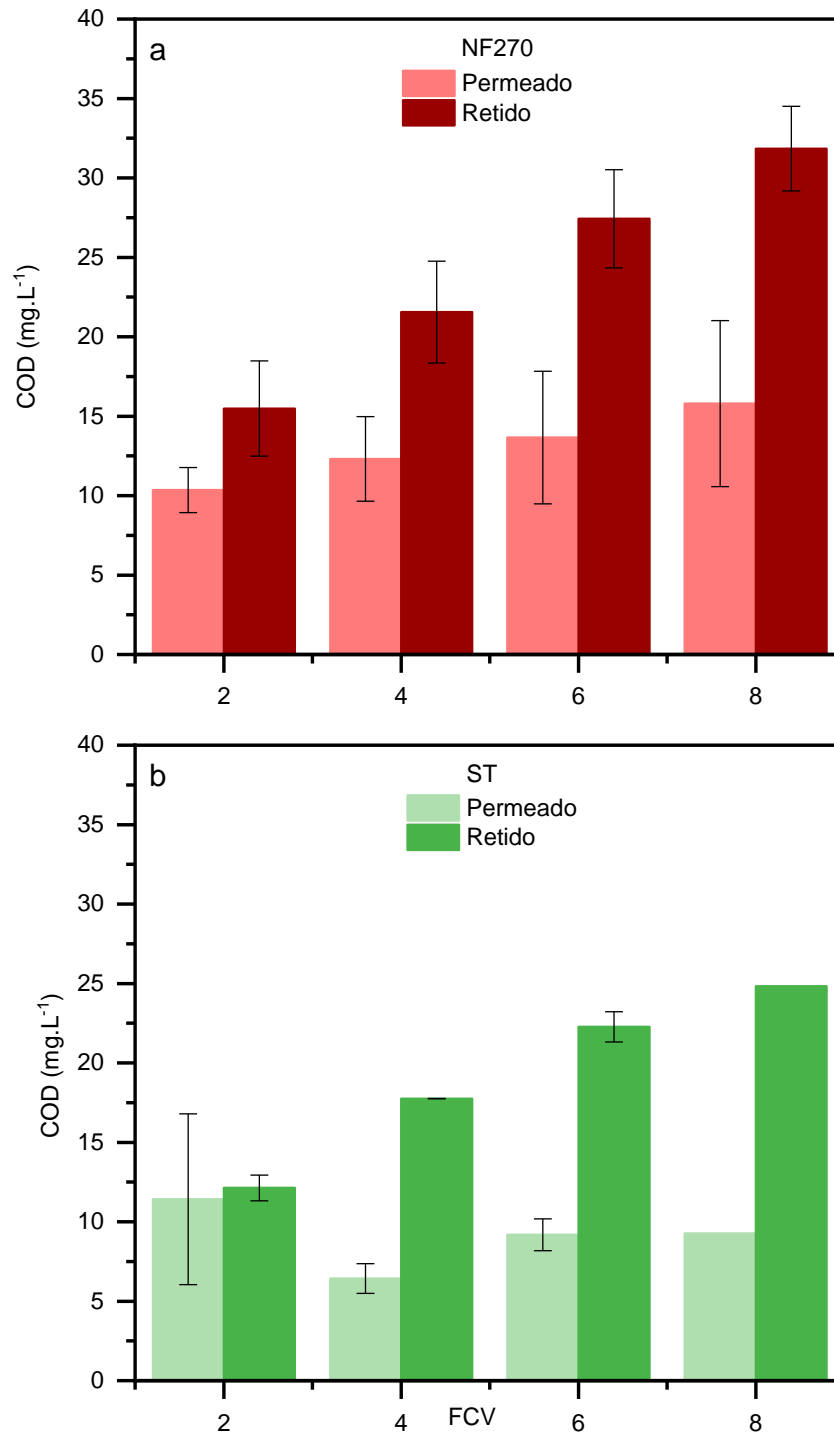


Figura 31: Variação de COD em função do Fator de Concentração Volumétrica (FCV). Onde, **(a)** é a membrana de nanofiltração NF270 e **(b)** é a membrana de ultrafiltração ST.

Com o intuito de verificar a qualidade da água de reúso alcançada nos ensaios em modo de concentração, além das análises de COD, parâmetros como condutividade e pH foram medidos em todos os ensaios. No monitoramento do pH, não foi observada mudança significativa durante a realização dos ensaios, o que pode indicar a não ocorrência de alteração das cargas dos constituintes do efluente. Já para condutividade, foram observadas variações significativas,

especialmente para membrana NF270 (Figura 32), indicando a seletividade iônica mais preponderante para essa membrana com relação à membrana ST. Este comportamento está de acordo com o esperado para ambas as membranas, segundo resultados obtidos na etapa de caracterização (rejeição a sais – Tabela 10). O monitoramento desse parâmetro é de extrema relevância, pois ele pode ser usado como indicador da eficiência do mecanismo de separação dos íons presentes no efluente (LACERDA et al., 2015).

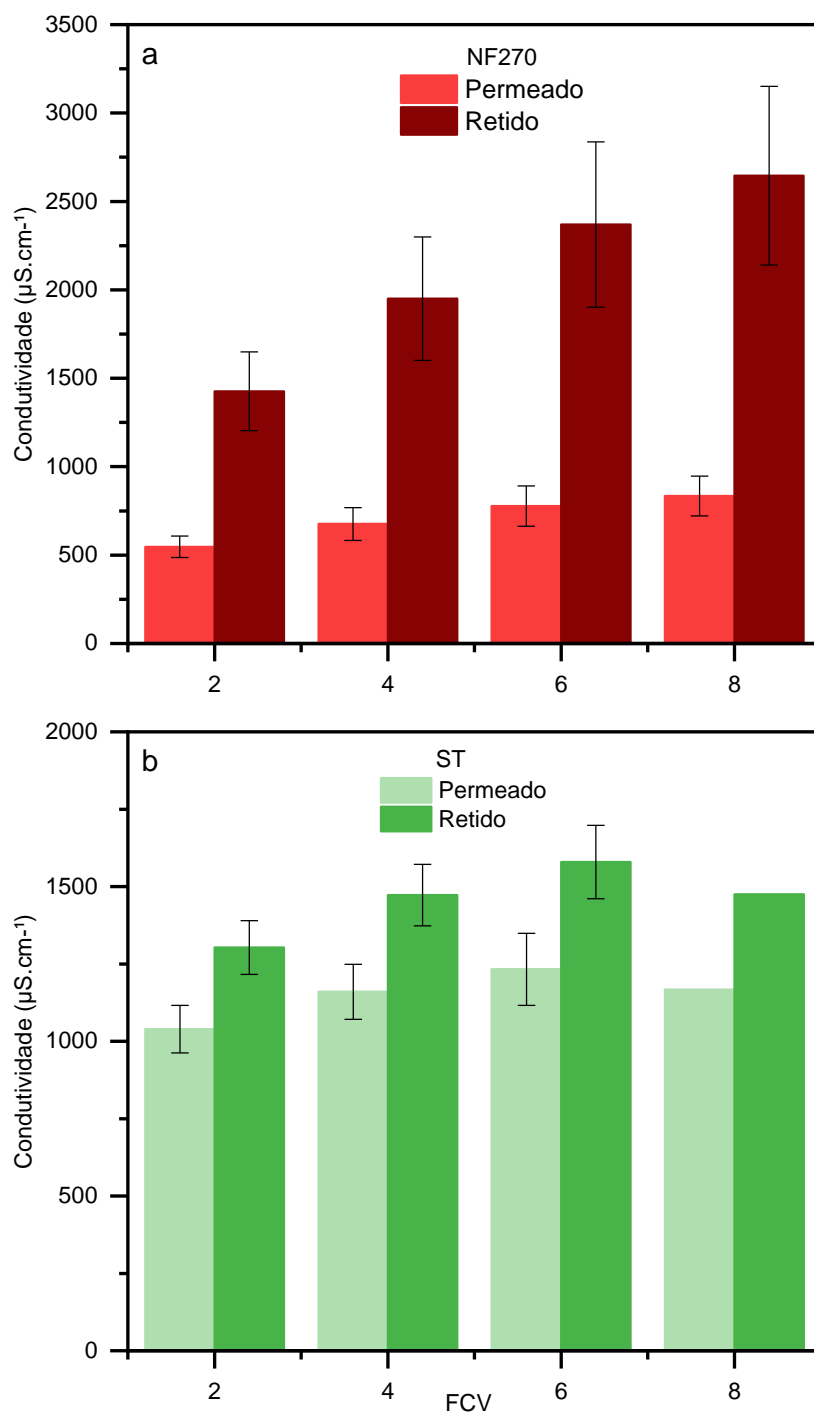


Figura 32: Variação da condutividade elétrica em função do Fator de Concentração Volumétrica (FCV). Onde, **(a)** é a membrana de nanofiltração NF270 e **(b)** é a membrana de ultrafiltração ST.

A partir das análises realizadas por cromatografia iônica foi possível identificar a seletividade das membranas aos íons. Na Tabela 12, estão apresentados os resultados obtidos para a membrana de nanofiltração NF270. Os valores apresentados para o coeficiente de rejeição demonstram a seletividade da membrana aos íons, ou seja, se a membrana impediu a passagem para a corrente de permeado ou não (valores negativos). Dos 10 íons identificados na solução de alimentação, 8 são íons monovalentes. Os resultados obtidos indicam que ela foi mais seletiva ao fosfato, nitrito e potássio, com coeficientes de rejeição de 100, 74 e 62 %, respectivamente. Segundo a etapa de caracterização das membranas, era esperado maior rejeição a íons bivalentes, o que está de acordo com resultado obtido para fosfato. Entretanto, para o sulfato, ao contrário do que era esperado, a membrana mostrou-se permeável, observando-se no permeado um incremento de 55 % da concentração inicial.

O resultado pode ser atribuído à ocorrência de polarização de concentração e *fouling*, os quais alteram as condições para a transferência de massa na membrana. Como observado na Figura 30, o fluxo de permeado apresenta uma queda contínua, o que indica a ocorrência dos dois fenômenos simultaneamente. O acúmulo de solutos na interface da solução de alimentação e da membrana altera sua capacidade de rejeição, o que pode justificar comportamentos opostos ao longo dos ensaios de permeação.

Além de considerar as características das membranas e dos solutos, as características da solução filtrada também podem afetar o processo de separação por membranas. De acordo com Yeh et al. (2000), o pH da solução que está em contato com a membrana pode ser um fator interveniente, causando a mudança da sua carga superficial. Esse efeito é reconhecido nas membranas de poliamida, como a NF270. Essa propriedade está relacionada com a presença de grupos amina e carboxílicos, os quais atuam como receptores e doadores H^+ .

Sendo assim, o ponto isoelétrico (pI), ou seja, o ponto onde a carga elétrica na superfície da membrana NF270 é igual a zero, fica em pH de 3,5, adquirindo característica catiônica ou aniônica quando o pH for inferior ou superior ao pI, respectivamente. O efluente, durante os processos de filtração, apresentou pH na faixa de $8,3 \pm 0,5$. Em condições de pH maior que o pI, a superfície da membrana torna-se aniônica devido à desprotonação do grupo carboxila (COO^-) e, portanto, espera-se uma exclusão maior de ânions. Ou seja, haverá maior presença de ânions no retido do que no permeado, corroborando os resultados observados, nos quais dos 7 íons rejeitados pela membrana, 4 eram compostos aniônicos (NGHIEM, SCHÄFER e ELIMELECH, 2005, SOUZA, 2020).

Tabela 12: Comparação entre concentração de íons na alimentação e no permeado final e coeficiente de rejeição atingido para cada íon pela membrana NF270.

	NF270										
	Fluoreto	Cloreto	Brometo	Nitrito	Nitrato	Fosfato	Sulfato	Sódio	Amônio	Potássio	Magnésio
Alimentação (mg.L ⁻¹)	2,42	158,22	0,72	4,38	23,22	136,77	8,46	19,18	0,00	1,67	8,93
Permeado (mg.L ⁻¹)	1,25	216,97	1,91	1,12	13,52	0,01	13,13	18,80	0,00	0,64	6,81
Rejeição (%)	48	-37	-164	74	42	100	-55	2	-	62	24

Para a membrana de ultrafiltração ST, os resultados estão apresentados na Tabela 13. Foram identificados 11 íons na corrente de alimentação. Além do sulfato e do amônio, que tiveram 100 % de rejeição, a membrana atingiu 42 % para nitrito, 21 % para cloreto e 11 % para sódio e magnésio. Para os 4 íons restantes, a membrana atingiu pouca ou nenhuma rejeição. O resultado obtido poderia ser considerado o típico para as membranas de ultrafiltração, que apresentam bons coeficientes de rejeição para sólidos suspensos e patógenos e baixos para íons em geral, sejam mono ou bivalentes. No entanto, como houve coeficientes de rejeição para sulfato e amônio de 100 % e nitrito de 42 %, é necessário considerar que outros fatores podem ter interferido. As membranas de polietersulfona possuem a característica de ser hidrofóbicas e, portanto, negativamente carregadas. Nesse caso, havendo a presença de substância negativamente carregada, o mecanismo de adsorção será favorecido. Além disso, para o caso da membrana ST, outro fator que contribui para o mecanismo de adsorção é a porosidade. Portanto, para os íons nos quais a membrana obteve 100 % de coeficiente de rejeição a hipótese é que o mecanismo responsável tenha sido o de adsorção. Por outro lado, no caso de solutos positivamente carregados, o mecanismo favorecido é o de exclusão estérica (por tamanho). Nesses casos, o fenômeno é favorecido pela solvatação das moléculas que, dessa forma, aumentam seu tamanho efetivo e ficam mais suscetíveis à exclusão estérica em detrimento da adsorção (WEIS et al., 2005, VERLIEFDE et al., 2007).

Tabela 13: Comparação entre concentração de íons na alimentação e no permeado final e coeficiente de rejeição atingido para cada íon pela membrana ST.

	ST										
	Fluoreto	Cloreto	Brometo	Nitrito	Nitrato	Fosfato	Sulfato	Sódio	Amônio	Potássio	Magnésio
Alimentação (mg.L ⁻¹)	3,04	191,78	2,52	4,56	25,40	195,51	148,93	25,36	3,51	0,01	12,14
Permeado (mg.L ⁻¹)	2,98	150,99	5,08	2,64	25,12	240,14	0,00	22,46	0,00	0,01	10,79
Rejeição (%)	2	21	-102	42	1	-23	100	11	100	0	11

Com as análises realizadas por ICP-OES se buscou identificar a presença de metais que são característicos ao efluente industrial cujo processo conta com a etapa de fosfatização. A fosfatização é o processo pelo qual as peças metálicas são recobertas com uma camada protetora que visa evitar a corrosão e consiste em imergir as peças em uma solução aquosa de fosfato de ferro, fosfato de zinco, fosfato de manganês ou fosfato tricatiônico (Zn, Mn, Ni), aceleradores (nitrato, clorato) e catalisadores (Ni ou Cu) (BLANK, 2018). Além disso, a escolha dos parâmetros levou em consideração a maior ocorrência segundo as análises físico-químicas do efluente, realizadas mensalmente pela empresa.

Conforme pode ser observado na Tabela 14 os compostos analisados estiveram presentes em baixas concentrações na corrente de alimentação. As membranas não atingiram coeficientes de rejeição satisfatórios para todos eles, sendo inclusive permeáveis a alguns. A membrana NF270 apresentou melhores resultados, atingindo coeficientes de rejeição de 97, 93 e 71 % para níquel, zinco e magnésio, respectivamente. Atingiu 25 % de rejeição para ferro, e nenhuma rejeição ao manganês. Já a membrana de ultrafiltração foi permeável ao ferro, magnésio e manganês. E apresentou rejeição de 17 e 9 % para zinco e níquel. A diferença nos resultados obtidos entre as membranas poderia ser esperada, visto que as membranas de nanofiltração são utilizadas em processos que visam remoção de metais em soluções aquosas, enquanto as membranas de ultrafiltração não são empregadas para esse fim (MURTHY; CHAUDHARI, 2008; MASSON, LEMOS, 2014).

Tabela 14: Diferença de concentrações de compostos metálicos na alimentação e no permeado final e o coeficiente de rejeição atingido para cada pelas membranas NF270 e ST.

	NF270				
	Ferro	Magnésio	Manganês	Níquel	Zinco
Alimentação (mg.L ⁻¹)	0,01	1,00	0,01	0,29	0,27
Permeado (mg.L ⁻¹)	0,008	0,29	0,02	0,01	0,02
Rejeição (%)	25	71	-100	97	93
	ST				
Alimentação (mg.L ⁻¹)	0,005	2,18	0,055	0,48	0,575
Permeado (mg.L ⁻¹)	0,01	2,49	0,07	0,435	0,48
Rejeição (%)	-100	-14	-27	9	17

Considerando que o objetivo é utilizar a água de reúso nos processos de pintura E-coat – o que inclui a etapa de pré-tratamento das peças (fosfatização) – é necessário compreender as características da água atualmente utilizada nesses processos.

O processo de E-coat requer rigoroso padrão de qualidade de água, sendo que os principais parâmetros são pH e condutividade, os quais são continuamente monitorados. Para a água industrial é necessária condutividade na faixa de 200 $\mu\text{S}\cdot\text{cm}^{-2}$, enquanto para a água DI a condutividade deve ser no máximo 10 $\mu\text{S}\cdot\text{cm}^{-2}$. O pH é ajustado conforme necessidade de cada etapa do banho, entretanto um pH na faixa de 6 a 8 é considerado o ideal (SANTOS, 2019).

A fim de definir qual membrana produz permeado mais adequado aos requisitos demandados pelo processo de pintura, foi realizada a comparação das características físico-químicas da água subterrânea utilizada nos processos com a dos permeados produzidos pelas membranas, pois o permeado corresponderá à água de reúso. Levando esse aspecto em consideração, se espera que a água produzida para reúso (permeado) deva alcançar parâmetros próximos, pelo menos, à água subterrânea *in natura*. Os parâmetros analisados para água subterrânea *in natura* e para os permeados de ambas as membranas são apresentados na Tabela 15.

Nessa tabela, os resultados referentes aos permeados foram identificados quanto à sua proximidade aos valores que se encontram na água subterrânea, utilizando a cor verde para os mais próximos, vermelho para os parâmetros mais destoantes e nenhuma coloração aos que obtiveram concentrações intermediárias.

A concentração de cloretos, assim como já identificado na etapa de caracterização das correntes de efluentes gerados, é um dos parâmetros que mais desponta dentre os compostos avaliados. Essa característica está relacionada com o processo de tratamento dos efluentes, o qual utiliza PAC como coagulante. Foi possível verificar que ambas as membranas não alcançaram uma remoção considerável desse composto, o que já era esperado segundo a etapa de caracterização das membranas (Tabela 10). Ainda, em comparação à concentração encontrada naturalmente na água, se torna um parâmetro de atenção.

A condutividade foi outro parâmetro cujos valores estiveram acima do necessário, o que está relacionado com a concentração de cloretos ainda elevada nos permeados. Por se tratar de um parâmetro de extrema importância para o processo de pintura, a condutividade se torna um parâmetro que demanda ações para adequação.

Além disso, é recomendado COD abaixo de 10 $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$, pois maiores concentrações de matéria orgânica podem favorecer o desenvolvimento de microrganismos, que podem ser extremamente prejudiciais ao processo de fosfatização, interferindo na aderência da camada de fosfato às peças.

Com relação aos demais parâmetros, comparando o permeado de ambas as membranas, a membrana de nanofiltração produziu permeado com características mais próximas às esperadas para aplicação no processo.

Considerando os resultados obtidos de cada análise de forma conjunta, é possível perceber que as membranas utilizadas não foram capazes de atender a todas as características necessárias operando isoladamente. Entretanto, a combinação de membranas diferentes pode ser avaliada, como submeter o permeado da membrana NF270, ao tratamento com a membrana NF90, a qual desempenha rejeição superior a cloretos e a outros sais avaliados (Tabela 10), ou ainda, adicionar um sistema de resinas de troca iônica para o permeado da NF270 com vistas à remoção de cloreto. Dessa forma, seria possível a remoção mais eficiente de compostos iônicos não retidos pela membrana anterior (NF270) e conseqüentemente a remoção mais eficiente de condutividade.

Tabela 15: Caracterização da água subterrânea utilizada nos processos em comparação ao permeado produzida pelas membranas de nanofiltração NF 270 e ultrafiltração ST.

Parâmetro (mg/L)	Água subterrânea					Membranas			
						NF270		ST	
	Poço 1	Poço 02	Poço 03	Poço 04	Mistura dos poços	Permeado Intermediário	Permeado final	Permeado Intermediário	Permeado final
Ferro	0	0	0	0	0	0,0075	0,0075	0,01	0,01
Magnésio	5,64	4,63	0,79	1,51	3,6	0,2425	0,2925	2,19	2,49
Manganês	0,02	0	0	0	0,01	0,015	0,015	0,05	0,07
Níquel	0	0	0,01	0,01	0	0,0075	0,01	0,33	0,435
Zinco	0,52	0,01	0,01	0	0,19	0,0125	0,0175	0,345	0,48
Fluoreto	0,01	0,01	0,01	0	0,01	1,36	1,25	2,74	2,98
Cloreto	13,32	3,98	4,13	4,42	7,43	141,21	216,97	194,51	150,99
Brometo	1,33	0,84	0,00	1,26	0,94	0,49	1,91	2,49	5,08
Nitrito	0	0	0	0		1,33	1,12	0,00	2,64
Nitrato	6,80	5,01	16,44	4,62	7,61	6,63	13,52	12,93	25,12
Fosfato	0	0	0	0		0,01	0,01	64,02	240,14
Sulfato	4,76	1,73	2,88	2,97	3,69	10,03	13,13	80,08	0,00
Sódio	19,588	6,504	19,936	26,304	21,151	12,19	18,80	19,70	22,46
Amônio	1,688	1,569	1,811	1,861	1,627	1,02	0,00	0,00	0,00
Potássio	3,341	3,636	2,771	3,051	3,309	0,33	0,64	0,01	0,01
Magnésio ⁺²	4,85	3,403	4,804	2,108	2,635	7,16	6,81	5,59	10,79
Cálcio	23,893	14,531	13,576	14,637	22,184				
COD	7,92	0,32	0,27	5,20	1,39	10,40	15,79	20,51	9,27
pH	6,77	6,35	4,64	7,44	6,76	8,42	8,65	8,46	8,2
Condutividade (µS/cm)	253,7	92,92	195,4	166,7	181,50	546,47	834,13	1039,4	1167

7 CONSIDERAÇÕES FINAIS

A partir da etapa de caracterização das correntes de efluentes, ficou evidente a necessidade de um pré-tratamento que proporcione a estabilização dos parâmetros que interferem diretamente na eficiência dos tratamentos avançados, como o conteúdo de matéria orgânica e concentração de íons dissolvidos.

Pontos 3, 5 e 7 seriam considerados os pontos com maiores possibilidades de emprego do tratamento avançado, pois é inviável o tratamento direto das correntes de efluente bruto, devido à grande variabilidade das características físico-químicas do efluente.

Ainda assim, as correntes de efluente industrial tratado (3 e 5) apresentaram grande variabilidade, especialmente com relação à composição e concentração de espécies iônicas, o que poderia acarretar problemas na utilização de PSM e ocasionar o surgimento de *fouling*, principalmente na forma de *scaling*, em períodos mais curtos, gerando uma maior necessidade de limpeza da (s) membrana (s). Portanto, o ponto 7 demonstrou maior aplicabilidade para testar a viabilidade do tratamento avançado, por apresentar concentrações de matéria orgânica mais baixas, variação de pH e condutividade elétrica menos acentuadas.

A caracterização das membranas escolhidas, bem como os ensaios em modo de recirculação total indicaram quais eram as membranas mais indicadas para os testes em modo de concentração. Sendo assim, após os ensaios em modo de concentração, foi possível avaliar as características dos permeados gerados. Os resultados apontaram que a utilização de uma membrana de nanofiltração foi capaz de produzir água de reúso com características semelhantes às da água industrial utilizada, com taxas de recuperação de até 87,5%. Entretanto, evidenciou que alguns ajustes se fazem necessários para que o atendimento de todos os parâmetros seja alcançado.

8 SUGESTÕES DE FUTUROS TRABALHOS

- Estudar ferramentas para auxiliar no gerenciamento do sistema atual de tratamento de efluentes para atenuar as oscilações das características do efluente.
- Avaliar a utilização de sistemas de tratamento complementares a NF270 para correção dos parâmetros não atingidos;
 - Por exemplo, avaliação de sistema contínuo de dois estágios, no primeiro estágio NF 270 e no segundo estágio NF 90 ou Osmose reversa.
- Avaliar diferentes processos para tratamento do concentrado gerado nos PSM utilizados, como por exemplo membrana de troca iônica ou eletrodialise.
- Estudar a viabilidade de utilização de um coagulante livre de cloretos no tratamento físico-químico dos efluentes.

9 REFERÊNCIAS

- ACUÑA, V. et al. Could we estimate industrial wastewater flows composition using the UN-ISIC classification system? *Heliyon*, v. 9, n. 3, 1 mar. 2023.
- AGÊNCIA NACIONAL DE ÁGUAS (Brasil). Conjuntura dos recursos hídricos no Brasil 2020; Informe anual / Agência Nacional de Águas. – Brasília-DF: ANA, 2020. 118 p.
- AGÊNCIA NACIONAL DE ÁGUAS E SANEAMENTO BÁSICO (Brasil). Conjuntura dos recursos hídricos no Brasil 2021: relatório pleno / Agência Nacional de Águas e Saneamento Básico.- Brasília-DF: ANA, 2022. 132p.
- ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. NBR 9648: Estudo de concepção de sistemas de esgotamento sanitário. 1 ed. Rio de Janeiro: ABNT, 1986. 5 p. Disponível em: https://www.gedweb.com.br/aplicacao/usuario/asp/resultado_avancado.asp. Acesso em: 04 dez. 2021.
- ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. NBR 13969: Tanques sépticos - unidades de tratamento complementar e disposição final dos efluentes líquidos - projeto, construção e operação. Rio de Janeiro: ABNT, 1997. 60 p. Disponível em: https://www.gedweb.com.br/aplicacao/usuario/asp/resultado_avancado.asp. Acesso em: 10 dez. 2021.
- ARCHELA, E. et al. Considerações sobre a geração de efluentes líquidos em centros urbanos. **Geografia**, v. 12, n. 1, p. 517–525, 2003.
- BAKER, Richard W. *Membrane Technology and Applications*. 3. ed. Newark, California: Wiley, 2012. 580 p.
- BARBOSA, A. D. et al. Combined use of coagulation (M. oleifera) and electrochemical techniques in the treatment of industrial paint wastewater for reuse and/or disposal. **Water Research**, v. 145, p. 153–161, 2018
- BARROS, Evandro da Silva. EFEITOS DA EXPOSIÇÃO A EFLUENTES DE CURTUME NA FERTILIDADE DE CAMUNDONGOS. 2019. 43 f. Dissertação (Mestrado) - Curso de Sistemas Ambientais Sustentáveis, Universidade do Vale do Taquari, Lajeado, 2019. Disponível em: <https://m.univates.br/bdu/bitstream/10737/2637/1/2019EvandrodaSilvaBarros.pdf>. Acesso em: 11 jan. 2022.
- BARROS, Helder Moraes Mendes et al. Reúso de água na agricultura. *Revista Verde de Agroecologia e Desenvolvimento Sustentável*, Pombal (Pb), v. 10, n. 5, p. 11-16, dez. 2015. Disponível em: <https://www.gvaa.com.br/revista/index.php/RVADS>. Acesso em: 19 nov. 2021.

- BENDER, Ana Flávia; SOUZA, Jeanette Beber de; VIDAL, Carlos Magno de Sousa. Tecnologias avançadas de tratamento visando à remoção de cor e fenol de efluente de indústria de celulose e papel. *Ciência Florestal*, v. 29, p. 571-582, 2019.
- BENVENUTI, Tatiane et al. Electrodialysis, electro dialysis reversal and capacitive deionization technologies. In: *Advancement in Polymer-Based Membranes for Water Remediation*. Elsevier, 2022. p. 505-539.
- BENVENUTI, Tatiane et al. Reúso de água: a eficiência da eletrodialise. In: BERNARDES, Andréa Moura; AMADO, Franco Dani Rico; RODRIGUES, Marco Antônio Siqueira (org.). *Saneamento ambiental e reúso de água: técnicas avançadas de tratamento. Técnicas avançadas de tratamento*. São Leopoldo: Benchimol Soluções Gráficas, 2018. Cap. 5. p. 91-111.
- BLANK, Brigitte. Estudo comparativo do desempenho de um revestimento nanocerâmico à base de ácido hexafluorzircônio juntamente com o processo de polimerização visando a substituição do processo de fosfatização em uma empresa do setor automobilístico. 2018. 43 f. TCC (Graduação) - Curso de Engenharia Metalúrgica, Escola de Engenharia, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, 2018. Disponível em: <https://www.lume.ufrgs.br/handle/10183/185809>. Acesso em: 20 mar. 2022.
- BRASIL. AGÊNCIA NACIONAL DE ÁGUAS. Atlas Brasil: Abastecimento Urbano de Água. 2010. Disponível em: <http://atlas.ana.gov.br/Atlas/forms/analise/Geral.aspx?mun=4899&mapa=diag>. Acesso em: 30 abr. 2020.
- BRASIL. AGÊNCIA NACIONAL DE ENERGIA ELÉTRICA. Sistema de informações de Geração da ANEEL. 2021. Disponível em: <https://app.powerbi.com/view?r=eyJrIjoiaNjc4OGYyYjQtYWM2ZC00YjllLWJlYmEtYzdkNTQ1MTc1NjM2liwidCI6IjQwZDZmOWI4LWVjYTctNDZhMi05MmQ0LWVhNGU5YzAxNzBIMSIsImMiOiR9>. Acesso em 03 de maio de 2021.
- BRASIL. Empresa de Pesquisa Energética. Ministério de Minas e Energia. Balanço Energético Nacional 2021: ano base 2020. Rio de Janeiro, 2021. 292 p. Disponível em: <https://www.epe.gov.br/sites-pt/publicacoes-dados-abertos/publicacoes/PublicacoesArquivos/publicacao-601/topico-596/BEN2021.pdf>. Acesso em: 03 maio 2022.
- BRASIL. Instituto Brasileiro de Geografia e Estatística. Ministério do Planejamento Orçamento e Gestão. IBGE cidades. Disponível em: <https://cidades.ibge.gov.br/brasil/rs/panambi/panorama>. Acesso em: 06 abr. 2020.

- BRASIL. Instituto Nacional de Meteorologia. Ministério da Agricultura Pecuária e Abastecimento. Normais Climatológicas do Brasil. 2020. Disponível em: <http://www.inmet.gov.br/portal/index.php?r=clima/normaisClimatologicas>. Acesso em: 27 abr. 2020.
- BRASIL. Departamento de Recursos Hídricos e Revitalização de Bacias Hidrográficas. Ministério do Desenvolvimento Regional. Minuta de Resolução do Conselho Nacional de Recursos Hídricos. 2022. Disponível em: <https://www.gov.br/participamaisbrasil/resolucao-do-cnrh-reuso-nao-potavel>. Acesso em: 04 mar. 2022.
- BRASIL. Ministério do Desenvolvimento Regional. Sistema Integrado de Informações sobre Desastres. 2021. Disponível em: <https://s2id.mi.gov.br/paginas/index.xhtml/#>. Acesso em: 22 dez. 2021
- BRASIL. Sistema de Informações de águas Subterrâneas. Serviço Geológico do Brasil. Pesquisa Geral. Disponível em: http://siagasweb.cprm.gov.br/layout/pesquisa_complexa.php. Acesso em: 03 abr. 2020.
- BRASIL. Resolução nº 430, de 13 de maio de 2011. Dispõe sobre as condições e padrões de lançamento de efluentes, complementa e altera a Resolução no 357, de 17 de março de 2005, do Conselho Nacional do Meio Ambiente-CONAMA. Diário Oficial da União, 2011.
- BONADIMAN, R. R.; TRENNEPOHL, D. PANAMBI : UMA BREVE ANÁLISE SOCIOECONÔMICA 1 PANAMBI: A BRIEF SOCIOECONOMIC ANALYSIS Eduardo Rafael Dos Santos Malheiros 2 , Dyllan Frees 3 , Vinicio Gollin De. p. 1–5, [s.d.].
- CAUDURO, Flávia; SARTOR, Mirian; MÜLLER, Christiane Ribeiro. Tratamento de efluentes sanitários em áreas alagadiças e/ou com lençol freático superficial – Estudo de caso. Revista Águas Subterrâneas, São Paulo, v. 33, n. 3, p. 1-7, jun. 2019. Trimestral. Disponível em: <https://aguassubterraneas.abas.org/asubterraneas/issue/view/1329>. Acesso em: 10 jan. 2022.
- CARDOSO, G. et al. Princípios e ferramentas da produção mais limpa : um estudo exploratório em empresas brasileiras. p. 326–344, 2015.
- CHEN, Jim C.; LI, Qilin; ELIMELECH, Menachem. In situ monitoring techniques for concentration polarization and fouling phenomena in membrane filtration. Advances in Colloid and Interface Science, v. 107, n. 2-3, p. 83-108, 2004.
- CONSELHO NACIONAL DE RECURSOS HÍDRICOS-CNRH (BRASIL). Resolução nº 54, de 28 de nov. de 2005. Estabelece modalidades, diretrizes e critérios gerais para a prática de reúso direto não potável de água, e dá outras providências. Diário Oficial [da] União, 2006.
- DA SILVA, S. W. et al. The role of the anode material and water matrix in the electrochemical oxidation of norfloxacin. **Chemosphere**, v. 210, p. 615–623, 2018.

- DAVIS, Mackenzie. Tratamento de águas para abastecimento e residuárias: princípios e práticas. Elsevier Brasil, 2017. Disponível em: <https://app.minhabiblioteca.com.br/#/books/9788595155633/>. Acesso em: 12 jan. 2022.
- DE CASTRO, Telmo Rodrigues; DE ABREU, Fernando Antonio Pinto; CARIOCA, José Osvaldo Beserra. Obtenção de suco clarificado de caju (*Anacardium occidentale*, L) utilizando processos de separação por membranas. *Revista Ciência Agronômica*, v. 38, n. 2, p. 164-168, 2007.
- DE SOUZA, D. I. et al. Experimental design as a tool for optimizing and predicting the nanofiltration performance by treating antibiotic-containing wastewater. *Membranes*, v. 10, n. 7, p. 1–15, 2020.
- DE SOUZA, D. I. et al. Nanofiltration for the removal of norfloxacin from pharmaceutical effluent. ***Journal of Environmental Chemical Engineering***, v. 6, n. 5, p. 6147–6153, 2018.
- DEWIL, R. et al. New perspectives for Advanced Oxidation Processes. ***Journal of Environmental Management***, v. 195, p. 93–99, 2017.
- DINIZ, João Alberto Oliveira et al. Crise hídrica no Brasil: o uso das águas subterrâneas como reforço no abastecimento público. CPRM, 2021.
- FAGUNDES, Renata Magalhães; SCHERER, Minéia Johann. SISTEMAS ALTERNATIVOS PARA O TRATAMENTO LOCAL DOS EFLUENTES SANITÁRIOS. *Disciplinarum Scientia: Ciências Naturais e Tecnológicas*, Santa Maria, v. 10, n. 1, p. 53-65, set. 2009. Trimestral. Disponível em: <https://periodicos.ufn.edu.br/index.php/disciplinarumNT/article/view/1249>. Acesso em: 10 nov. 2022.
- FAVERO, Ana Carolina et al. CARACTERIZAÇÃO DE EFLUENTE DE INDÚSTRIA METAL-MECÂNICA APÓS TRATAMENTOS COMBINADOS DE FILTRAÇÃO, OZONIZAÇÃO E NEUTRALIZAÇÃO VISANDO A RECUPERAÇÃO DE NÍQUEL. In: 30º CONGRESSO NACIONAL DE SANEAMENTO E MEIO AMBIENTE, 30., 2019, São Paulo. Anais [...]. São Paulo: Aesabesp, 2019. p. 1-11. Disponível em: <https://tratamentodeagua.com.br/wp-content/uploads/2019/10/efluente-industria-metal-recuperacao-niquel.pdf>. Acesso em: 11 jan. 2022.
- FERREIRA, Hermelinda Maria Rocha; RAMOS, Alexandre Sávio Pereira; BERNARDES, Denis Antônio de Mendonça. A POLÍTICA DE RACIONAMENTO DE ÁGUA NA CIDADE DO RECIFE, BRASIL: IMPACTOS E DESIGUALDADES NOS ASSENTAMENTOS PRECÁRIOS. In: BRASIL. José Esteban Castro. Instituto de Pesquisa Econômica Aplicada (ed.). *O Direito à Água como Política Pública na América Latina: uma exploração teórica e empírica*. Brasília: Ipea, 2015. p. 83-108. Disponível em: https://www.ipea.gov.br/portal/index.php?option=com_content&view=article&id=25137.

Acesso em: 04 jan. 2022.

FERREIRA, J. Z.; BERNARDES, A. M. Ultrafiltration / Nanofiltration for the Tertiary Treatment of Leather Industry Effluents. v. 43, n. 24, p. 9130–9135, 2009.

FERREIRA, V. X. et al. O uso sustentável da água: a produção mais limpa em uma indústria têxtil do Estado de São Paulo. p. 119–143, 2019.

FIGOLI, A. et al. Sustainable Route in Preparation of Polymeric Membranes. In: FIGOLI, Alberto; CRISCUOLI, Alessandra (ed.). Sustainable Membrane Technology for Water and Wastewater Treatment. Singapore: Springer, 2017. p. 97-120.

GASS, Sidnei Luís Bohn et al. Rio Ibicuí: “rio de areia” durante a estiagem 2019-2020, na confluência com o rio Uruguai, Brasil. Confins. Revue franco-brésilienne de géographie/Revista franco-brasileira de geografia, n. 47, 2020.

GARCIA, Roberta Miranda. ESTUDO DE FOTODEGRADAÇÃO DE EFLUENTE SINTÉTICO COMPOSTO PELOS CORANTES ALIMENTÍCIOS, VERMELHO 40 E AZUL BRILHANTE, UTILIZANDO RADIAÇÃO ULTRAVIOLETA. 2018. 33 f. TCC (Graduação) - Curso de Licenciatura em Química, Instituto Federal de Educação, Ciência e Tecnologia de Goiás - Campus Inhumas, Inhumas, 2018. Disponível em: <https://repositorio.ifg.edu.br/handle/prefix/232>. Acesso em: 11 jan. 2022.

GIACOBBO, A. et al. Concentration polarization in ultrafiltration/nanofiltration for the recovery of polyphenols from winery wastewaters. Membranes, v. 8, n. 3, 2018.

GIACOBBO, Alexandre. Recuperação de Polifenóis e Polissacarídeos de Efluentes Vinícolas através de Processos de Separação por Membranas. 2015. 196 f. Tese (Doutorado) - Doutorado em Engenharia, Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Minas, Metalúrgica e de Materiais, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, 2015.

GIACOBBO, Alexandre et al. Microfiltration for the recovery of polyphenols from winery effluents. Separation and Purification Technology, v. 143, p. 12-18, 2015.

GHIGGI, Fernanda Formoso; TESSARO, Isabel Cristina; CARDOZO, Nilo Sérgio Medeiros. **Preparo e Caracterização de Membranas de Ultrafiltração de Polietersulfona/Ftaloil-quitosana com Propriedade Antifouling**. 2014. 112 f. Dissertação (Mestrado) - Curso de Programa de Pós Graduação em Engenharia Química, Departamento de Engenharia Química, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, 2014. Disponível em: <https://www.lume.ufrgs.br/bitstream/handle/10183/114981/000953841.pdf?sequence=1&isAllowed=y>. Acesso em: 18 jul. 2022.

GHUMRA, D. P.; AGARKOTI, C.; GOGATE, P. R. Improvements in effluent treatment technologies

- in Common Effluent Treatment Plants (CETPs): Review and recent advances. *Process Safety and Environmental Protection*, v. 147, p. 1018–1051, 2021.
- GRUSKEVICA, K.; MEZULE, L. Cleaning methods for ceramic ultrafiltration membranes affected by organic fouling. *Membranes*, v. 11, n. 2, p. 1–15, 2021.
- HABERT, Alberto Cláudio. *Processos de separação por membranas*. Editora E-papers, 2006.
- HEBERLE, A. N. A. et al. Electrochemical enhanced photocatalysis to the 2,4,6 Tribromophenol flame retardant degradation. **Journal of Catalysis**, v. 351, p. 136–145, jul. 2017.
- HESPANHOL, Ivanildo. Reúso potável direto e o desafio dos poluentes emergentes. *Revista USP*, São Paulo, n. 106, p. 79-94, jul. 2015. Trimestral.
- HESPANHOL, Ivanildo; RODRIGUES, Raphael; MIERZWA, José Carlos. Reúso potável direto- estudo de viabilidade técnica em unidade piloto. *Revista DAE*, v. 67, p. 103-115, 2019.
- HEMPE, Cléa et al. Documentário do Rio Fiúza: Material Didático que Possibilita Discussões Mil.. *Revista Monografias Ambientais*, v. 14, p. 170-179, 2015.
- HENDGES, A. S. Histórico e evolução da Legislação Ambiental no Brasil, Parte 3/3 (Final). In *EcoDebate*, ISSN 2446-9394, 18/11/2016. Disponível em: < <https://www.ecodebate.com.br/2016/11/18/historico-e-evolucao-da-legislacao-ambiental-no-brasil-parte-33-final-artigo-de-antonio-silvio-hendges/>> Acesso em: 8 de abril de 2020.
- HIDROPAN DISTRIBUIDOR DE ENERGIA S.A (Panambi). *Bandeira de escassez hídrica*. 2021. Disponível em: <https://www.hidropan.com.br/governo-cria-bandeira-escassez-hidrica-de-r-1420-por-100-kwh/>. Acesso em: 19 ago. 2022.
- IBRAHIN, Francini Imene Dias; IBRAHIN, Fábio José; CANTUÁRIA, Eliane Ramos. *Análise Ambiental: gerenciamento de resíduos e tratamento de efluentes*. São Paulo: Editora Érica Ltda., 2015. 145 p. Disponível em: <https://app.minhabiblioteca.com.br/#/books/9788536521497/>. Acesso em: 13 jan. 2022.
- IDRIS, A.; MAT ZAIN, N.; NOORDIN, M. Y. Synthesis, characterization and performance of asymmetric polyethersulfone (PES) ultrafiltration membranes with polyethylene glycol of different molecular weights as additives. *Desalination*, v. 207, n. 1–3, p. 324–339, 10 mar. 2007.
- KALLEM, P. et al. Enhanced water permeability and fouling resistance properties of ultrafiltration membranes incorporated with hydroxyapatite decorated orange-peel-derived activated carbon nanocomposites. *Chemosphere*, v. 286, n. P2, p. 131799, 2022.
- KIM, S. et al. Removal of contaminants of emerging concern by membranes in water and wastewater: A review. *Chemical Engineering Journal*, v. 335, n. September 2017, p. 896–914, 2018.

- KOLTUNIEWICZ, Andrzej Benedykt. Process Intensification: Definition and Application to Membrane Processes. In: FIGOLI, Alberto; CRISCUOLI, Alessandra (ed.). Sustainable Membrane Technology for Water and Wastewater Treatment. Singapore: Springer, 2017. p. 67-96.
- LACERDA, Aline Bauer et al. A CONDUTIVIDADE DA ÁGUA COMO INDICADOR DE EFICIÊNCIA DO PROCESSO DE ELETRODIÁLISE. Inovamundi: Um mundo para inovar seu conhecimento, Novo Hamburgo, p. 4-8, maio 2015. Anual. Disponível em: <https://www.feevale.br/Comum/midias/cf4b2667-6d56-47f5-a1f0-620884ce2606/Engenharias.pdf>. Acesso em: 5 de maio de 2020.
- LICONA, K.; GEAQUINTO, L.; FIGUEIREDO, N. Assessing potential of nanofiltration and reverse osmosis for removal of toxic pharmaceuticals from water. n. August, 2018.
- LÓPEZ, J.; GIBERT, O.; CORTINA, J. L. Integration of membrane technologies to enhance the sustainability in the treatment of metal-containing acidic liquid wastes. An overview. **Separation and Purification Technology**, v. 265, n. February, 2021.
- LÓPEZ, J. et al. Comparison of acid-resistant ceramic and polymeric nanofiltration membranes for acid mine waters treatment. **Chemical Engineering Journal**, v. 382, n. September 2019, p. 122786, 2020.
- LOUBET, Luciano Furtado. Tragédia de Mariana: a necessidade do Brasil adotar a obrigatoriedade das Melhores Técnicas Disponíveis (MTD). 2017. Disponível em: <https://www.mpms.mp.br/noticias/2017/12/tragedia-de-mariana-a-necessidade-do-brasil-adotar-a-obrigatoriedade-das-melhores-tecnicas-disponiveis-mtd>. Acesso em: 04 maio 2020.
- LUCA, Sérgio J. de; MONTEGGIA, Luis O. Outros Processos de Desinfecção. In: RICARDO FRANCI GONÇALVES. (org.). Desinfecção de Efluentes Sanitários. Rio de Janeiro: Abes, 2003. Cap. 9. p. 389-408.
- MANIKANDAN, S. et al. Chemosphere A critical review of advanced nanotechnology and hybrid membrane based water recycling , reuse , and wastewater treatment processes. *Chemosphere*, v. 289, n. November 2021, p. 132867, 2022.
- MARCELINO, Rafaela Brito Portela et al. Tendências e desafios na aplicação de tecnologias avançadas para o tratamento de efluentes industriais não biodegradáveis. *Revista da Universidade Federal de Minas Gerais*, v. 20, n. 2, p. 358-383, 2013.
- MARCOS, B.; MARIANO, V.; DANIELE, N. CLASSIFICAÇÃO DO COEFICIENTE DE VARIAÇÃO PARA VARIÁVEIS. n. 12, p. 1–8, 2018.
- MASSON, Ivan Ondino de Carvalho; LEMOS, Flávio de Almeida. Tratamento de efluentes empregando membranas filtrantes: remoção de sulfatos. 2014.

- METCALF, Leonard; EDDY, Harrison P. Tratamento de efluentes e recuperação de recursos. McGraw Hill Brasil, 2016. 9788580555240. Disponível em: <https://app.minhabiblioteca.com.br/#/books/9788580555240/>. Acesso em: 17 jan. 2022.
- MIRIAM, D. et al. Documentário do Rio Fiúza : Material Didático que Possibilita Discussões Mil ... Km 15 da RS 508 . O rio Fiúza faz parte da Bacia do Rio Ijuí , e esta pertence à Bacia Hidrográfi- gráficas do Brasil . O relevo de planalto , regionalmente conhecido como co. p. 170–179, 2015.
- MIERZWA, José Carlos. O uso racional e o reúso como ferramentas para o gerenciamento de águas e efluentes na indústria–Estudo de caso da KODAK Brasileira. 2002.367 f. 2002. Tese de Doutorado. Tese (Doutorado)–Engenharia Hidráulica e Sanitária. Escola Politécnica da Universidade de São Paulo, São Paulo.
- MOHAMMAD, A. W. et al. Nanofiltration membranes review: Recent advances and future prospects. **Desalination**, v. 356, p. 226–254, 2015.
- MONTEIRO, E.; COSTA, F.; MARCIO, J. Produção mais limpa e ecoeficiência como ferramenta do engenheiro cleaner production and eco-efficiency as a tool. p. 163–172, 2016.
- MORAIS, Nádia Patrícia de Oliveira. Avaliação do desempenho de duas membranas de ultrafiltração para a separação da fração proteica de sorvelho de ovelha: processos de ultrafiltração/diafiltração. 2017. 67 f. Dissertação (Mestrado) - Curso de Mestrado em Engenharia Alimentar, Instituto Politécnico de Beja, Escola Superior Agrária de Beja, Beja, 2017.
- MOURA, P. G. et al. Água de reúso: uma alternativa sustentável para o Brasil. Engenharia Sanitaria e Ambiental, Rio de Janeiro, v. 25, n. 6, p. 791-808, 10 jan. 2020. FapUNIFESP (SciELO). <http://dx.doi.org/10.1590/s1413-4152202020180201>. Disponível em: <https://www.scielo.br/j/esa/a/7888VSVHBqZK7Bnz85X5Z8x/abstract/?lang=pt#>. Acesso em: 27 jan. 2022.
- MULDER, Marcel. Basic Principles of Membrane Technology. 2. ed. Enschede, The Netherlands: Kluwer Academic Publishers, 1996. 575 p.
- MURTHY, Z. V. P.; CHAUDHARI, L. B. Application of nanofiltration for the rejection of nickel ions from aqueous solutions and estimation of membrane transport parameters. Journal of Hazardous Materials, v. 160, n. 1, p. 70–77, 15 dez. 2008.
- MYLAPILLI, S. V. P.; REDDY, S. N. Sub and supercritical water oxidation of pharmaceutical wastewater. Journal of Environmental Chemical Engineering, v. 7, n. 3, p. 103165, 2019.
- NASIR, A. et al. Progress in polymeric nanocomposite membranes for wastewater treatment: Preparation, properties and applications. Journal of Industrial and Engineering Chemistry, v. 79, p. 29–40, 2019.

- NASROLLAHI, N. et al. Development of hydrophilic microporous PES ultrafiltration membrane containing CuO nanoparticles with improved antifouling and separation performance. *Materials Chemistry and Physics*, v. 222, n. October 2017, p. 338–350, 2019.
- NGHIEM, Long D.; SCHÄFER, Andrea I.; ELIMELECH, Menachem. Pharmaceutical retention mechanisms by nanofiltration membranes. *Environmental science & technology*, v. 39, n. 19, p. 7698-7705, 2005.
- OLIVEIRA, Alisson de. Fracionamento das proteínas do soro de leite por meio de agregação proteica combinada com processos de separação por membranas. 2017.
- OLIVIERI, Adam W. et al. California water reuse—Past, present and future perspectives. *Advances In Chemical Pollution, Environmental Management And Protection*. v. 5, p. 65-111, January, 2020.
- ORTEGA, Alex Ricardo Caldera. REDES DE POLÍTICA E DESENHO DE ESTRATÉGIAS PARA SUPERAR A CRISE DA ÁGUA: OS CASOS DOS AQUÍFEROS DO VALE DE LEÓN, GUANAJUATO E DO VALE DE AGUASCALIENTES, NO MÉXICO. In: BRASIL. José Esteban Castro. Instituto de Pesquisa Econômica Aplicada (ed.). *O Direito à Água como Política Pública na América Latina: uma exploração teórica e empírica*. Brasília: Ipea, 2015. p. 173-192. Disponível em: https://www.ipea.gov.br/portal/index.php?option=com_content&view=article&id=25137. Acesso em: 04 jan. 2022.
- PALMER, M.; HATLEY, H. The role of surfactants in wastewater treatment : Impact , removal and future techniques : A critical review. **Water Research**, v. 147, p. 60–72, 2018.
- PANAMBI (Município). Decreto nº 07, de 24 de janeiro de 2022. Declara Situação de Emergência nas áreas do município afetadas pelo evento adverso ESTIAGEM - COBRADE 1.4.1.1.0, conforme IN/MDR 36/2020.. Decreto Municipal Nº 07/2022, de 24 de Janeiro de 2022.. Panambi, RS, 24 jan. 2022. Disponível em: <https://leismunicipais.com.br/a/rs/p/panambi/decreto/2022/1/7/decreto-n-7-2022-declara-situacao-de-emergencia-nas-areas-do-municipio-afetadas-pelo-evento-adverso-estiagem-cobrade-14110-conforme-in-mdr-36-2020>. Acesso em: 19 ago. 2022.
- PARRON, L. M.; HELOISA DE FREITAS MUNIZ, D.; PEREIRA, C. M. Empresa Brasileira de Pesquisa Agropecuária Embrapa Florestas Ministério da Agricultura, Pecuária e Abastecimento. 2011.
- PASSINI, A. F. C. et al. PROPOSTA DE PRODUÇÃO MAIS LIMPA APLICADA A ABATEDOURO VISANDO MELHOR USO DA ÁGUA E REÚSO DE EFLUENTE. p. 1–9, 2021.
- PLACHTA, I. et al. MANUAL DE CONSERVAÇÃO E Manual de Conservação e Reúso de Água na Indústria. [s.d.].

- Projeto MapBiomass – Mapeamento da superfície de água no Brasil (Coleção 1). Disponível em: https://mapbiomas-br-site.s3.amazonaws.com/MapBiomass_A%CC%81gua_Agosto_2021_22082021_OK_v2.pdf. Acesso em: 28 de abril de 2022.
- RAHIMPOUR, Ahmad et al. Development of high performance nano-porous polyethersulfone ultrafiltration membranes with hydrophilic surface and superior antifouling properties. *Applied Surface Science*, [s. l], v. 255, n. 22, p. 9166-9173, 30 ago. 2009. Disponível em: https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0169433209009672?casa_token=3ZpYkNTyqcgAAAAA:Q4ePM9neM7UKDAFm4nS5yW00QRVUJUdLIQ8ecrDryo1hrWMCY2nsbVoTqrMZLOh86akebtYlJL9_. Acesso em: 16 jul. 2022.
- RATHI, B. Senthil; KUMAR, P. Senthil. Electrodeionization theory, mechanism and environmental applications. A review. *Environmental Chemistry Letters*, v. 18, p. 1209-1227, 2020.
- RAZA, Waseem et al. Removal of phenolic compounds from industrial waste water based on membrane-based technologies. *Journal of industrial and engineering chemistry*, v. 71, p. 1-18, 2019.
- REIG, M. et al. Integration of nano filtration and bipolar electrodialysis for valorization of seawater desalination brines : Production of drinking and waste water treatment chemicals. **DES**, v. 382, p. 13–20, 2016.
- RIO GRANDE DO SUL. Diretriz Técnica nº 5, de setembro de 2019. Diretriz Técnica Referente Ao Descarte e Ao Reúso de Efluentes Líquidos no Âmbito do Estado do Rio Grande do Sul. Porto Alegre, RS, set. 2019. p. 1-13. Disponível em: <http://www.fepam.rs.gov.br/CENTRAL/DIRETRIZES/DT-005-2017.PDF>. Acesso em: 10 dez. 2021.
- RIO GRANDE DO SUL. Fundação Estadual de Proteção Ambiental Henrique Luiz Roessler. Secretaria Estadual de Meio Ambiente. Bacia Hidrográfica do rio Ijuí. Disponível em: http://www.fepam.rs.gov.br/qualidade/bacia_uru_ijui.asp. Acesso em: 03 abr. 2020.
- RIO GRANDE DO SUL (Estado). Resolução nº 419, de 13 de fevereiro de 2020. Estabelece critérios e procedimentos para a utilização de água de reúso para fins urbanos, industriais, agrícolas e florestais no Estado do Rio Grande do Sul.. Resolução Consema Nº 419 de 13 de Fevereiro de 2020. Porto Alegre, RS, 21 fev. 2020. Disponível em: <https://www.legisweb.com.br/legislacao/?id=390050>. Acesso em: 03 mar. 2023.
- ROCHA, L. et al. Panorama da pesquisa sobre tratamento e reúso de efluentes da indústria de antibióticos. p. 165–180, 2017.

- RODRIGUES, Marco Antônio Siqueira; BERNARDES, Andréa Moura. Água e efluentes: uso e reúso. In: BERNARDES, Andréa Moura; AMADO, Franco Dani Rico; RODRIGUES, Marco Antônio Siqueira (org.). Saneamento ambiental e reúso de água: técnicas avançadas de tratamento. Técnicas avançadas de tratamento. São Leopoldo: Benchimol Soluções Gráficas, 2018. Cap. 5. p. 61-72.
- SABLANI, S. S. et al. Concentration polarization in ultrafiltration and reverse osmosis: a critical review. *Desalination*, v. 141, n. 3, p. 269-289, 2001.
- SANTOS, Allan Cezar Vieira dos. A PROTEÇÃO DE SUPERFÍCIES METÁLICAS ATRAVÉS DA PINTURA POR ELETRODEPOSIÇÃO (E-COAT) CATÓDICA. **Tratamento de Superfície**, São Paulo, v. 217, p. 30-35, nov. 2019. Bimestral. Disponível em: <https://www.abts.org.br/biblioteca-revista.asp>. Acesso em: 21 jul. 2022.
- SÃO PAULO. Companhia Ambiental do Estado de São Paulo. Governo do Estado de São Paulo. Reúso de água. 2021. Elaborado pela Divisão de águas interiores. Disponível em: <https://cetesb.sp.gov.br/aguas-interiores/informacoes-basicas/tpos-de-agua/reuso-de-agua/>. Acesso em: 11 dez. 2021.
- SÃO PAULO. Companhia Ambiental do Estado de São Paulo. Governo do Estado de São Paulo. Programa de monitoramento de águas subterrâneas - Aquífero Guarani. 2022. Disponível em: <https://cetesb.sp.gov.br/aguas-subterraneas/programa-de-monitoramento/consulta-por-aquiferos-monitorados/aquifero-guarani/>. Acesso em: 03 maio 2022.
- SCHMILDT, E. R. et al. Coeficiente de variação como medida da precisão em experimentos de alface. **Revista Agro@Mambiente on-Line**, v. 11, n. 4, p. 290, 2017.
- SHEIKH, Bahman. ¿QUÉ TRATAMIENTO SE NECESITA PARA EL RIEGO AGRÍCOLA CON AGUA DE REÚSO?: ante la ausencia de regulaciones locales, aplicar los lineamientos de la oms. *Aguas Latinoamérica*, Bogotá, v. 15, n. 3, p. 25-28, abr. 2020. Mensal.
- SHEN, J. et al. Renewable energy powered membrane technology: Fluoride removal in a rural community in northern Tanzania. *Separation and Purification Technology*, v. 149, p. 349–361, 17 jun. 2015.
- SILVA, Gislaine Mesquita da *et al.* INDICADORES AMBIENTAIS: ANÁLISE DA GESTÃO DOS RECURSOS HÍDRICOS ENTRE EMPRESAS DO MUNICÍPIO DE GUARULHOS LISTADAS NO ÍNDICE DE SUSTENTABILIDADE EMPRESARIAL DA BM&FBOVESPA. **Revista Geociências - Ung-Ser**, Guarulhos, v. 19, n. 1, p. 38-49, 26 out. 2020. *Revistas Científicas Eletrônicas UNG*. <http://dx.doi.org/10.33947/1981-741x-v19n1-4451>. Disponível em: <http://revistas.ung.br/index.php/geociencias/article/view/4451>. Acesso em: 27 jan. 2022.
- SILVA, C. C. M. DA; CARVALHO, N. L. C.; FONSECA, G. G. INDÚSTRIAS PRODUTORAS DE

BIODIESEL: DESTINAÇÃO CORRETA AOS EFLUENTES ATRAVÉS DE IMPLANTAÇÃO DE POLÍTICAS DE PRODUÇÃO MAIS LIMPA (P+L). p. 1–14, 2021.

SILVA, M. P.; CAVALLI, D. R.; OLIVEIRA, T. C. R. M. Avaliação do padrão coliformes a 45°C e comparação da eficiência das técnicas dos tubos múltiplos e Petrifilm EC na detecção de coliformes totais e *Escherichia coli* em alimentos. *Food Science and Technology*, v. 26, p. 352-359, 2006.

SIRÉS, I. et al. Electrochemical advanced oxidation processes: Today and tomorrow. A review. ***Environmental Science and Pollution Research***, v. 21, n. 14, p. 8336–8367, 2014.

SIVAGAMI, K.; SAKTHIVEL, K. P.; NAMBI, I. M. Advanced oxidation processes for the treatment of tannery wastewater. ***Journal of Environmental Chemical Engineering***, v. 6, n. 3, p. 3656–3663, 2018.

SNIS. Paulo Rogério dos Santos e Silva. - Sistema Nacional de Informações sobre Saneamento. Ministério do Desenvolvimento Regional (ed.). Do SNIS ao SINISA Informações para planejar o Esgotamento Sanitário: diagnóstico snis-ae 2019. Brasília: Ministério do Desenvolvimento Regional, 2020. 61 p.

STRATHMANN, Heinrich. *Introduction to Membrane Science and Technology*. Weinheim, Germany: Wiley-Vch, 2011. 480 p.

SOUZA, Dalva Inês de. REMOÇÃO DE ANTIBIÓTICOS EM ÁGUAS ATRAVÉS DE PROCESSOS DE SEPARAÇÃO POR MEMBRANAS. 2020. 141 f. Tese (Doutorado) - Escola de Engenharia, Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Minas, Metalúrgica e de Materiais, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, 2020.

TCHOBANOGLIOUS, George et al. *Wastewater engineering: treatment and reuse*, Metcalf & Eddy Inc. McGraw-Hill, Inc, New York, USA. for Environmental Research Information. Cincinnati, Ohio, v. 45268, p. 27, 2003.

VENZKE, C. D. et al. Increasing water recovery rate of membrane hybrid process on the petrochemical wastewater treatment. *Process Safety and Environmental Protection*, v. 117, p. 152-158, 2018.

VENZKE, C. D. et al. Membrane distillation treating a real petrochemical reverse osmosis concentrate: Influence of membrane characteristics on the process performance. *Journal of Water Process Engineering*, v. 39, p. 101722, 2021.

VERLIEFDE, A. et al. Priority organic micropollutants in water sources in Flanders and the Netherlands and assessment of removal possibilities with nanofiltration. *Environmental Pollution*, v. 146, n. 1, p. 281–289, mar. 2007.

VON SPERLING, Marcos. *Introdução à qualidade das águas e ao tratamento de esgotos*. Editora UFMG, 1996.

- XIONG, R. et al. Experimental study on seeded precipitation assisted reverse osmosis for industrial wastewater reuse. **Journal of Water Process Engineering**, v. 20, n. September, p. 78–83, 2017.
- WARSINGER, D. M. et al. A review of polymeric membranes and processes for potable water reuse. **Progress in Polymer Science**, v. 81, p. 209–237, 2018.
- WEIS, A. et al. The influence of morphology, hydrophobicity and charge upon the long-term performance of ultrafiltration membranes fouled with spent sulphite liquor. **Desalination**, v. 175, n. 1 SPEC. ISS., p. 73–85, 10 maio 2005.
- YEH, H.-H. et al. Comparison of the finished water quality among an integrated membrane process, conventional and other advanced treatment processes. [s.l: s.n.].
- ZHENG, Xiang et al. Overview of membrane technology applications for industrial wastewater treatment in China to increase water supply. *Resources, Conservation and Recycling*, v. 105, p. 1-10, 2015.

10 APÊNDICES

APÊNDICE A - RESULTADOS DA CARACTERIZAÇÃO FÍSICO-QUÍMICA DO EFLUENTE COLETADO NO PONTO 1 (Dados em mg.L⁻¹).

Coleta	COD		pH		Fluoreto		Cloreto		Nitrito		Nitrato		Fosfato		Sulfato		Sódio		Amônio		Potássio		Magnésio		Cálcio		
	Manhã	Tarde	Manhã	Tarde	Manhã	Tarde	Manhã	Tarde	Manhã	Tarde	Manhã	Tarde	Manhã	Tarde	Manhã	Tarde	Manhã	Tarde	Manhã	Tarde	Manhã	Tarde	Manhã	Tarde	Manhã	Tarde	Manhã
1	18,16	107,20	11,72	6,92	2,11	0,34	713,05	8,14	7,28	ND	28,33	0,37	ND	8,23	17,87	18,55	868,70	27,83	ND	1,20	17,28	1,35	2,41	0,31	32,17	3,84	
2	47,71	130,40	7,54	7,51	2,34	2,14	3,29	4,77	ND	ND	ND	0,59	54,56	65,49	16,61	19,74	94,42	112,30	1,02	1,55	4,06	6,27	1,35	1,00	13,05	15,62	
3	27,8	27,16	6,81	6,91	3,40	3,37	77,88	28,08	0,42	ND	40,74	40,80	155,84	132,98	30,71	57,71	157,10	130,78	ND	0,51	26,88	20,45	1,23	1,71	11,13	13,20	
4	42,57	31,97	7,92	7,48	1,43	1,59	6,68	14,65	ND	ND	ND	ND	31,54	37,21	45,24	21,20	110,75	102,57	2,63	1,68	7,04	10,06	0,83	0,85	11,81	11,51	
5	110,3	26,66	9,61	9,92	1,93	1,41	54,25	161,35	0,41	12,46	ND	ND	50,66	20,81	37,53	4,49	194,35	264,83	7,59	6,26	11,65	7,98	0,75	1,19	9,62	16,31	
6	49,28	24,67	7,62	7,16	7,61	2,22	36,19	14,70	ND	1,24	31,65	27,42	204,69	77,65	39,29	40,74	205,46	114,41	5,53	8,90	141,18	23,73	1,00	1,02	17,35	14,60	
7	108,7	92,56	6,85	6,74	2,78	2,51	7,87	7,04	ND	ND	ND	2,12	96,80	96,09	24,38	11,70	108,65	119,27	0,82	ND	14,10	14,84	0,96	1,02	16,15	15,59	
8	26,28	32,60	7,36	8,88	2,34	1,98	63,63	7,59	1,61	0,72	23,43	1,67	81,94	66,26	39,83	17,98	156,31	133,30	1,62	0,78	29,55	22,28	0,89	1,02	23,60	14,54	
9	110,6	67,82	10,91	9,94	3,34	2,44	31,81	14,42	15,72	0,48	1,73	1,03	88,53	51,11	7,23	7,11	429,79	250,80	1,30	0,70	23,96	17,25	0,92	0,45	20,61	13,41	
10	89,25	97,97	9,22	7,69	7,42	ND	31,51	ND	ND	0,69	ND	ND	219,35	ND	36,60	ND	382,72	ND	3,76	ND	68,62	ND	1,34	ND	17,17	ND	
11	19,37	26,20	7,59	7,26	1,48	1,35	27,22	92,96	ND	ND	6,48	2,69	26,64	21,03	38,71	38,78	127,97	123,50	3,61	2,79	25,74	21,46	1,18	2,87	23,76	35,55	
12	0,4642	NR	7,36	NR	1,90	NR	83,22	NR	ND	NR	1,03	NR	14,20	NR	200,86	NR	186,77	NR	12,55	NR	101,57	NR	2,51	NR	50,75	NR	
13	16,29	NR	7,31	NR	1,02	NR	45,84	NR	ND	NR	60,10	NR	58,89	NR	52,40	NR	93,66	NR	2,57	NR	39,18	NR	0,97	NR	18,52	NR	
14	5,488	21,59	8,30	6,77	ND	ND	0,26	4,65	ND	ND	ND	21,97	ND	204,47	ND	ND	134,71	136,01	10,56	ND	94,77	34,30	2,45	2,92	29,64	63,06	
15	NR	5,76	NR	7,29	NR	1,71	NR	31,31	NR	ND	NR	3,20	NR	74,05	NR	27,57	NR	117,24	NR	2,79	NR	24,73	NR	1,47	NR	30,53	
16	NR	16,90	NR	8,34	NR	3,10	NR	49,46	NR	ND	NR	1,13	NR	43,21	NR	93,13	NR	183,66	NR	20,13	NR	178,26	NR	1,70	NR	29,93	
17	4,485	5,55	8,54	8,27	ND	ND	ND	ND	ND	ND	89,09	14,21	4,91	89,29	28,22	ND	139,98	124,86	1,18	7,50	6,62	20,64	0,97	0,94	22,43	26,68	
18	4,313	3,08	7,66	7,31	ND	ND	0,27	ND	ND	ND	7,23	86,58	37,50	33,25	84,64	74,25	108,44	85,03	0,57	ND	172,81	146,54	1,05	1,51	12,29	12,26	
19	4,965	4,11	6,94	7,67	ND	ND	ND	0,19	ND	ND	73,26	ND	22,00	ND	6,89	0,63	142,31	104,18	ND	1,83	47,27	13,04	1,72	2,04	29,63	33,08	
20	4,212	3,80	7,18	7,07	ND	ND	0,19	0,15	ND	ND	5,42	20,25	ND	128,59	32,55	ND	102,02	85,57	1,49	0,77	10,83	8,58	1,32	1,03	23,01	18,53	
21	3,357	NR	7,84	NR	ND	ND	0,19	NR	ND	NR	ND	NR	ND	10,03	NR	93,59	NR	0,83	NR	21,17	NR	1,76	NR	22,01	NR		
22	NR	13,12	NR	8,04	NR	ND	NR	ND	NR	ND	NR	74,92	NR	ND	NR	462,42	NR	169,94	NR	ND	NR	607,84	NR	1,92	NR	29,83	
23	NR	12,18	NR	8,49	NR	ND	NR	ND	NR	ND	NR	114,49	NR	ND	NR	9,97	NR	179,11	NR	9,26	NR	255,77	NR	1,09	NR	26,50	
24	NR	4,94	NR	8,97	NR	ND	NR	0,15	NR	ND	NR	10,57	NR	ND	NR	52,18	NR	116,99	NR	0,28	NR	11,99	NR	1,08	NR	15,17	
25	NR	3,421	NR	7,26	NR	ND	NR	0,23	NR	ND	NR	8,01	NR	ND	NR	21,07	NR	78,46	NR	0,28	NR	8,00	NR	1,40	NR	21,07	

NR = Não realizado

ND = Não Detectado

APÊNDICE B - RESULTADOS DA CARACTERIZAÇÃO FÍSICO-QUÍMICA DO EFLUENTE COLETADO NO PONTO 2 (Dados em mg.L⁻¹).

Coleta	COD		pH		Fluoreto		Cloreto		Nitrito		Nitrato		Fosfato		Sulfato		Sódio		Amônio		Potássio		Magnésio		Cálcio		
	Manhã	Tarde	Manhã	Tarde	Manhã	Tarde	Manhã	Tarde	Manhã	Tarde	Manhã	Tarde	Manhã	Tarde	Manhã	Tarde	Manhã	Tarde	Manhã	Tarde	Manhã	Tarde	Manhã	Tarde	Manhã	Tarde	Manhã
1	NR	101,40	NR	6,70	NR	4,02	NR	5,50	NR	ND	NR	ND	NR	184,71	NR	49,98	NR	192,87	NR	3,93	NR	8,34	NR	1,32	NR	11,98	
2	234,6	151,30	5,74	6,47	3,98	0,82	4,61	0,71	ND	ND	ND	0,36	174,60	35,74	41,75	10,24	157,59	18,57	4,84	0,78	12,23	1,95	1,54	0,21	10,26	3,08	
3	23,64	33,80	5,58	6,28	7,15	7,02	3,72	6,49	ND	ND	194,11	137,08	391,46	364,99	18,50	26,78	142,82	148,10	7,69	6,12	34,51	47,43	0,85	1,02	9,02	13,87	
4	107,2	195,90	7,23	7,21	1,87	3,04	4,69	4,95	ND	ND	ND	ND	86,79	150,34	8,53	7,29	62,10	158,09	1,38	3,58	8,53	35,31	0,55	0,59	8,17	8,18	
5	78,16	43,78	6,76	6,47	2,01	5,04	11,28	4,75	ND	8,41	ND	50,22	97,52	249,44	4,23	58,96	84,95	110,67	1,30	2,37	11,93	11,00	0,55	0,33	8,28	5,57	
6	343,7	NR	7,19	NR	1,63	NR	2,64	NR	ND	NR	ND	NR	66,06	NR	2,01	NR	115,69	NR	1,83	NR	5,29	NR	0,46	NR	8,47	NR	
7	808,7	1019,00	5,82	9,36	ND	7,43	23,01	19,02	ND	ND	2,94	5,30	105,39	309,56	3,96	8,46	216,02	505,36	2,25	0,98	23,04	55,36	0,40	0,46	6,68	7,08	
8	218,2	185,80	7,17	5,99	2,15	1,92	59,93	18,70	ND	ND	0,34	0,65	57,84	89,62	413,16	3,51	203,25	78,35	3,06	0,31	45,76	16,91	0,82	0,27	55,19	6,82	
9	949,7	993,90	1,38	1,39	ND	ND	27,54	28,07	ND	ND	ND	1727,29	ND	19,35	3720,18	3891,87	371,14	263,40	76,82	92,21	246,13	82,14	0,99	2,47	28,06	27,32	
10	NR	106,00	NR	6,36	NR	3,32	NR	7,25	NR	ND	NR	ND	NR	114,54	NR	1,19	NR	113,77	NR	11,05	NR	ND	NR	0,33	NR	10,01	
11	9,219	NR	7,12	NR	ND	NR	0,54	NR	ND	NR	184,81	NR	11,65	NR	ND	NR	70,01	NR	4,57	NR	95,59	NR	0,44	NR	7,45	NR	
12	4,613	6,85	7,80	7,42	ND	ND	0,25	0,41	ND	ND	26,00	58,57	53,87	168,66	ND	ND	63,90	95,95	2,03	1,54	60,26	36,92	0,46	0,48	7,58	8,60	
13	72,27	22,37	6,68	5,93	ND	ND	ND	25,90	ND	ND	189,06	83,83	551,88	65,72	ND	ND	618,54	256,85	10,53	ND	85,79	24,29	2,52	0,53	26,34	7,64	
14	24,67	25,89	5,63	4,97	ND	ND	0,33	14,20	ND	ND	56,63	45,40	12,76	289,77	ND	ND	76,46	52,49	1,09	0,90	5,48	4,92	0,42	0,45	8,50	7,26	
15	14,63	11,22	6,15	5,30	ND	ND	0,23	0,27	ND	ND	37,83	41,95	208,99	183,17	ND	ND	44,08	54,32	3,67	1,56	5,15	5,26	0,38	0,38	6,85	8,05	
16	10,22	NR	6,46	NR	ND	NR	0,20	NR	ND	NR	91,78	NR	21,68	NR	ND	NR	147,55	NR	1,75	NR	8,01	NR	0,50	NR	12,70	NR	
17	NR	151,10	NR	5,88	NR	ND	NR	27,35	NR	ND	NR	ND	NR	ND	NR	0,23	NR	124,02	NR	ND	NR	7,09	NR	0,30	NR	3,54	
18	NR	13,01	NR	6,61	NR	ND	NR	0,41	NR	ND	NR	68,36	NR	ND	NR	ND	NR	85,78	NR	ND	NR	14,55	NR	0,54	NR	8,04	
19	NR	69,42	NR	5,91	NR	ND	NR	32,59	NR	ND	NR	35,13	NR	196,77	NR	ND	NR	77,41	NR	ND	NR	12,91	NR	0,49	NR	6,93	

NR = Não realizado

ND = Não Detectado

APÊNDICE C - RESULTADOS DA CARACTERIZAÇÃO FÍSICO-QUÍMICA DO EFLUENTE COLETADO NO PONTO 3 (Dados em mg.L⁻¹).

Coleta	COD		pH		Fluoreto		Cloreto		Nitrito		Nitrato		Fosfato		Sulfato		Sódio		Amônio		Potássio		Magnésio		Cálcio		
	Manhã	Tarde	Manhã	Tarde	Manhã	Tarde	Manhã	Tarde	Manhã	Tarde	Manhã	Tarde	Manhã	Tarde	Manhã	Tarde	Manhã	Tarde	Manhã	Tarde	Manhã	Tarde	Manhã	Tarde	Manhã	Tarde	Manhã
1	92,88	48,93	11,03	9,48	1,65	1,60	532,50	94,57	13,50	ND	8,83	ND	3,61	18,33	72,58	145,40	545,09	241,09	ND	6,13	11,78	7,96	0,94	1,88	38,32	29,83	
2	57,09	52,36	7,92	7,91	1,31	2,35	82,94	79,06	ND	ND	ND	ND	7,25	3,77	33,28	349,52	118,95	200,03	4,88	3,04	6,47	7,83	0,98	1,09	42,88	78,59	
3	25,40	50,27	9,17	6,53	1,76	2,22	134,56	122,66	ND	ND	21,68	ND	54,20	5,85	46,76	618,23	140,37	320,48	2,71	7,71	19,06	17,94	1,99	1,95	35,02	103,27	
4	0,00	0,02	9,41	9,24	1,46	1,38	94,83	109,31	ND	ND	ND	ND	ND	1,51	102,51	100,39	143,49	136,63	11,90	3,80	13,05	15,04	0,89	0,94	65,46	78,10	
5	51,52	66,13	8,86	11,94	1,03	1,42	204,12	229,70	ND	8,43	0,34	22,41	0,65	ND	13,12	210,11	113,13	508,90	7,24	27,77	7,63	24,34	1,86	ND	76,58	56,37	
6	50,02	23,11	9,63	8,51	5,18	2,10	90,90	59,99	14,41	21,51	4,34	10,08	104,32	10,21	199,50	44,58	395,53	130,30	5,88	0,24	41,40	19,51	0,58	0,88	16,60	37,54	
7	169,80	122,20	11,96	10,91	2,97	3,05	65,95	11,19	5,51	26,04	31,94	2,38	70,66	64,82	11,82	13,72	420,73	221,98	ND	1,16	15,36	12,76	0,83	0,30	28,14	8,65	
8	NR	47,91	NR	11,28	NR	2,48	NR	14,07	NR	6,80	NR	33,52	NR	52,46	NR	8,87	NR	259,58	NR	2,42	NR	22,43	NR	1,25	NR	16,36	
9	126,90	45,23	11,95	7,49	2,72	1,38	87,31	41,14	16,56	ND	2,25	ND	ND	29,12	737,49	877,99	1019,51	470,96	ND	ND	13,61	9,40	0,75	1,14	63,58	97,99	
10	58,62	39,82	11,24	11,50	4,07	ND	149,51	ND	26,82	ND	76,02	ND	155,14	ND	128,48	ND	698,02	ND	3,27	ND	40,10	ND	0,93	ND	26,14	ND	
11	200,80	279,80	10,68	7,52	1,43	1,13	180,62	193,50	35,98	4,52	9,09	6,43	ND	ND	482,39	612,84	177,67	186,20	4,77	2,63	ND	28,63	0,40	1,06	128,84	171,33	
12	95,83	125,60	9,37	11,09	ND	0,51	ND	237,36	ND	15,31	ND	1,94	ND	ND	ND	376,67	ND	139,84	ND	1,48	ND	6,85	ND	1,31	ND	156,19	
13	87,90	9,47	7,39	10,49	1,60	2,23	68,74	78,48	347,02	103,25	5,39	9,15	ND	36,47	82,04	19,32	275,86	342,89	2,15	1,18	20,12	14,06	0,41	0,33	72,35	18,20	
14	NR	4,03	NR	9,12	NR	2,87	NR	95,84	NR	10,20	NR	44,02	NR	0,89	NR	140,76	NR	151,80	NR	1,41	NR	24,22	NR	0,91	NR	52,85	
15	NR	25,38	NR	8,02	NR	3,09	NR	38,71	NR	ND	NR	2,46	NR	ND	NR	350,74	NR	151,23	NR	2,06	NR	123,49	NR	1,25	NR	68,49	
16	13,05	NR	8,06	NR	1,36	NR	50,58	NR	ND	NR	ND	NR	ND	NR	150,19	NR	112,66	NR	1,20	NR	27,57	NR	0,80	NR	46,74	NR	
17	19,11	7,66	7,18	7,54	1,98	1,35	153,14	99,59	2,11	ND	0,75	1,45	2,96	1,22	255,62	177,50	157,10	106,21	0,85	4,14	9,64	9,95	1,07	0,96	112,51	64,85	
18	19,19	3,55	9,69	7,49	1,27	ND	53,45	ND	ND	ND	0,35	ND	1,12	511,94	211,16	ND	107,01	94,50	ND	0,69	36,31	10,42	1,14	1,31	62,06	67,91	
19	5,90	6,33	8,75	9,49	ND	ND	0,22	0,19	ND	ND	ND	ND	ND	ND	0,98	0,44	156,74	137,89	ND	1,12	4,51	5,96	0,81	0,84	43,11	36,29	
20	12,62	18,17	7,60	7,72	ND	ND	ND	17,75	ND	ND	ND	ND	ND	488,76	ND	ND	ND	69,08	ND	ND	ND	5,88	ND	0,52	ND	104,08	
21	5,44	NR	7,06	NR	ND	NR	0,24	NR	ND	NR	ND	NR	285,51	NR	ND	NR	98,85	NR	ND	NR	9,27	NR	0,78	NR	91,69	NR	
22	NR	5,42	NR	9,17	NR	ND	NR	ND	NR	ND	NR	ND	NR	17,36	NR	ND	NR	117,62	ND	ND	NR	6,07	NR	1,11	NR	55,66	
23	NR	9,42	NR	9,94	NR	ND	NR	2,37	NR	ND	NR	ND	NR	948,55	NR	ND	NR	168,12	NR	ND	NR	89,26	NR	1,63	NR	49,99	
24	NR	10,15	NR	9,69	NR	ND	NR	2,54	NR	ND	NR	ND	NR	ND	NR	ND	NR	185,63	NR	ND	NR	18,41	NR	0,97	NR	68,50	
25	NR	5,63	NR	7,60	NR	ND	NR	0,22	NR	ND	NR	3,33	NR	454,73	NR	ND	NR	134,71	NR	ND	NR	10,51	NR	1,38	NR	82,41	

NR = Não realizado

ND = Não detectado

APÊNDICE D - RESULTADOS DA CARACTERIZAÇÃO FÍSICO-QUÍMICA DO EFLUENTE COLETADO NO PONTO 4 (Dados em mg.L⁻¹).

Coleta	COD		pH		Fluoreto		Cloreto		Nitrito		Nitrato		Fosfato		Sulfato		Sódio		Amônio		Potássio		Magnésio		Cálcio			
	Manhã	Tarde	Manhã	Tarde	Manhã	Tarde	Manhã	Tarde	Manhã	Tarde	Manhã	Tarde	Manhã	Tarde	Manhã	Tarde	Manhã	Tarde	Manhã	Tarde	Manhã	Tarde	Manhã	Tarde	Manhã	Tarde	Manhã	Tarde
1	31,77	NR	8,89	NR	ND	NR	ND	NR	ND	NR	ND	NR	ND	NR	11,90	NR	558,63	NR	13,93	NR	34,35	NR	3,08	NR	81,34	NR		
2	111,10	123,20	10,21	10,28	3,35	3,41	255,41	264,16	ND	ND	ND	ND	31,83	22,92	45,42	52,48	678,57	702,12	20,44	10,68	6,50	16,69	1,53	2,47	47,18	50,64		
3	198,10	202,00	10,75	10,73	3,63	3,43	294,88	287,64	ND	ND	1,98	2,41	16,72	14,40	88,11	102,30	886,21	859,00	21,87	24,88	39,53	18,38	1,63	1,22	53,77	52,21		
4	252,90	228,90	9,25	7,60	18,53	11,93	122,55	553,97	ND	ND	2,04	ND	104,62	1,60	53,81	78,80	541,64	682,15	2,68	4,31	6,47	15,83	0,68	2,09	24,20	41,58		
5	157,50	154,90	7,52	7,67	7,54	7,83	736,90	652,89	ND	ND	1,66	3,66	94,69	204,16	236,01	227,93	925,74	930,48	ND	2,15	9,08	16,57	1,91	1,72	63,51	63,38		
6	NR	123,00	NR	8,88	NR	7,08	NR	712,40	NR	NR	NR	4,09	NR	92,63	NR	204,83	NR	996,49	NR	2,01	NR	11,03	NR	2,98	NR	60,35		
7	139,30	959,70	9,08	8,26	4,20	ND	886,43	ND	ND	3,37	ND	38,01	ND	234,80	ND	973,46	ND	ND	ND	8,41	ND	1,42	ND	68,65	ND			
8	215,00	153,40	8,61	8,05	2,68	1,04	867,55	221,12	ND	ND	8,97	5,30	5,64	6,30	353,04	198,11	860,84	274,21	5,12	66,66	19,59	22,55	0,99	1,94	68,24	54,62		
9	115,30	NR	9,27	NR	1,88	NR	903,76	NR	ND	NR	1,93	NR	ND	NR	482,55	NR	956,98	NR	ND	NR	19,87	NR	0,79	NR	53,44	NR		
10	7,98	40,86	10,70	10,43	ND	ND	2,73	2,05	ND	ND	ND	20,72	326,14	543,17	ND	ND	902,25	864,14	3,41	ND	78,90	73,13	1,36	2,62	52,04	51,39		
11	53,34	65,72	9,13	9,18	ND	ND	1,24	1,20	ND	ND	14,46	ND	683,02	1300,29	ND	ND	832,77	874,98	11,01	ND	67,78	62,01	2,78	1,54	58,86	65,56		
12	10,19	88,20	7,75	9,85	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	1412,69	1817,57	ND	ND	854,70	874,98	43,82	ND	72,53	62,01	1,74	1,54	103,70	65,56		
13	17,97	21,71	8,93	9,16	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	998,32	1517,31	ND	ND	812,80	832,33	ND	ND	81,94	48,15	1,68	1,52	70,30	66,45		
14	19,20	22,49	7,84	7,63	ND	ND	ND	1,09	ND	ND	ND	ND	998,32	1552,81	ND	ND	794,59	778,33	3,25	2,24	43,26	43,49	2,10	1,41	76,14	77,53		
15	372,40	NR	7,68	NR	ND	NR	54,27	NR	3,54	NR	ND	NR	ND	NR	ND	NR	651,91	NR	ND	NR	33,73	NR	1,35	NR	97,74	NR		
16	NR	57,27	NR	8,24	NR	ND	NR	17,54	NR	ND	NR	ND	NR	2,82	NR	44,90	NR	628,76	NR	5,15	NR	13,92	NR	0,68	NR	77,93		
17	NR	25,43	NR	9,55	NR	ND	NR	6,71	NR	ND	NR	ND	NR	ND	NR	197,59	NR	795,48	NR	35,73	NR	45,08	NR	1,12	NR	76,79		

NR = Não realizado

ND = Não detectado

APÊNDICE E - RESULTADOS DA CARACTERIZAÇÃO FÍSICO-QUÍMICA DO EFLUENTE COLETADO NO PONTO 5 (Dados em mg.L⁻¹).

Coleta	COD		pH		Fluoreto		Cloreto		Nitrito		Nitrato		Fosfato		Sulfato		Sódio		Amônio		Potássio		Magnésio		Cálcio			
	Manhã	Tarde	Manhã	Tarde	Manhã	Tarde	Manhã	Tarde	Manhã	Tarde	Manhã	Tarde	Manhã	Tarde	Manhã	Tarde	Manhã	Tarde	Manhã	Tarde	Manhã	Tarde	Manhã	Tarde	Manhã	Tarde	Manhã	Tarde
1	17,23	NR	9,60	NR	2,95	NR	804,54	NR	26,14	NR	88,38	NR	ND	NR	268,20	NR	389,11	NR	2,33	NR	12,14	NR	0,59	NR	197,03	NR		
2	64,65	74,62	9,83	9,75	1,13	1,64	868,36	862,04	9,52	ND	ND	ND	ND	4,27	937,23	701,89	826,47	833,10	22,39	28,36	8,29	17,52		0,56	105,90	49,33		
3	120,30	148,00	9,65	9,89	2,40	2,84	839,40	886,15	ND	ND	ND	10,46	ND	ND	898,09	1069,26	1018,81	1309,41	88,29	49,61	39,01	75,23	1,91	3,23	63,80	58,44		
4	137,50	158,50	9,56	8,32	3,02	1,90	736,76	1850,03	ND	12,78	3,51	8,14	ND	ND	1078,79	642,99	1224,85	1171,56	1,36	20,18	9,97	11,46	1,23	4,80	50,47	258,55		
5	239,10	177,30	8,98	9,34	1,55	3,01	1644,06	1447,43	76,72	89,16	196,50	228,14	ND	ND	374,56	357,29	1074,58	1254,34	25,55	2,20	16,81	20,08	3,63	2,02	216,99	54,30		
6	110,60	NR	7,72	NR	ND	NR	1816,74	NR	139,78	NR	157,94	NR	14,62	NR	564,73	NR	1376,00	NR	ND	NR	18,12	NR	1,35	NR	190,96	NR		
7	126,40	112,70	10,66	9,92	ND	ND	1518,62	ND	37,34	ND	8,41	ND	ND	ND	464,51	ND	903,96	ND	ND	ND	39,16	ND	ND	ND	241,73	ND		
8	103,70	97,14	9,68	9,53	2,62	1,34	1703,89	1300,00	ND	ND	17,28	9,82	7,87	5,06	1596,50	827,95	1483,18	995,95	3,89	3,61	17,19	7,84	1,29	0,30	101,85	47,29		
9	93,07	NR	9,95	NR	0,92	NR	1291,24	NR	ND	NR	ND	NR	3,52	NR	592,48	NR	872,45	NR	ND	NR	12,01	NR	0,46	NR	103,07	NR		
10	93,59	NR	9,58	NR	0,81	NR	1435,60	NR	ND	NR	ND	NR	3,13	NR	830,94	NR	970,47	NR	ND	NR	42,12	NR	0,44	NR	142,38	NR		
11	53,73	59,54	10,82	9,75	2,88	4,39	1231,55	1500,32	3,26	ND	2,46	2,69	ND	3,96	1588,06	2816,37	1265,22	2208,96	ND	ND	173,04	175,27	0,76	1,02	49,10	47,77		
12	27,02	51,51	9,53	9,41	2,06	ND	962,90	2,19	ND	ND	1,36	ND	5,66	ND	831,66	ND	754,31	732,90	ND	3,08	42,26	74,92	ND	0,91	111,02	120,29		
13	36,39	58,06	9,41	9,58	ND	ND	1,34	1,19	ND	ND	ND	ND	ND	1951,34	1578,67	ND	772,57	830,03	ND	ND	58,96	50,55	1,83	1,02	148,23	67,68		
14	63,50	27,05	8,67	8,82	ND	ND	0,69	0,88	ND	ND	ND	ND	2218,84	2532,24	ND	ND	876,93	778,57	2,99	11,31	45,89	62,76	0,75	1,10	188,72	190,33		
15	24,54	40,58	8,46	8,31	ND	ND	0,87	ND	ND	ND	ND	ND	2376,45	2189,44	ND	ND	740,32	806,48	4,21	ND	99,62	73,93	1,24	0,92	207,96	222,77		
16	307,60	NR	8,98	NR	ND	NR	45,08	NR	ND	NR	NR	NR	ND	NR	2,24	NR	810,38	NR	ND	NR	21,74	NR	0,64	NR	77,03	NR		
17	NR	121,40	NR	8,94	NR	ND	NR	24,37	NR	ND	NR	ND	NR	ND	NR	373,49	NR	916,04	NR	ND	NR	30,26	NR	0,77	NR	199,39		
18	NR	48,19	NR	9,56	NR	ND	NR	6,97	NR	ND	NR	ND	NR	ND	NR	526,21	NR	739,77	NR	17,36	NR	28,15	NR	0,61	NR	416,02		

NR = Não realizado

ND = Não detectado

APÊNDICE F - RESULTADOS DA CARACTERIZAÇÃO FÍSICO-QUÍMICA DO EFLUENTE COLETADO NO PONTO 6 (Dados em mg.L⁻¹).

Coleta	COD		pH		Fluoreto		Cloreto		Nítrito		Nitrato		Fosfato		Sulfato		Sódio		Amônio		Potássio		Magnésio		Cálcio		
	Manhã	Tarde	Manhã	Tarde	Manhã	Tarde	Manhã	Tarde	Manhã	Tarde	Manhã	Tarde	Manhã	Tarde	Manhã	Tarde	Manhã	Tarde	Manhã	Tarde	Manhã	Tarde	Manhã	Tarde	Manhã	Tarde	Manhã
1	48,32	83,87	8,69	8,98	0,88	0,69	140,29	122,19	93,26	85,00	12,69	8,06	1,50	ND	115,25	96,81	183,91	173,83	3,02	ND	12,40	14,18	2,51	2,45	46,35	52,33	
2	42,19	NR	7,23	NR	1,41	NR	106,71	NR	0,82	NR	209,82	NR	29,84	NR	127,16	NR	188,09	NR	1,90	NR	20,13	NR	3,70	NR	39,07	NR	
3	NR	38,33	NR	8,15	NR	1,80	NR	140,28	NR	196,30	NR	34,04	NR	56,96	NR	ND	NR	173,60	NR	ND	NR	24,41	NR	2,64	NR	29,53	
4	96,24	150,70	8,28	7,98	1,44	1,22	190,06	111,99	ND	ND	ND	ND	15,54	29,53	176,83	50,32	293,49	182,85	68,00	84,23	20,54	24,47	2,27	2,76	37,81	38,88	
5	0,00	61,40	7,75	8,78	0,75	1,21	342,71	342,65	1,70	ND	1,05	1,08	3,03	ND	230,31	235,28	334,43	354,58	58,92	51,36	18,35	17,16	2,36	1,81	47,55	47,21	
6	68,91	0,01	8,41	8,98	2,80	2,55	92,05	87,98	ND	1,26	0,90	1,47	46,82	28,60	72,01	59,86	208,34	169,10	74,34	83,81	29,08	46,93	2,88	2,69	36,25	34,16	
7	170,30	174,60	7,45	8,15	1,97	2,16	130,02	95,26	ND	ND	1,31	0,59	23,09	41,53	86,88	45,89	210,26	242,52	70,83	66,30	30,26	24,93	3,08	2,12	49,12	22,33	
8	51,15	64,75	8,25	9,29	1,01	1,61	38,70	43,60	ND	ND	0,40	0,97	22,88	46,17	43,17	85,89	100,49	195,04	26,99	56,59	13,87	28,75	1,34	2,61	15,77	22,73	
9	62,71	0,12	8,48	9,35	1,09	1,50	57,62	83,71	ND	ND	1,16	1,61	23,57	14,39	112,28	285,19	66,40	329,38	7,05	55,70	5,43	21,93	1,96	2,31	19,16	39,87	
10	59,19	94,31	8,58	7,68	1,25	ND	272,51	ND	ND	ND	1,14	ND	11,18	ND	117,76	ND	276,47	ND	71,01	ND	27,28	ND	2,96	ND	55,19	ND	
11	81,90	111,90	7,66	9,16	1,17	3,12	148,26	839,89	ND	ND	5,95	13,18	7,75	3,89	173,89	341,83	214,28	898,10	51,46	7,69	16,77	15,19	1,93	1,48	47,43	72,05	
12	44,71	82,48	7,38	7,20	1,36	0,82	168,82	113,76	56,09	58,78	1,60	6,66	9,03	11,46	271,54	202,51	207,01	117,95	39,16	22,96	28,50	21,66	2,49	1,77	81,10	86,57	
13	97,88	NR	7,33	NR	0,90	NR	235,12	NR	4,52	NR	8,70	NR	11,73	NR	205,07	NR	221,17	NR	44,28	NR	27,05	NR	1,74	NR	70,75	NR	
14	10,42	7,58	7,18	8,64	ND	ND	ND	ND	ND	ND	3,24	1,48	ND	144,34	ND	ND	211,27	233,35	62,57	68,63	20,15	22,89	2,35	1,99	59,98	45,92	
15	NR	7,39	NR	9,46	NR	4,05	NR	153,69	NR	27,87	NR	12,21	NR	11,57	NR	143,34	NR	273,45	NR	52,78	NR	46,80	NR	1,80	NR	40,09	
16	NR	13,50	NR	7,66	NR	1,49	NR	59,70	NR	ND	NR	1,78	NR	14,27	NR	140,47	NR	111,85	NR	60,62	NR	41,76	NR	2,54	NR	65,11	
17	13,71	NR	8,82	NR	ND	NR	4,84	NR	ND	NR	ND	NR	167,44	NR	ND	NR	212,47	NR	51,48	NR	16,58	NR	1,75	NR	35,89	NR	
18	8,91	9,61	7,70	7,67	ND	ND	ND	ND	ND	4,01	ND	292,59	4,55	ND	0,79	3,66	10,78	0,92	1,45	2,10	2,43	0,54	1,67	5,68	6,69		
19	10,77	10,27	6,75	7,06	ND	ND	4,36	1,09	ND	ND	ND	ND	68,01	167,50	ND	ND	125,96	97,74	46,23	96,30	35,46	37,38	2,33	3,26	65,23	62,67	
20	6,89	6,53	7,67	7,42	ND	ND	0,93	ND	ND	ND	ND	5,97	388,90	352,17	78,08	148,10	192,83	194,05	6,64	5,51	13,27	19,92	2,39	2,74	44,48	49,80	
21	5,71	6,65	6,23	6,30	ND	ND	ND	0,38	ND	ND	14,03	ND	276,59	357,65	75,73	71,90	174,48	175,22	13,17	42,80	16,24	20,10	2,48	2,61	52,72	60,92	
22	6,83	NR	7,30	NR	ND	NR	ND	NR	ND	NR	ND	NR	478,78	NR	ND	NR	189,38	NR	50,58	NR	20,23	NR	2,34	NR	77,38	NR	
23	NR	6,11	NR	7,48	NR	ND	NR	0,30	NR	ND	NR	49,57	NR	432,90	NR	ND	NR	146,50	NR	55,13	NR	16,80	NR	3,15	NR	52,55	
24	NR	9,18	NR	8,06	NR	ND	NR		NR	ND	NR	4,72	NR	374,47	NR	ND	NR	162,71	NR	76,81	NR	104,64	NR	2,98	NR	48,35	
25	NR	12,61	NR	7,83	NR	ND	NR	0,52	NR	ND	NR	ND	NR	394,81	NR	ND	NR	240,87	NR	101,78	NR	36,10	NR	3,19	NR	54,65	
26	NR	16,48	NR	7,50	NR	ND	NR	ND	NR	ND	NR	ND	NR	103,54	NR	ND	NR	236,82	NR	96,33	NR	35,72	NR	3,10	NR	54,18	

NR = Não realizado

ND = Não detectado

APÊNDICE G - RESULTADOS DA CARACTERIZAÇÃO FÍSICO-QUÍMICA DO EFLUENTE COLETADO NO PONTO 7 (Dados em mg.L⁻¹).

Coleta	COD		pH		Fluoreto		Cloreto		Nitrito		Nitrato		Fosfato		Sulfato		Sódio		Amônio		Potássio		Magnésio		Cálcio		
	Manhã	Tarde	Manhã	Tarde	Manhã	Tarde	Manhã	Tarde	Manhã	Tarde	Manhã	Tarde	Manhã	Tarde	Manhã	Tarde	Manhã	Tarde	Manhã	Tarde	Manhã	Tarde	Manhã	Tarde	Manhã	Tarde	Manhã
1	8,33	8,88	8,24	7,80	1,07	4,33	126,63	406,82	ND	1,98	71,09	299,26	3,07	5,21	10924,76	5110,68	4099,64	3152,98	ND	ND	19,35	42,04	1,50	7,26	36,15	32,34	
2	7,68	NR	7,79	NR	1,04	NR	115,40	NR	ND	NR	147,06	NR	6,87	NR	77,74	NR	178,92	NR	3,94	NR	15,05	NR	1,89	NR	41,99	NR	
3	NR	7,28	NR	7,59	NR	1,05	NR	102,11	NR	ND	NR	197,36	NR	16,74	NR	46,47	NR	146,10	NR	0,56	NR	17,88	NR	2,62	NR	41,59	
4	8,35	8,52	7,71	7,52	1,41	1,11	ND	131,46	138,24	ND	183,05	178,23	29,05	29,20	150,70	134,85	257,98	239,76	1,61	3,33	21,22	19,12	2,33	2,34	38,61	39,16	
5	8,41	10,70	7,32	7,30	0,98	0,92	186,91	163,62	ND	ND	242,10	140,16	16,18	11,89	3969,03	88,41	1484,13	184,12	ND	0,43	26,14	16,74	3,97	2,58	74,98	51,56	
6	7,29	8,07	7,08	7,18	1,35	1,28	279,84	181,12	7,89	ND	164,70	171,18	12,08	17,65	162,17	151,90	309,12	252,97	0,50	0,84	17,60	20,86	2,51	2,55	49,80	55,02	
7	8,63	9,51	7,19	7,25	1,37	1,52	223,78	194,72	ND	ND	130,46	137,08	16,66	16,65	104,73	90,64	244,39	233,30	2,02	ND	21,49	18,26	2,13	2,18	48,71	47,91	
8	7,83	7,51	7,36	7,30	1,87	1,12	118,99	141,79	ND	ND	155,57	141,82	25,54	10,25	46,82	176,91	185,18	189,31	2,61	1,18	23,72	25,06	1,85	1,85	27,56	27,04	
9	11,71	8,32	8,05	7,41	1,25	2,56	431,47	155,63	ND	ND	179,40	287,64	38,57	52,79	58,71	168,24	421,55	364,59	ND	0,86	28,71	37,19	2,51	3,79	32,69	41,40	
10	8,20	8,69	7,52	7,53	1,57	1,12	112,49	141,79	ND	ND	157,62	141,82	19,65	10,25	127,94	176,91	226,04	195,55	3,18	3,40	18,54	18,76	2,37	2,18	34,34	67,27	
11	11,66	10,72	7,50	7,54	0,11	1,03	24,58	151,79	ND	ND	12,51	140,26	0,90	18,52	26,93	156,42	28,01	227,01	0,24	2,49	2,77	17,60	0,28	2,50	7,04	49,19	
12	7,91	8,42	7,44	7,43	1,17	0,99	213,07	158,33	ND	ND	135,87	173,56	9,27	9,75	253,85	192,66	265,93	201,80	ND	ND	15,73	16,73	2,43	2,37	69,83	67,54	
13	6,84	NR	7,41	NR	1,11	NR	149,77	NR	ND	NR	162,34	NR	7,65	NR	196,93	NR	187,22	NR	ND	NR	15,43	NR	2,30	NR	72,08	NR	
14	3,54	3,23	7,36	7,35	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	15,17	553,11	ND	164,69	293,54	276,90	1,80	4,40	16,31	13,45	1,96	1,90	78,69	76,07	
15	NR	3,08	NR	7,44	NR	ND	NR	ND	NR	ND	NR	ND	NR	491,29	NR	201,12	NR	267,80	NR	0,94	NR	19,68	NR	1,57	NR	62,62	
16	NR	2,79	NR	7,35	NR	ND	NR	ND	NR	ND	NR	ND	NR	343,48	NR	172,62	NR	158,27	NR	2,63	NR	16,61	NR	1,97	NR	69,44	
17	3,64	NR	7,28	NR	ND	NR	0,34	NR	ND	NR	ND	NR	286,20	NR	108,81	NR	173,70	NR	3,11	NR	22,09	NR	1,86	NR	61,28	NR	
18	3,13	3,23	7,27	7,23	ND	ND	0,64	0,58	ND	ND	ND	ND	421,61	394,73	126,75	133,16	174,32	172,87	4,84	1,08	20,44	19,97	1,92	2,02	65,12	67,00	
19	3,30	3,06	7,46	7,32	ND	ND	0,33	ND	ND	ND	ND	ND	377,86	300,61	145,65	141,43	169,24	158,30	1,37	2,80	27,51	26,46	1,97	2,18	63,37	63,15	
20	3,16	3,30	6,99	6,21	ND	ND	0,58	0,36	ND	ND	ND	3,66	291,55	325,97	119,69	123,50	162,10	172,19	2,81	ND	16,06	15,01	2,10	2,04	59,87	57,40	
21	2,92	3,04	7,45	7,37	ND	ND	ND	1,15	ND	ND	ND	ND	319,48	339,41	118,26	124,25	182,94	182,27	ND	0,94	14,65	17,71	2,04	1,98	58,00	54,35	
22	4,36	NR	6,47	NR	ND	NR	ND	NR	ND	NR	ND	NR	ND	NR	193,96	NR	199,13	NR	10,44	NR	24,94	NR	2,01	NR	67,44	NR	
23	NR	4,31	NR	5,82	NR	ND	NR	ND	NR	ND	NR	ND	NR	ND	NR	206,31	NR	211,08	NR	25,69	NR	19,76	NR	1,74	NR	58,22	
24	NR	3,94	NR	7,26	NR	ND	NR	1,96	NR	ND	NR	ND	NR	ND	NR	277,43	NR	184,45	NR	0,94	NR	26,91	NR	1,27	NR	45,65	
25	NR	4,87	NR	7,20	NR	ND	NR	ND	NR	ND	NR	ND	NR	ND	NR	ND	NR	ND	NR	ND	NR	ND	NR	ND	NR	ND	
26	NR	3,11	NR	7,48	NR	ND	NR	ND	NR	ND	NR	ND	NR	ND	NR	124,91	NR	145,72	NR	8,16	NR	20,72	NR	2,33	NR	49,92	

NR = Não realizado

ND = Não detectado

