Universidade Feevale

Programa de Pós-Graduação em Qualidade Ambiental

Doutorado em Qualidade Ambiental

ELISA KERBER SCHOENELL

APLICAÇÃO DE OSMOSE REVERSA E PROCESSOS OXIDATIVOS AVANÇADOS PARA TRATAMENTO TERCIÁRIO DE ESGOTO

Novo Hamburgo

2020

Universidade Feevale

Programa de Pós-Graduação em Qualidade Ambiental

Doutorado em Qualidade Ambiental

ELISA KERBER SCHOENELL

APLICAÇÃO DE OSMOSE REVERSA E PROCESSOS OXIDATIVOS AVANÇADOS PARA TRATAMENTO TERCIÁRIO DE ESGOTO

Tese apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Qualidade Ambiental como requisito para a obtenção do título de Doutor em Qualidade Ambiental.

Orientador: Prof. Dr. Marco Antônio Siqueira Rodrigues

Novo Hamburgo

2020

DADOS INTERNACIONAIS DE CATALOGAÇÃO NA PUBLICAÇÃO (CIP)

Schoenell, Elisa Kerber.
Aplicação de osmose reversa e processos oxidativos avançados para tratamento terciário de esgoto / Elisa Kerber Schoenell. – 2020.
144 f. : il. color. ; 30 cm.

Tese (Doutorado em Qualidade Ambiental) – Universidade Feevale, Novo Hamburgo-RS, 2020.
Inclui bibliografia e anexos.
“Orientador: Prof. Dr. Marco Antônio Siqueira Rodrigues”.

1. Esgoto. 2. Poluentes emergentes. 3. Osmose reversa. 4. Processos oxidativos avançados. I. Título.

CDU 628.35

Bibliotecária responsável: Bruna Heller – CRB 10/2348

Universidade Feevale

Programa de Pós-Graduação em Qualidade Ambiental

Doutorado em Qualidade Ambiental

ELISA KERBER SCHOENELL

APLICAÇÃO DE OSMOSE REVERSA E PROCESSOS OXIDATIVOS AVANÇADOS PARA TRATAMENTO TERCIÁRIO DE ESGOTO

Tese de Doutorado aprovada pela banca examinadora em 27 de fevereiro de 2020, conferindo a autora o título de Doutora em Qualidade Ambiental.

Componentes da Banca Examinadora

Prof. Dr. Marco Antônio Siqueira Rodrigues (Orientador)

Universidade Feevale

Profª. Drª. Ana Cristina de Almeida Garcia

Unisinos

Profª. Drª. Christa Korzenowski

UERGS

Profª. Drª. Luciana Ely Bacher

Dedico esta Tese aos meus pais, Saul e Leocádia,

e ao meu companheiro, Tiago, pelo amor,

pela compreensão e apoio sempre!

AGRADECIMENTOS

Realizar uma tese não foi fácil, mas com o apoio de muitas pessoas foi possível e preciso agradecer!

A todas as formas de energia que me acompanham sempre.

Aos meus pais, Saul e Leocádia, que sempre incentivaram o estudo e facilitaram minha vida para que eu pudesse realizar o doutorado. Ao meu irmão, Cristian, por ficar feliz com minhas conquistas e estar ao lado dos meus pais quando eu não pude estar. Amo vocês!

Ao meu companheiro de vida Tiago, pelo apoio e amor incondicional. Seja aonde for, estamos juntos! Te amo!

Aos meus afilhados amados, Artur, Murilo, Gustavo e Rafinha, que alegram meus dias.

A minha vó Ilma, exemplo de pessoa, superação e felicidade.

A minha tia Sirlei, sempre agindo como uma segunda mãe para mim.

A CAPES, pela bolsa concedida para o Doutorado na Feevale e para o período Sanduíche na Alemanha (PDSE processo n° 88881.188687/2018-01).

Aos meus orientadores, Prof. Dr. Marco Antônio Siqueira Rodrigues e Prof. Dr. Jörg Metzger, por tudo! Tive sorte de ser orientada por profissionais excelentes, acolhedores, humildes e motivadores!

Ao Professor Dr. Marco Antônio Siqueira Rodrigues, por me receber em seu grupo de pesquisa e acreditar em mim, me orientar todos esses anos, pela minuciosa revisão da tese, pela amizade, paciência e motivação para realizar o doutorado. Por me incentivar a viajar e me acalmar quando foi preciso.

Ao Professor Dr. Jörg Metzger, exemplo de pessoa, pela acolhida, ensinamentos, companheirismo, atenção, minuciosa revisão dos resultados, amizade e motivação.

Ao Professor Dr. Luciano Basso da Silva, pelos ensinamentos, auxílio, discussão e revisão dos resultados de toxicidade.

A Dr[a] Ana Cristina de Almeida Garcia, por me indicar o Professor Marco, por acreditar em mim, pela amizade, por acompanhar minha trajetória desde a graduação e aceitar ser banca. Pela maravilhosa análise e contribuições à tese.

A Dr[a] Luciana Ely Bacher, por todo apoio e auxílio durante o doutorado, desde o início sendo gentil e me auxiliando, me apresentando o projeto de pesquisa, pela amizade, pelas sábias palavras e risadas. Por aceitar ser banca e por todas as contribuições muito pertinentes à tese.

A Dr[a] Christa Korzenowski, por aceitar ser banca, pela minuciosa revisão da tese e contribuições realizadas.

Ao Dr. Salatiel W. da Silva, pela receptividade, auxílios, envio de material e minuciosa revisão da qualificação.

Ao Dr. Alexandre Giacobbo, pelos auxílios e pela minuciosa revisão da qualificação.

Ao Dipl-Ing Nikolai Otto, pela receptividade, amizade, apoio diário na pesquisa e ensaios realizados na Alemanha e por ser o interlocutor em diversos momentos.

Ao Dr. Uwe Schulz, pelos auxílios desde a graduação para efetivar minha ida à Alemanha.

Ao Dr. Bertram Kuch pelos auxílios na discussão dos resultados.

A professora Dr^{a} Daniela Neuffer pela ótima acolhida na Alemanha.

Ao Programa de Pós-Graduação em Qualidade Ambiental e sua Coordenação da Universidade Feevale pela oportunidade, acolhimento e acompanhamento. A Carla, pelos esclarecimentos e ajudas prestadas.

A Vanessa, pela amizade, suporte, cumplicidade, bom senso, apoio, boas energias, incentivo, motivação e pelo acompanhamento de cada passo do doutorado, inclusive antes de entrar no programa.

A Cássia e Tamires pelo apoio, amizade e por sempre acreditarem em mim.

Ao Neuri, amigo para todas as horas, pelos auxílios em química, disponibilidade e pela sua alegria contagiante!

A Jalir, pela amizade e pela vontade e disposição em ajudar sempre.

A Clarissa, pela amizade de sempre, pelo incentivo, sempre dizendo que a minha hora de ir para a Alemanha iria chegar, pelo acompanhamento virtual quase que diário na Alemanha, pelos auxílios, por me acalmar e acreditar em mim.

A Amanda, pela amizade, cumplicidade e apoio.

A Joana, Aline e Adriana, pela amizade, auxílios e preocupação comigo.

A Adri, pelo apoio e incentivo de sempre.

Ao Figui e a Mel.

Ao professor de Tae Kwon Do, Rodrigo, e aos colegas, arte marcial que alivia as tensões e propicia disposição para tudo, inclusive para a tese.

A Carla, pela amizade, companheirismo, cumplicidade e inúmeros auxílios durante o curso.

A Catiuscia, desde o primeiro dia de aula se colocando à disposição, por todos os auxílios (até o último dia) e pela amizade.

A Juliana, pela amizade e auxílios, principalmente pelo apoio mútuo virtual durante minha estada na Alemanha.

Ao Wyllame, pelo apoio, amizade e auxílios.

Aos amigos bolsistas de iniciação científica que me ajudaram, me ensinaram muito e tornaram meus dias melhores: Shaiane, Carolina, Deivid, Fernanda e Elísia. Em especial ao Rafa, por todos os ensinamentos, amizade, cumplicidade e diversão, e a Maria, pela amizade, inúmeros ensaios de cebolas e companhia.

A todos que me ajudaram na coleta de esgoto: Marco, Alexandre, Shaiane, Cláudia, Caterine, Cleiton, Rafael, Carol, Deivid, Daiane, Wyllame, Luciano, Andreia, William, Tiago, Nikolai.

A equipe de técnicos do Laboratório Aquário e da Central Analítica da Feevale, Martiele, Vanessa, Karina, Daniela, Graciela, Natália, Felipe, Gabriela, Jéssica, Bruna, Nicolas e Priscila, pela receptividade, análises e auxílios prestados.

A equipe profissional que me acompanha há anos: Paulina, Dagmar e Cristiane.

Ao Diego e ao Fabrício (Shimadzu) pelo auxílio no GC e HPLC.

A Andreia, Clério e Judson pelo auxílio no ensaio de SDI.

Ao Claudinei da ETE da COMUSA por sempre me receber e ajudar na coleta.

Ao Axel da Ozonar, pelos auxílios e prontidão em ajudar com o equipamento de ozônio.

A Dörte Hahn pela ajuda durante minha estada na Alemanha.

Ao quarteto brasileiro que me auxiliou no início de minha estada na Alemanha: Julia, Isadora, Thiago e Hugo.

Ao casal maravilha Bia e Ricardo, por serem meus ‘pais’ substitutos na Alemanha e ‘filhos’ ao mesmo tempo, pela amizade e por tudo o que fizemos juntos.

A Katrin, minha amiga latina, por todo apoio, conversas, convites e atividades que fizemos juntas.

A Johanna, Lily, Hildemar, Maria Elisabeth, Katerina, Giovanna, Bruna, Priscila, Kathi e Blanca, pelos convites, companheirismo e atividades que fizemos juntas.

A Isabel, Caroline, Anita e Thais por me receberem em suas residências e por tudo que fizemos juntas.

Aos colegas de laboratório na Alemanha: Conny, Gertrud, Michael, Maria, Marie e Ali, pelo auxílio, amizade e apoio.

Aos proprietários dos locais nos quais morei na Alemanha, Stélio e Daniel, pela receptividade e auxílios durante minha estada.

Se cheguei até aqui foi porque contei com o apoio de cada um de vocês!

Muito obrigada! Vielen Dank!

RESUMO

Pesquisas com tecnologias avançadas para o tratamento de esgotos sanitários têm sido necessárias para remover ou degradar poluentes orgânicos emergentes (POE). Esta tese de doutorado visou investigar a aplicação de Osmose Reversa (OR) e Processos Oxidativos Avançados (POA) para tratamento de esgoto. Os estudos ocorreram no Brasil – Universidade Feevale e na Alemanha – ISWA/Universidade de Stuttgart. O esgoto utilizado no Brasil foi coletado após tratamento convencional biológico e o esgoto utilizando na Alemanha foi coletado após tratamento convencional biológico e filtração por micro peneira (20 µm). O equipamento de OR aplicado no tratamento de esgoto foi equipado com uma membrana de poliamida Modelo BW 30-4040, com 7,2 m² de área. O sistema de OR foi operado em modo de recirculação total nas seguintes pressões de trabalho: 6, 8, 10 e 12 bar. Foram analisadas diferentes recuperações de permeado e respectivos fatores de concentração do esgoto. A vazão do concentrado para todos os ensaios foi de 0,17 $L.s^{-1}$. O concentrado gerado na OR foi tratado por POA: Ozônio em pH 10 (O_3) – 86 $mg.L^{-1}$; Eletro-Oxidação (EO) – reator com 10 eletrodos de Ti/(70%)TiO_2 (30%)RuO_2 com área de exposição de 15.480 cm² e aplicação de 30 A; Eletro-Oxidação (30 A) e Ozônio (86 $mg.L^{-1}$) em pH 10 (EO/O_3). Todos os POA trataram 45 L do concentrado durante 20 horas. Os POA aplicados no esgoto sanitário após tratamento biológico e micro peneira foram: Ozônio (O_3) – 3 $mg.L^{-1}$; Ozônio/UV-A LED - 0.78 W/m² (O_3/UV); Ozônio/UV-A/Peróxido de Hidrogênio – 20 $mgH_2O_2.L^{-1}$ (O_3/UV/H_2O_2). O reator tratou 56 L de esgoto por 2 horas. Foram analisados POE por HPLC – acoplado a um Espectrômetro de Massa (LC/MS/MS). Os resultados mostraram uma recuperação de permeado na OR de 75%. Esse sistema alcançou altas taxas de remoção (acima de 90%) para parâmetros físico-químicos, removeu 9 compostos orgânicos dos 20 compostos detectados no esgoto, além do permeado atender a legislação e a parâmetros para reuso industrial em torres de resfriamento, na pressão de trabalho de 6 bar. Os POA aplicados no concentrado gerado na OR que utilizaram EO obtiveram maiores porcentagens de remoção de nutrientes (EO: 100% de nitrogênio amoniacal e total, 58% de nitrato; EO/O_3: 57% de fósforo). A combinação EO/O_3 foi a que melhor degradou e/ou removeu compostos orgânicos, visto que 37 dos 51 compostos detectados no concentrado da OR não foram detectados após EO/O_3, além de ter sido o POA com menor geração de compostos intermediários (9). Na aplicação dos POA como tratamento do esgoto sanitário tratado biologicamente e por micro peneira, as maiores eficiências de remoção dos POE analisados quantitativamente foram obtidas com O_3/UV/H_2O_2 (para candesartana, irbesartana, 1H-benzotriazol, hidroclorotiazida, metilbenzotriazols e metoprolol) e O_3 (para diclofenaco, carbamazepina e sulfametoxazol). Uma redução na concentração de todos os POE analisados quantitativamente foi observada em todos os ensaios, variando de 19% a 93,3%. Portanto, as combinações de POA geraram os melhores resultados nas condições desta tese, tanto para tratamento do concentrado de esgoto gerado na OR (EO/O_3) como para tratamento terciário final de esgoto (O_3/UV/H_2O_2).

Palavras-Chave: Esgoto; Poluentes Emergentes; Osmose Reversa; Processos Oxidativos Avançados.

ABSTRACT

Researches with advanced technologies to sewage treatment have been necessary to remove or degrade emerging organic pollutants (EOP). This doctorate thesis aimed to investigate the application of Reverse Osmosis (RO) and Advanced Oxidation Processes (AOP) for sewage treatment. Studies took place in Brazil - Feevale University and in Germany – ISWA/University of Stuttgart. The sewage used in Brazil was collected after conventional biologic treatment and the sewage used in Germany was collected after conventional biologic treatment and microsieve filtration (20 µm). RO equipment applied in sewage treatment was equipped with a polyamide membrane, BW30-4040 model, with 7.2 m² of membrane area. RO operated with total recirculation in the following work pressures: 6, 8, 10 and 12 bar. Different permeate recoveries and sewage concentration factors were tested. Concentrate outflow for all assays was 0.17 $L.s^{-1}$. RO concentrate was treated by AOP: Ozone at pH 10 (O_3) - 86 $mg.L^{-1}$; Electrochemical Oxidation (EO) – reactor with 10 electrodes of Ti/(70%)TiO_2 (30%)RuO_2 with an exhibition area of 15480 cm² and application of 30 A; Electrochemical oxidation (30 A) and Ozone (86 $mg.L^{-1}$) at pH 10 (EO/O_3). All AOP treated 45L of concentrate for 20 hours. AOP applied in sewage after biological and microsieve treatment were: Ozone (O_3) - 3 $mg.L^{-1}$; Ozone/UV-A LED - 0.78 W/m² (O_3/UV); Ozone/UV-A/Hydrogen Peroxide – 20 mg$H_2O_2.L^{-1}$ (O_3/UV/H_2O_2). The reactor treated 56L of sewage for 2 hours. EOP by HPLC coupled to a Mass Spectrometer (LC/MS/MS) were analyzed. Results showed a RO permeate recovery of 75%. This system achieved high removal rates (above 90%) for physicochemical parameters, removed 9 organic compounds from 20 compounds detected in sewage, in addition the permeate complied with legislation and with parameters for industrial reuse in cooling towers, with a working pressure of 6 bar. AOP applied to RO concentrate that used EO obtained higher percentages for nutrient removal (EO: 100% of ammonia and total nitrogen, 58% of nitrate; EO/O_3: 57% of phosphorus). EO/O_3 was the AOP that best degraded and/or removed organic compounds, as 37 of 51 compounds detected in RO concentrate were not detected after its application, besides of being the AOP with the lowest generation of intermediate compounds (9). AOP application in sewage after biological and microsieve treatment had highest EOP removal efficiencies with O_3/UV/H_2O_2 (for candesartan, irbesartan, 1H-benzotriazole, hydrochlorothiazide, methylbenzotriazols and metoprolol) and O_3 (for diclofenac, carbamazepine and sulfamethoxazole). A reduction of the concentration of all EOP quantified analyzed was observed in all experiments, ranging from 19% and 93.3%. Therefore, the combinations of AOP yielded the best results under the conditions of this thesis, both for the RO concentrate treatment sewage (EO/O_3) and for final tertiary sewage treatment (O_3/UV/H_2O_2).

Keywords: Sewage; Emerging Pollutants; Reverse Osmosis; Advanced Oxidation Processes.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1: Módulo de membrana de OR em espiral. 24
Figura 2: Geração de ozônio pelo método corona. 33
Figura 3: Fluxograma das etapas de tratamento da tese. 43
Figura 4: Sistema de tratamento de esgoto sanitário de lodos ativados de Novo Hamburgo/RS (A) e coleta de esgoto tratado por lodos ativados (B). 44
Figura 5: Armazenamento do esgoto em reservatório de fibra de vidro (A) e lodo do esgoto decantado após 1 dia de armazenamento (B). 44
Figura 6: Sistema de Lodos Ativados em operação na ETE do ISWA. 45
Figura 7: Sistema de separação do lodo instalado na ETE do ISWA. 45
Figura 8: Reator Biológico de Disco Rotatório em operação na ETE do ISWA. 46
Figura 9: Reator Biológico Anaeróbio em operação na ETE do ISWA. 46
Figura 10: Sistema de Filtração por Micro peneira instalado na ETE do ISWA. 46
Figura 11: Biodigestor que recebe os lodos provenientes dos sistemas de tratamento da ETE do ISWA. 46
Figura 12: Equipamento de Osmose Reversa (A), Vasos de pressão do equipamento de Osmose Reversa (B) e Membrana de Osmose Reversa utilizada (C). 47
Figura 13: Ensaio de SDI (Índice de Densidade de Sedimento). 48
Figura 14: Curva de calibração do cloreto de sódio (NaCl). 50
Figura 15: Sistema de geração de ozônio (marca Ozonar) do Laboratório Aquário – Universidade Feevale. 52
Figura 16: Eletrodos de titânio-rutênio (Ti/(70%)TiO_2 (30%)RuO_2) após a limpeza antes de iniciar os ensaios de Eletro-Oxidação. 53
Figura 17: Sistema de tratamento por Eletro-Oxidação do Laboratório Aquário – Universidade Feevale. 54
Figura 18: Sistema combinado de eletro-oxidação e ozônio (EO/O_3) do Laboratório Aquário – Universidade Feevale. 54
Figura 19: Compressor de oxigênio (1) e gerador de ozônio (2) da marca Anseros do ISWA – Universidade de Stuttgart. 55
Figura 20: Detalhes do reator de aço inoxidável (marca Leiblein GmbH) do ISWA – Universidade de Stuttgart. 56
Figura 21: Reator de aço inoxidável (marca Leiblein GmbH) com as placas de UV-A ligadas do ISWA – Universidade de Stuttgart. 57
Figura 22: Detalhes do teste de intensidade de luz (equipamento Ocean FX de Ocean Optics Inc) realizado em laboratório do ISWA – Universidade de Stuttgart. 57
Figura 23: Exposição das cebolas (*Allium cepa*) em água (A) e após 48h na amostra (B). 63
Figura 24: Ensaio de Compactação da Membrana. 64
Figura 25: Ensaio de Permeabilidade Hidráulica inicial da Membrana. 65
Figura 26: Ensaio de Permeabilidade Hidráulica da Membrana após realização dos ensaios. 65
Figura 27: Pressão aplicada na OR e vazão de permeado gerado tratando esgoto. 67
Figura 28: Porcentagens de remoção para os parâmetros analisados em cada fator de concentração estudado na OR. 86
Figura 29: Crescimento radicular médio do esgoto, permeado 4X e concentrado 4X gerados na OR em comparação com o grupo controle. 92

Figura 30: Gráficos com as concentrações de DQO, COT, CI e CT em função do tempo (0h, 5h, 10h, 15h e 20h) durante os POA (EO, O_3, EO/O_3) aplicados. 101
Figura 31: Crescimento radicular do concentrado 4X gerado na OR antes e após aplicação de Eletro-Oxidação em comparação com o grupo controle. 108
Figura 32: Crescimento radicular do concentrado 4X gerado na OR antes e após aplicação de Ozônio em comparação com o grupo controle. 108
Figura 33: Crescimento radicular do concentrado 4X gerado na OR antes e após aplicação de Eletro-Oxidação/Ozônio em comparação com o grupo controle. 108
Figura 34: Níveis de intensidade de luz UV-A medidos nas placas que foram aplicadas no esgoto após tratamento biológico e por micro peneira..... 113
Figura 35: Comportamento da concentração dos poluentes orgânicos emergentes de esgoto sanitário com aplicação de ozônio (O_3) em função do tempo. 115
Figura 36: Comportamento da concentração dos poluentes orgânicos emergentes de esgoto sanitário com aplicação de ozônio e UV-A (O_3/UV) em função do tempo. 116
Figura 37: Comportamento da concentração dos poluentes orgânicos emergentes de esgoto sanitário com aplicação de ozônio, UV-A e peróxido de hidrogênio (O_3/UV/H_2O_2) em função do tempo..... 116
Figura 38: Eficiências de remoção (%) de poluentes orgânicos emergentes alcançadas com diferentes POA após 90 e 120 minutos de tratamento de esgoto sanitário. 117
Figura 39: Cromatograma de compostos orgânicos detectados qualitativamente por GC/MS antes e após a aplicação de EO..... 144
Figura 40: Cromatograma de compostos orgânicos detectados qualitativamente por GC/MS antes e após a aplicação de O_3..... 144
Figura 41: Cromatograma de compostos orgânicos detectados qualitativamente por GC/MS antes e após a aplicação de EO/O_3. 144

LISTA DE TABELAS

Tabela 1: Variação de parâmetros biológicos e físico-químicos no esgoto sanitário bruto. 20
Tabela 2: Parâmetros físico-químicos de monitoramento das amostras analisadas na Universidade Feevale. 58
Tabela 3: Características dos poluentes orgânicos emergentes analisados quantitativamente na Universidade de Stuttgart. 61
Tabela 4: Vazão do permeado da OR e gasto energético nas pressões aplicadas de 6, 8, 10 e 12 bar tratando esgoto após lodos ativados. 66
Tabela 5: Caracterização média (n = 2) do esgoto inicial e do permeado para as pressões aplicadas na OR (6, 8, 10 e 12 bar). 68
Tabela 6: Compostos orgânicos encontrados no esgoto e nos permeados da OR com diferentes pressões aplicadas. 73
Tabela 7: Recuperação de permeado na OR, respectivo fator de concentração do esgoto e vazão do permeado com 6 bar de pressão. 76
Tabela 8: Caracterização média (n = 3) do esgoto inicial, concentrado e permeado para as concentrações 2X e 4X aplicadas na OR. 79
Tabela 9: Caracterização média (n = 3) do esgoto inicial, concentrado e permeado para as concentrações 6X e 8X aplicadas na OR. 81
Tabela 10: Compostos orgânicos encontrados no esgoto inicial e nos permeados com diferentes concentrações da alimentação na OR. 88
Tabela 11: Crescimento Radicular, Índice Mitótico e Alterações Cromossômicas (n=5) no esgoto, permeado 4X e concentrado 4X gerados na OR em comparação com o grupo controle. 92
Tabela 12: Valores médios (n=3) de parâmetros físico-químicos e biológicos da aplicação de Eletro-Oxidação (EO) no concentrado OR 4X (t = 0h). 94
Tabela 13: Valores médios (n=2) de parâmetros físico-químicos e biológicos da aplicação de Ozônio (O_3) no concentrado OR 4X (t = 0h). 95
Tabela 14: Valores médios (n = 2) de parâmetros físico-químicos e biológicos da aplicação de Eletro-Oxidação/Ozônio (EO/O_3) no concentrado OR 4X (t = 0h). 96
Tabela 15: Compostos orgânicos detectados qualitativamente por GC/MS antes e após a aplicação dos POA no concentrado da OR. 103
Tabela 16: Média do Crescimento Radicular, Índice Mitótico e Alterações Cromossômicas (n=5) no concentrado 4X gerado na OR e após a aplicação de EO, O_3 e EO/O_3 em comparação com o grupo controle. 110
Tabela 17: Resultados dos POA aplicados no esgoto tratado biologicamente e por micro peneira (n = 2). 114
Tabela 18: Desvio padrão (n = 2) do esgoto inicial e do permeado para as pressões aplicadas na OR (6, 8, 10 e 12 bar). 138
Tabela 19: Desvio padrão (n = 3) do esgoto inicial, concentrado e permeado para as concentrações de 2X e 4X aplicadas na OR. 139
Tabela 20: Desvio padrão (n = 3) do esgoto inicial, concentrado e permeado para as concentrações de 6X e 8X aplicadas na OR. 140
Tabela 21: Desvio Padrão (n=3) de parâmetros físico-químicos e biológicos da aplicação de Eletro-Oxidação (EO) no concentrado OR 4X (t = 0h). 141
Tabela 22: Desvio Padrão (n=2) de parâmetros físico-químicos e biológicos da aplicação de Ozônio (O_3) no concentrado OR 4X (t = 0h). 142

Tabela 23: Desvio Padrão (n = 2) de parâmetros físico-químicos e biológicos da aplicação de Eletro-Oxidação/Ozônio (EO/O_3) no concentrado OR 4X (t = 0h)..... 143

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

AC	Alterações Cromossômicas
APHA	American Public Health Association (Associação Americana de Saúde Pública)
CG/MS	Cromatografia Gasosa acoplada a Espectrometria de Massas
CI	Carbono Inorgânico
CONAMA	Conselho Nacional do Meio Ambiente
CONSEMA	Conselho Estadual do Meio Ambiente
COD	Carbono Orgânico Dissolvido
COT	Carbono Orgânico Total
CT	Carbono Total
DBO	Demanda Bioquímica de Oxigênio
DQO	Demanda Química de Oxigênio
EO	Eletro-Oxidação
ETE	Estação de Tratamento de Esgoto
IM	Índice Mitótico
LED	Light Emitting Diode (Diodo Emissor de Luz)
OH•	Radical Hidroxila
OR	Osmose Reversa
POA	Processo Oxidativo Avançado
POE	Poluentes Orgânicos Emergentes
pH	Potencial Hidrogeniônico
PSM	Processo de Separação por Membranas
SDI	Silt Densit Index (Índice de Densidade de Sedimento)
SDF	Sólidos Dissolvidos Fixos
SDT	Sólidos Dissolvidos Totais
SDV	Sólidos Dissolvidos Voláteis
SM	Standard Methods
SSF	Sólidos Suspensos Fixos
SST	Sólidos Suspensos Totais
SSV	Sólidos Suspensos Voláteis
ST	Sólidos Totais
USEPA	United States Environment Protection Agency (Agência de Proteção Ambiental dos Estados Unidos)
UV	Ultravioleta

SUMÁRIO

1 INTRODUÇÃO 16
2 REFERENCIAL TEÓRICO 19
2.1 Esgotos Sanitários e Poluentes Emergentes 19
2.2 Osmose Reversa 23
2.3 Processos Oxidativos Avançados 31
3 OBJETIVOS 42
3.1 Objetivo Geral 42
3.2 Objetivos Específicos 42
4 MATERIAIS E MÉTODOS 43
4.1 Amostras de Esgoto Sanitário 43
4.2 Osmose Reversa 46
4.2.1 Ensaios para Caracterização da Membrana 49
4.3 Processos Oxidativos Avançados 51
4.4 Parâmetros de Monitoramento 58
4.5 Ensaios de Toxicidade 62
5 RESULTADOS 64
5.1 Osmose Reversa 64
5.1.1 Caracterização da Membrana de Osmose Reversa 64
5.1.2 Definição da Pressão de Trabalho na Osmose Reversa 66
5.1.3 Ensaios de Recuperação de Permeado/Fator de Concentração de Esgoto na Osmose Reversa 75
5.2 Processos Oxidativos Avançados 93
5.2.1 Processos Oxidativos Avançados aplicados no concentrado de esgoto da OR 93
5.2.2 Processos Oxidativos Avançados aplicados na remoção de poluentes emergentes no esgoto sanitário 112
6 CONCLUSÕES 120
7 PERSPECTIVAS 122
8 REFERÊNCIAS 123
9 ANEXOS 137

1 INTRODUÇÃO

Os esgotos sanitários possuem diversos poluentes, organismos patogênicos, matéria orgânica, nutrientes, e outros compostos que deveriam ser removidos ou degradados antes de serem lançados em recursos hídricos.

Os poluentes orgânicos emergentes incluem fármacos, pesticidas, produtos para cuidados pessoais, surfactantes, esteroides e hormônios, retardadores de chamas e plastificantes, e também estão presentes no esgoto sanitário. A detecção desses poluentes em recursos hídricos em todo o mundo tem levantando preocupações referentes à saúde humana e ambiental, considerando o crescente consumo mundial dessas substâncias (AQUINO, BRANDT e CHERNICHARO, 2013; LUO et al, 2014; BRACK et al, 2015; HAMZA, IORHEMEN e TAY, 2016; GABARRÓN et al., 2016).

Em alguns países, como Suíça e Alemanha, esforços políticos estão em progresso visando à elaboração de estratégias de redução de descarte de poluentes emergentes em corpos d'água (BMUB/UBA, 2017; GÖTZ et al., 2011). Em muitos países, como o Brasil, não há legislação e/ou recomendação específica que mencione a remoção de poluentes emergentes em estações de tratamento de esgoto e/ou efluentes (STARLING et al., 2018), o que não diminui a necessidade de investigações dos efeitos desses poluentes, bem como de processos de remoção e/ou degradação dos mesmos.

Uma vez que poluentes emergentes têm sido detectados em águas superficiais, as fontes de poluição desses poluentes, como o esgoto sanitário, devem ser estudadas para um tratamento adequado antes de serem dispostos no meio ambiente. Porém, os tratamentos convencionais de esgotos sanitários, como físico-químico seguido ou não de processo biológico, não têm sido eficientes para completa degradação e/ou remoção dos poluentes emergentes, principalmente por não terem sido projetados para essa finalidade (JELIC et al., 2011; AQUINO, BRANDT e CHERNICHARO, 2013; POSTIGO e RICHARDSON, 2014; RIBEIRO et al., 2015; SILVA et al., 2015; HAMZA, IORHEMEN e TAY, 2016; TOKUMURA et al., 2016; RICHARDSON e KIMURA, 2017; ALBERGAMO et al., 2019; RAMIREZ, 2019; RIZZO et al., 2019; ABTAHI et al, 2019), o que reforça a necessidade de melhorar ou substituir os processos de tratamento de efluentes convencionais (AROLA et al., 2017).

Portanto, o uso de tecnologias avançadas para o tratamento de esgoto tornou-se urgente e necessário, como é o caso de Processos de Separação por Membranas (PSM) e Processos Oxidativos Avançados (POA).

Entre os PSM que utilizam a pressão como força motriz para separação dos poluentes, a Osmose Reversa (RO) é considerada como a de maior potencial de retenção de contaminantes presentes na alimentação e pode reter todos os materiais solúveis ou suspensos, sendo indicada para remoção de matéria orgânica e compostos orgânicos (poluentes emergentes) em efluentes (GARUD, KORE e KULKARNI, 2011; GONZÁLEZ, URTIGA e ORTIZ, 2012; ZHANG et al., 2012; CHEME-AYALA et al., 2013; METCALF & EDDY, 2013; SHENVI et al., 2015; HAMZA, IORHEMEN e TAY, 2016). O aumento da recuperação do permeado na OR e a possibilidade de reuso industrial e na agricultura vêm sendo estudados ao longo dos anos. Porém, além do permeado, a OR gera um concentrado.

Diversos autores relatam a problemática e a necessidade de tratamento do concentrado gerado em processos de membranas, pois ele concentra diversos poluentes, como sais inorgânicos e poluentes orgânicos emergentes, e por isso não deveria ser lançado em cursos d'água sem tratamento prévio (OREN et al., 2010; GHYSELBRECHT et al., 2012; PÉREZ-GONZÁLEZ, URTIAGA e ORTIZ, 2012; ZHANG et al., 2012; JIN et al, 2013; GREENLEE, FREEMAN e LAWLER, 2014; PRANEETH et al., 2014; WALKER, KIM e LAWER, 2014; MAMO et al, 2018; MAENG et al, 2018; AZERRAD et al., 2019). A descarga direta do concentrado de OR é reconhecida como uma prática com impactos adversos sobre o meio ambiente. Por isso, a busca por opções de gestão ambientalmente corretas do concentrado é um desafio tecnológico mundial (PÉREZ-GONZÁLEZ, URTIAGA e ORTIZ, 2012).

Assim, os Processos Oxidativos Avançados surgem como uma alternativa para o tratamento do concentrado. Esses processos têm sido combinados com tecnologias de membrana para aumentar a eficiência de remoção e degradação de compostos orgânicos (RIBEIRO et al., 2015).

Os POA envolvem a geração de radicais hidroxila (OH•), o qual é o segundo agente oxidante reativo mais forte, com potencial redox (E°) de 2,8 (METCALF & EDDY, 2013; HAYNES, 2013; AMETA e AMETA, 2018), e é capaz de promover a degradação de inúmeros poluentes, incluindo os emergentes (TRAM et al., 2013; OTURAN e AARON, 2014; RICHARDSON e KIMURA, 2017; AMETA e AMETA, 2018). Especificamente, os radicais OH• produzidos são conhecidos pela oxidação rápida e não seletiva de contaminantes orgânicos da água (MIKLOS et al., 2018a).

Os radicais livres formados nos POA atacam o composto orgânico levando à sua oxidação completa (mineralização), produzindo CO_2, H_2O e íons inorgânicos, ou pode resultar em uma oxidação parcial, quando geralmente ocorre um aumento da biodegradabilidade dos compostos (COMNINELLIS, 1994; COMNINELLIS e CHEN, 2010; MORAVIA, LANGE e AMARAL, 2011; SILVA et al., 2015; AMETA e AMETA, 2018).

Diversos estudos (COMNINELLIS e CHEN, 2010; BELTRÁN, AGUINACO e GARCÍA-ARAYA, 2012; REAL et al., 2012; IBÁÑEZ et al., 2013; GARCIA-SEGURA et al., 2015; MARTÍNEZ-HUITLE et al., 2015; BORIKAR, MOHSENI e JASIM, 2015; YANG et al., 2017; MOREIRA et al., 2017; GARCIA-SEGURA e BRILLAS, 2017; RADHA e SIRISHA, 2018; RIZZO, 2019) indicam o uso de POA para remoção de poluentes emergentes em efluentes, incluindo esgotos sanitários, permitindo uma degradação e/ou mineralização completa dos compostos orgânicos, ocasionando uma melhora efetiva na qualidade de efluentes municipais. Metcaf & Eddy (2013) indicam que a combinação de oxidantes em POA pode ser mais eficiente do que qualquer agente individual, além de proporcionarem um aprimoramento da taxa de degradação de contaminantes orgânicos (OH, DONG e LIM, 2016).

Assim, os POA surgem tanto como uma alternativa para tratamento final de esgotos já tratados por sistemas convencionais, como para tratamento do concentrado de OR gerado após tratamento de esgoto sanitário.

Portanto esta tese investigou a aplicação de OR e POA no tratamento terciário do esgoto, e de POA no tratamento do concentrado da OR ao tratar esgoto, verificando a remoção de poluentes emergentes e a possibilidade de reuso industrial, visando assim diminuir a poluição dos recursos hídricos e o volume de captação de água na indústria, possibilitando uma melhora na qualidade e quantidade dos recursos hídricos.

Esta tese está dividida em 8 capítulos, sendo abordado inicialmente uma revisão bibliográfica sobre esgotos sanitários e poluentes emergentes, bem como opções de tecnologias avançadas para tratamento terciário de esgoto e remoção desses poluentes. Após, são descritos os objetivos da tese e a metodologia empregada para alcançá-los. Então, os resultados alcançados são apresentados e discutidos e as conclusões da tese são apresentadas na sequência. Por fim, são listadas as referências utilizadas na tese e os anexos.

2 REFERENCIAL TEÓRICO

2.1 ESGOTOS SANITÁRIOS E POLUENTES EMERGENTES

A água é um recurso natural que deve ser preservado tanto para as atividades humanas como para os ecossistemas. A falta de saneamento está associada à degradação da qualidade dos recursos hídricos e também está ligada diretamente a questões de saúde, tanto que a Organização Mundial da Saúde (OMS) indica que para cada R$ 1,00 investido em saneamento se economizam R$ 4,00 na área da saúde. Dados do Instituto Trata Brasil e do Conselho Empresarial Brasileiro para o Desenvolvimento Sustentável (CEBDS) (2014) mostram que em 2013 houve 2.135 mortes em hospitais por causa de infecções gastrintestinais e, caso todos esses brasileiros tivessem saneamento básico, haveria redução de 329 mortes, ou seja, 15,5% de óbitos a menos. Em 2015, 1.318 crianças de zero a quatro anos morreram por consequência de doenças diarreicas no Brasil (OMS, 2016).

Com o aumento dos poluentes devido ao uso de substâncias mais resistentes e aumento da diversidade de produtos usados e descartados, torna-se cada vez mais importante o estudo de novas técnicas de tratamento, tanto da água para abastecimento público como de esgotos e efluentes gerados antes de serem lançados nos corpos hídricos. Tratar o esgoto sanitário é imprescindível para melhorar a qualidade dos corpos receptores, rios, lagos, e da água para o ecossistema como um todo, além de diminuir o risco de transmissão de doenças de veiculação hídrica, podendo, consequentemente, reduzir os gastos com o tratamento de água.

Esgotos sanitários são definidos como “denominação genérica para despejos líquidos residenciais, comerciais e águas de infiltração na rede coletora” (BRASIL, 2011). Os esgotos sanitários possuem diversos poluentes, alta carga orgânica, organismos patogênicos, nutrientes e outros compostos. A Tabela 1 apresenta a faixa de variação encontrada nos esgotos sanitários brutos para alguns parâmetros biológicos e físico-químicos.

Tabela 1: Variação de parâmetros biológicos e físico-químicos no esgoto sanitário bruto.

Parâmetro	Unidade	Variação
Sólidos Totais	$mg.L^{-1}$	370 – 1230
Sólidos Suspensos Totais	$mg.L^{-1}$	120 – 360
Sólidos Suspensos Voláteis	$mg.L^{-1}$	90 – 280
Sólidos Suspensos Fixos	$mg.L^{-1}$	30 – 80
Sólidos Dissolvidos Totais	$mg.L^{-1}$	250 – 800
Sólidos Dissolvidos Voláteis	$mg.L^{-1}$	105 – 300
Sólidos Dissolvidos Fixos	$mg.L^{-1}$	145 – 500
Sólidos Sedimentáveis	$mL.L^{-1}$	5 – 20
DBO	$mg.L^{-1}$	100 – 500
DQO	$mg.L^{-1}$	200 – 800
COT	$mg.L^{-1}$	170 – 350
Coliformes Termotolerantes	$NMP.100mL^{-1}$	10^5 - 10^8
Nitrogênio Total	$mg.L^{-1}$	35 – 70
Nitrogênio Orgânico	$mg.L^{-1}$	15 – 30
Nitrogênio Amoniacal	$mg.L^{-1}$	12 – 45
Nitrato	$mg.L^{-1}$ N em nitrato	0 – 2
Fósforo	$mg.L^{-1}$	5 – 25

Fontes: Von Sperling (2012); Metcalf & Eddy (2013); Jordão e Pessoa (2014); Von Sperling (2014).

Através da Tabela 1, pode-se verificar uma variação alta na concentração de diversos parâmetros no esgoto bruto, as quais estão relacionadas a variação das populações e seus respectivos consumos, épocas do ano, condições climáticas diferenciadas, entre outros fatores.

Além dessa variação dos parâmetros no esgoto bruto, poluentes orgânicos emergentes (POE) estão sendo detectados em recursos hídricos em todo o mundo, sendo o esgoto sanitário uma importante fonte desses poluentes. Os poluentes emergentes incluem fármacos, pesticidas, produtos para cuidados pessoais, surfactantes, esteroides e hormônios, retardadores de chamas e plastificantes. A detecção desses poluentes tem levantando preocupações referentes à saúde humana e ambiental, considerando o crescente consumo mundial dessas substâncias (AQUINO, BRANDT e CHERNICHARO, 2013; LUO et al, 2014; BRACK et al, 2015; HAMZA, IORHEMEN e TAY, 2016; GABARRÓN et al., 2016).

De acordo com Aquino, Brandt e Chernicharo (2013), a principal via de contaminação dos recursos hídricos com fármacos e desreguladores endócrinos é o lançamento de esgotos, tanto *in natura* como tratado por processos convencionais. Uma vez que poluentes emergentes têm sido detectados em águas superficiais, é evidente que as fontes de poluição desses compostos, tais como o esgoto sanitário, devam ser tratadas adequadamente antes de serem dispostas no meio ambiente.

Porém, os tratamentos convencionais de esgotos sanitários, como físico-químico seguido ou não de processo biológico, não têm sido eficientes para completa degradação e/ou remoção dos poluentes emergentes, principalmente por não terem sido projetados para essa

finalidade (JELIC et al., 2011; AQUINO, BRANDT e CHERNICHARO, 2013; POSTIGO e RICHARDSON, 2014; RIBEIRO et al., 2015; SILVA et al., 2015; HAMZA, IORHEMEN e TAY, 2016; TOKUMURA et al., 2016; RICHARDSON e KIMURA, 2017; ALBERGAMO et al., 2019; RAMIREZ, 2019; RIZZO et al., 2019; ABTAHI et al, 2019). O tratamento convencional com lodos ativados em esgotos sanitários tem uma capacidade limitada de remoção e/ou degradação de poluentes orgânicos emergentes, e como consequência, as concentrações desses poluentes em recursos hídricos estão aumentando. Isso leva a preocupações devido a potencialidade desses poluentes em ocasionar efeitos prejudiciais em ambientes aquáticos, bem como reforça a necessidade de melhorar ou substituir os processos de tratamento de efluentes convencionais (AROLA et al., 2017).

Lee et al. (2013) realizaram um estudo com 9 amostras de estações de tratamento de esgoto após o processo biológico de lodos ativados e foi possível identificar 16 poluentes orgânicos emergentes, incluindo diclofenaco, sulfametoxasol e carbamazepina, nos efluentes dessas estações de tratamento. Aquino et al. (2013) pesquisaram a presença de fármacos e desreguladores endócrinos em estudos brasileiros após estações de tratamento de esgoto e encontraram essas substâncias na faixa de menor do que 1 até 59.000 $ng.L^{-1}$. Os autores atribuíram essa variação da concentração aos diferentes padrões de consumo e hábitos culturais, diferentes prevalências de doenças e até a restrições relacionadas ao mercado farmacêutico, além de diferentes processos de tratamento de esgoto.

É necessário melhorar o estudo dos impactos destes poluentes no ambiente a fim de regulamentar ou vetar sua utilização. Em alguns países, como Suíça e Alemanha, esforços políticos estão em progresso visando a elaboração de estratégias de redução de descarte de poluentes orgânicos emergentes em corpos d'água (BMUB/UBA, 2017; GÖTZ et al., 2011).

Também é importante o investimento em estudos de formas de degradação e remoção desses poluentes emergentes. Embora em muitos países, como o Brasil, não há legislação e/ou recomendação específica que mencione a remoção de poluentes emergentes em estações de tratamento de esgoto e/ou efluentes (STARLING et al., 2018), existe a necessidade de investigações dos efeitos desses poluentes, bem como de processos de remoção e/ou degradação dos mesmos. No Brasil, a resolução que menciona as condições e padrões de lançamento de efluentes em recursos hídricos é a Resolução CONAMA n° 430/2011 e no Rio Grande do Sul, a Resolução CONSEMA n° 355/2017.

Para determinar a eficiência de remoção de poluentes orgânicos emergentes em estações de tratamento de esgoto, o *Kompetenzzentrum Spurenstoffe-BW* (KOMS, 2018)

recomenda a análise dos seguintes compostos: candesartana, carbamazepina, diclofenaco, hidroclorotiazida, ibuprofeno, irbesartana, metoprolol, sulfametoxazol, 1H-benzotriazol e metilbenzotriazols. A escolha desses compostos está relacionada a diversos fatores, entre eles as diferentes origens e aplicações, estudos internacionais e nacionais que detectaram esses poluentes, relevância para poluição da água, impacto nos seres humanos e custos de análises (KOMS, 2018).

Aquino et al. (2013) avaliaram a remoção de fármacos e desreguladores endócrinos, incluindo diclofenaco e sulfametoxazol, em estações convencionais de tratamento de esgoto e concluíram que para obtenção de elevadas eficiências de remoção desses compostos (> 90%), é necessário um tratamento terciário do esgoto, tais como a adsorção em carvão ativado e a oxidação química (convencional e avançada).

Portanto, o uso de tecnologias avançadas para o tratamento de esgoto tornou-se urgente e necessário. Sendo assim, novos sistemas de tratamento já estão sendo estudados, como é o caso de Processos de Separação por Membranas (PSM) (ARRIAGA et al., 2016; YANG et al., 2017; AROLA et al., 2017; MAMO et al., 2018, KIM et al, 2018; ALBERGAMO et al., 2019; ABTAHI et al., 2019; DHARUPANEEDI et al., 2019) e Processos Oxidativos Avançados (POA) (COMNINELLIS e CHEN, 2010; REAL et al., 2012; DE LA CRUZ et al., 2012; IBÁÑEZ et al., 2013; GARCIA-SEGURA et al., 2015; BORIKAR et al., 2015; LIN et al., 2016; WANG e WANG, 2016; MOREIRA et al., 2016; AFONSO-OLIVARES et al., 2016; AHMED et al., 2017; AROLA et al., 2017; YANG et al., 2017; RAMIREZ, 2019), os quais precisam continuar sendo estudados e serão discutidos nos próximos capítulos. Mesmo que alguns processos híbridos de tratamento demonstraram ser promissores na remoção de poluentes emergentes, mais estudos são necessários para otimizar esses processos, particularmente em termos técnicos e econômicos (GRANDCLÉMENT et al., 2017).

2.2 OSMOSE REVERSA

A Osmose Reversa (OR) é um tipo de Processo de Separação de Membrana, sendo suas características mencionadas no Quadro 1 (Metcalf e Eddy, 2013), o qual também apresenta características de outros PSM que utilizam a pressão hidrostática como força motriz.

Quadro 1: Características gerais dos processos de separação por membrana com pressão hidrostática.

Processo de Membrana	Mecanismo de Separação	Estrutura Operacional (tamanho do poro)	Descrição do Permeado
Microfiltração	Peneira (sieve)	Macro poros (>50 nm)	Água + solutos dissolvidos
Ultrafiltração	Peneira (sieve)	Mesoporos (2-50 nm)	Água + pequenas moléculas (2-50 nm)
Nanofiltração	Peneira (sieve) + solução/difusão + exclusão	Microporos (< 2 nm)	Água + moléculas muito pequenas (< 2nm), solutos iônicos
Osmose Reserva	Solução/difusão + exclusão	Densa (<2 nm)	Água + moléculas muito pequenas (< 2 nm), solutos iônicos

Fonte: Metcalf e Eddy (2013)

De acordo com o Quadro 1, pode-se verificar que a OR e a Nanofiltração possuem o menor tamanho do poro de membrana entre os PSM que atuam com pressão, fazendo com que o processo retenha mais poluentes com esses sistemas, sendo que a OR pode reter todo material solúvel ou em suspensão (METCALF & EDDY, 2013). Kim et al. (2018) realizaram uma revisão da remoção de contaminantes emergentes (compostos desreguladores endócrinos, fármacos e produtos para cuidados pessoais) em efluentes utilizando membranas e chegaram a conclusão que a eficiência de remoção segue a ordem decrescente: OR>NF>UF. Os autores atribuem a maior eficiência de retenção dos contaminantes na membrana de OR (> 90%) aos efeitos decorrentes da exclusão de tamanho, repulsão eletrostática e interações hidrofóbicas.

Membranas densas, utilizadas na OR, consistem de um filme denso aonde permeados são transportados por difusão sob a aplicação de uma força motriz, neste caso, de pressão (BACKER, 2004). De acordo com Shenvi et al. (2015), a separação na OR ocorre através de uma membrana semipermeável, que preferencialmente permite que as moléculas de água passem através dela, obstruindo a passagem de sais e poluentes, sob a influência de aplicação de uma pressão superior à pressão osmótica na solução concentrada (entrada no sistema). A membrana é um filme que separa duas fases, atuando como uma barreira semipermeável e

seletiva, restringindo, total ou parcialmente, o transporte de uma ou várias espécies químicas presentes nos efluentes (WANG e ZHOU, 2013; BHATTACHARYA et al., 2013; PAWLOWSKI et al., 2014). A Figura 1 demonstra um módulo de membrana de OR em espiral (SHENVI et al., 2015).

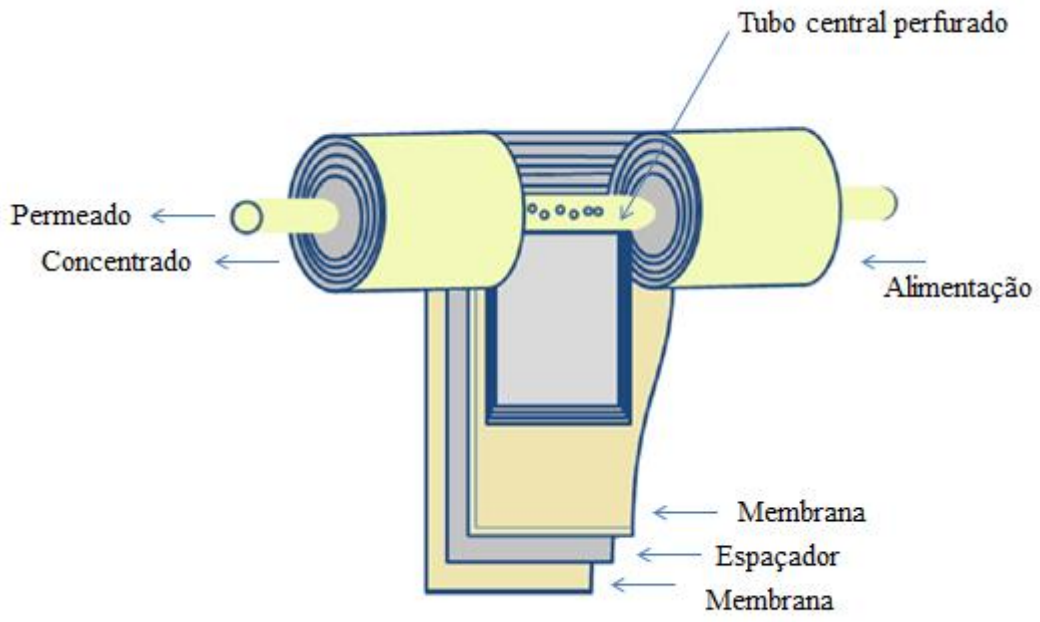


Figura 1: Módulo de membrana de OR em espiral.
Fonte: Adaptado de Shenvi et al. (2015).

De acordo com Suárez et al. (2014), o desempenho de uma membrana de OR pode ser determinado por dois fatores: o fluxo de permeado e a seletividade da membrana, sendo que o fluxo depende das condições de operação e a seletividade depende da habilidade de retenção dos solutos presentes na solução, e está diretamente relacionada com o tamanho dos poros da membrana (VENZKE, 2016). O fluxo do permeado (Jp) é definido como o volume que permeia através da membrana por unidade de área e de tempo, ou seja, vazão de permeado (Qp) por área da membrana (Am), conforme Equação 1 (GIACOBBO, 2015).

$$Jp = Qp/Am \quad (1)$$

Onde:

Jp = fluxo permeado [$L.m^{-2}.h^{-1}$];

Qp = volume de permeado coletado [$L.h^{-1}$];

Am = área permeável do módulo da membrana [m^2].

Segundo Suárez et al. (2014), a capacidade seletiva da membrana de OR pode ser avaliada através da rejeição ao soluto, conforme Equação 2.

$$R\ (\%) = (1 - C_p/C_f) * 100 \quad (2)$$

Onde:

R = rejeição ao soluto;

Cp = concentração do soluto no permeado [$mg.L^{-1}$];

Cf = concentração do soluto na alimentação [$mg.L^{-1}$].

Apesar de Chelme-Ayala et al. (2013) indicarem que a OR é fácil de operar, cuidados com a membrana são essenciais para prorrogar sua vida útil. Em PSM, e, particularmente naqueles que têm como força motriz o gradiente de pressão, verifica-se a rejeição parcial de solutos e/ou a permeação preferencial do solvente, proporcionando o acúmulo de material na superfície da membrana (GIACOBBO, 2015). Quando ocorre a deposição de sólidos sobre a superfície da membrana, há uma redução da vazão de permeado e da própria vida útil da membrana, sendo necessário o uso de insumos químicos para sua limpeza. A possível incrustação da membrana (*fouling*) é apontada como uma desvantagem do sistema, pois pode reduzir significativamente a vazão de permeado, o desempenho da membrana e sua vida útil, resultando em um aumento na manutenção e nos custos operacionais (HAMZA, IORHEMEN e TAY, 2016).

Por isso, os fabricantes das membranas indicam um valor de SDI (Sediments Density Index - Índice de Densidade de Sedimentos) a ser considerado para uma melhor operação e maior vida útil da membrana. Este valor é obtido através de um teste conforme Protocolo D-4189 da ASTM (American Society for Testing and Materials), o qual recomenda o uso de uma membrana de 47 mm e poro de 0,45 um e aplicação de 30 psi de pressão. Quevedo et al. (2011) e Mosset et al. (2008) indicam que o SDI é geralmente aplicado para prever o potencial de incrustação da água de alimentação na OR, bem como para determinar a eficiência dos processos de pré-tratamento.

Henthorne e Boysen (2015) relatam que o pré-tratamento para a OR muitas vezes é necessário, pois existem os seguintes tipos distintos de incrustações na membrana que o pré-tratamento pode mitigar: incrustação por material particulado; incrustação por coloides; *scaling*; *biofouling*; e incrustação orgânica. Exemplos de pré-tratamento na OR consistem em coagulação química, adição de solução química, inibição de incrustações e/ou redução de

cloro, filtros de areia e carvão ativado e outros PSM, como Microfiltração (MF), Ultrafiltração (UF) ou Nanofiltração (NF) (JORDÃO e PESSOA, 2014; SHENVI et al., 2015; HENTHORNE e BOYSEN, 2015).

A porcentagem de recuperação de permeado tem sido estudada e aprimorada ao longo dos anos, a fim de se buscar um maior volume de efluente tratado nos PSM, incluindo a OR, e consequente menor volume de concentrado gerado. A porcentagem de recuperação varia dependendo do efluente a ser tratado e do número de módulos de membrana utilizados, podendo ainda ser utilizada em conjunto com outro sistema de tratamento, caracterizando um processo híbrido. A seguir um breve histórico da evolução da recuperação de permeado na OR.

Em 1990, quando a OR era estudada para dessalinização de água do mar, a recuperação do permeado variava entre 30 e 50% (WATSON, 1990). Squire et al. (1997) utilizaram OR, objetivando a remoção de amianto, ferro e manganês em água subterrânea e chegaram a uma recuperação de 82% de permeado, produzindo 430 m³/dia de permeado e 50 m³/dia de concentrado. Čuda et al. (2006) utilizaram a OR para tratamento de água para uso em caldeiras. Ao utilizarem um módulo de membrana, conseguiram uma recuperação de permeado de 66%. Ao ampliar para dois módulos de membrana, a recuperação de permeado chegou a 75%. Greenlee et al. (2009) relataram que a recuperação da OR poderia variar de 35% a 85%, dependendo da composição da água de alimentação, da salinidade da água de alimentação, do pré-tratamento, das opções de descarte do concentrado e da configuração do projeto de energia.

Já Thampy et al. (2011), trataram água salobra por OR na Índia e a recuperação variou de 11,1 a 20,8%, conforme a concentração dos sólidos dissolvidos totais (SDT) da alimentação (2000 a 4000 ppm), havendo uma relação de maior recuperação para a menor concentração inicial de SDT. Os autores testaram também um processo híbrido de dessalinização composto por Eletrodiálise (ED) e OR, aonde a água de alimentação passava primeiramente pela ED, sendo a água tratada por ED encaminhada à OR e o concentrado da OR era misturado com a alimentação da ED. Os autores alcançaram 50% de recuperação nesta configuração. McGovern et al. (2014) também testaram um sistema híbrido de OR com Eletrodiálise para dessalinização de água, alcançando também 50% de recuperação. Colla et al. (2016), ao tratarem efluente de indústria siderúrgica com OR chegaram a uma recuperação de permeado de 75%. Naidu et al. (2017), ao tratarem efluente composto por água da chuva e esgoto tratado biologicamente através de um sistema de OR, obtiveram recuperação de 80%.

Venzke et al. (2018), trataram efluente de indústria petroquímica que continha esgoto sanitário com um sistema híbrido composto por OR e Eletrodiálise Reversa (EDR), a qual tratava o concentrado gerado na OR. Os autores alcançaram 87,3% de recuperação nesse sistema.

Assim, pode-se perceber que o uso de OR tem sido aprimorado, havendo um aumento da porcentagem de recuperação do permeado com o passar dos anos e consequente redução do volume de concentrado gerado. Porém, Ferreira (2016) e Naidu et al. (2017) relatam que as principais desvantagens de aumentar a concentração do efluente é que, a medida que a alimentação fica mais concentrada e há uma maior porcentagem de recuperação de permeado, maior será a queda do fluxo de permeado, devido a resistência provocada pelo aumento da pressão osmótica da solução de alimentação, o que pode impedir ou dificultar a passagem de líquidos pela membrana. Cui et al. (2016) apontam que quanto maior a redução do fluxo do permeado, menor será a rejeição ao soluto. Além disso, pode ocorrer aumento da concentração de alguns poluentes no permeado, já que sua qualidade também depende da alimentação do sistema (TAHERAN et al., 2016; COLLA et al., 2016; FERREIRA, 2016; ANSARI et al., 2017). Shanmuganathan et al. (2014) reportam que uma razão para o aumento da concentração de íons no permeado conforme a concentração desses íons aumenta na alimentação do sistema, seria devido aos locais de adsorção das membranas atingirem a saturação em altas concentrações de sal, com menos locais de adsorção disponíveis para posterior adsorção. Outro motivo abordado pelos autores estaria ligado a um inchaço dos poros da membrana em alta concentração de sal.

Como visto, a OR é uma tecnologia amplamente aplicada em dessalinização de água, produção de água potável e mais recentemente tem sido usada no tratamento terciário de efluentes (PÉREZ-GONZÁLEZ, URTIAGA e ORTIZ, 2012). Os trabalhos que utilizaram OR para tratamento secundário ou terciário de esgoto sanitário, além de verificar a eficiência de remoção de parâmetros físico-químicos e compostos orgânicos, visam o uso do permeado para água de reuso, por exemplo, em torres de resfriamento e em caldeiras, e também para irrigação. Quando o foco está no concentrado, além do tratamento deste, alguns trabalhos verificam a possibilidade de usá-lo como fertilizante na agricultura (SILVA, 2014; SHANMUGANATHAN et al., 2014; BUNANI et al., 2015, FERREIRA, 2016; NOBREGA, 2016, LUO et al., 2016; OLIVEIRA, 2017).

Nobrega (2016) utilizou uma membrana em espiral de poliamida da Dow Filmtec (área de 2,5 m²) em OR com aplicação de 5 bar de pressão para tratamento do permeado de UF utilizada após tratamento biológico de esgoto sanitário. Apesar de apenas magnésio e

cloreto atingirem a remoção (99,5%) indicada pelo fabricante, o permeado gerado neste estudo atendeu aos critérios para reuso industrial em torres de resfriamento.

Silva (2014) também avaliou a possibilidade de reuso industrial no permeado da OR tratando esgoto sanitário. Anterior a OR foi aplicado uma UF e o permeado desse sistema foi destinado a OR. Foi aplicada 0,8 bar na UF e 6 bar na OR. A membrana de OR utilizada também foi da marca Dow Filmtec (área de 2,5 m²) constituída de poliamida em configuração de espiral. O permeado gerado atendeu aos requisitos para reuso industrial, tanto para torres de resfriamento como para caldeiras, sendo necessário apenas a adição de alcalinizante para elevar o pH até o valor recomendado. Também foi constatada a possibilidade de aproveitamento do concentrado gerado nesse processo como adubo líquido, desde que diluído na água de irrigação, a fim de adequar a concentração de sais aos padrões exigidos.

Bunani et al. (2015) utilizaram membrana de poliamida em OR (área de 140 cm²), aplicando 10 bar de pressão para tratamento terciário de esgoto sanitário e avaliaram a utilização do permeado para irrigação agrícola. A vazão do permeado foi de 38 $L.h^{-1}.m^2$. Os autores alcançaram alta rejeição a sais (95,2%) e remoções de 84% de DQO e 91,3% de cor. Porém, com base na avaliação de salinidade, toxicidade e riscos associados, os autores concluíram que tanto o esgoto tratado biologicamente como o permeado do esgoto após OR (tratamento terciário) não foram adequados para irrigação agrícola. Já a mistura de 20 a 30% do esgoto biologicamente tratado com 80 a 70% do permeado da OR resultou em um efluente de boa qualidade e adequado para irrigação agrícola.

Shanmuganathan et al. (2014) compararam o uso de NF (4 bar) e OR (40 bar – membrana de poliamida e 100 Da), somando uma área de membrana de 68 cm², em esgoto tratado biologicamente e previamente filtrado com MF visando a utilização do esgoto tratado na irrigação. Os resultados mostraram que a NF não removeu os níveis necessários de íons Na e Cl enquanto a OR removeu 96% de Na e 99% de Cl e eliminou todos os íons inorgânicos abaixo dos níveis críticos, porém também removeu os íons benéficos para uso na irrigação. Por isso, os autores recomendam uma mistura de proporções iguais do permeado de NF e permeado de OR, pois o mesmo resultou em uma qualidade do produto adequada para ser utilizada na irrigação. Os autores também relataram que a OR foi mais eficiente para remoção de COD e de poluentes emergentes (fármacos e produtos de cuidado pessoal), alcançando remoções acima de 99% para COD e acima de 97% para atenolol, sulfametoxazol, cafeína, trimetropim, carbamazepina, fluoxetina, diclofenaco, naproxeno e gemfibrozil. Os autores atribuíram a alta rejeição desses poluentes na OR ao menor cut off de peso molecular na OR (100 Da) do que dos poluentes removidos (194 – 446 Da).

Já Ferreira (2016) aplicou 5 bar em OR (membrana de poliamida TW30-2540 em espiral – área de 2,5 m²) em esgoto sanitário tratado biologicamente visando a concentração do esgoto para uso como fertilizante na agricultura. Foi possível concentrar o esgoto em 15 vezes, o que reduziu o fluxo do permeado em 50% (de 10 para 4,8 $L.h^{-1}.m^2$). O concentrado gerado não atendeu aos critérios para aplicação de fertilizante líquido no solo, de acordo com a Instrução Normativa n° 5/2007 do MAPA, mas poderia ser utilizado para hidroponia ou solução para pronto uso.

Kim et al. (2018) fizeram uma revisão sobre a remoção de contaminantes emergentes (compostos desreguladores endócrinos, fármacos e produtos para cuidados pessoais) em água e efluentes com o uso de membranas. Os autores concluíram que vários estudos foram limitados a algumas membranas, focados em soluções sintéticas ou poucos compostos e parâmetros foram examinados. Assim, os autores indicam que novos estudos com membranas para remoção desses contaminantes seguem necessários. Nesta tese, o fato de não ser utilizado um efluente sintético e sim real, que é o esgoto sanitário, atende a um dos critérios atribuídos a necessidade de mais estudos com membranas.

Conforme Garud, Kore e Kulkarni (2011), a OR resulta em um permeado, sendo este o produto da OR, e um concentrado, que contém a porção de poluentes e sais retidos. Zhang et al. (2012) indicam que a OR pode ser usada para remoção de compostos orgânicos em efluentes, os quais são removidos do permeado mas permanecem no concentrado gerado, o qual também necessita de tratamento. De acordo com Chelme-Ayala et al. (2013) a OR é capaz de remover matéria orgânica, subprodutos de desinfecção, e poluentes orgânicos emergentes, como compostos desreguladores endócrinos, fármacos e pesticidas. Os autores também reforçam a necessidade do tratamento dos concentrados gerados antes de serem dispostos no meio ambiente, pois ele concentra diversos poluentes, como sais inorgânicos e poluentes orgânicos emergentes, e por isso não deveriam ser lançados em cursos d'água (OREN et al., 2010; GHYSELBRECHT et al., 2012; PÉREZ-GONZÁLEZ, URTIAGA e ORTIZ, 2012; ZHANG et al., 2012; JIN et al, 2013; GREENLEE, FREEMAN e LAWLER, 2014; PRANEETH et al., 2014; WALKER, KIM e LAWER, 2014; MAMO et al, 2018; MAENG et al, 2018; AZERRAD et al., 2019).

Mamo et al. (2018) relatam que embora o concentrado possa atender aos limites de descarga para parâmetros regulados convencionais, como nutrientes (se um processo de remoção de nutrientes biológico estiver incluído e funcionar corretamente), o concentrado da

OR após tratamento de esgoto sanitário possui ainda altas concentrações de compostos farmacêuticos.

Azerrad et al. (2019) reforçam que o descarte do concentrado é uma questão ambiental crítica por ele conter macro e micro poluentes emergentes, como produtos farmacêuticos, hormônios e produtos para cuidados pessoais. A descarga direta do concentrado de OR é reconhecida como uma prática com impactos adversos sobre o meio ambiente. Por isso, a busca por opções de gestão ambientalmente corretas do concentrado é um desafio tecnológico mundial (PÉREZ-GONZÁLEZ, URTIAGA e ORTIZ, 2012) e esta tese também busca investigar opções de tratamento deste concentrado.

Ribeiro et al (2015) indicam que POA têm sido combinados com tecnologias de membrana para aumentar a eficiência de remoção e degradação de compostos orgânicos. Diversos estudos (Comninellis e Chen, 2010; Beltrán, Aguinaco e García-Araya, 2012; Real et al., 2012; Garcia-Segura et al., 2015; Borikar, Mohseni e Jasim, 2015; Yang et al., 2017) indicam o uso de POA para remoção de poluentes orgânicos emergentes em efluentes, incluindo esgotos sanitários, permitindo uma degradação e/ou mineralização completa dos compostos orgânicos, ocasionando uma melhora efetiva na qualidade de efluentes municipais.

A integração de POA com os processos de membrana é de grande interesse, porque as membranas não são capazes de degradar os contaminantes, embora possam separá-los eficientemente da água, os quais permanecem no concentrado (TAHERAN et al., 2016). Assim, os POA, além de serem indicados para tratamento final de esgotos sanitários tratados biologicamente, surgem como uma alternativa para tratamento do concentrado de OR gerado após tratamento terciário de esgoto sanitário. Azerrad et al. (2019) relatam que mais pesquisas devem ser realizadas para otimizar e aumentar a oxidação dos poluentes orgânicos emergentes presentes em efluentes municipais e no concentrado da OR após tratar esse efluente através de POA.

2.3 PROCESSOS OXIDATIVOS AVANÇADOS

Oxidação química é um processo de oxidação não específica, o que significa que todas as substâncias orgânicas disponíveis, biodegradáveis e não biodegradáveis, são oxidadas, também sendo possível alcançar a oxidação de nitrogênio amoniacal e de nitrito a nitrato (EHRIG e ROBINSON, 2010).

Os Processos Oxidativos Avançados (POA) envolvem a geração de radicais hidroxila (OH•), o qual é um agente oxidante reativo, com potencial redox (E°) de 2,8 V (METCALF & EDDY, 2013; HAYNES, 2013; AMETA e AMETA, 2018), e promove a degradação de inúmeros poluentes, incluindo compostos recalcitrantes e poluentes orgânicos emergentes (TRAM et al., 2013; OTURAN e AARON, 2014; RICHARDSON e KIMURA, 2017; AMETA e AMETA, 2018). Especificamente, os radicais OH• produzidos são conhecidos por sua oxidação rápida e não seletiva de contaminantes orgânicos da água (MIKLOS et al., 2018a).

O Quadro 2 apresenta o potencial redox padrão de espécies em ordem decrescente de diversos oxidantes na água, dos quais alguns são usados no tratamento de água e efluentes, possibilitando uma comparação entre o potencial redox dos oxidantes, sendo o radical hidroxila o segundo oxidante com maior potencial redox, e a espécie oxidante mais reativa usada no tratamento de água e efluentes (AMETA e AMETA, 2018).

Quadro 2: Potencial Redox de oxidantes na água.

Oxidante	Potencial Redox Padrão (E°) (V)
Flúor	3,06
OH•	2,80
Ozônio (O_3)	2,08
Peróxido de Hidrogênio (H_2O_2)	1,78
Dióxido de Cloro	1,50
Cloro	1,36
Oxigênio (O_2)	1,23

Fonte: Lim et al. (2011), Haynes (2013), Metcalf & Eddy (2013), Ameta e Ameta (2018)

Os radicais livres formados nos POA atacam o composto orgânico levando à sua oxidação completa, produzindo CO_2, H_2O e íons inorgânicos, ou quando resulta em uma oxidação parcial, geralmente ocorre um aumento da biodegradabilidade dos poluentes e, neste caso, os compostos orgânicos residuais podem ser removidos por meio de técnicas biológicas (MORAVIA, LANGE e AMARAL, 2011; AMETA e AMETA, 2018), porém a otimização dessa combinação de processos é complexa e normalmente busca-se a completa mineralização

dos compostos orgânicos (COMNINELLIS e CHEN, 2010). O aumento da relação DBO/DQO é um indicativo do caso de aumento da biodegradabilidade do efluente nesses processos (BELTRÁN, AGUINACO e GARCÍA-ARAYA, 2012).

Dentre os fatores que podem afetar os POA destacam-se a dosagem de reagentes, a relação entre a dosagem de oxidante e catalisador, tipo de catalisador, o tempo de reação, corrente aplicada, intensidade de luz, tipo de UV e pH do meio (GOI, VERESSININA e TRAPIDO, 2009; EHRIG e ROBINSON, 2010; CORTEZ et al., 2010; MIKLOS et al., 2018b). Estes fatores podem variar ainda dependendo do efluente a ser tratado e do tipo de processo empregado.

A escolha do POA a ser utilizado deve considerar diversos fatores, tais como o tipo de efluente e seus compostos, o potencial redox do agente oxidante, o uso de energia, entre outros. Metcaf & Eddy (2013) indicam que a combinação de oxidantes em POA pode ser mais eficiente do que qualquer agente individual, além de proporcionarem um aprimoramento da taxa de degradação de contaminantes orgânicos (OH, DONG e LIM, 2016).

O ozônio (O_3) pode ser usado como agente oxidante para destruição de compostos orgânicos (APHA, 2012), sendo um agente eficaz para a remoção de patógenos (VON SPERLING, 2014). Processos com ozonização podem alterar a estrutura molecular dos compostos recalcitrantes, convertendo-os em compostos que podem ser melhor assimilados biologicamente, transformando-os em formas biodegradáveis ou em dióxido de carbono (RAMIREZ e VELASQUEZ, 2004; BILA et al, 2005; LEE et al., 2009; AKEN et al., 2011).

O ozônio é um componente gasoso com uma taxa de decaimento muito rápida e deve ser produzido diretamente antes do uso. Ele pode ser produzido a partir do oxigênio no ar ou do oxigênio puro por descarga elétrica (método corona) e pode reagir diretamente com poluentes orgânicos (EHRIG e ROBINSON, 2010). Rodrigues (2004) indica que as descargas elétricas no oxigênio quebram as ligações duplas de suas moléculas e, dessa maneira, os dois átomos gerados reagem com outra molécula de O_2 formando o ozônio. A Figura 2 ilustra o processo de geração de ozônio através do método corona (NOLASCO, 2014).

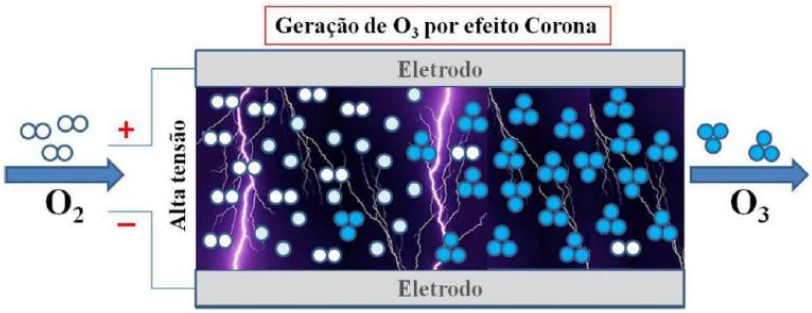


Figura 2: Geração de ozônio pelo método corona.
Fonte: Nolasco (2014).

As etapas integrantes de um sistema de ozonização no tratamento de efluentes incluem: armazenagem (oxigênio), geração de ozônio, dosagem, tanque de contato, destruição do ozônio excedente (quando necessário) e disposição final/descarte do efluente. A aplicação do ozônio no tratamento de efluentes é sempre realizada pela dispersão do gás no líquido (VON SPERLING, 2014).

O potencial redox (E°) do ozônio é 2,07 V e em pH alcalino ou em combinação com outros agentes, tais como peróxido de hidrogênio e UV, é capaz de formar radicais hidroxila, o qual possui um potencial redox maior que o do ozônio, e configurar um processo oxidativo avançado (EHRIG e ROBINSON, 2010; HAYNES, 2013, RIBEIRO et al., 2015; BOCZKAJ e FERNANDES, 2017: ALMOMANI et al., 2018; MIKLOS et al., 2018b; AMETA e AMETA, 2018).

Condições alcalinas promovem a decomposição do ozônio em radicais hidroxila, que são mais reativos e menos seletivos do que o ozônio molecular. Enquanto que em condições ácidas, a decomposição do ozônio é limitada (ALMOMANI et al., 2018). Além disso, a abundância de íons hidróxido influencia diretamente a geração de OH• e, portanto, a ozonização indireta. Se o efluente a ser tratado tiver um pH > 8, a ozonização aplicada como POA pode ser um processo eficaz (MIKLOS et al., 2018b).

As principais reações do ozônio na água estão demonstradas nas Equações 3 e 4 (IKEHATA e LI, 2018):

$$O_3 + 2H^+ + 2e^- \rightarrow O_2 + H_2O \quad (3)$$

$$O_3 + H_2O + e^- \rightarrow O_2 + 2OH^{\bullet} \quad (4)$$

O ozônio ataca as ligações duplas de C=C em moléculas orgânicas e forma um intermediário cíclico chamado ozonídeo, que subsequentemente é submetido a uma série de

reações e produz duas moléculas menores, como cetonas, aldeídos ou ácidos carboxílicos (IKEHATA e LI, 2018).

Os mecanismos de ação do ozônio em compostos orgânicos podem ser divididos em dois tipos: Reações diretas, as quais envolvem o ozônio na forma molecular; e Reações indiretas, quando ocorre a decomposição do ozônio e formação de radicais livres altamente oxidantes que irão reagir com os contaminantes, sendo o radical hidroxila ($OH^{\bullet}$) a principal espécie reativa formada. Soluções com pH ácido tenderão a favorecer as reações diretas com ozônio molecular. Já as soluções que apresentarem pH alcalino, incidência de luz ultravioleta (254 nm) e presença de peróxido de hidrogênio (H_2O_2), promovem a decomposição do ozônio, favorecendo as reações indiretas (MARCE et al., 2016; ALMOMANI et al., 2018; MIKLOS et al., 2018b; IKEHATA e LI, 2018). Diante disso e pelo fato do radical hidroxila possuir um potencial redox maior que o do ozônio, o aumento do pH e a combinação do O_3 com UV e H_2O_2 têm sido aplicadas no tratamento de efluentes e foram investigadas nesta tese.

As equações que envolvem a geração de radical hidroxila em pH alcalino com O_3 estão descritas nas Equações 5 e 6 (IKEHATA e LI, 2018).

$$O_3 + OH^- \rightarrow HO_2^- + O_2 \quad (5)$$

$$O_3 + HO_2^- \rightarrow HO_2^{\bullet} + O_3 \quad (6)$$

Geralmente, as reações de iniciação tornam-se o passo limitado devido às reações relativamente lentas da molécula de ozônio e do íon hidroxila (OH^-) (Equação 5). No entanto, em condições alcalinas, o íon hidroperóxido (HO_2^-) reage com outra molécula de ozônio muito mais rápido que as reações anteriores e gera um radical hidroperoxil ($HO_2^{\bullet}$), que se decompõe em outro radical livre, e as reações em cadeia são propagadas (IKEHATA e LI, 2018).

Tratamentos com ozônio têm alcançado altas eficiências de remoções da maioria dos contaminantes emergentes presentes em amostras de água (IBÁÑEZ et al., 2013). Beltrán, Aguinaco e García-Araya (2012) indicam que o ozônio tem sido usado para remoção de fármacos, como sulfametoxazol e diclofenaco, em efluentes. A ozonização também tem sido considerada efetiva na melhora da qualidade de efluentes municipais pela eliminação de poluentes orgânicos emergentes (LEE et al., 2013; RIZZO et al., 2019).

Ikehata e Lee (2018) realizaram uma revisão sobre o uso de ozônio para o tratamento de esgotos sanitários municipais e informaram que a concentração de ozônio para tratamento

do esgoto tem variado em média de 3 a 27 $mg.L^{-1}$. Os autores relataram que a maioria dos estudos visou a desinfecção do esgoto e a remoção de contaminantes orgânicos, como desreguladores endócrinos, produtos farmacêuticos e produtos para cuidados pessoais.

Crousier et al. (2016) aplicaram 100 mg $O_3.L^{-1}$ em 1L de esgoto sanitário tratado biologicamente por 231 minutos. Os autores reportaram remoção de 39% de COD (Carbono Orgânico Dissolvido) com ozônio, e indicaram a adição de catalisadores para aprimorar a remoção de poluentes orgânicos no esgoto. Ibáñez et al. (2013) aplicaram ozônio (4-12 $mgO_3.L^{-1}$) em esgoto previamente tratado por sistemas convencionais, e conseguiram uma eliminação e/ou alta redução de diversos produtos farmacêuticos (4-aminoantipirina, ofloxacina, sulfametoxazol, lincomicina, claritromicina, clindamicina, gemfibrozil, diclofenaco, furosemida, ciprofloxacina e venlafaxina). Lee et al (2013) aplicaram ozônio por 20 minutos em efluentes de estações de tratamento de esgoto composto por lodos ativados. Ao utilizar a relação de 0,25 de g O_3/g COD os autores alcançaram 91% de eliminação de triclosan, diclofenaco, carbamazepina, bisfenol A, sulfametoxazol, trimetoprim e naproxeno, e ao utilizar 0,5 de g O_3/g COD, a eliminação desses poluentes emergentes chegou a 98%. Bourgin et al. (2018) analisaram diferentes doses de ozônio na faixa de 0,35 e 0,97 g O_3/g COD para remoção de poluentes orgânicos em esgotos sanitários. Os autores recomendam uma dose específica de ozônio de 0,55 g O_3/g COD para garantir uma redução de 80% de compostos orgânicos (amisulprida, benzotriazol, candesartan, carbamazepina, citalopram, claritromicina, diclofenaco, hidroclorotiazida, irbesartan, metilbenzotriazol, metoprolol e venlafaxina). Já Ramirez (2018) indicou a dose específica de ozônio de 0,91 g O_3/g COD para remoção de micro poluentes orgânicos farmacêuticos (Lidocaína, Difenidramina, Tramadol, Venlafaxina, Carbamazepina e Gabapentina).

Pérez-González, Urtiaga e Ortiz (2012) realizaram uma revisão sobre opções de tratamento para o concentrado gerado em OR. Os autores relatam que processos oxidativos avançados têm sido utilizados para tratamento de concentrados de OR de esgoto sanitário, visando principalmente a redução de contaminantes orgânicos. Os trabalhos que aplicaram ozônio tiveram seu foco na remoção de COD, poluentes orgânicos, e aumento da biodegradabilidade do efluente.

Ao aplicar ozônio sozinho (0,5 – 0,6 $mg.L^{-1}$) em 600 mL de concentrado de esgoto gerado em OR por 1 hora, Zhou et al. (2011) alcançaram uma remoção de 22% de COD e 90% de cor. Lee et al. (2009) obtiveram 24% de remoção de COT e o aumento da biodegradabilidade (DBO/COT) variou de 1,8 a 3,5 vezes, ao tratar 200 mL de concentrado

de esgoto sanitário gerado em OR com ozônio (3-10 $mg.L^{-1}$) com tempo de contato variando de 10 a 20 minutos. Benner et al. (2009) avaliou o uso de ozônio para remoção de fármacos de concentrado de OR de esgoto sanitário. Os autores detectaram que o concentrado da OR concentra os fármacos de 3 a 4 vezes se comparado com o esgoto sanitário. Nesse estudo foi possível alcançar remoções de 90% de betabloqueadores (metropolol e propanol) ao aplicar 11 e 8 $mg.L^{-1}$ de ozônio, respectivamente, no concentrado de OR. Os autores concluíram que o uso de ozônio em efluentes de estações de tratamento de esgoto sanitário (e em concentrados de OR de esgoto sanitário) é uma técnica eficiente para diminuição do descarte de betabloqueadores no meio ambiente.

Segundo Ribeiro et al. (2015) e Moreira et al. (2015), o uso de ozônio sozinho promove a oxidação parcial de poluentes e, portanto, um aumento na biodegradabilidade do efluente, mas é difícil conseguir a mineralização completa de muitos contaminantes orgânicos, já que alguns intermediários de reação, incluindo ácidos carboxílicos específicos, não são facilmente destruídos por esse oxidante. Para superar essa desvantagem, a ozonização pode ser combinada com radiação UV, adição de H_2O_2, outros POA ou tecnologias de membrana. A oxidação com oxidantes fortes (H_2O_2, O_3) é indicado para o tratamento de efluentes diluídos com baixa demanda química de oxigênio (DQO < 5 $g.L^{-1}$) (KAPALKA, FÓTI e COMNINELLIS, 2010).

Assim, o uso de ozônio em pH alcalino e em combinações com peróxido de hidrogênio e UV possibilita a geração de radicais hidroxila, o que corrobora com diversos estudos que mostram que a eficiência de remoção de compostos com ozônio pode ser aumentada nessas condições e combinações (TIZAOUI et al., 2007; CORTEZ et al., 2010; CHELME-AYALA et al., 2011; PISARENKO et al., 2012; RIBEIRO et al., 2015; BOCZKAJ e FERNANDES, 2017).

O peróxido de hidrogênio (H_2O_2) tem um potencial redox (E°) de 1,77 V (HAYNES, 2013; METCALF & EDDY, 2013; AMETA e AMETA, 2018) e necessita de ativadores como sais de ferro, ozônio e/ou UV para produção de radicais hidroxila (BOCZKAJ e FERNANDES, 2017; PENRU et al., 2012; EHRIG e ROBINSON, 2010). Por isso, não é indicado seu uso individualmente, e sim combinado com outro oxidante. A reação para a produção de radicais hidroxilas usando peróxido de hidrogênio e ozônio está descrita na Equação 7 (METCALF & EDDY, 2013).

$$H_2O_2 + 2O_3 \rightarrow HO\bullet + HO\bullet + 3O_2 \quad (7)$$

Zhou et al. (2011) testaram o uso de peróxido de hidrogênio (5 mM H_2O_2) sozinho no tratamento do concentrado de esgoto gerado em OR e os autores não observaram remoções de COD e cor do efluente, enfatizando a necessidade de utilizar o peróxido de hidrogênio combinado com outro oxidante. Westerhoff et al. (2009) aplicaram O_3/H_2O_2 em 2 L de concentrado de OR após tratamento de esgoto sanitário e alcançaram 75% de remoção de COD com altas doses de O_3 (1000 $mg.L^{-1}$) e H_2O_2 (0,7 mol H_2O_2.mol O_3^{-1}). Bourgin et al. (2017) compararam o uso de O_3 (0,5 – 3 $mg.L^{-1}$) e H_2O_2 (O_3: H_2O_2 1:3 e 3:1) para remoção de 19 micro poluentes. A dose mais baixa de ozônio (0,5 $mg.L^{-1}$), alcançou remoções acima de 87% para 10 compostos, incluindo diclofenaco, carbamazepina e sulfametoxazol. A redução de micro poluentes foi semelhante para todas as doses de H_2O_2, alcançando 91% (O_3: H_2O_2 1:3) e 100% (O_3: H_2O_2 3:1) para os compostos mencionados. Os autores concluíram que a adição de H_2O_2 acelerou a conversão do ozônio em OH•, o que permitiu uma redução mais rápida dos micro poluentes resistentes ao ozônio.

O ozônio fotolítico é um processo que combina o efeito de ozônio, radiação UV (254 nm) e os radicais hidroxila formados no processo (BELTRÁN, AGUINACO e GARCÍA-ARAYA, 2012). Uma combinação de ozonização com um sistema de oxidação fotocatalítica é capaz de aumentar a taxa de degradação em até 7,5 vezes em comparação à ozonização sozinha, dependendo do poluente e da fonte de irradiação (MEHRJOUEI et al., 2015). De acordo com Matafonova e Batoev (2018), a tecnologia UV-LED surgiu como uma alternativa para fontes de UV convencionais e possui vantagens como ser isenta de mercúrio, ter baixo consumo de energia e não necessitar de tempo de aquecimento.

Após a irradiação do UV, as moléculas de ozônio dissolvido sofrem reações de fotólise para produzir peróxido de hidrogênio (Equação 8). Este peróxido de hidrogênio pode iniciar a decomposição do ozônio. Alternativamente, uma molécula de peróxido de hidrogênio pode sofrer outra reação de fotólise para formar dois radicais hidroxila (Equação 9) (BELTRAN, 2004; IKEHATA e LI, 2018).

$$O_3 + H_2O + hv \rightarrow H_2O_2 \quad (8)$$

$$H_2O_2 + hv \rightarrow 2\ OH\bullet \quad (9)$$

No processo O_3/UV sem catalisadores adicionais, as reações também podem acelerar devido à formação de H_2O_2 excitado termicamente e sua subsequente decomposição em radicais hidroxila (Equações 10, 11 e 12) (MIKLOS et al., 2018b).

$$O_3 + hv \rightarrow O + O_2 \quad (10)$$

$$O + H_2O \rightarrow H_2O_2 \quad (11)$$

$$H_2O_2 \rightarrow OH + OH \quad (12)$$

Zhou et al. (2011) testaram o uso de UVA e UVC (7,7 $mw.cm^{2-1}$) sozinho no tratamento do concentrado de esgoto gerado em OR e os autores não observaram remoções de COD e cor do efluente, enfatizando a necessidade de combinar o UV com outro oxidante. Giannakis et al. (2015) aplicaram UV-C/H_2O_2 (25 mg $H_2O_2.L^{-1}$) em 300 mL de esgoto sanitário previamente tratado por processos biológicos. Os autores alcançaram 100% de remoção de diclofenaco, após 10 minutos de tratamento e benzotriazol, após 30 minutos de tratamento, além de alcançarem remoções de 11% para COT e 71% para DQO. Moreira et al. (2015) aplicaram O_3 (entrada de gás de 50g.Nm^3) e O_3/UVvis (> 300nm) em 250 mL de esgoto tratado biologicamente por 180 minutos. Os autores observaram degradação total de amoxicilina e diclofenaco nos dois processos, este último com 15 minutos de operação. Ainda, foi possível alcançar 41% de remoção de COT com O_3 e 95% com O_3/UVvis e 5% de remoção de amônia com O_3 e 47% com O_3/UVvis.

A eletro-oxidação avançada (EO) consiste na aplicação de corrente elétrica em eletrodos constituídos de metais específicos em uma célula eletroquímica (FERNANDES et al., 2015), composta por um ou mais pares de eletrodos (cátodos e ânodos), através da aplicação de um potencial ou densidade de corrente sobre a célula eletroquímica. Os pares de eletrodos polarizados atuam na redução ocorrida no cátodo e nas reações de oxidação que ocorrem no ânodo. Isto, por si só, não é caracterizada como um POA. No entanto, com o uso de materiais especiais, tais como eletrodos metálicos revestidos com óxidos de metais semicondutores, a geração de radicais hidroxila pode ocorrer durante a eletrólise da água (SILVA et al., 2015).

Conforme Comninellis (1994) existem dois modos de oxidação na EO: conversão eletroquímica e combustão eletroquímica. Silva et al. (2015) indicam que essas formas ocorrem na oxidação anódica de contaminantes orgânicos em meio aquoso. Na conversão eletroquímica os compostos não biodegradáveis são transformados em compostos biodegradáveis. Na combustão eletroquímica todos os contaminantes orgânicos são

completamente oxidados a CO_2, H_2O e a íons inorgânicos (COMNINELLIS, 1994; SILVA et al., 2015). A conversão eletroquímica está descrita na Equação 13 e a combustão eletroquímica na Equação 14, aonde M é a superfície do eletrodo e R é o composto orgânico (PANIZZA, 2010; MOREIRA et al., 2017).

$$M + R \rightarrow M + RO \quad (13)$$

$$MO_X\,(OH\bullet) + R \rightarrow MO_X + CO_2 + H_2O + H^+ + e^- \quad (14)$$

Na oxidação anódica (OA), os compostos orgânicos podem ser oxidados diretamente na superfície do ânodo por transferência de elétrons e/ou oxidados indiretamente por OH• fisicamente adsorvidos na superfície do material (Equação 15) e/ou agentes na solução, como cloro, O_3 (Equação 16), persulfatos e H_2O_2 (Equação 17) (PANIZZA, 2010; MOREIRA et al., 2017).

$$M + H_2O \rightarrow M\,(OH\bullet) + H^+ + e^- \quad (15)$$

$$3H_2O \rightarrow O_3 + 6H^+ + 6e^- \quad (16)$$

$$2M\,(OH\bullet) \rightarrow 2MO + H_2O_2 \quad (17)$$

Apesar de Radha e Sirisha (2018) reportarem que a EO tem sido indicada para remoção de poluentes orgânicos emergentes em efluentes, Rizzo et al. (2019) realizaram uma revisão sobre tecnologias para remoção de poluentes emergentes em esgotos sanitários e reportaram que há um número limitado de estudos em escala de bancada para a avaliação da capacidade de EO em remover poluentes emergentes em esgotos sanitários, uma vez que a maioria dos estudos disponíveis se concentrou na remoção de conteúdo orgânico, em termos de DQO e COD. Apenas alguns trabalhos relataram a oxidação eletroquímica de alguns poluentes emergentes em esgotos sanitários, como antibióticos, cafeína e BPA.

Pérez-González et al. (2012) realizaram uma revisão sobre opções de tratamento para o concentrado gerado em OR após tratamento terciário em estações de tratamento de efluentes e esgotos sanitários e relataram que a EO é uma tecnologia promissora, devido ao fato da grande quantidade de íons do concentrado garantir uma excelente condutividade elétrica, o que pode reduzir gastos com o consumo de energia neste processo de tratamento. Os autores reportaram que os tratamentos do concentrado de OR com EO tiveram seu foco na remoção de COD, nitrogênio amoniacal e poluentes orgânicos emergentes.

Pérez et al. (2010) avaliou a remoção de 10 poluentes emergentes em 2L de concentrado de esgoto sanitário gerado em OR através de EO com eletrodos de diamante

dopado com boro (área de superfície de 70 cm²). Os autores alcançaram eficiências de remoção acima de 92% após 2 horas de tratamento para todos os poluentes e observaram que a variação da densidade de corrente elétrica na faixa de 20 a 100 $A.m^{-2}$ não influenciou na remoção de poluentes emergentes devido a resistência à transferência de massa desenvolvida no processo quando os solutos oxidados estão presentes em baixas concentrações. Silva et al. (2018) observaram uma baixa mineralização de antibióticos com EO e também associaram isso a uma limitação de transporte de massa relacionada à baixa concentração de contaminantes (200 $\mu g.L^{-1}$). Os autores alcançaram 20%, 24% e 26% de remoção de azitromicina, amoxicilina e norfloxacina, respectivamente, com EO utilizando uma célula de três eletrodos, compostos de titânio rutênio (TiO_2RuO_2), platina (Pt) e prata/cloreto de prata (Ag/AgCl).

Radjenovic et al. (2011) aplicaram EO (eletrodos de $Ti/Ru_{0,7}.Ir_{0,3}O_2$) em 100 mL de concentrado de OR analisando diferentes densidades de corrente. Os autores observaram que o aumento da densidade de corrente melhorou a eficiência de remoção tanto para o COD como poluentes orgânicos. O aumento da carga aplicada de 30 para 50 $A.m^{-2}$ exerceu um efeito notável na remoção de acetaminofeno (40% e 90%), diclofenaco (40% e 88%), sulfadiazina (44% e 88%), diazinon (40% e 70%) e norfloxacina (65% e 90%) e levou à remoção completa da ranitidina (100%) e lincomicina (> 90% e 100%), respectivamente. A maior eficiência de COD (31%) foi observada com a maior densidade de corrente aplicada (250 $A.m^{-2}$).

Moreira et al. (2017) e Martínez-Huitle et al. (2015) relatam que a EO tem obtido altas taxas de degradação de diversos compostos orgânicos persistentes com remoções efetivas desses compostos. Uma grande variedade de processos de oxidação avançados eletroquímicos foram recentemente desenvolvidos para remover poluentes orgânicos de efluentes a fim de evitar seus fatores de risco à saúde humana e ao meio ambiente (GARCIA-SEGURA e BRILLAS, 2017).

Tissot et al. (2012) indicam que a eletro-oxidação de poluentes orgânicos tem mostrado ser uma opção atraente para tratamento avançado de efluentes. Embora esta tecnologia apresente grande eficiência na diminuição dos parâmetros físico-químicos e melhora da biodegradabilidade do efluente, a utilização de POA para a degradação de complexos orgânicos e poluentes emergentes nem sempre resulta na mineralização completa dos compostos durante o tratamento, podendo levar à formação de compostos intermediários que podem ser tanto quanto ou até mesmo mais tóxicos do que o composto inicial (RIZZO,

2011; HAMZA, IORHEMEN e TAY, 2016). Por esse motivo, Rizzo et al. (2019) recomendam a realização de testes de toxicidade no efluente após a aplicação de ozônio e eletro-oxidação. Diante deste fato, os ensaios toxicológicos, através de organismos bioindicadores, são capazes de integrar os efeitos dos contaminantes presentes, servindo como um complemento às análises físico-químicas.

3 OBJETIVOS

Na sequência são apresentados os objetivos da tese.

3.1 OBJETIVO GERAL

Investigar a aplicação de Osmose Reversa e Processos Oxidativos Avançados (EO, O_3, EO/O_3, O_3/UV, O_3/UV/H_2O_2) para tratamento terciário de esgoto.

3.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS

Avaliar o uso de osmose reversa como opção de tratamento terciário de esgoto tratado por lodos ativados;

Otimizar parâmetros da osmose reserva (pressões de trabalho e recuperações de permeado) no tratamento de esgoto tratado por lodos ativados;

Caracterizar o permeado e o concentrado gerado no processo de osmose reversa após tratamento de esgoto;

Investigar e comparar o uso de processos oxidativos avançados (ozônio em pH 10, eletro-oxidação e a combinação de eletro-oxidação e ozônio) no tratamento do concentrado de osmose reversa após tratamento de esgoto;

Avaliar e comparar o uso de processos oxidativos avançados (O_3, O_3/UV, O_3/UV/H_2O_2) na remoção de poluentes orgânicos emergentes como tratamento final de esgotos já tratados por sistemas biológicos convencionais.

4 MATERIAIS E MÉTODOS

A Figura 3 a seguir demonstra um fluxograma com todas as etapas de tratamento realizadas nesta tese, os quais estão detalhados posteriormente.

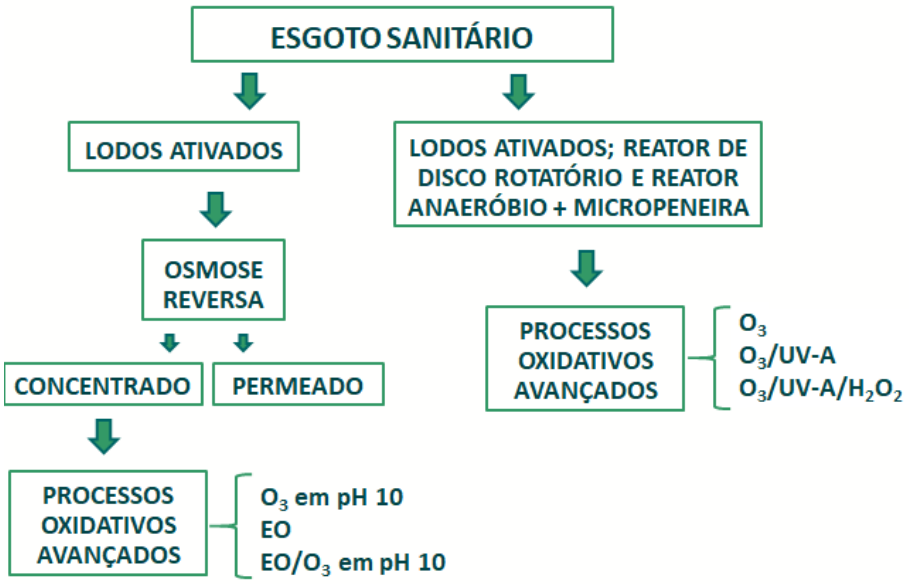


Figura 3: Fluxograma das etapas de tratamento da tese.

4.1 AMOSTRAS DE ESGOTO SANITÁRIO

O esgoto utilizado nos experimentos do Brasil foi proveniente da Estação de Tratamento de Esgoto (ETE) Mundo Novo, de Novo Hamburgo/RS, a qual tem capacidade de tratamento de 6 $L.s^{-1}$ e atende uma população de 5.000 habitantes. Nesta ETE o esgoto recebe tratamento por gradeamento e pelo processo biológico de lodos ativados em batelada, sendo então lançado no Arroio Wiesenthal do município de Novo Hamburgo/RS. O esgoto utilizado nesse trabalho foi coletado após o sistema de lodos ativados e foi denominado como "esgoto inicial" nesta tese. Esse esgoto foi encaminhado para o Laboratório Aquário da Universidade Feevale, onde foi armazenado em um reservatório de fibra de vidro por 1 dia, a fim de decantar o lodo do esgoto e evitar a interferência do mesmo no sistema de Osmose Reversa. Este esgoto foi coletado em diferentes meses: maio e julho de 2017 para realização dos

ensaios de pressão na OR; setembro, outubro e novembro de 2017 para os ensaios de recuperação de permeado/concentração de esgoto na OR; outubro de 2018 para ser concentrado na OR e tratado por EO; julho e agosto de 2019 para ser concentrado na OR e tratado por O_3 e EO/O_3.

A Figura 4 mostra o sistema de tratamento de esgoto sanitário de lodos ativados de Novo Hamburgo/RS (A) e coleta desse esgoto (B). A Figura 5 demonstra o armazenamento do esgoto (A) e o lodo decantado após 1 dia (B), aonde pode-se perceber pelo aspecto da amostra a necessidade de decantação do lodo proveniente do sistema de lodos ativados.

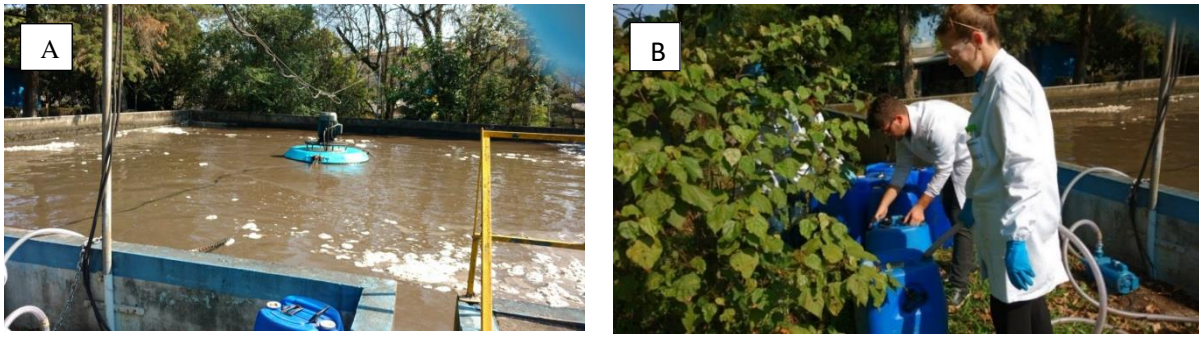


Figura 4: Sistema de tratamento de esgoto sanitário de lodos ativados de Novo Hamburgo/RS (A) e coleta de esgoto tratado por lodos ativados (B).

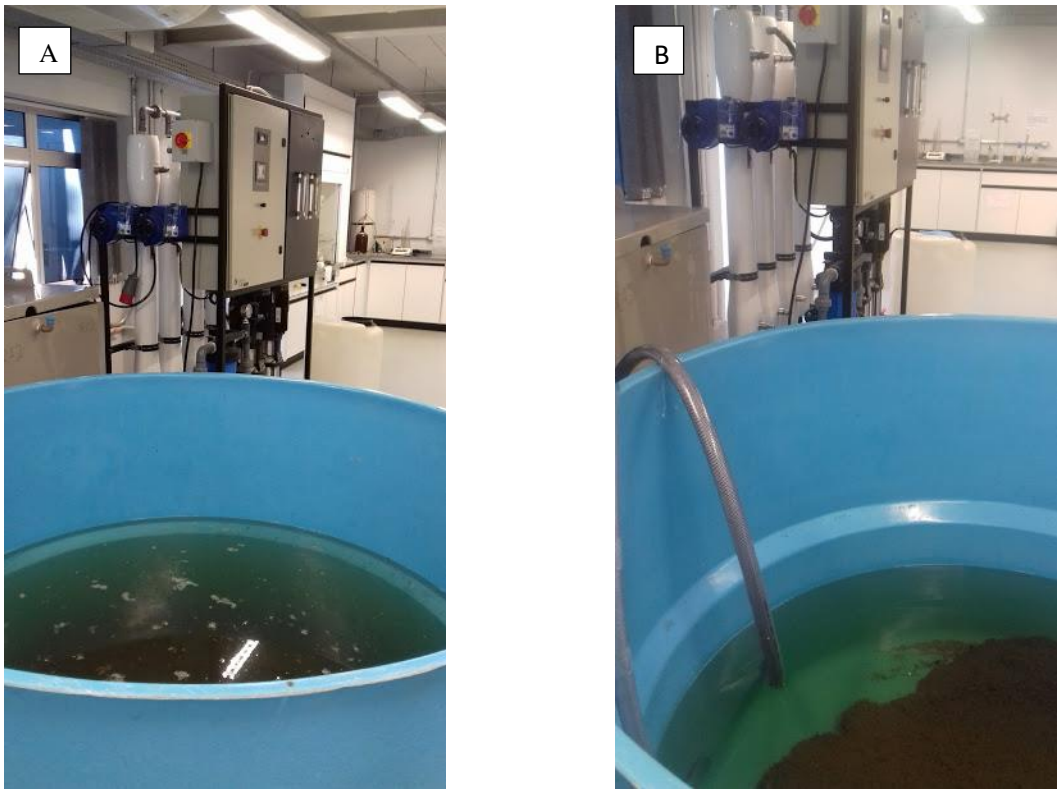


Figura 5: Armazenamento do esgoto em reservatório de fibra de vidro (A) e lodo do esgoto decantado após 1 dia de armazenamento (B).

O esgoto utilizado nos experimentos da Alemanha foi proveniente da ETE de Ensino e Pesquisa da Universidade de Stuttgart localizada no Instituto de Engenharia Sanitária, Qualidade da Água e Gerenciamento de Resíduos (ISWA). O esgoto tratado nessa ETE provém da cidade de Büsnau (cerca de 10.000 habitantes) e do campus universitário da Universidade de Stuttgart. A capacidade de tratamento é de 30 $L.s^{-1}$. Nessa ETE o esgoto recebe tratamento por gradeamento, rosca sem fim e remoção de óleos e areia. Após esses tratamentos, o esgoto é destinado para três tipos de tratamentos biológicos (lodos ativados, reator biológico de disco rotatório e reator biológico anaeróbio) que operam em paralelo a fim de possibilitar diferentes estudos e pesquisas na ETE, e posteriormente os efluentes dos 3 sistemas de tratamento se unem e passam por um processo de filtração por micro peneira (tamanho do poro de 20 µm). Após esses tratamentos, o esgoto é lançado no arroio Bandtälesbach do município de Stuttgart. O esgoto utilizado nos ensaios foi coletado após o processo de filtração por micro peneira, em março de 2019. Há ainda um biodigestor que recebe todos os lodos gerados nos processos de tratamento da ETE, o qual tem capacidade de produção de 65 m³ de biogás por ano. Os sistemas de tratamento da ETE do ISWA podem ser visualizados nas Figuras 6 a 11 a seguir.

Figura 6: Sistema de Lodos Ativados em operação na ETE do ISWA.

Figura 7: Sistema de separação do lodo instalado na ETE do ISWA.

Figura 8: Reator Biológico de Disco Rotatório em operação na ETE do ISWA.

Figura 9: Reator Biológico Anaeróbio em operação na ETE do ISWA.

Figura 10: Sistema de Filtração por Micro peneira instalado na ETE do ISWA.

Figura 11: Biodigestor que recebe os lodos provenientes dos sistemas de tratamento da ETE do ISWA.

4.2 OSMOSE REVERSA

O equipamento de Osmose Reversa utilizado foi instalado no Laboratório Aquário da Universidade Feevale, e tem a capacidade de usar até 4 módulos de membrada (vasos de pressão). Neste trabalho foi utilizado um módulo com uma membrana de poliamida modelo BW 30-4040 (Dow Filmtec), com 7,2 m² de área. O sistema contém um filtro de poliéster plissado com capacidade de retenção de 5 µm, o qual fica antes da entrada do efluente na membrana. A Figura 12 mostra o equipamento de osmose reversa (A), os vasos de pressão (B) e a membrana de osmose reversa (C) utilizados, respectivamente. As características detalhadas da membrana podem ser visualizadas no Quadro 3.

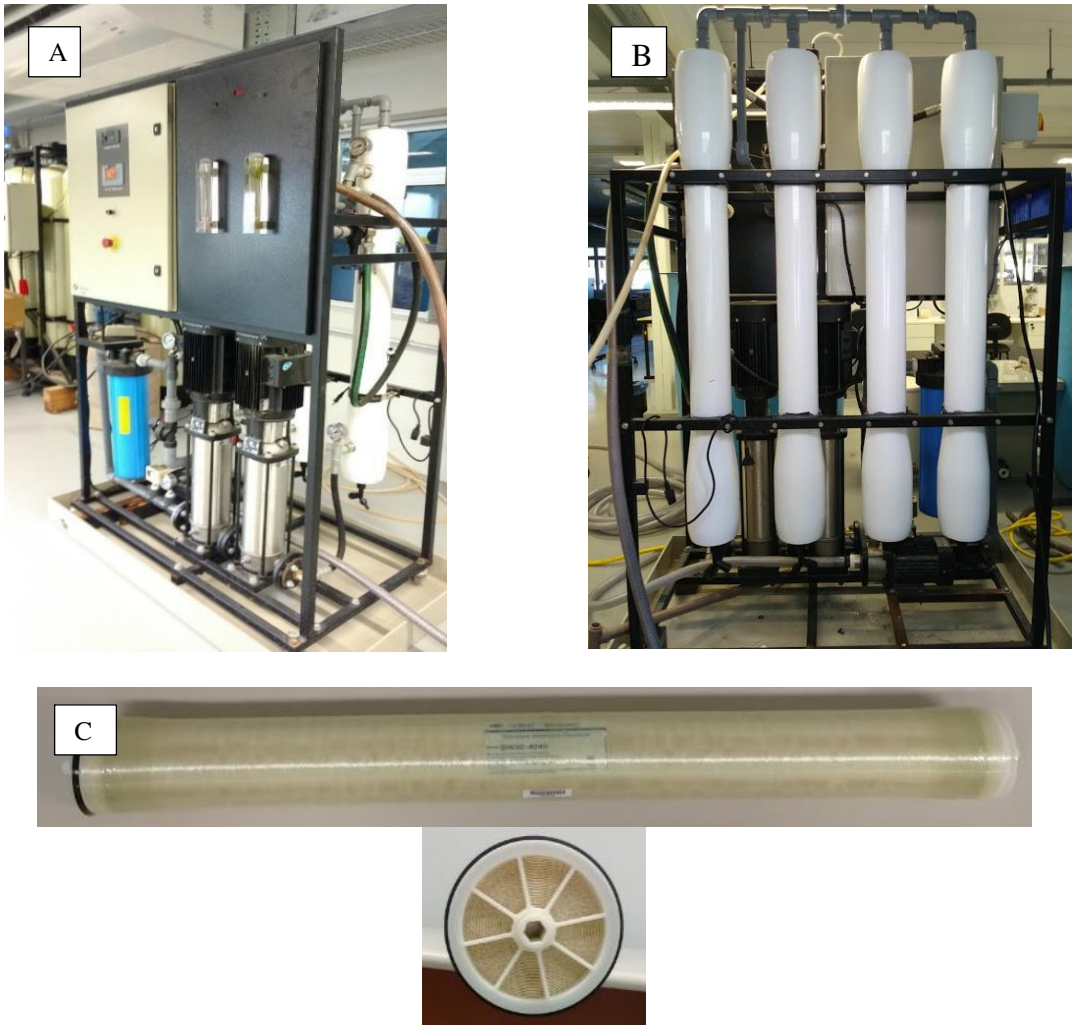


Figura 12: Equipamento de Osmose Reversa (A), Vasos de pressão do equipamento de Osmose Reversa (B) e Membrana de Osmose Reversa utilizada (C).

Quadro 3 - Características da membrana de Osmose Reversa.

Modelo	BW30 - 4040
Material	Poliamida
Configuração	Módulo espiral, invólucro em fibra de vidro.
Área	7,2 m^2
Temperatura máxima de operação	45 ºC
Pressão máxima de operação	41 bar
pH de operação	2 a 11
pH de limpeza	1 a 13
Tolerância a cloro livre	< 0,01 mg/L
Vazão de permeado	9,1 m^3/d*
Rejeição a sais	99,5%*

* Vazão de permeado e rejeição a sais foram baseados nas seguintes condições operacionais: 2.000 ppm NaCl, aplicando 15,5 bar de pressão e 15% de recuperação.
Fonte: Dow Filmtec Membranes (2016).

O sistema de osmose reversa foi operado em modo de recirculação total nas seguintes pressões de trabalho: 6 bar, 8 bar, 10 bar e 12 bar, permanecendo por 1 hora em cada pressão. Após a definição da pressão de trabalho, aonde foram consideradas a vazão do permeado, consumo energético, remoção de parâmetros físico-químicos e atendimento a legislação vigente, o sistema operou com recirculação do concentrado, para se avaliar diferentes recuperações de permeado através da concentração do esgoto na alimentação do sistema. Assim, obteve-se diferentes fatores de concentração do esgoto, o que poderá indicar quantos módulos com membrana serão necessários em um sistema contínuo de tratamento. Foram medidas as vazões do permeado e coletadas amostras para cada pressão e concentração aplicada. A vazão de saída do concentrado para todos os ensaios foi de 0,17 $L.s^{-1}$.

O SDI (Sediments Density Index - Índice de Densidade de Sedimentos) no esgoto e nos concentrados gerados foi calculado conforme Protocolo D-4189 da ASTM (American Society for Testing and Materials), utilizando-se uma membrana de 47 mm e poro de 0,45 um e aplicando 30 psi de pressão. A Equação 18 mostra o cálculo do SDI e a Figura 13 ilustra o ensaio de SDI.

$$SDI = (1-ti/tf)*100/T \quad (18)$$

Onde:

T = tempo após a coleta inicial e final (min)

ti = tempo inicial para filtrar 500 mL de amostra (min)

tf = tempo para filtrar 500 mL de amostras após o tempo T (min)

Figura 13: Ensaio de SDI (Índice de Densidade de Sedimento).

Antes e após cada ensaio na osmose reversa foi realizada a limpeza da membrana com água da torneira, a qual ficou armazenada em reservatório por 1 dia antes de ser utilizada, e solução de hidróxido de sódio (NaOH) 0,1%, conforme indicado no manual do equipamento (Dow Filmtec Membranes, 2016). Foi realizada análise de cloro (método SM 4500B – APHA, 2012) na água de limpeza, pois o cloro poderia danificar a membrana, não sendo constatado na água utilizada. Após a limpeza da membrana era realizada a permeabilidade da membrana e o valor era comparado com o valor inicial de permeabilidade, aceitando-se uma diferença de até 10% do valor, mesmo critério utilizado por Colla et al. (2016) e Venzke (2016).

Foi avaliado o consumo de energia que o sistema de osmose reversa consumiu em cada pressão aplicada. Para tanto, utilizou-se um voltímetro e um amperímetro no quadro elétrico do equipamento, para se obter resultados de tensão e corrente elétrica para cada pressão aplicada.

4.2.1 Ensaios para Caracterização da Membrana

Foram realizados os ensaios de compactação, permeabilidade inicial e rejeição a sal, conforme Venzke (2016) e Lemmertz (2016). Nesses ensaios foram utilizadas água da torneira armazenada em reservatório por 1 dia e livre de cloro (SM 4500B – APHA, 2012). O cálculo do fluxo ($L.h^{-1}.m^{-2}$) foi realizado conforme Equação 1 (página 24), utilizando-se a área da membrana (7,2 m²).

Compactação da membrana

O experimento de compactação da membrana foi realizado com 1000L de água com recirculação total durante um período de 2h30min, sob uma pressão de 15 bar (superior a pressão de trabalho), havendo medições da vazão de permeado de 10 em 10 minutos.

Permeabilidade Hidráulica

Para a determinação da permeabilidade hidráulica foi utilizado um volume de 1000L de água com recirculação total. A cada 30 minutos foi medido o fluxo de água permeada através da membrana em pressões de 4, 6, 8, 10 e 12 bar. Com estes valores foi gerado um gráfico de fluxo do permeado versus pressão, determinando-se a permeabilidade hidráulica pelo coeficiente angular da reta.

Rejeição a Sal

O ensaio de rejeição a sal foi realizado após os ensaios de recuperação de permeado e consequente concentração de esgoto nas membranas, a fim de verificar se esses ensaios poderiam danificar a membrana.

A operação da OR nesse ensaio ocorreu com alimentação de 150L de solução de 1000 $mg.L^{-1}$ de cloreto de sódio (NaCl) por 3 minutos com descarte do concentrado e permeado gerado. Após este tempo, a OR operou com recirculação total do concentrado e permeado, aplicando-se uma pressão de 15 bar por 30 minutos. Foram coletadas amostras da alimentação e do permeado após os 30 minutos de operação para medição da condutividade de cada amostra. Utilizou-se a equação da reta para verificar a concentração de NaCl em todas as amostras e verificou-se o quanto de NaCl foi rejeitado em porcentagem.

Para o ensaio de rejeição a sal, utilizou-se NaCl em uma solução inicial de 2.000 $mg.L^{-1}$, sendo realizados padrões através dessa concentração e medindo a condutividade (SM 2510) de cada padrão a fim de realizar um gráfico correlacionando estas duas variáveis, gerando assim, uma equação da reta. A curva de calibração com a respectiva equação da reta realizada e utilizada para calcular a concentração de NaCl nas amostras encontra-se na Figura 14.

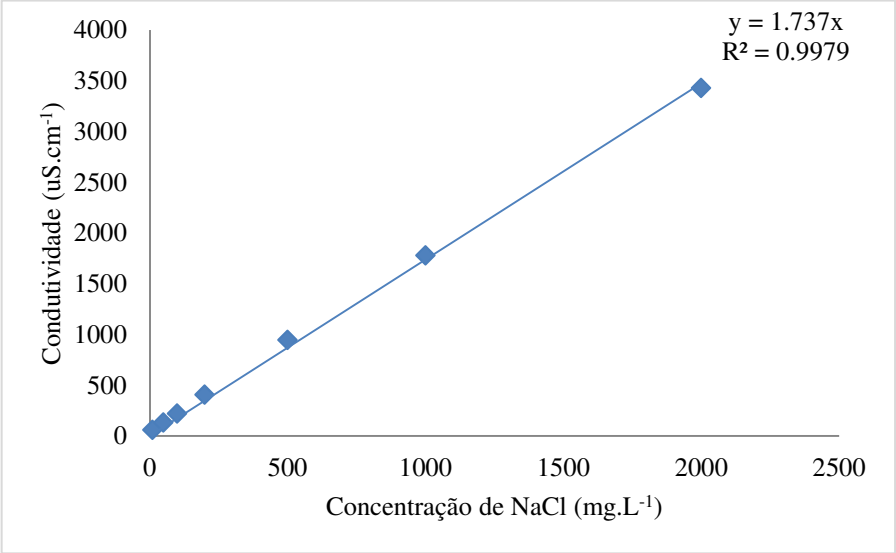


Figura 14: Curva de calibração do cloreto de sódio (NaCl).

4.3 PROCESSOS OXIDATIVOS AVANÇADOS

Estes tratamentos ocorreram no Brasil, no Laboratório Aquário da Universidade Feevale, e na Alemanha, no Instituto de Engenharia Sanitária, Qualidade da Água e Gerenciamento de Resíduos Sólidos (ISWA) da Universidade de Stuttgart.

POA aplicados no concentrado da OR

Os Processos Oxidativos Avançados aplicados no concentrado gerado na Osmose Reversa (OR) foram os seguintes: Ozônio em pH 10 (O_3), Eletro-Oxidação (EO), Eletro-Oxidação e Ozônio em pH 10 (EO/O_3). Foram tratados 45L do concentrado gerado na OR em cada POA por 20 horas.

Ozônio

A geração do ozônio (O_3) ocorreu através do método corona, em que se concentra oxigênio do ar e aplica-se sobre ele uma descarga elétrica, formando ozônio. Para tanto, foi utilizado equipamento de geração de ozônio da marca OzonAR, o qual aplica um potencial elétrico de 12.000 volts e gerava 1,8 g $O_3.h^{-1}$ de ozônio gasoso (valor medido na ocasião do teste pelo fabricante).

A concentração de ozônio na solução líquida foi aferida através de análises de iodometria, conforme método SM 2350E. Em 200 mL de solução de iodeto de potássio a 2% (m/v) foi aplicado o ozônio por um tempo de 5 min. Após, a amostra foi acidificada com 5 mL de ácido sulfúrico 4 N, e então titulada até amarelo claro com tiossulfato de sódio 0,0991 N. Adicionou-se 1 mL de solução de amido a 1% (m/v) tornando o titulado azul. Titulou-se novamente com tiossulfato de sódio 0,0991 N até a descoloração. A geração de ozônio em $mg.min^{-1}$ foi calculada conforme Equação 19 (SM 2350E).

$$\text{Geração de } O_3 \text{ } (mg.min^{-1}) = V*N*24/T \quad (19)$$

Onde:

V = volume de tiossulfato de sódio utilizado na titulação (mL);

N = normalidade do tiossulfato de sódio;

24 = fator de conversão (equivalente grama O_3: 16*3 = 48/n° de oxidação do O_3 = 2);

T = tempo de borbulhamento do ozônio (min).

O valor aferido através da Equação 19 e transformado em horas foi de 0,2 g $O_3.h^{-1}$, 11% do valor de ozônio gasoso (1,8 g $O_3.h^{-1}$), o que é indicado por Crousier et al. (2016) como uma baixa transferência de ozônio gasoso para o líquido. Assim, após 20 horas de tratamento e aplicando ozônio em 45L do concentrado da OR, aplicou-se 86 mg $O_3.L^{-1}$ ao final dos experimentos. Considerando a média do valor de COT do concentrado da OR (15,6 $mg.L^{-1}$), a relação O_3/COT desses ensaios foi 5,5.

A entrada do ozônio para o reator com o concentrado da OR ocorreu através de uma mangueira conectada na saída do gerador de O_3 e no Venturi, reagindo ao longo de uma coluna com volume de 0,008 m³. O concentrado retornava ao reator através de bomba de recirculação com vazão de 1157,6 $L.h^{-1}$, permitindo um tempo de contato do ozônio com o concentrado de 0,4 minuto. As amostras do concentrado de esgoto tiveram o pH ajustado para 10 com hidróxido de sódio antes de iniciar o tratamento, a fim de efetivar a geração de $OH^{\bullet}$ (ALMOMANI et al., 2018; MIKLOS et al., 2018b; IKEHATA e LI, 2018). Este sistema de tratamento pode ser visualizado na Figura 15.

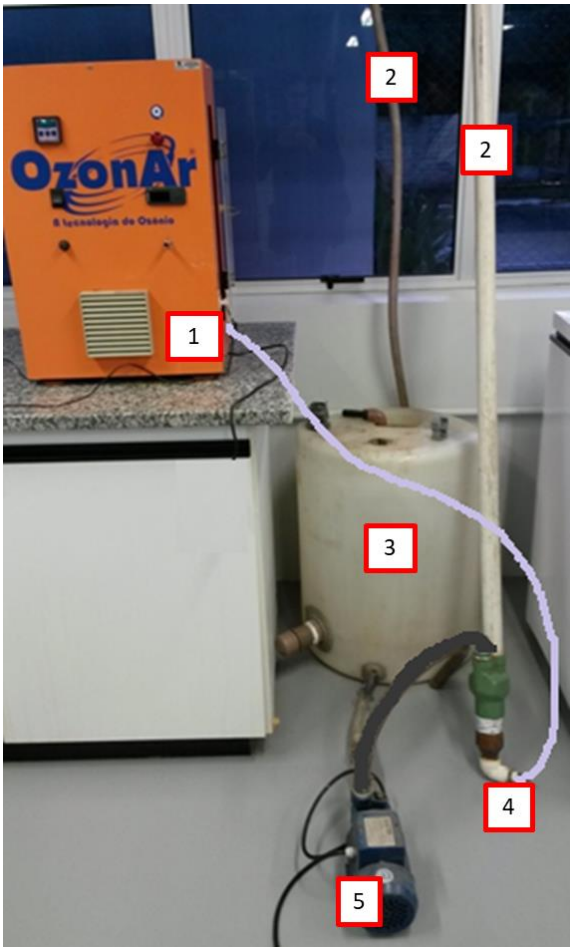


Figura 15: Sistema de geração de ozônio (marca Ozonar) do Laboratório Aquário – Universidade Feevale.

1 – Gerador de ozônio (marca Ozonar); 2 – Tubulação para tempo de contato do ozônio com amostra; 3 – Reator com amostra com pH ajustado para 10; 4 – Venturi; 5 – Bomba de recirculação.

Eletro-Oxidação

Antes de iniciar os ensaios com Eletro-Oxidação (EO), o equipamento foi desmontado e limpo. Os eletrodos de titânio-rutênio (Ti/(70%)TiO_2 (30%)RuO_2) ficaram de molho em ácido sulfúrico 1% por 3 dias. Detalhes dos eletrodos após a limpeza podem ser verificados na Figura 16.

Figura 16: Eletrodos de titânio-rutênio (Ti/(70%)TiO_2 (30%)RuO_2) após a limpeza antes de iniciar os ensaios de Eletro-Oxidação.

Os ensaios que trataram o concentrado da OR utilizando Eletro-Oxidação e ozônio integrado com Eletro-Oxidação ocorreram em um reator tipo filtro prensa composto por 10 eletrodos (5 ânodos e 5 cátodos), com espaçamento de 3 cm entre eles e área de exposição de cada eletrodo de 860 cm^2, totalizando 15.480 cm^2 em todo equipamento. Os eletrodos utilizados são compostos de titânio-rutênio (Ti/(70%)TiO_2 (30%)RuO_2), e foram ligados a uma fonte de corrente e conectados a uma bomba para recirculação contínua, com vazão de 1134 $L.h^{-1}$. A corrente aplicada na Eletro-Oxidação foi de 30 amperes. A Figura 17 demonstra o equipamento de Eletro-Oxidação e a Figura 18 mostra o sistema combinado de Eletro-Oxidação e ozônio e (EO/O_3).

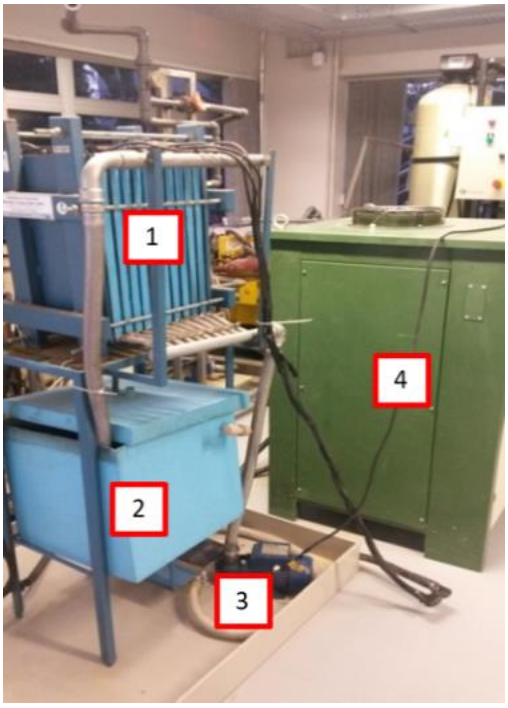


Figura 17: Sistema de tratamento por Eletro-Oxidação do Laboratório Aquário – Universidade Feevale.
1 – Eletrodos; 2 – Reator com amostra; 3 – Bomba de recirculação; 4 – Retificador de corrente.

Figura 18: Sistema combinado de eletro-oxidação e ozônio (EO/O_3) do Laboratório Aquário – Universidade Feevale.
1 – Gerador de ozônio (marca Ozonar); 2 – Entrada do ozônio/Venturi; 3 – Bomba de recirculação; 4 – Reator com amostra; 5 – Eletrodos; 6 – Tubulação para tempo de contato do ozônio com amostra; 7 – Retificador de corrente.

POA aplicados no esgoto sanitário

No esgoto sanitário coletado após tratamento biológico e micro peneira (20 µm) foram aplicados: Ozônio (O_3); Ozônio/UV-A (O_3/UV); Ozônio/UV-A/Peróxido de Hidrogênio (O_3/UV/H_2O_2). Os experimentos ocorreram em um reator de aço inoxidável da marca Leiblein GmbH, Hardheim.

A geração do ozônio ocorreu através do método corona, utilizando-se um compressor que produz oxigênio puro a uma pressão de 0,3 bar e aplicação de corrente elétrica. Neste sistema, foi utilizado equipamento de geração de ozônio da marca Anseros, Modelo COM-AD-02. A concentração de ozônio aplicada nesses ensaios foi de 3 $mg.L^{-1}$. A relação entre a concentração de ozônio e o valor de COD utilizado foi de 0,5, sendo considerada uma relação de 1 g de COD para 0,33 - 0,5 g de O_3 (6 mg de COD - 1,98 - 3 mg de O_3), com base nos dados da Estação de Tratamento de Efluentes de Dübendorf, Suíça (ARANeugut, 2016). Bourgin et al. (2018) relataram que a relação 0,5 g $O_3.g^{-1}$ COD foi ideal para a remoção de todos os poluentes orgânicos emergentes analisados neste estudo, ao tratar o efluente de uma estação de tratamento de esgoto após tratamento biológico convencional.

A entrada do ozônio para o reator com o esgoto ocorreu através de uma mangueira conectada na saída do gerador de O_3 e em um Venturi. O reator tratou 56L de esgoto em regime de batelada por 2 horas, com recirculação do esgoto a um fluxo de 700 $L.h^{-1}$. A Figura 19 mostra o compressor de oxigênio e gerador de ozônio.

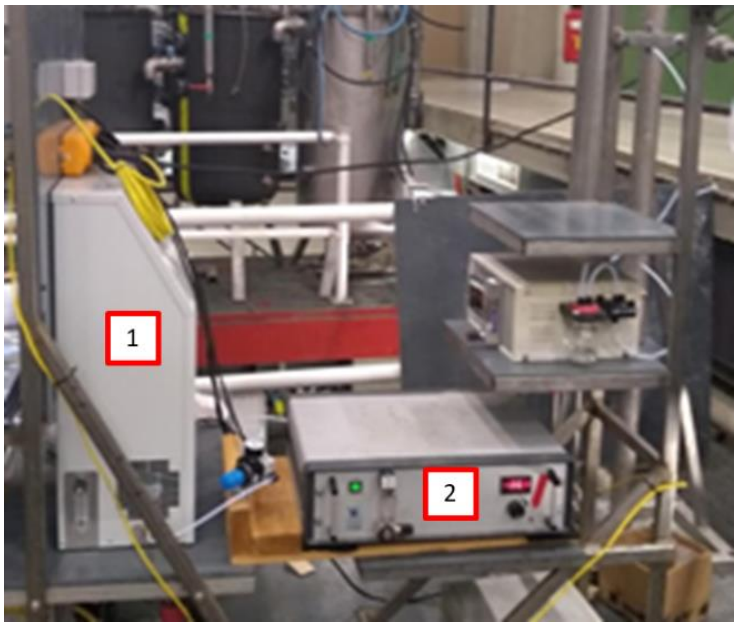


Figura 19: Compressor de oxigênio (1) e gerador de ozônio (2) da marca Anseros do ISWA – Universidade de Stuttgart.

O reator com a entrada de ozônio utilizado suporta 9 placas de vidro (50 x 50 x 0,6 cm) com espaçamento de 8 mm entre elas, as quais possuem 13 lâmpadas de LED (Light Emitting Diode - Diodo Emissor de Luz) acopladas nas extremidades das placas, conectadas a uma fonte de luz UV-A. A entrada de energia em cada extremidade da placa foi de 7 W e a média de intensidade de luz em cada placa foi de 0.78 W/m². A medição da intensidade de luz ocorreu com equipamento Ocean FX de Ocean Optics Inc., Ostfildern, utilizando um software OceanView Spectroscopy 1.6.3. Essas placas foram utilizadas para os ensaios do sistema combinado de ozônio/UV (O_3/UV) e ozônio, UV e peróxido de hidrogênio (O_3/UV/H_2O_2). A Figura 20 mostra detalhes do reator, a Figura 21 ilustra o reator sendo utilizado com as placas de UV ligadas e a Figura 22 demonstra detalhes do teste de intensidade de luz. Ressalta-se que o reator era fechado antes de iniciar os ensaios.

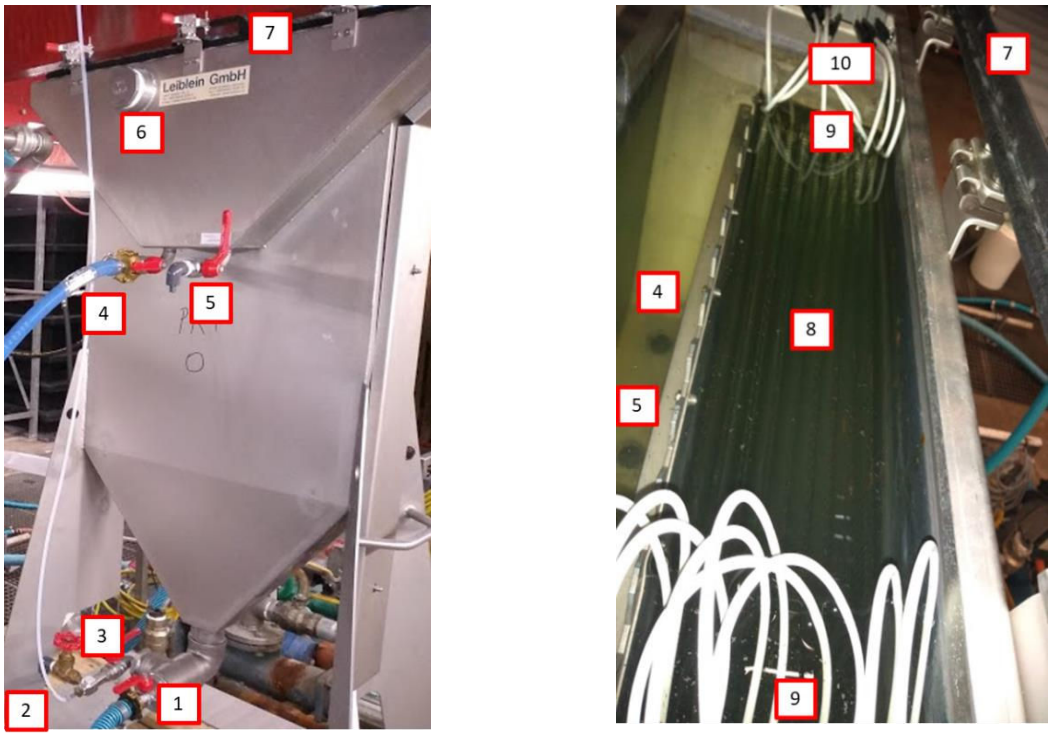


Figura 20: Detalhes do reator de aço inoxidável (marca Leiblein GmbH) do ISWA – Universidade de Stuttgart.

1- Entrada do esgoto; 2 - Entrada do ozônio; 3 - Venturi; 4 - Saída do esgoto tratado; 5 - Coletor de amostra; 6 - Saída de gás; 7 - Tampa do reator; 8 - Placas de vidro (500 x 500 x 6 mm); 9 - Réguas de UV-A-LED; 10 - Plugs.

Figura 21: Reator de aço inoxidável (marca Leiblein GmbH) com as placas de UV-A ligadas do ISWA – Universidade de Stuttgart.

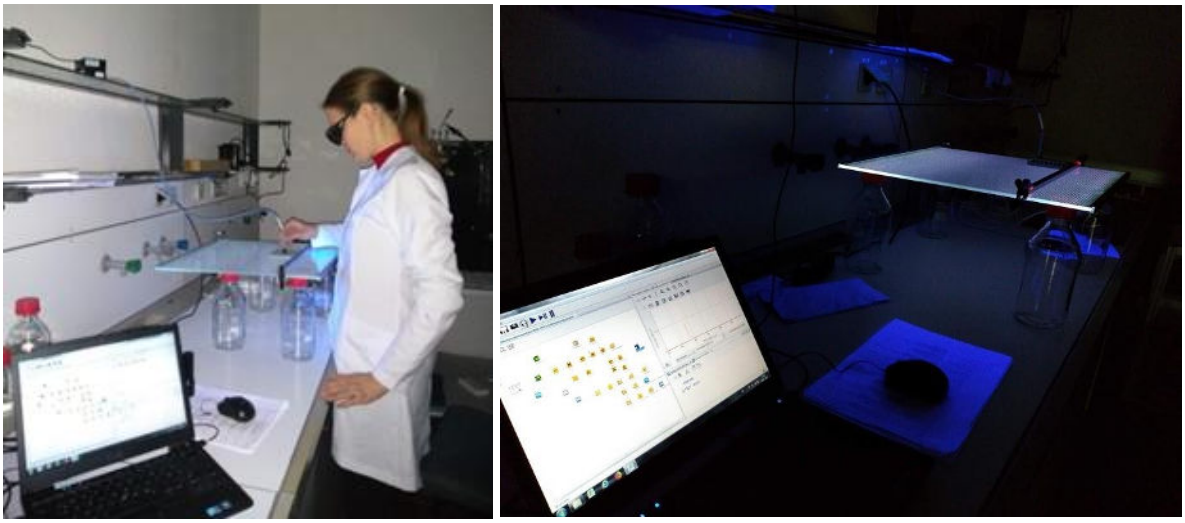


Figura 22: Detalhes do teste de intensidade de luz (equipamento Ocean FX de Ocean Optics Inc) realizado em laboratório do ISWA – Universidade de Stuttgart.

A concentração de Peróxido de Hidrogênio utilizada foi de 20 mg $H_2O_2.L^{-1}$, concentração indicada como ótima por Afonso-Olivares et al. (2016), os quais investigaram a remoção de 23 fármacos em esgoto domiciliar por UV/H_2O_2.

4.4 PARÂMETROS DE MONITORAMENTO

Os parâmetros de monitoramento das amostras dos ensaios realizados na Universidade Feevale, o método e o limite de detecção de cada parâmetro estão listados na Tabela 2. Para efetuar as médias da concentração de parâmetros quando não detectados, considerou-se o limite de detecção do método.

Tabela 2: Parâmetros físico-químicos de monitoramento das amostras analisadas na Universidade Feevale.

Parâmetro	Método	Limite de Detecção (LD)	Limite de Quantificação (LQ)	Unidade
Alcalinidade	SM 2320 B	1,22	1,90	$mg.L^{-1}$
Alumínio	SM 3111 D	0,4753	0,823	$mg.L^{-1}$
Cálcio	SM 3111 D	0,0455	0,021	$mg.L^{-1}$
Carbono Total	SM 5310 B	7,16	8,94	$mg.L^{-1}$
Carbono Inorgânico	SM 5310 B	3,36	4,33	$mg.L^{-1}$
Carbono Orgânico Total	SM 5310 B	7,16	8,94	$mg.L^{-1}$
Chumbo	SM 3111 B	0,0112	0,102	$mg.L^{-1}$
Cloretos	SM 4110 B	0,040	6,485	$mg.L^{-1}$
Cobre	SM 3111 D	0,0316	0,013	$mg.L^{-1}$
Coliformes Termotolerantes (Escherichia Coli)	SM 9223	< 1	1	NMP/100 mL
Coliformes Totais	SM 9223	< 1	1	NMP/100 mL
Condutividade	SM 2510	-	1-5000	$\mu S\ cm^{-1}$
Cor aparente	SM 2120	-	6,4	mg Pt-Co L^{-1}
Cor	SM 2120 C	-	6,4	mg Pt-Co L^{-1}
Cromo Total	SM 3111 B	0,0343	0,182	$mg.L^{-1}$
DBO5	SM 5210	5	20	$mgO_2.L^{-1}$
DQO	SM 5220	3,10	45,07	$mgO_2.L^{-1}$
Dureza	SM 2340 C	2,85	6,62	mg $CaCO_3$ L^{-1}
Ferro	SM 3111 B	0,0598	0,020	$mg.L^{-1}$
Fósforo Total	SM 4500 P	0,012	0,023	$mg.L^{-1}$
Magnésio	SM 3111 B	0,012	0,003	$mg.L^{-1}$
Níquel	SM 3111 B	0,0643	0,031	$mg.L^{-1}$
Nitrato	SM 4110 B	0,0030	0,261	mg/L N em NO_3
Nitrito	SM 4110 B	0,0011	0,376	mg/L N em NO_2
Nitrogênio Amoniacal	SM 4500 NH_3	5	0,99	mg $N.L^{-1}$
Nitrogênio Total Kjeldahl	SM 4500 Norg	1,4	2,40	mg $N.L^{-1}$
Oxigênio Dissolvido	SM 4500 O	0,5	0,5	$mgO_2.L^{-1}$
Ozônio Residual	SM 4500-O3 B	0,01	0,01	$mgO_3.L^{-1}$
pH	SM 4500 H+	0 - 14	0 - 14	

Continuação Tabela 2

Tabela 2: Parâmetros físico-químicos de monitoramento das amostras analisadas na Universidade Feevale.

Parâmetro	Método	Limite de Detecção (LD)	Limite de Quantificação (LQ)	Unidade
Sódio	SM 3500 Na B	0,2167	0,5	$mg.L^{-1}$
Sólidos Dissolvidos Fixos	SM 2540	1	3	$mg.L^{-1}$
Sólidos Dissolvidos Totais	SM 2540	1	3	$mg.L^{-1}$
Sólidos Dissolvidos Voláteis	SM 2540	1	3	$mg.L^{-1}$
Sólidos Sedimentáveis	SM 2540	0,1	0,1	$mg.L^{-1}$
Sólidos Suspensos Fixos	SM 2540	1	2,1	$mg.L^{-1}$
Sólidos Suspensos Totais	SM 2540	1	2,1	$mg.L^{-1}$
Sólidos Suspensos Voláteis	SM 2540	1	2,1	$mg.L^{-1}$
Sólidos Totais	SM 2540	1	2,9	$mg.L^{-1}$
Sólidos Totais Fixos	SM 2540	1	2,9	$mg.L^{-1}$
Sólidos Totais Voláteis	SM 2540	1	2,9	$mg.L^{-1}$
Sulfato	SM 4110 B	0,9	1,139	$mg.L^{-1}$
Temperatura	SM 2550	-		
Turbidez	SM 2130 B	0,1	0,1	NTU
Zinco	SM 3111 B	0,0095	0,010	$mg.L^{-1}$

*SM – Standard Methods 22nd Edition

A análise qualitativa de compostos orgânicos ocorreu em dois laboratórios: Central Analítica da Universidade Feevale e Laboratório Aquário da Universidade Feevale.

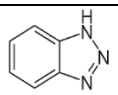
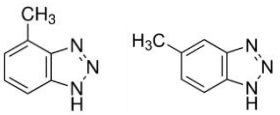
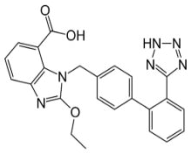
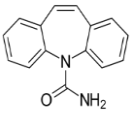
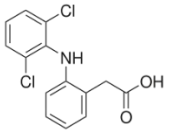
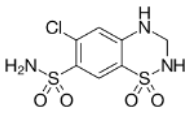
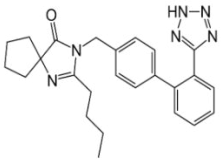
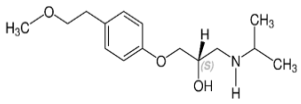
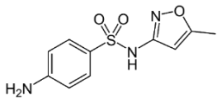
Na Central Analítica da Universidade Feevale a identificação dos compostos ocorreu através de Cromatografia Gasosa Bidimensional (GCB) utilizando o equipamento GCxGC TOFMS LECO 7890A nas seguintes condições: modo scan, faixa de varredura 35 a 400 u e coluna Rxi-5 SiMS 30m x 0,25mm x 0,25µm. As amostras foram previamente filtradas em membrana de fibra de vidro de 0,45 µm 47 mm, acidificadas a pH 3 com ácido nítrico e extraídas em cartucho Strata-X. O cartucho foi previamente ativado com 10 mL de diclorometano:hexano (1:1), 10 mL de metanol P.A. e 20 mL de água ultrapura, todos com fluxo de 5 mL por minuto. Após o preparo do cartucho, 500 mL de amostra foi extraída. Então o cartucho foi seco com gás nitrogênio e o material seco foi ressuspenso com diclorometano P.A e transferido para vials para aplicação no GC. A avaliação qualitativa ocorreu por comparação com a biblioteca NISTMS-2008, sendo considerados os compostos encontrados com mais de 90% de similaridade do pico (BACHER, 2019).

No Laboratório Aquário da Universidade Feevale a identificação dos compostos ocorreu através de Cromatografia Gasosa Acoplada à Espectrometria de Massas (GCq/MS), da marca Shimadzu, nas seguintes condições: split 1:10, injetor a 280°C, temperatura de interface de 260°C operando no modo scan, na faixa de varredura 35 a 400 u e coluna Rxi-1MS 30m x 0,25mm x 0,25µm, com uma rampa de aquecimento iniciando a 60°C, subindo a 200°C com uma taxa de 18°C/min, permanecendo por 6 min, subindo até 280°C com uma taxa de 6°C/min, permanecendo por 15 min, totalizando uma corrida de 42,1 min (BACHER, 2019). A extração das amostras para análise de compostos orgânicos ocorreu conforme descrito anteriormente. A avaliação qualitativa ocorreu por comparação com a biblioteca do equipamento, sendo considerados os picos com similaridade igual ou superior a 90%.

Na Universidade de Stuttgart, os parâmetros analisados foram: COT, pH, potencial redox, ozônio residual (SM 4500-O_3 B) e peróxido de hidrogênio residual (Peroxid Test – Merck). COT foi medido usando um analisador da Shimadzu com amostrador automático (SM 5310 B). Para pH e potencial redox um sensor WTW Multi 3620 IDS com SenTix® ORP-T900 foi usado.

Para a análise quantitativa de poluentes orgânicos emergentes, as amostras foram inicialmente extraídas por fase sólida e então analisadas por Cromatografia Líquida de Alta Pressão (HPLC – Waters 2695) acoplada a um Espectrômetro de Massa tandem (LC/MS/MS – Waters Quattro Premier Macromass). A Tabela 3 mostra algumas características dos poluentes orgânicos emergentes analisados, os quais são indicados para determinar a eficiência de remoção de poluentes orgânicos emergentes em estações de tratamento de esgoto (KOMS, 2018).

Tabela 3: Características dos poluentes orgânicos emergentes analisados quantitativamente na Universidade de Stuttgart.

Poluentes orgânicos emergentes	Fórmula	Estrutura	Usos
1H-Benzotriazol	$C_6H_5N_3$		Produtos anticorrosivos, líquidos anti-congelantes
4-/5-Metil-1H-benzotriazols	$C_7H_7N_3$		Produtos anticorrosivos, líquidos anti-congelantes
Candesartana	$C_{24}H_{20}N_6O_3$		Hipertensão arterial
Carbamazepina	$C_{15}H_{12}N_2O$		Anti-convulsionante
Diclofenaco	$C_{14}H_{11}Cl_2NO_2$		Anti-inflamatório
Hidroclorotiazida	$C_7H_8ClN_3O_4S_2$		Hipertensão arterial
Irbesartana	$C_{25}H_{28}N_6O$		Hipertensão arterial
Metoprolol	$C_{15}H_{25}NO_3$		Hipertensão arterial
Sulfametoxazol	$C_{10}H_{11}N_3O_3S$		Antibiótico

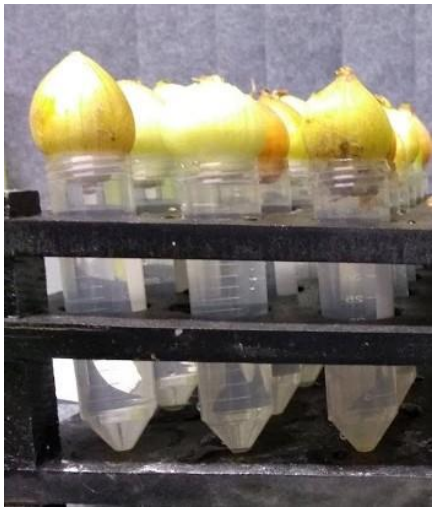
Para análise de 1H-benzotriazol, metilbenzotriazols, carbamazepina, metoprolol e sulfametoxazol, uma coluna Phenomenex Synergi Hydro-RP 80A (250*4.6 mm; 4µm) foi utilizada. Metanol/água (80:20 v:v; cada um contendo 5 $mL.L^{-1}$ de ácido fórmico) foram usados como efluentes em uma operação isocrática. Para a análise de candesartana, diclofenaco, hidroclorotiazida e irbesartana, uma coluna MZ-Analytik Orbit 100 C18

(150*4.6 mm; 3.5µm) foi utilizada. Os efluentes foram 5 mmol de formiato de amônio aquoso e 0,1 % de ácido fórmico em acetonitrila (ambos com pH 3.5), com gradiente de operação de 70/30% para 30/70% em 15 min. Diluição isótopa foi utilizada para a quantificação dos poluentes orgânicos emergentes.

4.5 ENSAIOS DE TOXICIDADE

Foi realizada a caracterização toxicológica do esgoto, permeado e concentrado antes e após o tratamento por processos oxidativos avançados, através do bioensaio em cebolas (*Allium cepa*), conforme metodologia de Klauck (2018). Para tanto, bulbos de cebolas tiveram sua região radicular exposta nas amostras antes e após o tratamento proposto. Para os ensaios, os bulbos foram adquiridos comercialmente e mantidos em local livre de umidade e ao abrigo da luz. Para estimular o crescimento das raízes, os bulbos de cebolas foram mantidos em água de abastecimento público por um período de 24h prévio ao tratamento. Foi realizado um grupo controle negativo, com água de abastecimento público. Foram incubados cinco bulbos por amostra, por um período de 48h. Ao fim deste período, foram aferidos os comprimentos das três maiores raízes de cada bulbo. A média de comprimento das raízes em cada tratamento foi calculada e comparada com o crescimento do grupo controle. A partir desse valor foi realizada uma estimativa da toxicidade, avaliada pela inibição de crescimento radicular, considerando-se como tóxico, aquele tratamento capaz de causar a inibição em 50% ou mais no comprimento das raízes em relação ao grupo controle (RANK e NIELSEN, 1998; KLAUCK, 2018). A Figura 23 mostra a exposição das cebolas em água (A) e após 48h na amostra (B).

A



B

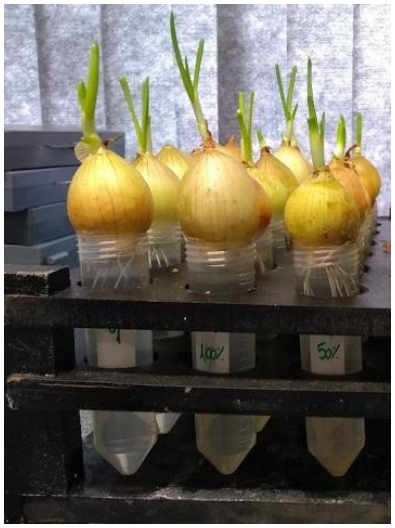


Figura 23: Exposição das cebolas (*Allium cepa*) em água (A) e após 48h na amostra (B).

A avaliação de genotoxicidade e citotoxicidade em *Allium cepa* foi realizada através da análise de índice mitótico (IM) e alterações cromossômicas (AC) em células em anáfase/telófase. Para tanto, após o período de exposição, as raízes foram fixadas em etanol 70%, hidrolisadas com HCl 1M (mol.L^{-1}) a 60ºC, coradas com orceína acética e analisadas em microscópio óptico (A=1000x). Para o preparo de cada lâmina, foram utilizadas duas raízes de cada cebola e contabilizadas 1.000 células quantificando-se o número de células em divisão (IM), além de 200 células em anáfase/telófase, analisando-se a presença de Alterações Cromossômicas (AC). Para cada tratamento foram analisadas cinco lâminas, uma de cada cebola (LEME e MARIN-MORALES, 2009; KLAUCK, 2018). O IM e as AC foram calculados conforme Equações 20 e 21, respectivamente (YADAF et al., 2019).

IM (%) = (n° de células em divisão/n° de células observadas) x 100 (20)

AC (%) = (n° de células com AC/n° de células observadas) x 100. (21)

5 RESULTADOS

5.1 OSMOSE REVERSA

5.1.1 Caracterização da Membrana de Osmose Reversa

A Figura 24 demonstra o ensaio de compactação da membrana (Modelo BW 30-4040) e a Figura 25 o ensaio de permeabilidade hidráulica inicial realizados na membrana. A Figura 26 demonstra a permeabilidade hidráulica da membrana após a realização de todos os ensaios.

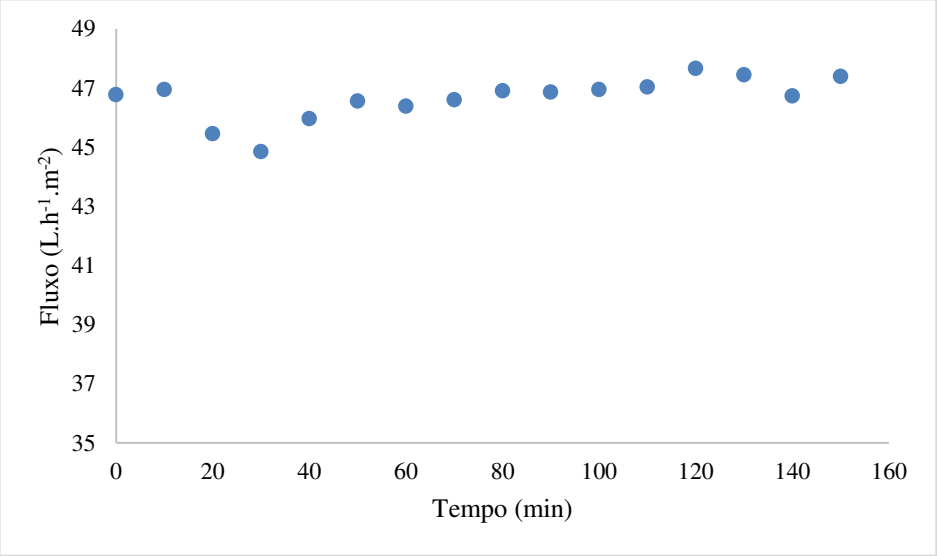


Figura 24: Ensaio de Compactação da Membrana.

Através da Figura 24, a qual demonstra o ensaio de compactação da membrana, é possível avaliar o comportamento do fluxo ao longo de 2 horas e 30 minutos. Pode-se perceber um decréscimo inicial do fluxo até 30 minutos, aumentando após esse tempo e atingindo fluxo máximo de permeado de 47,7 $L.h^{-1}.m^{-2}$ em 120 minutos. Após esse tempo, o fluxo de permeado decresceu, indicando a compactação da matriz polimérica da membrana. A média do fluxo, ao longo de todo o tempo foi de 46,7 $L\ h^{-1}\ m^{-2}$. Este valor foi um pouco menor (7 $L.h^{-1}.m^{-2}$) do que o encontrado por Venzke (2016) e Lemmertz (2016) que realizaram teste de compactação em membrana igual (Modelo BW 30-4040) e obtiveram uma

média do fluxo de 54 L h^{-1} m^{-2}. Ressalta-se que essa variação está conforme o indicado no manual da membrana, o qual relata que o fluxo do permeado pode variar até 20% entre as membranas (DOW FILMTEC, 2016).

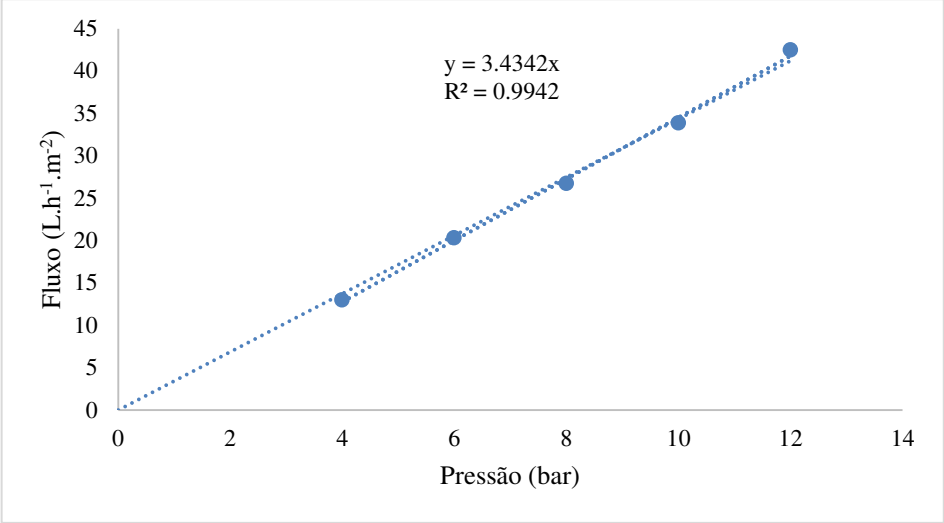


Figura 25: Ensaio de Permeabilidade Hidráulica inicial da Membrana.

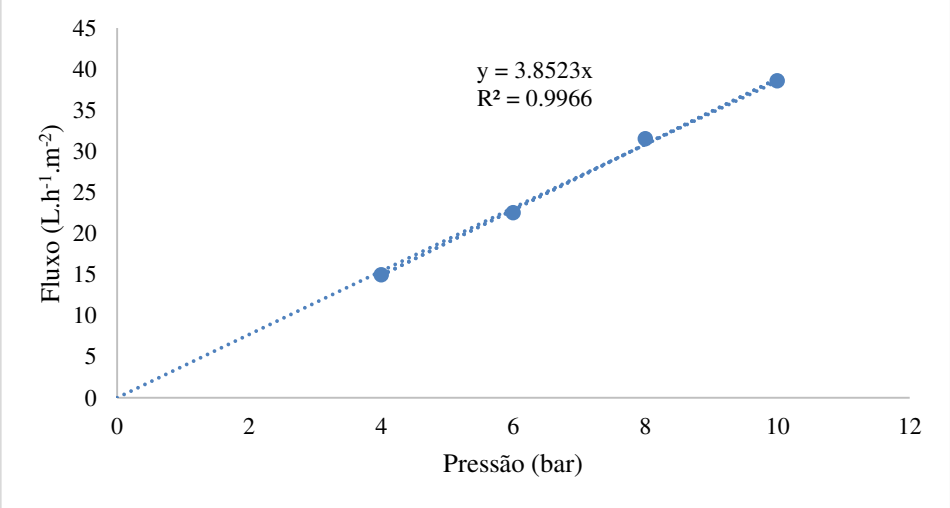


Figura 26: Ensaio de Permeabilidade Hidráulica da Membrana após realização dos ensaios.

Na Figura 25, a qual apresenta os fluxos de permeação versus a pressão transmembrana, pode-se observar que a permeabilidade hidráulica é de 3,43 L.h^{-1}.m^{-2}.bar^{-1} e a relação fluxo versus pressão transmembrana é linear (R^2 = 0,9942), ou seja, o fluxo do permeado aumentou linearmente com a pressão. Assim como a média do fluxo do ensaio de compactação, o valor da permeabilidade hidráulica também ficou abaixo do encontrado por Venzke (2016) e Lemmertz (2016) que utilizaram mesma membrana que a deste estudo e obtiveram 5,71 e 6,19 L.h^{-1}.m^{-2}.bar^{-1} de permeabilidade, respectivamente. As autoras também

observaram um aumento linear do fluxo em relação a pressão. Ao comparar com o valor de permeabilidade utilizada por Bunani et al. (2015) em membranas diferentes, o valor de permeabilidade foi menor do que o encontrado para a membrana AK-BWRO (6,16 $L.h^{-1}.m^{-2}.bar^{-1}$) e maior do que o encontrado para a membrana AD-SWRO (0,85 $L.h^{-1}.m^{-2}.bar^{-1}$), ambas utilizadas para tratamento de esgoto com OR. Ao comparar a permeabilidade inicial (Figura 25) com a permeabilidade da membrana após os ensaios (Figura 26), pode-se verificar que ela aumentou 0,42 $L.h^{-1}.m^{-2}.bar^{-1}$ (de 3,43 $L.h^{-1}.m^{-2}.bar^{-1}$ para 3,85 $L.h^{-1}.m^{-2}.bar^{-1}$) e que a relação fluxo versus pressão transmembrana permaneceu linear (R^2 = 0,9966). A diferença encontrada entre a permeabilidade inicial e final ficou em 6%, valor aceito por autores que indicam uma diferença de até 10% (COLLA et al., 2016; VENZKE, 2016).

Assim, a membrana de poliamida da Dow Filmtec (Modelo BW 30-4040) apresentou as características estipuladas pelo fabricante, o qual indica que esta membrana é padrão para produção de água da mais alta qualidade (DOW FILMTEC, 2016).

5.1.2 Definição da Pressão de Trabalho na Osmose Reversa

A Tabela 4 apresenta os resultados médios da vazão do permeado ($L.h^{-1}$) tratando esgoto após lodos ativados e o gasto energético (kWh e $kWh.L^{-1}$) para as pressões aplicadas de 6, 8, 10 e 12 bar no sistema de osmose reversa. A Figura 27 demonstra o gráfico que relaciona a pressão aplicada na OR com a vazão de permeado gerado e a respectiva equação da reta, a qual permite calcular a vazão de permeado a ser gerado em diversas pressões de trabalho.

Tabela 4: Vazão do permeado da OR e gasto energético nas pressões aplicadas de 6, 8, 10 e 12 bar tratando esgoto após lodos ativados.

Pressão (bar)	Média (n=2) Vazão Permeado ($L.h^{-1}$)	Desvio Padrão Vazão Permeado	Gasto Energético (kWh)	Gasto Energético ($kWh.L^{-1}$)
6	194,4	35,6	0,60	0,003
8	250,9	8,7	0,65	0,003
10	372,6	2,5	0,80	0,002
12	460,8	25,5	0,91	0,002

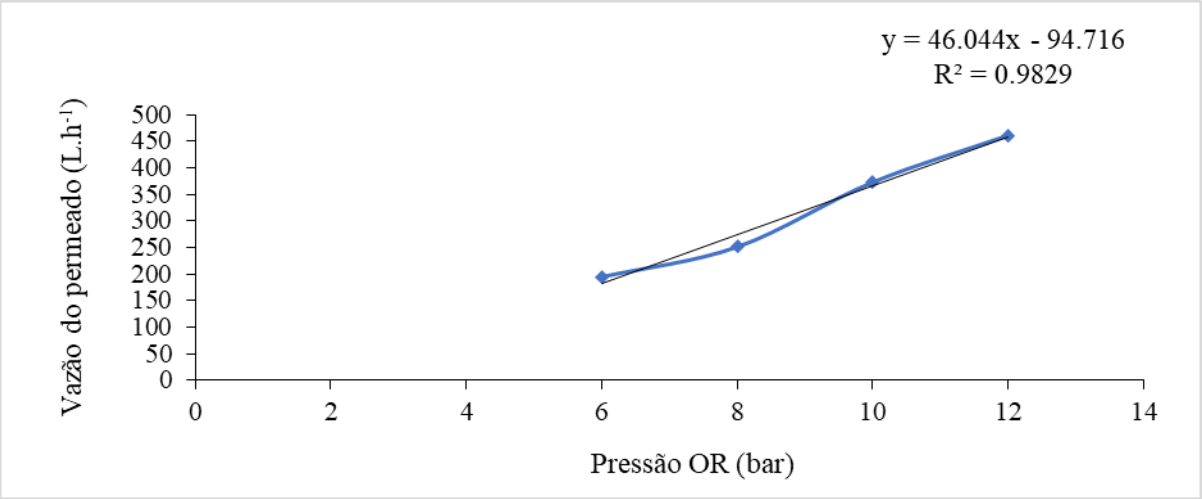


Figura 27: Pressão aplicada na OR e vazão de permeado gerado tratando esgoto.

A Tabela 4 e a Figura 27 mostram que conforme a pressão de trabalho aumenta, a vazão de geração do permeado também aumenta, havendo uma correlação linear entre esses dois fatores (R^2 = 0,9829), o que era esperado e indicado na literatura (COLLA et al., 2016; AL-OBAIDI e MUJABA, 2016).

Observa-se também na Tabela 4 que o aumento da pressão aplicada aumentou o consumo energético por hora, porém, ao comparar-se o gasto energético por litro de permeado gerado em cada pressão, houve uma diferença de 0,001 kWh.L^{-1} entre as pressões aplicadas (0,003 para 6 e 8 bar e 0,002 para 10 e 12 bar). O valor de gasto energético obtido por litro de permeado gerado (0,003 kWh.L^{-1} para 6 e 8 bar; 0,002 kWh.L^{-1} para 10 e 12 bar) foi menor que o encontrado por Lemmertz (2016) para 10 e 12 bar e semelhante ao utilizar 8 bar no tratamento de água industrial e esgoto com OR, quando a autora constatou um gasto energético médio de 0,0025 kWh.L^{-1} ao aplicar 8, 10 e 12 bar de pressão. Os resultados encontrados de gasto energético desta tese também foram menores que aqueles reportados por Venzke (2016), que tratou água industrial e esgoto com OR (0,474 kWh.L^{-1} para 5 bar; 0,711 kWh.L^{-1} para 8 bar; 0,908 kWh.L^{-1} para 10 bar e 1,106 kWh.L^{-1} para 12 bar).

A Tabela 5 apresenta as concentrações médias de parâmetros físico-químicos e biológicos dos ensaios realizados nas amostras de esgoto inicial (tratado por lodos ativados) e no permeado para as pressões aplicadas na OR de 6, 8, 10 e 12 bar e demonstra os padrões de lançamento de descarte em corpos de água para efluentes sanitários (esgoto) exigidos pela Resolução CONAMA n° 430/2011 e Resolução CONSEMA n° 355/2017. Os desvios padrões encontram-se na Tabela 18 anexa a esta tese.

Tabela 5: Caracterização média (n = 2) do esgoto inicial e do permeado para as pressões aplicadas na OR (6, 8, 10 e 12 bar).

Parâmetros	Unidade	Média Esgoto Inicial	Média Permeado 6 Bar	Média Permeado 8 Bar	Média Permeado 10 Bar	Média Permeado 12 Bar	Resolução CONAMA n° 430/2011	Resolução CONSEMA n° 355/2017
Carbono Total	$mg.L^{-1}$	63,5	3,0	2,8	2,5	2,2	n.e.	n.e.
Carbono Inorgânico	$mg.L^{-1}$	37,1	3,0	2,8	2,5	2,2	n.e.	n.e.
Carbono Orgânico Total	$mg.L^{-1}$	26,4	0	0	0	0	n.e.	n.e.
DBO_5	$mg\ O_2.L^{-1}$	88,3	5,0	5,0	5,0	5,0	120 ou 60% eficiência	40 – 120 (conforme vazão)
DQO	$mg\ O_2.L^{-1}$	224,8	3,1	3,1	3,1	3,1	n.e.	150 – 330 (conforme vazão)
Cor	$mg\ Pt.Co.L^{-1}$	38,0	1,5	1,5	1,5	1,5	n.e.	n.e.
Turbidez	NTU	4,0	0,4	0,3	0,2	0,3	n.e.	n.e.
pH		7,2	7,3	7,0	6,7	7,6	5 - 9	6 – 9
Temperatura	°C	22,0	23,5	24,5	25,5	28,5	< 40°C ou ≠ 3°C do corpo receptor	40°C
Fósforo Total	$mg.L^{-1}$	3,9	0,015	0,021	0,012	0,026	n.e.	1 – 4 (conforme vazão) ou 75% eficiência
Nitrato	$mg.L^{-1}\ N\ em\ NO_3^-$	0,5	0,7	0,5	0,4	0,3	n.e.	n.e.
Nitrito	$mg.L^{-1}\ N\ em\ NO_2^-$	6,6	0,016	0,018	0,02	0,017	n.e.	n.e.
Nitrogênio Amoniacal	$mg.L^{-1}$	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.e.	20
Nitrogênio Total Kjeldahl	$mg.L^{-1}$	9,8	5,2	3,5	1,4	1,4	n.e.	n.e.
Sólidos Dissolvidos Fixos	$mg.L^{-1}$	214,5	38,5	9,0	11,5	19,5	n.e.	n.e.
Sólidos Dissolvidos Totais	$mg.L^{-1}$	409,0	158,5	35,5	134,5	144,5	n.e.	n.e.
Sólidos Dissolvidos Voláteis	$mg.L^{-1}$	194,5	120,0	26,5	123,0	125,0	n.e.	n.e.
Sólidos Sedimentáveis	$mL.L^{-1}$	0,2	< 0,1	< 0,1	< 0,1	< 0,1	< 1	< 1
Sólidos Suspensos Fixos	$mg.L^{-1}$	3,8	1,0	1,0	1,0	1,0	n.e.	n.e.
Sólidos Suspensos Totais	$mg.L^{-1}$	42,2	1,1	1,4	1,0	2,2	n.e.	50 – 140 (conforme vazão)
Sólidos Suspensos Voláteis	$mg.L^{-1}$	38,9	1,1	1,4	1,0	2,2	n.e.	n.e.

Continuação Tabela 5.

Tabela 5: Caracterização média (n = 2) do esgoto inicial e do permeado para as pressões aplicadas na OR (6, 8, 10 e 12 bar).

Parâmetros	Unidade	Média Esgoto Inicial	Média Permeado 6 Bar	Média Permeado 8 Bar	Média Permeado 10 Bar	Média Permeado 12 Bar	Resolução CONAMA n° 430/2011	Resolução CONSEMA n° 355/2017
Coliformes Termotolerantes	NMP/100 mL Escherichia coli	$3{,}00 \times 10^5$	Ausente	Ausente	Ausente	Ausente	n.e.	$10^3 – 10^6$ ou 90 - 95% eficiência (conforme vazão)
Coliformes Totais	NMP/100 mL	$6{,}25 \times 10^5$	Ausente	Ausente	Ausente	Ausente	n.e.	n.e.
Cloretos	$mg.L^{-1}$	30,8	4,6	4,9	4,9	4,9	n.e.	n.e.
Condutividade	$us.cm^{-1}$	543,3	32,2	30,5	29,0	26,9	n.e.	n.e.
Cálcio	$mg.L^{-1}$	30,0	0,3	0,2	0,3	0,2	n.e.	n.e.
Sódio	$mg.L^{-1}$	73,8	5,3	10,2	13,7	11,8	n.e.	n.e.
Sulfatos	$mg.L^{-1}$	154,6	3,5	4,7	1,3	1,7	n.e.	n.e.
Cromo Total	$mg.L^{-1}$	0,0343	0,052	0,0497	0,049	0,06	n.e.	0,5
Zinco	$mg.L^{-1}$	0,02	0,0095	0,0095	0,0095	0,0095	n.e.	2

n.e. = não exige; n.d. = não detectado ao limite de detecção: DBO_5: 5; DQO: 3,1; Fósforo: 0,012; Nitrogênio Amoniacal: 5; Nitrogênio Total: 1; SSF: 1; SST: 1; SSV:1; Coliformes Termotolerantes: < 1; Coliformes Totais: < 1; Zinco: 0,0095.

Através da análise dos dados da Tabela 5, pode-se constatar inicialmente a variação dos parâmetros do esgoto sanitário tratado por lodos ativados (esgoto inicial) a partir dos valores do desvio padrão, tais como aqueles relacionados diretamente à matéria orgânica (DBO, DQO). Os valores de DBO e sólidos suspensos encontrados no esgoto inicial ficaram acima do indicado na literatura para efluentes tratados por lodos ativados (20 a 30 $mg.L^{-1}$), sendo que a DBO detectada foi três vezes maior do que a média (JORDÃO e PESSOA, 2014; VON SPERLING, 2012). Estes fatores corroboram com a variação de parâmetros em um efluente real que é o esgoto sanitário e os diferentes hábitos de consumo da população, conforme detalhado na análise da Tabela 1, bem como podem indicar que o sistema de lodos ativados não está sendo operado adequadamente na estação de tratamento de esgoto.

Já o parâmetro nitrogênio amoniacal não foi detectado no esgoto inicial (L. D = 5 $mg.L^{-1}$), demonstrando que para esse parâmetro o sistema de lodos ativados foi eficiente, visto que a concentração desse parâmetro varia de 12 a 45 $mg.L^{-1}$ no esgoto sanitário bruto (JORDÃO e PESSOA, 2014; VON SPERLING, 2012). Além disso, o sistema também foi eficiente para remoção de nitrato, tendo em vista que a média de concentração deste parâmetro após tratamento secundário é de 20 $mg.L^{-1}$ (JORDÃO e PESSOA, 2014) e foi encontrado 0,5 $mg.L^{-1}$ após lodos ativados. Também não foram detectados chumbo, cobre, ferro e níquel, a um limite de detecção de 0,0112; 0,0316; 0,0598 e 0,0643 $mg.L^{-1}$, respectivamente, no esgoto sanitário após tratamento por lodos ativados. Pode-se verificar também no esgoto inicial um pH neutro e coliformes totais e termotolerantes.

A diferença dos valores da concentração de todos os permeados ficou abaixo de 10 $mg.L^{-1}$ entre todas as pressões aplicadas para os parâmetros: CT, CI, COT, cloretos, condutividade, cor, DBO, DQO, fósforo, nitrato, nitrito, nitrogênio total, SSF, SST, SSV, turbidez, cálcio, sulfato, chumbo, cromo, sódio e zinco. O que indica que a menor pressão aplicada obteve resultados finais semelhantes aos das demais pressões. Pode-se verificar valores acima de 90% de remoção para todas as pressões de trabalho para os seguintes parâmetros: condutividade, cor, fósforo, nitrito, turbidez, cálcio, carbono total e carbono inorgânico. Silva (2014) alcançou 100% de remoção de fósforo aplicando UF + OR (6 bar) em esgoto tratado biologicamente. Nesta tese foi possível alcançar 99,6% de remoção de fósforo ao aplicar 6 bar na OR, sem o uso de um PSM anterior à OR, como utilizado por Silva (2014).

Com a aplicação da pressão de 6 bar foi possível obter valores de eficiência de remoções maiores do que nas outras pressões aplicadas para os seguintes parâmetros: cloretos (85%), nitrito (99,8%) e sódio (93%), sendo que para SST e SSV a diferença do permeado 6

bar para o de menor valor foi de 0,1 $mg.L^{-1}$ e os valores desses dois parâmetros ficaram próximos ao limite de detecção (1 $mg.L^{-1}$).

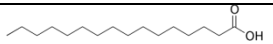
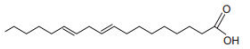
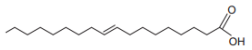
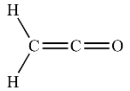
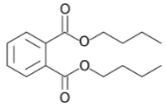
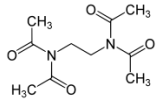
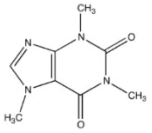
Pode-se constatar ausência de coliformes termotolerantes no permeado de todas as pressões testadas nos ensaios, comprovando a eficiência da osmose reversa na desinfecção do esgoto. Venzke et al. (2017), ao tratarem efluente de indústria petroquímica que recebia esgoto sanitário em sua ETE com osmose reversa, também obtiveram 100% de remoção de coliformes ao aplicar 8, 12 e 15 bar de pressão. Silva (2014) também constatou ausência de coliformes no permeado da OR aplicando 6 bar de pressão após UF e tratamento biológico de esgoto sanitário. Mesmo resultado reportado por Oliveira (2017), o qual não detectou coliformes após aplicação de OR em esgoto tratado por processo de lodos ativados.

Com relação à matéria orgânica, o Carbono Total diminuiu progressivamente com o aumento da pressão, passando de 3 $mg.L^{-1}$ com 6 bar para 2,2 $mg.L^{-1}$ com 12 bar de pressão. A osmose reversa, independente da pressão aplicada, foi capaz de reduzir praticamente 100% dos parâmetros DBO, DQO e COT nos ensaios realizados, considerando que DBO e DQO não foram detectados no limite de detecção do método (5 e 3,1 $mg.L^{-1}$, respectivamente) em todos os permeados gerados. Estes resultados corroboram com Zhang et al. (2012) e Chelme-Ayala et al. (2013), que indicam a OR para a remoção de matéria orgânica em efluentes. O valor de remoção de DQO obtido está acima do encontrado por Bunani et al. (2015) que obtiveram 84% de remoção de DQO ao aplicar OR (10 bar) como tratamento terciário de esgoto sanitário.

Comparando-se os resultados obtidos com a legislação vigente para descarte de esgoto em recursos hídricos (Resolução CONSEMA n° 355/2017 e Resolução CONAMA n° 430/2011), coliformes termotolerantes não atendia a CONSEMA n° 355/2017 para vazões de lançamento acima de 2000 m^3 por dia no esgoto inicial (tratado por lodos ativados), passando a atender esse parâmetro em todos os permeados. O parâmetro DBO do esgoto tratado por lodos ativados não atendeu à CONSEMA n° 355/2017 para vazões de lançamento acima de 500 m^3 por dia, o parâmetro DQO não atendeu à CONSEMA n° 355/2017 para vazões de lançamento acima de 1000 m^3 por dia e o parâmetro fósforo não atendeu à CONSEMA n° 355/2017 para vazões de lançamento acima de 1000 m^3 por dia, sendo que após a aplicação da OR, esses parâmetros atenderam à CONSEMA n° 355/2017 no permeado gerado em todas as pressões aplicadas. Cabe salientar que para os parâmetros Nitrogênio Amoniacal, pH, SST, temperatura, cromo, zinco, chumbo, cobre, ferro e níquel exigidos por essas legislações, o tratamento de lodos ativados na ETE de Novo Hamburgo atingiu aos padrões de lançamento.

A Tabela 6 apresenta os compostos orgânicos encontrados no esgoto inicial e indica se esses compostos foram encontrados nos permeados gerados nas diferentes pressões aplicadas. Para isso, foram considerados os compostos com similaridade do pico (m/z) acima de 90%. Além disso, a Tabela 6 mostra a massa molar de cada composto e sua estrutura química.

Tabela 6: Compostos orgânicos encontrados no esgoto e nos permeados da OR com diferentes pressões aplicadas.

Composto	Fórmula	Estrutura Química	Massa Molar ($g.mol^{-1}$)	Esgoto	Permeado 6 Bar	Permeado 8 Bar	Permeado 10 Bar	Permeado 12 Bar
Metil éster, ácido hexadecanoico	$C_{16}H_{32}O_2$		256,4	Sim	Sim	Sim	Sim	Sim
(E,E)-metil éster, ácido 9,12-octadienoico	$C_{18}H_{32}O_2$		280,0	Sim	Sim	Sim	Sim	Sim
(Z)-metil éster, ácido 9-octadecenoico	$C_{18}H_{34}O_2$		282,5	Sim	Sim	Sim	Sim	Sim
1-docoseno	$C_{22}H_{44}$		308,6	Sim	Sim	Sim	Sim	Sim
Ceteno	C_2H_2O		42,0	Sim	Sim	Sim	Sim	Sim
Dibutil ftalato	$C_{16}H_{22}O_4$		278,3	Sim	Não	Não	Não	Não
N,N,N',N'-tetraacetiletilenodiamina	$C_{10}H_{16}N_2O_4$		228,09	Sim	Não	Não	Não	Não
Cafeína	$C_8H_{10}N_4O_2$		194,2	Sim	Não	Não	Não	Não

Os resultados qualitativos dos compostos orgânicos no esgoto inicial apresentados na Tabela 6 indicam presença de compostos como ácidos graxos e plastificantes usados como aditivo em adesivos e tintas de impressão e para aumentar a flexibilidade de produtos no couro (YADAV et al., 2019). Ainda, foi detectada cafeína no esgoto tratado pelo método convencional, que é um bioindicador de contaminação fecal humana (Linden et al., 2015), não sendo encontrada nos permeados. Linden et al. (2015) analisaram amostras de cafeína e coliformes e observaram uma correlação estatística moderada entre coliformes termotolerantes e cafeína, o que pode indicar uma provável fonte humana destas bactérias. Os autores concluíram que a determinação de cafeína em amostras de água pode ser uma ferramenta útil para avaliar a contaminação com resíduos fecais humanos. Shanmuganathan et al. (2014) ao aplicar 40 bar em OR (membrana de poliamida e 100 Da) alcançaram 97% de remoção de cafeína.

Pode-se verificar na Tabela 6 que a pressão aplicada e a massa molar dos compostos não tiveram influência sobre a permeabilidade dos compostos orgânicos, já a estrutura química sim, visto que os compostos orgânicos com cadeia linear (ácido hexadecanoico, ácido 9,12-octadienoico, ácido 9-octadecenoico, 1-docoseno e ceteno) permearam pela membrana de osmose, independente da pressão aplicada. Oliveira (2017), ao tratar esgoto proveniente da mesma ETE deste trabalho com o mesmo equipamento de osmose reserva e a mesma membrana, observou resultados semelhantes, considerando que ceteno e 1-docoseno permearam pela membrana.

A permeabilidade de compostos com cadeia linear pode estar relacionado ao fato do volume molecular desses compostos ser menor do que dos outros compostos (TAHERAN et al., 2016). Xie et al. (2012) estudaram a rejeição de fármacos por OR e descobriram que, como o volume molecular do triclosan (0,75 nm) era maior que o tamanho médio estimado dos poros da membrana (0,74 nm), ele foi completamente removido ao passo que diclofenaco, por ter volume molecular (0,70 nm) um pouco menor que o tamanho dos poros da membrana, não foi completamente removido.

Assim, apesar da OR ter alcançado a desinfecção do esgoto, altas remoções de matéria orgânica (DBO, DQO e COT) e permitir que DQO, DBO e P atendessem a legislação vigente para descarte em recursos hídricos, compostos orgânicos, os quais não são exigidos por legislação brasileira, permearam pela membrana da OR.

É importante destacar que todos os compostos detectados no esgoto e nos permeados não estão no banco de dados de compostos genotóxicos da DSSTox (USEPA, 2019), o qual

fornece um mapeamento de dados existentes sobre bioensaios toxicológicos e propriedades físico-químicas associadas às substâncias químicas e às suas estruturas químicas correspondentes. Porém, o composto dibutil ftalato, o qual foi removido em todos os permeados, tem causado evidências de toxicidade em organismos aquáticos e sua bioacumulação pode levar a efeitos genotóxicos (BENLI, ERKMEN e ERKOÇ, 2016; YADAV et al., 2019). Assim, além de reduzir a poluição hídrica pela remoção de parâmetros físico-químicos e biológicos, a OR foi capaz de reduzir possível impacto genotóxico em recursos hídricos ao reter o dibutil ftalato.

Em virtude dos resultados analíticos obtidos, incluindo análise da remoção de parâmetros físico-químicos e biológicos, compostos orgânicos, gasto energético e comparação com a legislação vigente para lançamento de esgoto em água superficial, foi escolhido para este trabalho o uso da pressão de 6 bar para tratamento terciário de esgotos sanitários. O custo operacional atrelado ao uso de altas pressões na OR é considerado uma das desvantagens desse processo (ELAZHAR et al., 2015; TAHERAN et al., 2016; ABTAHI et al., 2019). Por isso, aplicar 6 bar de pressão pode reduzir os custos de operação da OR, ampliando a utilização deste sistema no tratamento de esgotos sanitários, visto que em pesquisas com esgotos sanitários tem sido utilizada pressões na faixa de 5 a 40 bar (SILVA, 2014; SHANMUGANATHAN et al., 2014; BUNANI et al., 2015, FERREIRA, 2016; NOBREGA, 2016).

5.1.3 Ensaios de Recuperação de Permeado/Fator de Concentração de Esgoto na Osmose Reversa

Os ensaios de recuperação de permeado/fator de concentração de esgoto na OR ocorreram com a pressão de 6 bar definida nos ensaios anteriores. A Tabela 7 apresenta os valores obtidos para recuperação de permeado, o respectivo fator de concentração de esgoto na entrada no sistema da OR (alimentação) e a média da vazão do permeado em cada concentrado gerado.

Tabela 7: Recuperação de permeado na OR, respectivo fator de concentração do esgoto e vazão do permeado com 6 bar de pressão.

Recuperação de permeado (%)	Fator de Concentração (x)	Média Vazão Permeado ($L.s^{-1}$)	Desvio Padrão Vazão Permeado
0	Esgoto Inicial	0,044	0,008
50	2X	0,042	0,007
75	4X	0,036	0,009
83,3	6X	0,032	0,009
87,5	8X	0,031	0,010

Como pode ser observado na Tabela 7, a medida que o fator de concentração do esgoto (alimentação do sistema) e a respectiva recuperação de permeado aumentam, há uma redução da vazão do permeado, havendo uma tendência decrescente do fluxo com um aumento da concentração na alimentação, conforme reportado por Cui et al. (2016). Em termos percentuais, comparado com a vazão do esgoto inicial, a redução da vazão foi de 4,6%, 17,7%, 26,4% e 29,6% para os fatores de concentração de 2X, 4X, 6X e 8X, respectivamente. Os percentuais de redução da vazão de 6X e 8X foram semelhantes ao encontrado por Naidu et al. (2017), que ao concentrarem esgoto 7 vezes em OR, relataram redução do fluxo de permeado entre 20 a 25%. Os autores atribuíram isso a alta carga orgânica presente no concentrado da OR após tratamento de esgoto sanitário. Ferreira (2016), ao concentrar esgoto com OR também percebeu que o fluxo do permeado diminuiu à medida que o fator de redução volumétrico aumentou (20% ao concentrar 8X) e atribuiu a isso o fato de que a resistência provocada pelo aumento da pressão osmótica da solução de alimentação pode impedir ou dificultar a passagem de líquidos pela membrana. Estes autores relatam que a principal desvantagem de aumentar a concentração do efluente é que, à medida que a alimentação fica mais concentrada e há uma maior porcentagem de recuperação de permeado, maior será a queda do fluxo de permeado.

Cui et al. (2016) apontam que embora uma concentração mais alta na alimentação possa induzir a uma alta rejeição do soluto no permeado através da membrana, a quantidade de soluto no permeado deve ser proporcional ao gradiente de concentração. Assim, a redução no fluxo do permeado através da membrana resulta em uma menor rejeição de soluto. Além disso, pode ocorrer aumento da concentração de alguns poluentes no permeado, já que sua qualidade também depende da alimentação do sistema. O acúmulo de contaminantes na alimentação do sistema causa um aumento na concentração desses contaminantes no permeado de OR, já sendo identificados aumento de matéria orgânica e amônia, afetando negativamente a qualidade do permeado (TAHERAN et al., 2016; COLLA et al., 2016; FERREIRA, 2016; ANSARI et al., 2017).

Apesar de que quanto mais o esgoto for concentrado, maior será a taxa de recuperação do permeado e do esgoto tratado, nas maiores recuperações de permeado e fatores de concentração deste estudo, pode ter ocorrido uma incrustação da membrana (fouling), que é apontada como uma desvantagem da OR, pois pode reduzir significativamente a vazão de permeado (o que ocorreu neste estudo), o desempenho da membrana e sua vida útil, podendo resultar em um aumento na manutenção e nos custos operacionais caso ocorra (HAMZA, IORHEMEN e TAY, 2016).

Por isso, os fabricantes das membranas indicam um valor de SDI (Sediments Density Index - Índice de Densidade de Sedimentos) a ser considerado para uma melhor operação e maior vida útil da membrana. Quevedo et al. (2011) e Mosset et al. (2008) indicam que o SDI é geralmente aplicado para prever o potencial de incrustação da água de alimentação na OR, podendo determinar a necessidade de um processo de pré-tratamento.

Os valores obtidos de SDI, calculados conforme Equação 18 (página 46), foram 19 para o esgoto após lodos ativados, 99 para o concentrado 2X e 95 para os concentrados 4X, 6X e 8X. Embora os valores de SDI encontrados estarem muito acima daquele indicado pelo fabricante como máximo valor de operação (5) (DOW FILMTEC, 2016), isso não influenciou tanto nas condições desse trabalho, não ocorrendo a saturação da membrana. É importante reportar que após os ensaios de concentração foi possível retornar a uma diferença menor que 10% da permeabilidade inicial da membrana. Ainda, foi realizado ensaio de rejeição ao sal NaCl na membrana após os ensaios de concentração de esgoto, através dos valores obtidos de condutividade da alimentação e do permeado gerado, utilizando-se a equação da reta da Figura 14 (página 50), aonde obteve-se 96,3% de rejeição ao sal NaCl, valores próximos ao informado pelo fabricante como valor inicial de operação (99,5%), o que permitiu concluir que os ensaios de concentração de esgoto não danificaram a membrana, reduzindo seu percentual de rejeição ao sal NaCl em 3,2%. Este valor está entre a faixa de boa a alta rejeição a sais de acordo com Bunani et al. (2015), os quais aplicaram OR (10 bar) em esgoto sanitário e obtiveram 94,6% (considerada boa) e 95,2% (considerada alta) de rejeição a sais, o que representou uma redução de 3,4% e 2,8% do valor de rejeição a sais inicial da membrana, respectivamente. Entretanto, para estudos com longo tempo de operação ou ensaios contínuos, estes valores de SDI podem danificar a membrana, pois no trabalho em questão a membrana operou por dias e não foi um processo contínuo, podendo ser necessário um pré-tratamento à OR, como filtro de areia ou carvão ativado.

Além disso, estudos com PSM para tratamento de esgoto, inclusive testando concentrações de esgoto, têm sido realizados (JIN, HU e ONG, 2010; SAHAR et al., 2011; DOLAR et al., 2012; SILVA, 2014; BADIA-FRABEGAT et al., 2015; BUNANI et al., 2015; KIM, GO e JANG, 2016; FERREIRA, 2016; NOBREGA, 2016; NAIDU et al., 2017; ANSARI et al., 2017; OLIVEIRA, 2017; KIM et al., 2018; ABTAHI et al., 2019). Esses estudos avaliaram a eficiência de remoção de parâmetros físico-químicos e compostos orgânicos, visaram o uso do permeado e concentrado para água de reuso industrial e para uso como fertilizante e irrigação na agricultura. Apesar de Morret et al. (2008) informarem que o SDI é um dos parâmetros mais importantes para o design e operação de OR, ressalta-se que nenhum desses estudos considerou ou analisou o SDI do esgoto utilizado no tratamento.

A Tabela 8 e a Tabela 9 apresentam as concentrações médias de parâmetros físico-químicos e biológicos dos ensaios realizados nas amostras de esgoto inicial, do concentrado (alimentação do sistema) e do permeado para os 4 fatores de concentração avaliados na OR (2, 4, 6 e 8 vezes) e demonstra os padrões de lançamento de descarte em corpos de água para efluentes sanitários (esgoto) exigidos pela Resolução CONAMA n° 430/2011 e Resolução CONSEMA n° 355/2017. Os resultados do 2X e 4X estão na Tabela 8 e os resultados do 6X e 8X estão na Tabela 9. Os desvios padrões encontram-se nas Tabelas 19 e 20Tabela 18 anexas a esta tese.

Tabela 8: Caracterização média (n = 3) do esgoto inicial, concentrado e permeado para as concentrações 2X e 4X aplicadas na OR.

Parâmetros	Unidade	Média Esgoto Inicial	Média Concen-trado 2X	Média Permeado 2X	Média Concen-trado 4X	Média Permeado 4X	Resolução CONAMA n° 430/2011	Resolução CONSEMA n° 355/2017
Carbono Total	$mg.L^{-1}$	26,6	49,2	7,8	86,2	5,6	n.e.	n.e.
Carbono Inorgânico	$mg.L^{-1}$	9,8	25,6	5,2	47,8	5,4	n.e.	n.e.
Carbono Orgânico Total	$mg.L^{-1}$	16,8	23,6	2,6	38,5	3,7	n.e.	n.e.
DBO_5	$mg\ O_2.L^{-1}$	30	21	12,5	35	8,5	120 ou 60% eficiência	40 – 120 (conforme vazão)
DQO	$mg\ O_2.L^{-1}$	896,5	69,2	9,7	127,7	3,1	n.e.	150 – 330 (conforme vazão)
Cor	$mg\ Pt.Co.L^{-1}$	26,7	43,7	2	69,3	2,3	n.e.	n.e.
Turbidez	NTU	4,6	1	0,1	0,9	0,1	n.e.	n.e.
pH		4,2	4,1	4,5	4	4,4	5 - 9	6 – 9
Temperatura	°C	22,3	24	24	25	24,7	< 40°C ou ≠ 3°C do corpo receptor	40°C
Fósforo Total	$mg.L^{-1}$	4,8	8	0,01	13,6	0,01	n.e.	1 – 4 (conforme vazão) ou 75% eficiência
Nitrato	$mg.L^{-1}\ N\ em\ NO_3^-$	15,2	24,7	8,4	36,4	13,4	n.e.	n.e.
Nitrito	$mg.L^{-1}\ N\ em\ NO_2^-$	0,4	1,4	0,2	1,1	0,2	n.e.	n.e.
Nitrogênio Amoniacal	$mg.L^{-1}$	n.d.	5,5	n.d.	3,4	n.d.	n.e.	20
Nitrogênio Total Kjeldahl	$mg.L^{-1}$	n.d.	5,2	n.d.	8,5	n.d.	n.e.	n.e.
Sólidos Dissolvidos Fixos	$mg.L^{-1}$	237,3	730,3	0	1218,7	0	n.e.	n.e.
Sólidos Dissolvidos Totais	$mg.L^{-1}$	471	1052,3	58,7	1726,7	137	n.e.	n.e.
Sólidos Dissolvidos Voláteis	$mg.L^{-1}$	233,7	322	58,7	508	137	n.e.	n.e.
Sólidos Sedimentáveis	$mL.L^{-1}$	< 0,1	< 0,1	< 0,1	< 0,1	< 0,1	< 1	< 1
Sólidos Suspensos Fixos	$mg.L^{-1}$	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.e.	n.e.
Sólidos Suspensos Totais	$mg.L^{-1}$	15,1	10,3	4,8	10,5	2,8	n.e.	50 – 140 (conforme vazão)
Sólidos Suspensos Voláteis	$mg.L^{-1}$	15,1	10,3	4,8	10,5	2,8	n.e.	n.e.

Continuação Tabela 8.

Tabela 8: Caracterização média (n = 3) do esgoto inicial, concentrado e permeado para as concentrações 2X e 4X aplicadas na OR.

Parâmetros	Unidade	Média Esgoto Inicial	Média Concen-trado 2X	Média Permeado 2X	Média Concen-trado 4X	Média Permeado 4X	Resolução CONAMA n° 430/2011	Resolução CONSEMA n° 355/2017
Coliformes Termotolerantes	NMP/100 mL Escherichia coli	$2,1 \times 10^1$	1×10^1	Ausente	$1,37 \times 10^1$	Ausente	n.e.	$10^3 – 10^6$ ou 90 - 95% eficiência (conforme vazão)
Coliformes Totais	NMP/100 mL	$7,67 \times 10^2$	$3,33 \times 10^2$	Ausente	6×10^2	Ausente	n.e.	n.e.
Alcalinidade*	$mg.L^{-1}$	62,1	150,8	7	263,4	12,3	n.e.	n.e.
Dureza	mg $CaCO_3$ L^{-1}	109,4	265,4	4	407,1	5,1	n.e.	n.e.
Cloretos	$mg.L^{-1}$	39,5	89,8	6,5	154,2	8,7	n.e.	n.e.
Condutividade	$us.cm^{-1}$	1557,5	2174	202,6	3586,7	391,1	n.e.	n.e.
Cálcio	$mg.L^{-1}$	51	74,7	29,3	77,3	28,6	n.e.	n.e.
Sódio	$mg.L^{-1}$	66,4	158,5	15,6	218,3	24,6	n.e.	n.e.
Sulfatos	$mg.L^{-1}$	217,4	528,1	1,1	854,2	2,1	n.e.	n.e.
Alumínio	$mg.L^{-1}$	0,9	2,3	n.d.	3,7	n.d.	n.e.	10
Cobre	$mg.L^{-1}$	0,08	0,5	n.d.	0,9	n.d.	n.e.	0,5
Cromo Total	$mg.L^{-1}$	0,08	0,6	n.d.	0,5	n.d.	n.e.	0,5
Ferro	$mg.L^{-1}$	0,48	3,1	n.d.	6	n.d.	n.e.	10
Magnésio	$mg.L^{-1}$	6,26	14,7	0,1	25,4	0,1	n.e.	n.e.
Zinco	$mg.L^{-1}$	0,13	1,7	0,01	3,3	0,02	n.e.	2

*1 via; n.e. = não exige; n.d. = não detectado ao limite de detecção: Alumínio: 0,4753; DBO_5: 5; DQO: 3,1; Fósforo: 0,012; Nitrito: 0,0055; Nitrogênio Amoniacal: 5; Nitrogênio Total: 1; SSF: 1; SST: 1; SSV:1; Coliformes Termotolerantes: < 1; Coliformes Totais: < 1; Cobre: 0,0316; Cromo: 0,0343; Ferro: 0,0598; Zinco: 0,0095.

Tabela 9: Caracterização média (n = 3) do esgoto inicial, concentrado e permeado para as concentrações 6X e 8X aplicadas na OR.

Parâmetros	Unidade	Média Esgoto Inicial	Média Concen-trado 6X	Média Permeado 6X	Média Concen-trado 8X	Média Permeado 8X	Resolução CONAMA n° 430/2011	Resolução CONSEMA n° 355/2017
Carbono Total	$mg.L^{-1}$	26,6	122,3	8	142,8	7,9	n.e.	n.e.
Carbono Inorgânico	$mg.L^{-1}$	9,8	61,1	6,5	77,5	6,7	n.e.	n.e.
Carbono Orgânico Total	$mg.L^{-1}$	16,8	61,2	5	65,3	4,8	n.e.	n.e.
DBO_5	$mg\ O_2.L^{-1}$	30	61	7,5	88	10	120 ou 60% eficiência	40 – 120 (conforme vazão)
DQO	$mg\ O_2.L^{-1}$	896,5	173,2	7,6	204,1	37,7	n.e.	150 – 330 (conforme vazão)
Cor	$mg\ Pt.Co.L^{-1}$	26,7	95,7	2,7	108,3	2,7	n.e.	n.e.
Turbidez	NTU	4,6	1,8	0,1	10,5	0,1	n.e.	n.e.
pH		4,2	4	4,3	4	4,3	5 - 9	6 – 9
Temperatura	°C	22,3	25,3	25,7	26	25,7	< 40°C ou ≠ 3°C do corpo receptor	40°C
Fósforo Total	$mg.L^{-1}$	4,8	13	0,4	21,3	0,02	n.e.	1 – 4 (conforme vazão) ou 75% eficiência
Nitrato	$mg.L^{-1}$ N em NO_3^-	15,2	31,2	16,8	38	13,9	n.e.	n.e.
Nitrito	$mg.L^{-1}$ N em NO_2^-	0,4	1,4	0,3	1,3	0,3	n.e.	n.e.
Nitrogênio Amoniacal	$mg.L^{-1}$	n.d.	6,4	n.d.	8,8	n.d.	n.e.	20
Nitrogênio Total Kjeldahl	$mg.L^{-1}$	n.d.	11,8	n.d.	15	n.d.	n.e.	n.e.
Sólidos Dissolvidos Fixos	$mg.L^{-1}$	237,3	1875	2,7	2225,3	35	n.e.	n.e.
Sólidos Dissolvidos Totais	$mg.L^{-1}$	471	2371	117,7	2853	125,3	n.e.	n.e.
Sólidos Dissolvidos Voláteis	$mg.L^{-1}$	233,7	496	115	627,7	90,3	n.e.	n.e.
Sólidos Sedimentáveis	$mL.L^{-1}$	< 0,1	< 0,1	< 0,1	0,6	< 0,1	< 1	< 1
Sólidos Suspensos Fixos	$mg.L^{-1}$	n.d.	3,6	n.d.	16,5	n.d.	n.e.	n.e.
Sólidos Suspensos Totais	$mg.L^{-1}$	15,1	15,1	3	42,8	2,3	n.e.	50 – 140 (conforme vazão)
Sólidos Suspensos Voláteis	$mg.L^{-1}$	15,1	12,7	3	26,3	2,3	n.e.	n.e.

Continuação Tabela 9.

Tabela 9: Caracterização média (n = 3) do esgoto inicial, concentrado e permeado para as concentrações 6X e 8X aplicadas na OR.

Parâmetros	Unidade	Média Esgoto Inicial	Média Concen-trado 6X	Média Permeado 6X	Média Concen-trado 8X	Média Permeado 8X	Resolução CONAMA n° 430/2011	Resolução CONSEMA n° 355/2017
Coliformes Termotolerantes	NMP/100 mL Escherichia coli	$2{,}1 \times 10^{1}$	$6{,}67 \times 10^{1}$	Ausente	$6{,}33 \times 10^{1}$	Ausente	n.e.	$10^{3} – 10^{6}$ ou 90 - 95% eficiência (conforme vazão)
Coliformes Totais	NMP/100 mL	$7{,}67 \times 10^{2}$	$8{,}67 \times 10^{2}$	Ausente	8×10^{3}	Ausente	n.e.	n.e.
Alcalinidade*	$mg.L^{-1}$	62,1	346,8	18,1	368,6	21,6	n.e.	n.e.
Dureza	mg $CaCO_3$ L^{-1}	109,4	573,6	4,4	574,8	4,4	n.e.	n.e.
Cloretos	$mg.L^{-1}$	39,5	183,3	12,7	228,9	14,4	n.e.	n.e.
Condutividade	$us.cm^{-1}$	1557,5	4826,7	494,3	5506,7	584,1	n.e.	n.e.
Cálcio	$mg.L^{-1}$	51	97,6	28,6	140,5	28,8	n.e.	n.e.
Sódio	$mg.L^{-1}$	66,4	331	34,3	304	37,6	n.e.	n.e.
Sulfatos	$mg.L^{-1}$	217,4	1303,9	2,5	1219,4	1,6	n.e.	n.e.
Alumínio	$mg.L^{-1}$	0,9	5,2	n.d.	8	n.d.	n.e.	10
Cobre	$mg.L^{-1}$	0,08	1,2	n.d.	1,7	n.d.	n.e.	0,5
Cromo Total	$mg.L^{-1}$	0,08	1	n.d.	1,3	n.d.	n.e.	0,5
Ferro	$mg.L^{-1}$	0,48	10,3	n.d.	13,6	0,1	n.e.	10
Magnésio	$mg.L^{-1}$	6,26	35,8	0,5	40,9	0,5	n.e.	n.e.
Zinco	$mg.L^{-1}$	0,13	6,9	0,02	10,9	0,02	n.e.	2

*1 via; n.e. = não exige; n.d. = não detectado ao limite de detecção: Alumínio: 0,4753; DBO_5: 5; DQO: 3,1; Fósforo: 0,012; Nitrito: 0,0055; Nitrogênio Amoniacal: 5; Nitrogênio Total: 1; SSF: 1; SST: 1; SSV:1; Coliformes Termotolerantes: < 1; Coliformes Totais: < 1; Cobre: 0,0316; Cromo: 0,0343; Ferro: 0,0598; Zinco: 0,0095.

Analisando a Tabela 8 e a Tabela 9, os valores de DBO e sólidos suspensos encontrados no esgoto inicial (após tratamento por lodos ativados na ETE) ficaram próximos dos indicados na literatura para efluentes tratados por lodos ativados (20 a 30 $mg.L^{-1}$) (JORDÃO e PESSOA, 2014; VON SPERLING, 2012), ao contrário do que foi encontrado nos ensaios de pressão antes descritos, o que reforça a problemática de variação e flutuação de parâmetros físico-químicos no esgoto sanitário, conforme já descrito. O sistema de lodos ativados foi eficiente para nitrogênio total e amoniacal, visto que esses parâmetros não foram detectados no esgoto (L. D de 1 e 5 $mg.L^{-1}$, respectivamente), e que a concentração deles varia de 35- 70 e 12 a 45 $mg.L^{-1}$ no esgoto sanitário bruto, respectivamente (JORDÃO e PESSOA, 2014; VON SPERLING, 2012). Já para DQO, o sistema de lodos ativados não foi eficiente, pois a concentração desse parâmetro foi maior do que o valor de variação de um esgoto bruto (entre 200 e 800 $mg.L^{-1}$) (VON SPERLING, 2012; METCALF & EDDY, 2013; JORDÃO e PESSOA, 2014; VON SPERLING, 2014).

Embora os parâmetros físico-químico e biológico do esgoto sanitário variem, nos permeados gerados pela OR em diferentes fatores de concentração (2X, 4X, 6X e 8X) foram verificados valores semelhantes de diversos parâmetros, sendo que houve uma diferença menor que 10 $mg.L^{-1}$ entre todos os permeados para os seguintes parâmetros: carbono total, carbono inorgânico, carbono orgânico total, cloreto, cor, DBO, dureza, fósforo, magnésio, nitrato, nitrito, SST, SSV, sulfato, turbidez e zinco. Isso demonstra que, apesar do fluxo de permeado ter reduzido com o aumento do fator de concentração, a OR foi eficiente e capaz de remover parâmetros físico-químicos, resultando em valores finais semelhantes entre os fatores de concentração aplicados para os parâmetros descritos.

Os valores médios do pH do esgoto inicial, dos permeados e dos concentrados foram ácidos (4 - 4,5), permanecendo dentro do range de pH ideal para operação da OR (2 a 11) (DOW FILMTEC, 2016), não afetando assim a membrana e a operação da OR. Foram detectados coliformes termotolerantes e totais no esgoto inicial, os quais tornaram-se ausentes após a aplicação de OR em todos os permeados, reforçando a eficiência da osmose reversa na desinfecção do esgoto (SILVA, 2014; OLIVEIRA, 2017, VENZKE et al., 2017). Não foram detectados chumbo e níquel em nenhuma amostra, a um limite de detecção de 0,0112 e 0,0643 $mg.L^{-1}$, respectivamente, o que era esperado para esgoto sanitário (VON SPERLING, 2012; METCALF & EDDY, 2013; JORDÃO e PESSOA, 2014; VON SPERLING, 2014).

Comparando-se os resultados obtidos com a legislação vigente para descarte de esgoto em recursos hídricos (Resolução CONSEMA n° 355/2017 e Resolução CONAMA n° 430/2011), todos os concentrados gerados não atingiram algum parâmetro para lançamento

em recurso hídrico, confirmando a necessidade de posterior tratamento. O pH ficou abaixo do valor permitido para todas as amostras, inclusive no esgoto inicial, havendo a necessidade de ajuste deste parâmetro para 6 para seu lançamento em recurso hídrico. O parâmetro DQO não atendia à CONSEMA n° 355/2017 para nenhuma vazão de lançamento no esgoto inicial (após lodos ativados), passando a atendê-la em todos os permeados. O parâmetro fósforo também não atendia à CONSEMA n° 355/2017 no esgoto inicial para todas as vazões de lançamento da norma, passando a atendê-la em todos os permeados gerados. Cabe salientar que para os parâmetros DBO, nitrogênio amoniacal, sólidos sedimentáveis, SST, temperatura, alumínio, cobre, chumbo, cromo, ferro, níquel e zinco exigidos por essas legislações, o tratamento de lodos ativados na ETE de Novo Hamburgo atingiu os padrões de lançamento, conforme também constatado no esgoto utilizado para os ensaios anteriores com diferentes pressões aplicadas.

Ao comparar-se as amostras de esgoto, concentrado e permeado com os limites estabelecidos para reuso industrial em torres de resfriamento (MANCUSO e SANTOS, 2003) e caldeiras (MIERZWA e HESPANHOL, 2005), o pH apresentou valores abaixo do indicado em todas as amostras (6 a 9 para resfriamento e 8,2 a 9 para caldeiras). Utilizando os valores indicados para reuso em torres de resfriamento, que requerem um grau de qualidade de água menos restritivo quando comparados com a água para alimentação de caldeiras (VENZKE, 2016), todos os permeados atenderam ao recomendado. Assim, o permeado, ao invés de ser descartado em um recurso hídrico, mesmo atendendo a legislação para tal, poderia ser utilizado em torres de resfriamento no setor industrial, contribuindo para redução do volume de água captado para essa finalidade na indústria, sendo necessário apenas realizar uma correção do pH com soluções alcalinas antes do uso. Silva (2014) ao tratar esgoto com UF e OR, também aplicando 6 bar de pressão na OR, detectou que o permeado da OR poderia ser reutilizado tanto para torres de resfriamento como para caldeiras, necessitando também de um ajuste do pH apenas. Ressalta-se que no trabalho de Silva (2014) a OR tratou o permeado gerado na UF após tratamento do esgoto.

Taheran et al. (2016) e Ferreira (2016) indicam que quanto mais concentrada for a alimentação do sistema, maior será a concentração de íons no permeado produzido, o que de fato ocorreu nos ensaios desta tese. À medida que o fator de concentração aumentou, cloretos, magnésio e sódio tanto dos permeados como da alimentação da OR (concentrados) também aumentaram, devido ao fato que a alimentação inicial concentrou cada vez mais íons, dos quais parte acabaram passando para o permeado. A mesma tendência ocorreu com o cálcio, sendo que apenas no permeado 2X o valor foi maior (apenas 0,7 $mg.L^{-1}$ a mais) que os outros

permeados. Assim, pode-se confirmar que a qualidade do permeado é influenciada diretamente pela qualidade da alimentação, piorando à medida que o a alimentação da OR for concentrando (COLLA et al., 2016; FERREIRA, 2016; ANSARI et al., 2017).

Shanmuganathan et al. (2014) reportam que o aumento da concentração de íons no permeado conforme a concentração desses íons aumentam na alimentação do sistema, ocorre devido aos locais de adsorção das membranas atingirem a saturação em altas concentrações de sal, com menos locais de adsorção disponíveis para posterior adsorção. Outro motivo abordado pelos autores estaria ligado a um inchaço dos poros da membrana em alta concentração de sal. Além disso, Cui et al. (2016) indicam que a quantidade de soluto no permeado é proporcional ao gradiente de concentração na alimentação. Assim, quanto maior a redução do fluxo do permeado, que neste trabalho ocorreu em decorrência do aumento do fator de concentração do esgoto, menor será a rejeição ao soluto.

Apesar disso, foram obtidas reduções de até 90,7% de condutividade (permeado 2X) e rejeição acima de 88% para alumínio, ferro, magnésio, cloreto, sódio e sulfato em todas as recuperações de permeado testadas, o que indica que mesmo aumentando a concentração de íons na alimentação, foi possível alcançar essas remoções dos mesmos. A redução da condutividade foi menor que a encontrada por Bunani et al. (2015), que alcançaram 94,6% de redução desse parâmetro. Porém, os autores aplicaram 10 bar de pressão, ao passo que esta tese utilizou 6 bar.

Em relação aos nutrientes analisados, não foram detectados nitrogênio total (NT) e amoniacal (NA) no esgoto inicial e nos permeados, porém foram detectados em todos os concentrados gerados. Já fósforo foi detectado no esgoto inicial e em todos os concentrados, sendo removido nos permeados da osmose reversa, atingindo mais de 99% de eficiência de remoção nos permeados 2X, 4X e 8X e 96,6% no permeado 6X. Silva (2014) também obteve altas remoções de nutrientes ao tratar esgoto por OR: 100% de fósforo e 97% de nitrogênio amoniacal. A remoção de fósforo foi maior do que a encontrada por Chon, Cho e Shon (2013), que avaliaram a remoção de nutrientes em esgoto sanitário por vários processos incluindo a OR, e alcançaram 89% de remoção desse parâmetro.

De acordo com Luo et al. (2016) e Conley et al. (2009), o fósforo é considerado um contaminante que pode resultar em eutrofização severa de recursos hídricos e florações de cianobactérias, as quais podem ser tóxicas para o meio ambiente. Portanto, há a necessidade de reduzir os insumos antropogênicos (como o esgoto sanitário) de nutrientes para os ecossistemas aquáticos, a fim de proteger o suprimento de água potável e reduzir a eutrofização e a proliferação de algas nocivas ao meio ambiente. Assim, a OR mostra-se

eficiente na remoção de fósforo, permitindo que este parâmetro atenda a legislação de descarte em recursos hídricos, e principalmente evitando problemas relacionados a contaminação e eutrofização de recursos hídricos.

Os concentrados da alimentação do sistema foram comparados com os permeados gerados em cada fator de concentração estudado, sendo possível comparar as porcentagens de remoção para os parâmetros analisados, as quais estão demonstradas na Figura 28 a seguir.

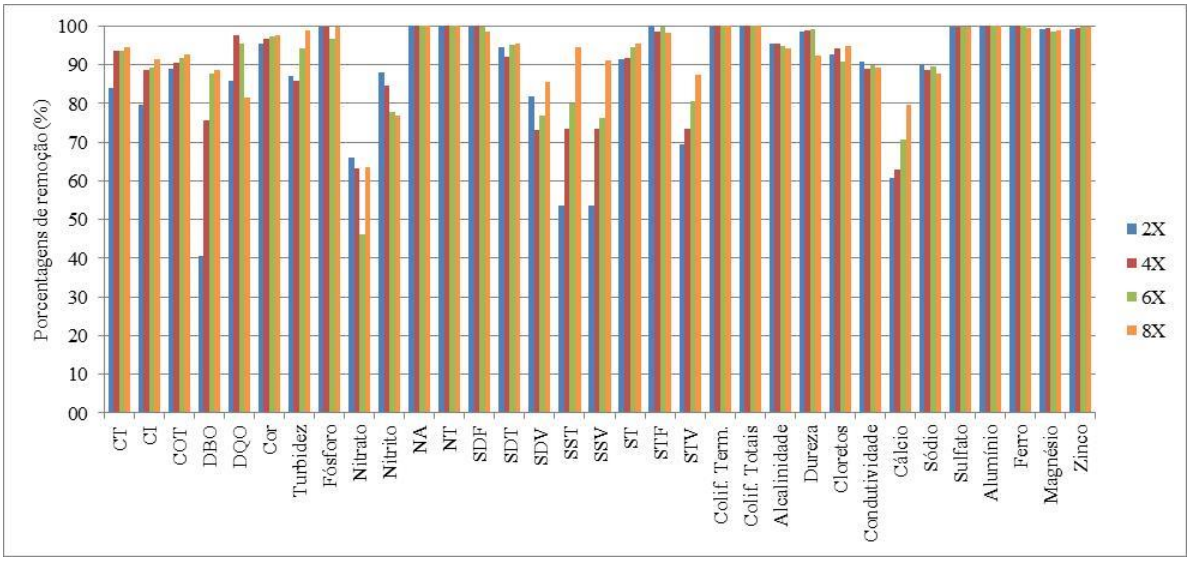


Figura 28: Porcentagens de remoção para os parâmetros analisados em cada fator de concentração estudado na OR.

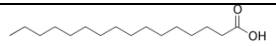
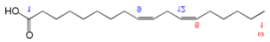
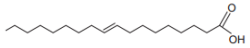
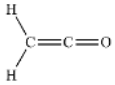
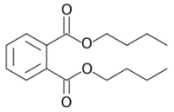
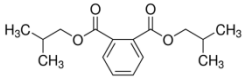
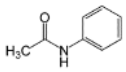
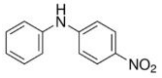
A Figura 28, além de reforçar as altas remoções da OR para coliformes, condutividade, alumínio, ferro, magnésio, cloreto, sódio, sulfato, NT, NA e P já descritas, demonstra que à medida que o fator de concentração da alimentação aumentou, com o consequente aumento do valor da concentração dos parâmetros na alimentação, foi possível observar um aumento gradativo na eficiência de remoção para CT, CI, COT, DBO, cor, sólidos (ST, SST, SSV e STV), cálcio e zinco nos permeados.

O permeado 8X (87,5% de recuperação) também obteve maiores porcentagens de remoções, se comparado com os outros permeados, para cloretos e turbidez. Após a concentração de 4X (75% de recuperação de permeado) foi possível alcançar remoções acima de 90% para os parâmetros correspondentes a matéria orgânica (CT, COT e DQO). Ainda, o permeado 4X obteve o menor valor final de CT (5,6 $mg.L^{-1}$) e essa configuração alcançou a maior remoção de DQO (97,6%). Os resultados de remoção de COT e DQO foram maiores do que os reportados por Bunani et al. (2015), que relataram obter remoção moderada de COT (76,4%) e DQO (84%) no tratamento terciário de esgoto sanitário por RO, ao aplicar 10 bar.

Estes resultados reforçam a indicação do uso da osmose reversa na remoção de matéria orgânica em efluentes (ZHANG et al., 2012; CHELME-AYALA et al., 2013), destacando que no caso desta tese essa remoção foi alcançada com recuperação de 75% de permeado, concentrando o esgoto em 4X na alimentação do sistema, o que é considerado satisfatório e acima do operado em OR (40 – 60% de recuperação) (MCGOVERN et al., 2014; VENZKE et al., 2018).

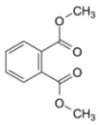
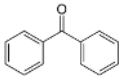
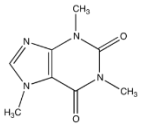
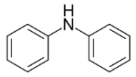
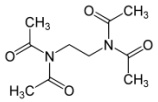
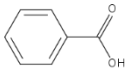
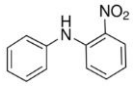
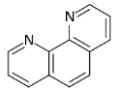
A Tabela 10 apresenta os compostos orgânicos encontrados no esgoto inicial (tratado por lodos ativados) e nos permeados em todas as recuperações testadas. Foram considerados compostos com similaridade do pico acima de 90%. A Tabela 10 demonstra ainda a massa molar e a estrutura química de cada composto encontrado.

Tabela 10: Compostos orgânicos encontrados no esgoto inicial e nos permeados com diferentes concentrações da alimentação na OR.

Composto	Fórmula	Estrutura Química	Massa Molar ($g.mol^{-1}$)	Esgoto	Permeado 2X	Permeado 4X	Permeado 6X	Permeado 8X
Metil éster, ácido hexadecanoico	$C_{16}H_{32}O_2$		256,4	Sim	Sim	Sim	Sim	Sim
(E,E)-metil éster, ácido 9,12-octadienoico	$C_{18}H_{33}O_2$		280,5	Sim	Sim	Sim	Sim	Sim
(Z)-metil éster, ácido 9-octadecenoico	$C_{18}H_{34}O_2$		282,5	Sim	Sim	Sim	Não	Sim
1-docoseno	$C_{22}H_{44}$		308,6	Sim	Sim	Sim	Sim	Sim
Ceteno	C_2H_2O		42,0	Sim	Sim	Sim	Sim	Sim
1-nonadeceno	$C_{19}H_{38}$		266	Sim	Sim	Sim	Sim	Sim
Dibutil ftalato	$C_{16}H_{22}O_4$		278,3	Sim	Sim	Sim	Sim	Sim
Bis(2-metilpropil) éster, ácido 1,2 benzenodicarboxílico	$C_{16}H_{22}O_4$		278	Sim	Sim	Sim	Sim	Sim
N-fenil-acetamida	$C_8H_5NH_3O$		135,2	Sim	Sim	Não	Sim	Sim
Ftalimida	$C_8H_5NO_2$		147,1	Sim	Não	Sim	Sim	Sim
4-nitro-N-fenil-benzenamida	$C_{12}H_{10}N_2O_2$		214,2	Sim	Sim	Sim	Não	Sim

Continuação Tabela 10

Tabela 10: Compostos orgânicos encontrados no esgoto inicial e nos permeados com diferentes concentrações da alimentação na OR.

Composto	Fórmula	Estrutura Química	Massa Molar ($g.mol^{-1}$)	Esgoto	Permeado 2X	Permeado 4X	Permeado 6X	Permeado 8X
2-pirrolidinona	C_4H_7NO		85,1	Sim	Não	Sim	Sim	Sim
Dimetil ftalato	$C_{10}H_{10}O_4$		194,2	Sim	Não	Não	Não	Sim
Benzofenona	$C_{13}H_{10}O$		182,2	Sim	Não	Não	Não	Sim
Cafeína	$C_8H_{10}N_4O_2$		194,2	Sim	Não	Não	Sim	Não
Difenilamina	$C_{12}H_{11}N$		169,2	Sim	Não	Não	Não	Não
N,N,N',N'-tetraacetiletilenodiamina	$C_{10}H_{16}N_2O_4$		228,1	Sim	Não	Não	Não	Não
Ácido benzoico	$C_7H_6O_2$		122,1	Sim	Não	Não	Não	Não
2-nitro-N-fenil-benzenamina	$C_{12}H_{10}N_2O_2$		214,2	Sim	Não	Não	Não	Não
o-fenantrolina	$C_{12}H_8N_2$		180,3	Sim	Não	Não	Não	Não

Os resultados qualitativos dos compostos orgânicos no esgoto inicial apresentados na Tabela 10 demonstraram presença de compostos usados na produção de fármacos, cosméticos, plásticos, solventes, indústria alimentar e do couro, o que corrobora com a detecção de poluentes emergentes em recursos hídricos (AQUINO, BRANDT e CHERNICHARO, 2013; LUO et al, 2014; BRACK et al, 2015; HAMZA, IORHEMEN e TAY, 2016; GABARRÓN et al., 2016), visto que esse esgoto é lançado em um arroio do município de Novo Hamburgo.

Foram detectados 20 compostos orgânicos no esgoto, 12 compostos a mais do que aqueles encontrados nos ensaios anteriores de pressão da osmose, o que novamente reforça a variabilidade do esgoto sanitário. Embora a OR seja um processo reconhecidamente eficiente na remoção de poluentes (TAHERAN et al., 2016; KIM et al., 2018; ABTAHI et al., 2019), desses 20 compostos orgânicos presentes no esgoto, 15 compostos foram detectados nos permeados. Cabe ressaltar que os compostos foram detectados na forma qualitativa, não havendo informações sobre a concentração dos compostos no permeado. A quantidade detectada de compostos orgânicos foi inferior ao encontrado por Klauck (2018) que, ao tratar efluente petroquímico que recebia também esgoto sanitário, observou a presença de 25 compostos orgânicos presentes no permeado resultante do processo de OR.

Cinco compostos orgânicos foram detectados no esgoto inicial e não foram detectados em nenhum permeado. Além desses 5 compostos, 5 não passaram para os permeados 2X e 6X (o que corresponderia a 50% de rejeição aos compostos orgânicos), 4 não passaram para o permeado 4X (o que corresponderia a 45% de rejeição aos compostos orgânicos) e somente 1 não passou para o permeado 8X (o que corresponderia a 30% de rejeição aos compostos orgânicos). Dentre os compostos orgânicos detectados no esgoto, 2-pirrolidinona e ácido benzoico possuem características de genotoxicidade e possível risco ambiental, de acordo com os dados da DSSTox (USEPA, 2019). A 2-pirrolidinona permaneceu em três permeados gerados. Já o ácido benzoico, o qual é considerado carcinogênico e possui alta toxicidade a organismos aquáticos (YADAV et al., 2019; USEPA, 2019), não foi detectado em todos os permeados gerados.

Taheran et al. (2016) relatam que a previsão da remoção de compostos em OR é difícil, pois depende das propriedades físico-químicas do composto, propriedades da membrana, interações membrana-soluto e da matriz influente. Assim como nos testes de pressão, houve uma predominância de compostos com cadeia linear em sua estrutura química permearem pela membrana de osmose, independente do fator de concentração do esgoto. Isto

pode estar relacionado ao fato do volume molecular do composto de cadeia linear ser menor do que dos outros compostos (TAHERAN et al., 2016; XIE et al., 2012), conforme relatado no capítulo dos ensaios de pressão na OR.

Entretanto, não existem estudos conclusivos quanto ao comportamento de compostos orgânicos presentes em permeados de efluentes tratados por membranas de OR, bem como quanto aos parâmetros que podem influenciar a eficiência de remoção desses compostos na OR. Contudo, a presença de compostos no permeado está relacionada à capacidade de rejeição da membrana, determinada pela sua composição química, interação eletrostática, interação hidrofóbica, exclusão por tamanho de composto, bem como pelas condições operacionais do sistema (DOLAR et al., 2012; GEANIYU et al., 2015,CUI et al., 2016; KLAUCK, 2018; KIM et al., 2018).

Sendo assim, a OR mostrou-se uma alternativa atraente para o tratamento terciário de esgoto sanitário. Apesar de não remover todos os compostos orgânicos do esgoto, esse sistema gerou permeados que atendem a legislação vigente para descarte em corpos hídricos e podem ser aplicados no reuso industrial, diminuindo assim tanto a poluição de recursos hídricos como a necessidade de captação de água para uso industrial, com a aplicação de uma pressão de trabalho de 6 bar.

Com base nos resultados obtidos e discutidos, considerando a vazão de permeado gerada, a qualidade do permeado, a eficiência de remoção do sistema e rejeição a compostos orgânicos, atrelada ao atendimento da legislação vigente e possibilidade de reuso do permeado, indica-se uma concentração do esgoto sanitário para alimentação do sistema de osmose reversa na ordem de 4X, o que corresponde a uma recuperação de permeado de 75%.

Ainda, após esta definição, realizou-se ensaios de toxicidade em *Allium cepa* (cebolas) a fim de verificar se as amostras do esgoto inicial (tratado por lodos ativados), concentrado 4X e permeado recuperado em 75% poderiam ser tóxicas. A Figura 29 apresenta o gráfico comparativo do crescimento radicular (toxicidade aguda) das amostras com o grupo controle. Analisou-se as amostras sem diluição (100%) e com diluição de 2X (50%). A Tabela 11 reporta o crescimento radicular, o índice mitótico (IM) e as alterações cromossômicas (AC) analisados nas raízes das cebolas por microscópio nas amostras sem diluição (100%), comparadas com o grupo controle e utilizando a análise estatística.

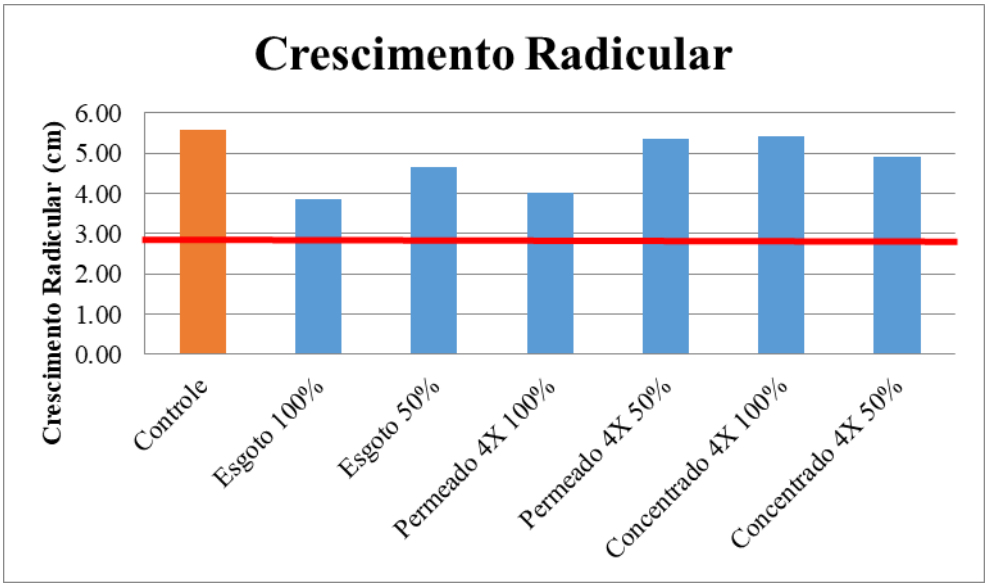


Figura 29: Crescimento radicular médio do esgoto, permeado 4X e concentrado 4X gerados na OR em comparação com o grupo controle.

Tabela 11: Crescimento Radicular, Índice Mitótico e Alterações Cromossômicas (n=5) no esgoto, permeado 4X e concentrado 4X gerados na OR em comparação com o grupo controle.

Amostra	Crescimento Radicular (cm)	Índice Mitótico (IM)	Alterações Cromossômicas (AC)
Experimento 1			
Controle	6,7 ± 0,7^{a}	8,7 ± 1,2^{a}	1,0 ± 1,7^{a}
Esgoto	5,0 ± 0,3^{b}	6,9 ± 1,4^{ab}	3,0 ± 1,5^{ab}
Permeado 4X	5,0 ± 0,7^{b}	7,9 ± 1,7^{ab}	1,6 ±2,6^{a}
Concentrado 4X	5,8 ± 0,6^{ab}	6,1 ± 1,3^{b}	4,5 ± 1,9^{b}
p	0,001*	0,047*	0,049*
Experimento 2			
Controle	3,6 ± 0,5^{ab}	8,5 ± 1,3^{a}	1,2 ± 2,2
Esgoto	2,4 ± 0,8^{a}	8,6 ± 2,4^{a}	1,3 ± 1,2
Permeado 4X	2,8 ± 0,9^{a}	4,2 ± 1,4^{b}	2,7 ± 2,2
Concentrado 4X	4,3 ± 1,0^{b}	4,5 ± 1,1^{b}	2,8 ± 1,8
p	0,009*	<0,001*	0,402

n = 5; *Diferença estatisticamente significativa entre os tratamentos (ANOVA; $p < 0.05$). Os valores do mesmo experimento e na mesma coluna com letras ^{ab} diferentes são significativamente diferente um do outro (Tukey test).

Com base na Figura 29, pode-se indicar que todas as amostras não apresentaram evidências de toxicidade, tendo em vista que o crescimento radicular de todas as amostras foi superior ao F50 (50%) do grupo controle (RANK e NIELSEN, 1998; KLAUCK, 2018). O fato do esgoto possuir nutrientes fez inclusive com que o concentrado tivesse crescimento radicular maior do que o esgoto e o permeado. Porém, ao verificar a análise estatística da análise das raízes por microscopia na Tabela 11, pode-se constatar diferença estatisticamente

significativa do concentrado em relação ao controle no índice mitótico (IM) nos dois experimentos, e nas alterações cromossômicas (AC) no experimento 1, que apresentou diferença significativa (*) para AC em relação ao grupo controle, o que revela seu potencial citotóxico e genotóxico, além de reforçar a necessidade de tratamento do concentrado da OR antes de ser disposto no meio ambiente. Sun et al. (2014) associam o risco tóxico do concentrado de OR após tratamento de esgoto sanitário à presença de compostos orgânicos no esgoto, os quais foram detectados nesse estudo e estão descritos nas Tabelas 6 e 10. Costa, Monteiro e Batista (2017) analisaram toxicidade em *Allium cepa* de esgoto bruto e após tratamento de lagoas de estabilização e verificaram potencialidade genotóxica nas duas amostras.

O fato do esgoto inicial não apresentar evidências de toxicidade nesta tese pode estar relacionado a ele ser coletado após lodos ativados, e compostos em altas concentrações com evidências de toxicidade podem ter ficado no lodo desse processo. Carita, Mazzeo e Marin-Morales (2019) estudaram a toxicidade através de *Allium cepa* em lodos de diferentes estações de tratamento de esgoto urbano localizadas no Brasil, incluindo lodos após o processo convencional de lodos ativados. Os autores observaram efeitos genotóxicos em todas as amostras de lodos, através da diferença significativa em relação ao grupo controle.

5.2 PROCESSOS OXIDATIVOS AVANÇADOS

5.2.1 Processos Oxidativos Avançados aplicados no concentrado de esgoto da OR

Os valores médios dos parâmetros físico-químicos e biológicos da aplicação de Eletro-Oxidação (EO), Ozônio em pH 10 (O_3) e Eletro-Oxidação/Ozônio em pH 10 (EO/O_3) no tratamento do concentrado 4 vezes gerado na OR são apresentados na Tabela 12, Tabela 13 e Tabela 14, respectivamente. As tabelas também demonstram os padrões de lançamento de descarte em corpos de água para efluentes sanitários (esgoto) exigidos pela Resolução CONAMA n° 430/2011 e Resolução CONSEMA n° 355/2017. Os desvios padrões de cada

tratamento encontram-se anexo a esta tese (Tabelas 21, 22 e 23 para EO, O_3 e EO/O_3, respectivamente).

Tabela 12: Valores médios (n=3) de parâmetros físico-químicos e biológicos da aplicação de Eletro-Oxidação (EO) no concentrado OR 4X (t = 0h).

Parâmetros	Unidade	Média EO 0h	Média EO 15h	Média EO 20h	Resolução CONAMA n° 430/2011	Resolução CONSEMA n° 355/2017
Carbono Inorgânico	$mg.L^{-1}$	49	30.2	22.3	n.e.	n.e.
Carbono Orgânico	$mg.L^{-1}$	18.9	28.5	21.1	n.e.	n.e.
Carbono Total	$mg.L^{-1}$	67,9	58.7	43.4	n.e.	n.e.
DBO_5	$mg\ O_2.L^{-1}$	n.d.	n.d.	n.d.	120 ou 60% eficiência	40 – 120 (conforme vazão)
DQO	$mg\ O_2.L^{-1}$	99.7	69.7	75.2	n.e.	150 – 330 (conforme vazão)
DBO/DQO		0.201	0.306	0.277		
Cor Aparente	$mg\ Pt.Co^{-1}$	137.5	62.0	66.9	n.e.	n.e.
Cor	$mg\ Pt.Co^{-1}$	72.4	n.d.	n.d.	n.e.	n.e.
Turbidez	NTU	29.4	24.6	26.9	n.e.	n.e.
pH		7.8	8.6	8.4	5 - 9	6 – 9
Temperatura	°C	30	37	38	< 40°C ou ≠ 3°C do corpo receptor	40°C
Fósforo Total	$mg.L^{-1}$	5.3	4.3	3.7	n.e.	1 – 4 (conforme vazão) ou 75% eficiência
Nitrato	$mg.L^{-1}$ N em NO_3	11.3	5.8	4.7	n.e.	n.e.
Nitrito	$mg.L^{-1}$ N em NO_2	n.d.	n.d.	n.d.	n.e.	n.e.
Nitrogênio Amoniacal	$mg.L^{-1}$	15.2	n.d.	n.d.	n.e.	20
Nitrogênio Total Kjeldahl	$mg.L^{-1}$	17.0	n.d.	n.d.	n.e.	n.e.
Sólidos Dissolvidos Totais	$mg.L^{-1}$	662.3	683.7	687.7	n.e.	n.e.
Sólidos Suspensos Totais	$mg.L^{-1}$	46.0	29.2	29.4	n.e.	n.e.
Sólidos Totais	$mg.L^{-1}$	734.7	742.7	775.0	n.e.	n.e.
Coliformes Termotolerantes	NMP/100 mL Escherichia coli	8.3×10^2	n.d.	n.d.	n.e.	$10^3 – 10^6$ ou 90 - 95% eficiência (conforme vazão)
Coliformes Totais	NMP/100 mL	2.8×10^3	n.d.	n.d.	n.e.	n.e.
Condutividade	$us.cm^{-1}$	1105.9	1033.2	1052.8	n.e.	n.e.
Cloreto	$mg.L^{-1}$	98.0	77.1	71.7	n.e.	n.e.
Sulfato	$mg.L^{-1}$	146.2	168.5	173.0	n.e.	n.e.

n.e. = não exige; n.d. = não detectado ao limite de quantificação: Cor: 6,4; DBO_5: 20; DQO: 45,07; Fósforo: 0,023; Nitrito: 0,376; Nitrogênio Amoniacal: 0,99; Nitrogênio Total: 2,4; Coliformes Termotolerantes: < 1; Coliformes Totais: < 1.

Tabela 13: Valores médios (n=2) de parâmetros físico-químicos e biológicos da aplicação de Ozônio (O_3) no concentrado OR 4X (t = 0h).

Parâmetros	Unidade	Média O_3 0h	Média O_3 15h	Média O_3 20h	Resolução CONAMA n° 430/2011	Resolução CONSEMA n° 355/2017
Carbono Inorgânico	$mg.L^{-1}$	42.1	92.3	73.7	n.e.	n.e.
Carbono Orgânico	$mg.L^{-1}$	15.6	22.0	13.8	n.e.	n.e.
Carbono Total	$mg.L^{-1}$	57.7	114.2	87.5	n.e.	n.e.
DBO_5	$mg\ O_2.L^{-1}$	n.d.	21.0	n.d.	120 ou 60% eficiência	40 – 120 (conforme vazão)
DQO	$mg\ O_2.L^{-1}$	50.2	51.7	45.5	n.e.	150 – 330 (conforme vazão)
DBO/DQO		0.403	0.416	0.440		
Cor Aparente	$mg\ Pt\text{-}Co.\ L^{-1}$	122.2	102.6	100.8	n.e.	n.e.
Cor	$mg\ Pt\text{-}Co.\ L^{-1}$	106.0	11.9	12.3	n.e.	n.e.
Turbidez	NTU	7.6	71.7	67.8	n.e.	n.e.
pH		10.0	10.4	10.0	5 - 9	6 – 9
Temperatura	°C	22.7	21.9	23.6	< 40°C ou ≠ 3°C do corpo receptor	40°C
Fósforo Total	$mg.L^{-1}$	11.4	9.8	9.9	n.e.	1 – 4 (conforme vazão) ou 75% eficiência
Nitrato	$mg.L^{-1}$ N em NO_3	15.1	19.7	21.0	n.e.	n.e.
Nitrito	$mg.L^{-1}$ N em NO_2	0.8	0.5	0.7	n.e.	n.e.
Nitrogênio Amoniacal	$mg.L^{-1}$	1.1	1.3	1.4	n.e.	20
Nitrogênio Total Kjeldahl	$mg.L^{-1}$	3.2	3.5	3.4	n.e.	n.e.
Coliformes Termotolerantes (Escherichia Coli)	NMP/100 mL Escherichia coli	2×10^2	n.d.	n.d.	n.e.	$10^3 – 10^6$ ou 90 - 95% eficiência (conforme vazão)
Coliformes Totais	NMP/100 mL	1.8×10^3	n.d.	n.d.	n.e.	n.e.
Condutividade	$us.cm^{-1}$	1429.0	2773.3	2662.7	n.e.	n.e.
Cloreto	$mg.L^{-1}$	156.7	179.4	185.8	n.e.	n.e.

n.e. = não exige; n.d. = não detectado ao limite de quantificação: DBO_5: 20; DQO: 45,07; Fósforo: 0,023; Nitrito: 0,376; Nitrogênio Amoniacal: 0,99; Nitrogênio Total: 2,4; Coliformes Termotolerantes: < 1; Coliformes Totais: < 1.

Tabela 14: Valores médios (n = 2) de parâmetros físico-químicos e biológicos da aplicação de Eletro-Oxidação/Ozônio (EO/O_3) no concentrado OR 4X (t = 0h).

Parâmetros	Unidade	Média EO/O_3 0h*	Média EO/O_3 10h	Média EO/O_3 20h	Resolução CONAMA n° 430/2011	Resolução CONSEMA n° 355/2017
Carbono Inorgânico	$mg.L^{-1}$	36.2	53.5	98.5	n.e.	n.e.
Carbono Orgânico	$mg.L^{-1}$	11.8	8.3	17.0	n.e.	n.e.
Carbono Total	$mg.L^{-1}$	48.1	61.8	115.5	n.e.	n.e.
DBO_5	$mg\ O_2.L^{-1}$	n.d.	n.d.	n.d.	120 ou 60% eficiência	40 – 120 (conforme vazão)
DQO	$mg\ O_2.L^{-1}$	45.1	45.1	54.7	n.e.	150 – 330 (conforme vazão)
DBO/DQO		0.440	0.444	0.377		
Cor Aparente	mg Pt-Co. L^{-1}	113.7	45.6	166.3	n.e.	n.e.
Cor	mg Pt-Co. L^{-1}	109.0	12.5	25.6	n.e.	n.e.
Turbidez	NTU	2.6	32.3	68.8	n.e.	n.e.
pH		10.0	10.4	10.0	5 - 9	6 – 9
Temperatura	°C	17.6	33.8	32.1	< 40°C ou ≠ 3°C do corpo receptor	40°C
Fósforo Total	$mg.L^{-1}$	10.6	4.8	4.5	n.e.	1 – 4 (conforme vazão) ou 75% eficiência
Nitrato	$mg.L^{-1}$ N em NO_3	16.7	14.4	19.2	n.e.	n.e.
Nitrito	$mg.L^{-1}$ N em NO_2	n.d.	n.d.	n.d.	n.e.	n.e.
Nitrogênio Amoniacal	$mg.L^{-1}$	n.d.	n.d.	n.d.	n.e.	20
Nitrogênio total Kjeldahl	$mg.L^{-1}$	n.d.	n.d.	n.d.	n.e.	n.e.
Coliformes Termotolerantes (Escherichia Coli)	NMP/100 mL Escherichia coli	5×10^0	n.d.	n.d.	n.e.	$10^3 – 10^6$ ou 90 - 95% eficiência (conforme vazão)
Coliformes Totais	NMP/100 mL	1.5×10^2	n.d.	n.d.	n.e.	n.e.
Condutividade	$us.cm^{-1}$	1417.0	1965.0	2380.0	n.e.	n.e.
Cloreto	$mg.L^{-1}$	163.4	116.5	115.4	n.e.	n.e.

* n = 1; n.e. = não exige; n.d. = não detectado ao limite de quantificação: DBO_5: 20; DQO: 45,07; Fósforo: 0,023; Nitrito: 0,376; Nitrogênio Amoniacal: 0,99; Nitrogênio Total: 2,4; Coliformes Termotolerantes: < 1; Coliformes Totais: < 1.

Através da análise das Tabelas 12, 13 e 14, pode-se observar que o pH das amostras utilizadas na EO, POA no qual não houve ajuste inicial de pH, variou de 7,8 a 8,6, o que pode ter sido vantajoso para esse sistema de tratamento, visto que Martínez-Huitle et al. (2018) relatam que as espécies eletroativas em meio alcalino são mais facilmente oxidadas do que em meio ácido. O pH permaneceu na faixa de 10 nos processos que utilizaram ozônio (O_3 e EO/O_3), visto que nesses dois ensaios ocorreu o ajuste do pH para 10 antes de iniciá-los,

permitindo assim a geração de radicais hidroxila com O_3 (ALMOMANI et al., 2018; MIKLOS et al., 2018b; IKEHATA e LI, 2018). Além da geração de radicais hidroxila, como houve presença de cloretos (98 – 157 $mg.L^{-1}$) nas amostras iniciais, a geração de hipoclorito pode ter auxiliado na degradação dos compostos (PÉREZ et al., 2010).

É possível verificar que os valores de condutividade foram maiores no tempo inicial e aumentaram nos POA que utilizaram O_3, provavelmente pelo fato de ser adicionado NaOH (eletrólito que conduz corrente elétrica) para ajuste do pH nesses processos. Os valores de turbidez também aumentaram após os processos de O_3 e EO/O_3. Os parâmetros cor verdadeira (a qual é analisada após filtrar a amostra) e cor aparente também estão relacionados ao aumento da turbidez, visto que a cor aparente foi 8 e 6 vezes maior que a cor verdadeira após 20 horas de O_3 e EO/O_3, respectivamente.

Não foi detectado ozônio residual (Método SM 4500-O3 B) após os POA que utilizaram O_3. O mesmo fato foi observado por Ibáñez et al. (2013) que aplicaram ozônio (4-12 mg $O_3.L^{-1}$) em esgoto previamente tratado por sistemas convencionais e não detectaram ozônio residual na saída do tratamento de ozonização. Os autores indicaram que em virtude disso, todo o ozônio introduzido no sistema reagiu com o esgoto.

Coliformes Totais e Termotolerantes estavam presentes no concentrado OR 4X, não sendo detectados após a aplicação dos 3 POA desse estudo, comprovando a eficácia da desinfeção e remoção de patógenos dos POA (VON SPERLING, 2014; MIKLOS et al., 2018b). Bustos et al. (2010) relatam que o ozônio atinge a inativação de patógenos a taxas superiores às do cloro e que é considerado um bom desinfetante quando são utilizados longos tempos de retenção. Os autores utilizaram uma dose muito menor de ozônio (2 mg $O_3.L^{-1}$) do que a deste estudo (86 mg $O_3.L^{-1}$) para alcançar altas taxas de remoção de coliformes totais e termotolerantes em esgoto sanitário. Simão (2018) alcançou 99% de inativação de coliformes totais e termotolerantes com dose de ozônio de 0.864 mg $O_3.L^{-1}.min.^{-1}$ em 30 minutos em esgoto sanitário.

Ao comparar os parâmetros físico-químicos das amostras após os tratamentos com os POA desse trabalho com os limites estabelecidos para reuso industrial em torres de resfriamento (MANCUSO e SANTOS, 2003) e caldeiras (MIERZWA e HESPANHOL, 2005), o pH dos experimentos que utilizaram O_3 e tiveram o seu valor inicial ajustado para 10 apresentou valores acima do indicado (6 a 9 para resfriamento e 8,2 a 9 para caldeiras), já a amostra após EO atendeu ao parâmetro pH. Comparando-se com os valores para torres de

resfriamento, que são menos restritivos do que para caldeiras, fósforo não atendeu em nenhum POA aplicado e a turbidez atendeu apenas no uso da EO. É importante ressaltar que alguns parâmetros necessários para permitir o reuso industrial não foram realizados nas amostras após os POA, tais como dureza e alcalinidade, e que seriam importantes para indicação efetiva do reuso industrial. O único ensaio no qual esses parâmetros foram analisados foram na EO, sendo que os mesmos atenderam ao indicado, porém a EO não atendeu ao SDT para reuso industrial (parâmetro também realizado apenas na EO).

Já para reuso urbano em aplicações não potáveis em ambientes municipais em que o acesso público é controlado ou restrito por barreiras físicas ou institucionais, como cercas e sinalização, os valores finais de todos os POA atendem aos parâmetros DBO e coliformes recomendados no Guia para reuso de água da USEPA (2012). O pH dos experimentos que utilizaram O_3 e tiveram o seu valor inicial ajustado para 10 apresentou valores acima do indicado (6 – 9), já a amostra após EO atendeu ao parâmetro pH. Além desses parâmetros, a USEPA recomenda ainda o valor máximo de 1 $mg.L^{-1}$ para cloro residual e 30 para SST $mg.L^{-1}$. Este último parâmetro foi analisado apenas na EO e atendeu ao solicitado (29,4 $mg.L^{-1}$). Os valores finais de todos os POA também atenderam aos requisitos de reuso urbano em aplicações não potáveis com acesso público restrito para a Resolução CONSEMA n° 419/2020, necessitando apenas confirmar o valor máximo de 1 $mg.L^{-1}$ para cloro residual. Assim, para possibilitar esse reuso, de acordo com o Guia para reuso de água da USEPA (2012), seria necessário ajuste do pH (que já seria necessário para atender a legislação de descarte em recursos hídricos) e análise de cloro residual e SST em todos os POA, a fim de verificar o atendimento a esses requisitos. Já para o Estado do Rio Grande do Sul, seria necessário verificar apenas o valor de cloro residual para afirmar o reuso urbano em aplicações não potáveis com acesso público restrito.

Ao comparar os resultados obtidos com a legislação vigente para descarte de esgoto em recursos hídricos (Resolução CONSEMA n° 355/2017 e Resolução CONAMA n° 430/2011), todas as amostras atenderam a Resolução nacional (CONAMA n° 430/2011), sendo que nos experimentos que utilizaram O_3, tendo em vista que o pH inicial foi ajustado para 10 e o valor permaneceu assim, haveria a necessidade de baixar o pH para 9 antes do descarte.

O parâmetro fósforo só atendeu a Resolução do Estado do Rio Grande do Sul (CONSEMA n° 355/2017) para vazão de lançamento abaixo de 1000 m³/dia após o

tratamento com EO, passando de 5,3 $mg.L^{-1}$ para 3,7 $mg.L^{-1}$. Ressalta-se que o fósforo inicial foi maior nos outros experimentos (11,4 $mg.L^{-1}$ para O_3 e 10,6 $mg.L^{-1}$ para EO/O_3), e o mesmo reduziu para 9,9 e 4,5, respectivamente. Assim, embora a eficiência de remoção de fósforo ter sido maior ao aplicar EO/O_3 do que nos outros POA, o valor final de fósforo ficou 0,5 $mg.L^{-1}$ acima da legislação após esse tratamento. Esses dados novamente reforçam a variação do esgoto sanitário e da consequente variação de parâmetros quando o esgoto é concentrado, podendo ser necessário um tratamento complementar caso o fósforo não atenda ao padrão de lançamento.

Para a remoção de nutrientes (NT, NA, nitrato, nitrito, P), os processos que trataram o concentrado da OR com EO (EO e EO/O_3) tiveram melhores resultados, confirmando o exposto por Pérez-González, Urtiaga e Ortiz (2012), que indicam a EO como alternativa eficiente para tratamento de efluentes contendo compostos nitrogenados. Foi possível alcançar 100% de remoção para Nitrogênio Total e Amoniacal (EO), 58% para nitrato (EO) e 57% para fósforo (EO/O_3), seguido por 30% (EO) e 14% (O_3). Portanto, a combinação de O_3 com EO aumentou a eficiência de remoção de fósforo, se comparado com esses tratamentos utilizados sozinhos. Ressalta-se que não foram detectados NT e NA, a um limite de quantificação de 2,4 e 0,99 $mg.L^{-1}$ respectivamente, no concentrado da OR utilizado no POA EO/O_3. O O_3 não alcançou remoções de NT e NA, sendo que os valores iniciais foram menores nesse processo (3,2 e 1,1 $mg.L^{-1}$ respectivamente) que aqueles da EO (17 e 15,2 $mg.L^{-1}$ respectivamente). Entretanto, o O_3 removeu 12% de nitrito, que pode ter sido oxidado a nitrato, tendo em vista que a concentração de nitrato aumentou após a aplicação de O_3 e também após o uso do O_3 em combinação com EO (EO/O_3), ocorrendo a oxidação do nitrito a nitrato ($NO_2^- + O_3 \rightarrow NO_3^- + O_2$). Ressalta-se que não foram detectados nitrito no tempo inicial dos ensaios de EO e EO/O_3 a um limite de quantificação de 0,376 $mg.L^{-1}$.

Além disso, após a aplicação de EO, não foi detectada cor a um limite de quantificação de 6,4 $mg\ Pt.Co^{-1}$. Ozônio removeu 88% de cor, seguido por EO/O_3 (77%). A porcentagem de remoção de cor no ozônio foi semelhante ao encontrado por Zhou et al. (2011) que, ao aplicar 0,5 – 0,6 mg $O_3.L^{-1}$ em 600 mL de concentrado de esgoto gerado em OR por 1 hora, obtiveram 90% de remoção de cor. Ressalta-se que o estudo de Zhou et al. (2011) utilizaram concentrações muito menores do que a desta tese (86 mg $O_3.L^{-1}$) em um tempo menor de tratamento (1 h se comparado as 20 horas desta tese), porém o volume tratado por Zhou et al. (2011) também foi muito menor (600 mL comparados a 45 L desta tese).

Os valores de DBO nas amostras ficaram próximos ao limite de quantificação do método (20 $mg.L^{-1}$) ou não foram quantificados, tanto antes como após a aplicação dos POA. Foi verificada a relação DBO/DQO tendo em vista que o aumento dessa relação é um indicativo de aumento da biodegradabilidade do efluente (BELTRÁN, AGUINACO e GARCÍA-ARAYA, 2012; MARCE et al., 2016). Para tanto, assumiu-se o valor de 20 $mg.L^{-1}$ (LQ) de DBO quando este parâmetro não foi detectado. Pode-se observar que a relação DBO/DQO do concentrado aumentou em 0,076 após 20 horas de EO (0,201 – 0,277) e em 0,037 após 20 horas de O_3 (0,403 – 0,440), e reduziu 0,063 após 20 horas de EO/O_3 (0,440 – 0,377). Isto indica que houve uma oxidação parcial dos compostos recalcitrantes na EO e no O_3 (AKEN et al., 2011; BELTRÁN, AGUINACO e GARCÍA-ARAYA, 2012; RIBEIRO et al., 2015; AMETA e AMETA, 2018).

Marce et al. (2016) ao tratarem esgoto sanitário com ozônio, obtiveram aumento da relação DBO/DQO e consequentemente da biodegradabilidade do efluente com as menores doses de ozônio aplicadas no estudo. Ao aplicarem 30 mg $O_3.L^{-1}$ a relação aumentou de 0,45 para 0,50, o que correspondeu a um aumento de 0,05, valor superior ao encontrado nesta tese (0,037) com a dose de 86 mg $O_3.L^{-1}$. Já quando os autores aplicaram uma dose de 1000 mg $O_3.L^{-1}$ houve uma diminuição dessa relação, ficando entre 0,27 e 0,32. Os autores indicam que menores doses de ozônio podem ser utilizadas para melhorar a biodegradabilidade do esgoto quando há um tratamento biológico subsequente. Portanto, um aumento da biodegradabilidade do concentrado da OR poderia ter ocorrido se doses menores de ozônio fossem aplicadas.

A fim de melhorar a análise e interpretação dos resultados de DQO, COT, CI e CT, e considerando que esse parâmetros foram analisados de 5 em 5 horas em cada ensaio, a Figura 30 mostra os gráficos com o comportamento desses parâmetros em cada POA aplicado.

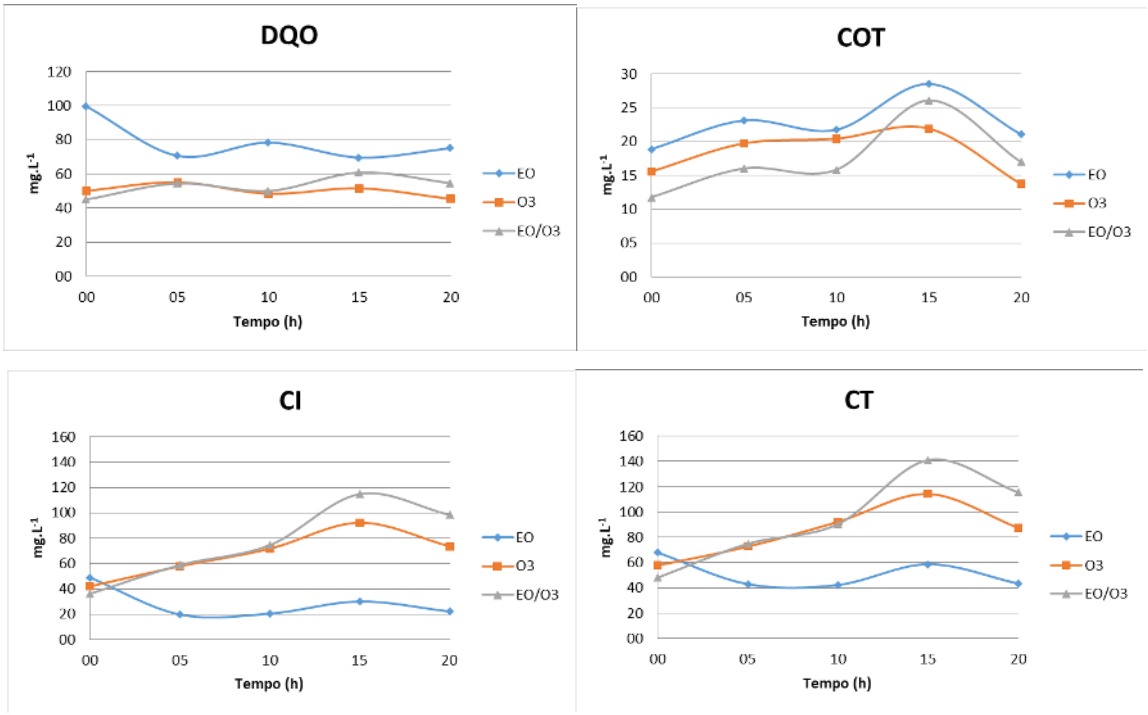


Figura 30: Gráficos com as concentrações de DQO, COT, CI e CT em função do tempo (0h, 5h, 10h, 15h e 20h) durante os POA (EO, O_3, EO/O_3) aplicados.

Ao observar a Figura 30 e os valores das Tabelas 12, 13 e 14 pode-se verificar uma redução significativa de DQO somente após aplicação de EO (remoção de 24,6%). Porém, é importante destacar que nos outros POA os valores iniciais de DQO (O_3 = 50,2 mg.L^{-1}; EO/O_3 = 45,1 mg.L^{-1}), foram menores (praticamente a metade) do que o valor inicial de DQO na EO (99,7 mg.L^{-1}), e estavam próximos ao limite de quantificação do método (45,07 mg.L^{-1}), dificultando a análise de remoção da DQO nesses POA.

Os valores de CI iniciais representaram em média 74% do valor total de CT. Sendo assim, os valores de COT tiveram menor influência no valor de CT do que os valores de CI. Ressalta-se que os valores da concentração nos gráficos da Figura 30 de COT foi de 30 mg.L^{-1} e de CI e CT de 160 mg.L^{-1}. Pode-se verificar na Figura 30 que o comportamento do CI se assemelha ao de CT, independente do POA e do tempo de ensaio. Ainda, é possível verificar que a EO foi o único POA que removeu CI (55%) e consequentemente CT (36%), ao passo que nos outros POA, o CI e o CT aumentaram. Porém, mesmo removendo CT, o COT aumentou após a EO, reforçando a predominância do CI nos valores de CT. Apesar de Beltrán, Aguinaco e García-Araya (2012) indicarem que ozônio sozinho leva a baixas reduções de COT, e Ribeiro et al. (2015) indicarem que é difícil conseguir a mineralização completa dos poluentes com apenas o uso de ozônio, o único POA que removeu COT foi o O_3 (12%). Martínez-Huitle et al. (2018) indicam que em temperaturas altas na faixa de 60°C na

EO é possível ocorrer uma redução do COT mais rápida. Porém, conforme observado nas Tabelas 12 e 13, a máxima temperatura atingida na EO foi de 38°C. Com base nesses resultados, pode-se afirmar que não houve completa mineralização dos compostos orgânicos (COMNINELLIS, 1994; SILVA et al., 2015; AMETA e AMETA, 2018).

Afonso-Olivares et al. (2016) trataram um efluente de uma estação municipal de tratamento de esgoto com valores de COT próximos ao desse estudo (20,42 $mg.L^{-1}$) por UV/H_2O_2 e também não observaram mudanças na concentração de COT após os experimentos. Já Lee et al. (2009) utilizaram ozônio para tratamento de concentrado gerado em OR em efluente de estação de tratamento de esgoto com a finalidade de melhorar a biodegradabilidade do efluente e remover COT, que também possuía concentração inicial próxima ao desta tese (15,6 $mg.L^{-1}$). Os autores utilizaram a relação DBO/COT para avaliar a biodegradabilidade do efluente, e puderam observar um aumento dessa relação de 1,8 a 3,5 vezes e uma remoção de COT entre 5,3 e 24,5%, aplicando uma dose menor de ozônio (de 3 a 10 $mg.L^{-1}$) em um tempo de contato também menor que o desta tese (de 10 a 20 minutos). Ao aplicar a relação DBO/COT nos resultados desta tese, somente após O_3 houve um aumento dessa relação (de 1,3 para 1,4), valor que ficou menor do que o encontrado por Lee et al. (2009). Isto pode estar relacionado ao exposto anteriormente por Marce et al. (2016), que indicam que menores doses de ozônio podem ser utilizadas para melhorar a biodegradabilidade do esgoto. Zhou et al. (2011) ao aplicarem uma dose menor de ozônio (0,5 – 0,6 $mgO_3.L^{-1}$) em um volume também menor (600 mL) de concentrado de esgoto gerado em OR por 1 hora alcançaram uma remoção de 22% de COD (valor inicial de 18 $mg.L^{-1}$) e um aumento da biodegradabilidade do efluente (DBO/DQO de 0,02 a 0,1).

Assim, ao utilizar os POA deste estudo (EO, O_3, EO/O_3) foi possível alcançar a desinfecção do concentrado da OR, altas remoções de carga nitrogenada e cor e remoções razoáveis de fósforo. Ainda, por não haver redução significativa de COT pode-se concluir que uma completa mineralização dos compostos orgânicos não ocorreu, podendo ter sido gerado subprodutos da oxidação.

Apesar das amostras atenderem a legislação nacional vigente para descarte em recursos hídricos após os POA, é de suma importância a verificação da presença de compostos orgânicos e análise da toxicidade do efluente, mesmo que ainda não sejam solicitados em legislação. A Tabela 15 apresenta os compostos orgânicos detectados qualitativamente por GC/MS e a respectiva área do pico nas amostras do concentrado OR 4X,

que corresponde ao tempo inicial (0h) dos POA, e após aplicação de 20h de EO, O_3 e EO/O_3. As Figuras 39, 40 e 41 mostram os cromatogramas correspondentes aos compostos orgânicos detectados qualitativamente por GC/MS antes e após a aplicação dos POA e encontram-se no anexo desta tese.

Tabela 15: Compostos orgânicos detectados qualitativamente por GC/MS antes e após a aplicação dos POA no concentrado da OR.

Composto	Área (mV.s)			
	Concentrado OR 4X (t=0h)	EO 20 h	O_3 20 h	EO/O_3 20 h
Ácido 2-propenóico, éster pentadecílico	1805186	n.d.	n.d.	n.d.
Éster bis (2-metilpropil), ácido 1,2-benzenodicarboxílico	120024	n.d.	n.d.	n.d.
Benzeno, cloro-*	115996	n.d.	n.d.	n.d.
Ciclohexano, etil-	3246432	n.d.	n.d.	n.d.
Decano, 4-metil-*	528305	n.d.	n.d.	n.d.
1-Docoseno	768001	n.d.	n.d.	n.d.
Dodecano*	433119	n.d.	n.d.	n.d.
Heptacosano	520255	n.d.	n.d.	n.d.
E-15-Heptadecenal	714702	n.d.	n.d.	n.d.
Hexacosano	329738	n.d.	n.d.	n.d.
Hexano, 3-etil-	726377	n.d.	n.d.	n.d.
9,12,15-Ácido octadecanóico, éster etílico, (Z,Z,Z)-	477965	n.d.	n.d.	n.d.
Octano, 2,3,6,7-tetrametil-	801558	n.d.	n.d.	n.d.
Octano, 3-metil-*	399266	n.d.	n.d.	n.d.
1-Octanol, 2-butil-	807296	n.d.	n.d.	n.d.
Tetracosano	188039	n.d.	n.d.	n.d.
Acetilcitrato de tributilo	2221826	n.d.	n.d.	n.d.
1-Tetradeceno	181708	n.d.	n.d.	n.d.
Benzeno, 1-etil-3-metil-*	630804	n.d.	n.d.	378721
Ftalato de bis (2-etil-hexilo)	2573971	n.d.	n.d.	2889397
Ácido n-hexadecanóico	257871	n.d.	n.d.	237103
n-Tetracosanol-1	641967	n.d.	n.d.	1052865
Heptadecano	337600	n.d.	591615	n.d.
Ácido linoléico éster etílico	7116465	n.d.	4709295	n.d.
Tetradecano	212347	n.d.	350285	n.d.
Triacetina	285940	n.d.	424314	n.d.
Benzeno, 1,2,4-trimetil-*	1158795	487565	n.d.	n.d.
Ciclohexano, 1,1,3-trimetil-	1152392	549352	n.d.	n.d.
Decano*	1382688	406757	n.d.	n.d.
Nonadecano	304411	1182056	n.d.	n.d.
Nonano*	1377875	376600	n.d.	n.d.
1-Octadeceno	1012899	948942	n.d.	n.d.
Ácido 9,12-octadecadienoico (Z, Z) -	6667997	6342447	n.d.	n.d.
Undecano*	769606	221954	n.d.	n.d.
Heneicosano	462562	n.d.	644312.9	286378

Continuação Tabela 15

Tabela 15: Compostos orgânicos detectados qualitativamente por GC/MS antes e após a aplicação dos POA no concentrado da OR.

Composto	Área (mV.s)			
	Concentrado OR 4X (t=0h)	EO 20 h	O_3 20 h	EO/O_3 20 h
1-Nonadeceno	493519	n.d.	1059048	639847
Ácido octadecanóico, éster etílico	434485	n.d.	363740	577283
Tetracloroetileno*	3069259	n.d.	2370419	4075372
p-Xileno*	321299	n.d.	171006	436709
Benzeno, 1,3-dimetil-	8844125	2501967	566912	n.d.
Ftalato de di-n-octilo	3006063	1934973	2078279	n.d.
Eicosano	573926	515684	721836	n.d.
Etanol, 2- (2-butoxietoxi) -	333806	354505	266157	n.d.
Hexadecano	400395	960551	423529	n.d.
Octadecano	526240	1744449	1090259	n.d.
Pentadecano	236197	1477791	541843	n.d.
Ácido benzoico*	539555	2077484	155403	1917256
Etilbenzeno*	732766	3879797	511505	597144
Ácido hexadecanóico, éster etílico	2152883	2090366	1853483	2538524
Ácido (E) -9-octadecenóico, éster etílico	3567306	3245847	3090203	2559119
o-Xileno*	1061197	922644	287420	197620
Éster bis (2-metilpropil), ácido 1,2-benzenodicarboxílico	n.d.	3398898	647221	296659
Ácido nonanóico*	n.d.	1223589	n.d.	n.d.
Ácido octanóico*	n.d.	363295	n.d.	n.d.
Ácido undecanóico	n.d.	448786	n.d.	n.d.
Octadecano, 2-metil-	n.d.	970069	n.d.	n.d.
Octadecano, 3-metil-	n.d.	671019	n.d.	n.d.
Tetradecano, 5-metil-	n.d.	777739	n.d.	n.d.
Tridecano	n.d.	532553	n.d.	n.d.
Ácido n-decanóico	n.d.	720601	n.d.	n.d.
Ftalato de dimetilo	n.d.	1153003	n.d.	n.d.
Metanona, (1-hidroxiciclo-hexil) fenil-	n.d.	791133	n.d.	n.d.
Ácido hexanóico, 2-etil-*	n.d.	383923	n.d.	n.d.
Heptadecano, 3-metil-	n.d.	717541	n.d.	n.d.
Heptadecano, 4-metil-	n.d.	670749	n.d.	n.d.
Heptadecano, 9-hexil-	n.d.	1099180	n.d.	n.d.
Heptadecano, 2,3-dimetil-	n.d.	1303355	n.d.	n.d.
Éter, 6-metil-heptil vinil	n.d.	194531	n.d.	n.d.
Ácido dodecanóico	n.d.	617701	n.d.	n.d.
2,6-diisopropilnaftaleno	n.d.	529821	n.d.	n.d.
Ácido linoelaídico	n.d.	4557479	n.d.	7575542
Hexadecano, 2,6,10,14-tetrametil-	n.d.	847672	313277	n.d.
2-pirrolidinona, 1-metil-	n.d.	n.d.	378542	175239
Ácido hexadecanóico, éster metílico	n.d.	n.d.	n.d.	141345
Benzenossulfonamida	n.d.	n.d.	n.d.	1492824

Continuação Tabela 15

Tabela 15: Compostos orgânicos detectados qualitativamente por GC/MS antes e após a aplicação dos POA no concentrado da OR.

Composto	Área (mV.s)			
	Concentrado OR 4X (t=0h)	EO 20 h	O_3 20 h	EO/O_3 20 h
Benzenossulfonamida, N-butil-	n.d.	n.d.	n.d.	3136246
Álcool beênico	n.d.	n.d.	n.d.	588922
Ácido dicloroacético, éster heptadecílico	n.d.	n.d.	n.d.	339976
Etanol, 1- (2-butoxietoxi) -	n.d.	n.d.	n.d.	384587
Ácido 9,12-octadecadienoico, éster etílico	n.d.	n.d.	5010282	n.d.
n-Nonadecanol-1	n.d.	n.d.	199594	n.d.
Pentadecano, 2, 6,10,14-tetrametil-	n.d.	n.d.	321865	n.d.
Ácido ftálico, éster di (2-metilbutil)	n.d.	n.d.	548762	n.d.
1-Heptadeceno	n.d.	n.d.	484009	n.d.
Eicosano, 10-metil-	n.d.	n.d.	306723	n.d.
Ftalato de diisooctilo	n.d.	n.d.	1711752	n.d.

n.d. = não detectado; *compostos considerados potencialmente genotóxicos (DSSTox USEPA, 2019).

Com base na Tabela 15, verifica-se que 51 compostos orgânicos foram identificados no concentrado 4X gerado na OR, um número muito maior do que aqueles identificados no permeado 4X (11 compostos). Desses 51 compostos identificados no concentrado da OR, 18 não foram detectados em nenhum dos 3 POA desse estudo, comprovando a capacidade dos POA em promover a degradação e/ou remoção de compostos orgânicos em efluentes (TRAM et al., 2013; OTURAN e AARON, 2014; HAMZA, IORHEMEN e TAY, 2016; RICHARDSON e KIMURA, 2017; AMETA e AMETA, 2018).

Além desses 18 compostos, outros compostos não foram detectados em cada POA especificamente, e alguns compostos reduziram sua área do pico depois da aplicação de um POA, o que pode indicar redução da concentração do composto. Após o processo de ozonização, 12 compostos orgânicos também não foram detectados, totalizando 30 compostos, corroborando com autores que relatam que a ozonização é efetiva na melhora da qualidade de efluentes municipais pela eliminação de poluentes orgânicos emergentes (LEE et al., 2013; IBÁÑEZ et al., 2013; RIZZO et al., 2019). Esta redução de compostos orgânicos deve-se as reações indiretas ocorridas quando ocorre a decomposição do ozônio (em pH alcalino) e a formação de radicais livres altamente oxidantes que reagem com os contaminantes, sendo o radical hidroxila (OH•) a principal espécie reativa formada (MARCE et al., 2016; ALMOMANI et al., 2018; MIKLOS et al., 2018b; IKEHATA e LI, 2018).

Após a aplicação da EO, 13 compostos orgânicos também não foram identificados, totalizando 31 compostos, confirmando altas taxas de degradação e remoções efetivas de

diversos compostos orgânicos, conforme relatado por Martínez-Huitle et al. (2015), Moreira et al. (2017) e Radha e Sirisha (2018).

Já a combinação de EO/O_3 obteve o maior número de remoção de compostos orgânicos: 19 compostos não identificados após sua aplicação, além dos 18 anteriormente relatados, totalizando 37 compostos orgânicos, confirmando o exposto por Metcaf & Eddy (2013) e Oh, Dong e Lim (2016), que indicam que a combinação de oxidantes em POA pode ser mais eficiente do que qualquer agente individual, além de proporcionarem um aprimoramento da taxa de degradação de contaminantes orgânicos.

Através da visualização dos cromatogramas (Figuras 39, 40 e 41 anexas a esta tese) com os picos dos compostos orgânicos detectados qualitativamente por GC/MS, é possível verificar em todos os cromatogramas picos maiores tanto no tempo inicial (0h), como após a aplicação dos POA em determinados tempos de retenção, o que pode estar ligado a compostos intermediários gerados na oxidação (RIZZO, 2011; TISSOT et al, 2012; HAMZA, IORHEMEN e TAY, 2016). Isso pode ser confirmado ao verificar a Tabela 15, que demonstra que 35 compostos orgânicos não foram identificados no concentrado da OR, mas foram identificados após a aplicação de algum POA (21 após EO; 10 após O_3 e 9 após EO/O_3). Este resultado pode estar ligado ao fato do COT não ter oscilado muito após a aplicação dos POA.

Ameta e Ameta (2018) explicam que geralmente os poluentes orgânicos interagem com o radical hidroxila por meio de vias de adição ou abstração do hidrogênio, resultando em um radical-central-carbono, que então reage com o oxigênio molecular para formar um radical peroxil, que sofre reações subsequentes, gerando assim uma série de produtos de oxidação como cetonas, aldeídos ou álcoois. De fato, após a aplicação dos POA nesta tese, esses produtos de oxidação foram gerados. A única cetona (2-pirrolidinona, 1-metil-) foi detectada somente após a aplicação de O_3 e EO/O_3 e 3 álcoois (álcool beênico, etanol, 1- (2-butoxietoxi) e n-Nonadecanol-1) também foram detectados após a aplicação dos POA.

Okehata e Li (2018) relatam que ácidos carboxílicos também são produtos da degradação com POA, sendo alguns deles (ácido 1,2-benzenodicarboxílico, ácido nonanóico, ácido octanóico, ácido undecanóico, ácido n-decanóico, ácido hexanóico, 2-etil-, ácido dodecanóico, ácido hexadecanóico e ácido 9,12-octadecadienoico) também detectados somente após os POA e não no concentrado da OR. Westerhoff et al. (2009) relatam que os POA convertem produtos orgânicos seguindo esta sequência de subprodutos: produtos orgânicos - aldeídos - ácidos carboxílicos - dióxido de carbono. Pela presença de ácidos

carboxílicos encontrados nos concentrados de esgoto gerado na OR tratados por POA, também pode-se concluir que a completa mineralização dos compostos orgânicos não ocorreu.

Embora Garcia-Segura e Brillas (2017) indicarem que uma grande variedade de processos de oxidação avançados eletroquímicos foram recentemente desenvolvidos para remover poluentes orgânicos de efluentes, a fim de evitar seus fatores de risco à saúde humana e ao meio ambiente, a avaliação da toxicidade com o uso de bioindicadores do efluente gerado nesses processos é fundamental, tendo em vista que alguns tratamentos podem causar a geração de subprodutos potencialmente tóxicos (RIZZO, 2011; TISSOT et al., 2012; HAMZA, IORHEMEN e TAY, 2016).

Com base no banco de dados DSSTox (USEPA, 2019), foram encontrados 14 compostos genotóxicos no concentrado da OR, sendo eliminados 7 desses compostos após EO, 9 após O_3 e 8 após EO/O_3. 7 compostos genotóxicos permaneceram após aplicação de EO, ao passo que 5 permaneceram após O_3 e 6 após EO/O_3. Após aplicação dos POA, somente a EO gerou novos compostos genotóxicos (Ácido nonanóico, Ácido octanóico e Ácido hexanóico, 2-etil-). Para eliminação de compostos tóxicos e seus efeitos ecotoxicológicos negativos gerados por POA, causados por subprodutos da oxidação, Bourgin et al. (2018) e Rizzo et al. (2019) indicam um etapa de tratamento subsequente com atividade biológica, como filtro de areia ou filtro de carvão ativado biologicamente.

As Figuras 31, 32 e 33 a seguir apresentam os gráficos comparativos do crescimento radicular das amostras antes e após a aplicação dos POA (Figura 31 = Eletro-Oxidação; Figura 32 = Ozônio; Figura 33 = Eletro-Oxidação/Ozônio) com o grupo controle. Nos POA que utilizaram ozônio, como o pH desses processos foi ajustado para 10, realizou-se o teste nas amostras de pH 10 e neutralizou-se o pH para 7, a fim de verificar se o pH poderia influenciar na toxicidade.

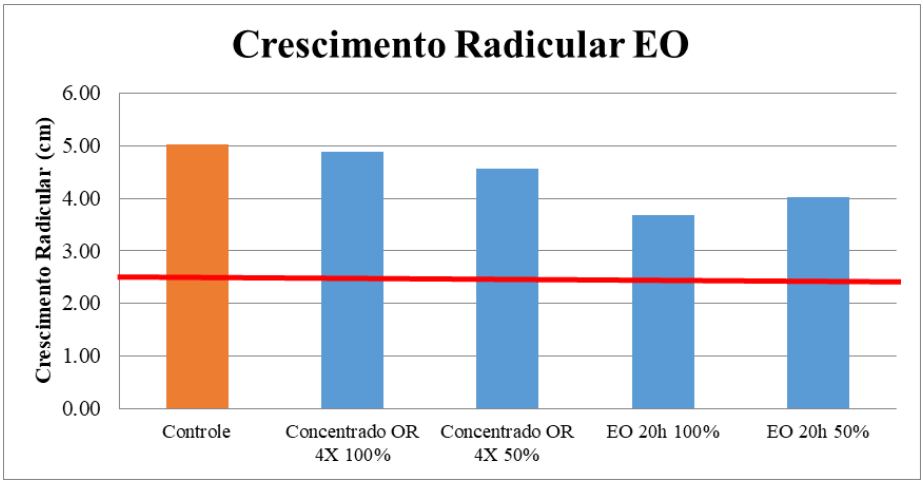


Figura 31: Crescimento radicular do concentrado 4X gerado na OR antes e após aplicação de Eletro-Oxidação em comparação com o grupo controle.

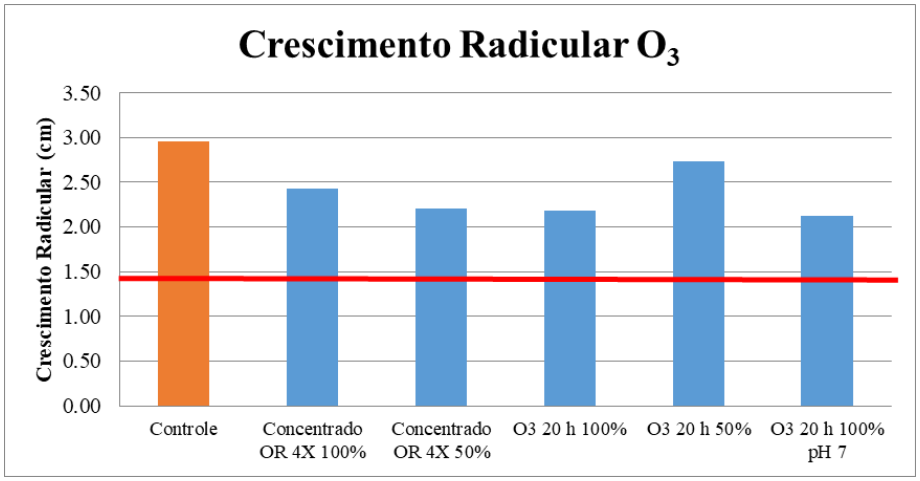


Figura 32: Crescimento radicular do concentrado 4X gerado na OR antes e após aplicação de Ozônio em comparação com o grupo controle.

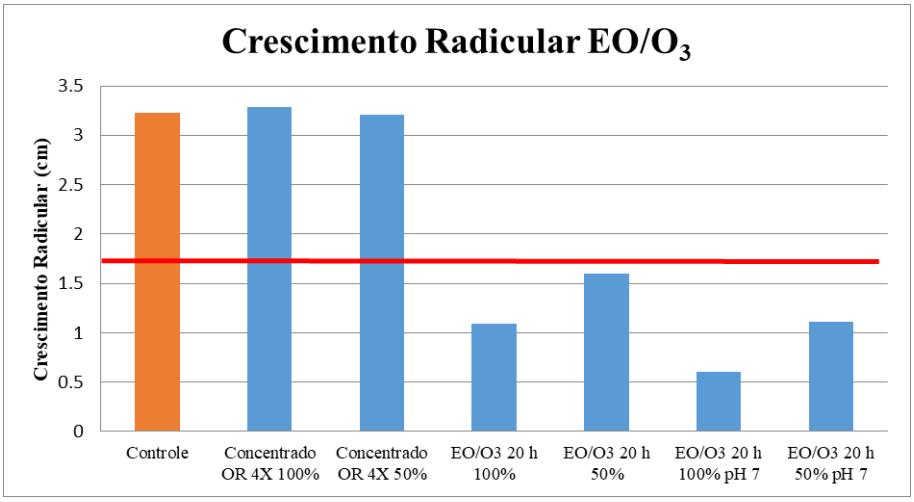


Figura 33: Crescimento radicular do concentrado 4X gerado na OR antes e após aplicação de Eletro-Oxidação/Ozônio em comparação com o grupo controle.

Com base nas Figuras 31, 32 e 33, pode-se verificar que o único tratamento que apresentou evidência de toxicidade através da análise do crescimento radicular foi a Eletro-Oxidação em conjunto com Ozônio (EO/O_3) visto que todas as amostras após esse tratamento, tanto na amostra sem diluição (100%) como na diluída 2X (50%) e tanto no pH 10, como na amostra ajustada para pH 7, tiveram seu crescimento radicular menor que o F50 (50%) do grupo controle (RANK e NIELSEN, 1998; KLAUCK, 2018). A aplicação de Eletro-Oxidação sozinha bem como de Ozônio sozinho não revelou evidências de toxicidade nas amostras não diluídas (100%) e diluídas 2X (50%) pela análise do F50. Pode-se constatar também que o ajuste de pH não influenciou quando analisado o crescimento radicular pelo F50.

A Tabela 16 revela o crescimento radicular (cm), o índice mitótico (IM) e as alterações cromossômicas (AC) analisados nas raízes das cebolas por microscópio nas amostras sem diluição (100%), também comparadas com o grupo controle, através de análise estatística. A Tabela 16 está dividida por ensaios, os quais tiveram um grupo controle e amostras que foram analisadas por ensaio de toxicidade no mesmo dia. Os ensaios ocorreram em duplicatas (Via A e Via B).

Tabela 16: Média do Crescimento Radicular, Índice Mitótico e Alterações Cromossômicas (n=5) no concentrado 4X gerado na OR e após a aplicação de EO, O_3 e EO/O_3 em comparação com o grupo controle.

Amostra	Crescimento Radicular (cm)	Índice Mitótico (IM)	Alterações Cromossômicas (AC)
Ensaio 1			
Controle	6,4 ± 0,8[a]	4,7 ± 1,2	2,1 ± 1,0
Concentrado 4X (EO t = 0 h) A	6,4 ± 1,0[a]	4,4 ± 1,1	4,0 ± 2,4
EO 20 h A	4,2 ± 0,4[b]	5,1 ± 1,7	3,3 ± 2,6
P	0,001*	0,724	0,381
Ensaio 2			
Controle	6,1 ± 0,4[a]	7,2 ± 0,9	2,6 ± 1,0
Concentrado 4X (EO t = 0 h) B	6,3 ± 0,5[a]	5,4 ± 1,3	2,8 ± 1,4
EO 20 h B	4,9 ± 0,5[b]	5,3 ± 2,4	3,6 ± 0,7
P	0,001*	0,168	0,347
Ensaio 3			
Controle	3,6 ± 0,5	8,5 ± 1,3	1,2 ± 2,2
Concentrado 4X OR (O_3 t = 0 h) A	4,0 ± 1,0	8,1 ± 2,2	1,4 ± 1,4
P	0,547	0,722	0,854
Ensaio 4			
Controle	4,1 ± 0,5[a]	5,4 ± 0,9[a]	1,5 ± 0,7
Concentrado OR 4X (O_3 t = 0 h) B	3,0 ± 1,2[ab]	4,6 ± 1,0[a]	2,1 ± 1,3
O_3 20 h (pH 10) B	1,8 ± 0,7[b]	7,4 ± 0,3[b]	2,8 ± 1,0
O_3 20 h (pH 10) A	2,6 ± 1,1[ab]	4,8 ± 1,0[a]	2,3 ± 1,3
Concentrado OR 4X (EO/O_3 t = 0 h) A	3,8 ± 1,9[ab]	5,2 ± 1,3[a]	1,8 ± 1,1
EO/O_3 20 h (pH 10) A	1,8 ± 0,7[b]	6,0 ± 0,8[ab]	2,0 ± 1,5
P	0,025*	0,001*	0,603
Ensaio 5			
Controle	2,4 ± 0,7[a]	6,1 ± 0,8[ab]	1,6 ± 1,6
O_3 20 h (pH 7) B	2,5 ± 0,5[a]	3,5 ± 0,8[b]	2,6 ± 1,0
O_3 20 h (pH 7) A	1,7 ± 0,9[ab]	6,3 ± 1,2[ab]	2,8 ± 0,7
EO/O_3 20 h (pH 7) A	1,0 ± 0,4[bc]	4,8 ± 1,5[ab]	2,5 ± 1,3
EO/O_3 20 h (pH 10) B	0,4 ± 0,2[c]	7,3 ± 2,8[a]	1,1 ± 1,7
EO/O_3 20 h (pH 7) B	0,3 ± 0,4[c]	7,8 ± 2,1[a]	1,6 ± 1,6
P	<0,001*	0,005*	0,303

n = 5; *Diferença estatisticamente significativa entre os tratamentos (ANOVA; $p < 0.05$). Os valores do mesmo experimento e na mesma coluna com letras diferentes são significativamente diferente um do outro (Tukey test).

A análise estatística comprovou que o tratamento EO/O_3 foi estatisticamente diferente do grupo controle para crescimento radicular, tanto nas amostras com pH 10 como naquelas em que o pH foi ajustado para 7. Além disso, ainda analisando o crescimento radicular, houve diferença estatisticamente significativa nas duas amostras após EO e o grupo controle e também em uma amostra após O_3 em pH 10. Estes resultados podem estar relacionados aos

compostos intermediários gerados na oxidação que podem ser inclusive mais tóxicos que o composto original (RIZZO, 2011; TISSOT et al, 2012; HAMZA, IORHEMEN e TAY, 2016; RIZZO et al., 2019) e aos compostos identificados como genotóxicos de acordo com o banco de dados DSSTox (USEPA, 2019). As amostras após O_3 que tiveram seu pH ajustado para 7 não foram estatisticamente diferentes do grupo controle.

Apesar de algumas amostras (Concentrado OR 4X dos Ensaios 1, 2, 3 e 4; EO 20h B; O_3 20 h - pH 10 - A; O_3 20 h - pH 7 - B; EO/O_3 20 h - pH 7 - A) apresentarem o IM menor que o grupo controle, a única amostra que foi estatisticamente diferente do controle foi uma via após tratamento com O_3 em pH 10, porém essa amostra apresentou um IM maior (7,4%) do que o grupo controle (5,4%), o que também pode ser considerado tóxico, pois o fato do IM ser superior ao controle representa um aumento na divisão celular, que pode ser prejudicial às células, levando a uma proliferação celular desordenada e até à formação de tecidos tumorais (LEME e MARIN-MORALES, 2009).

Em relação às alterações cromossômicas (AC), todas as amostras (com exceção de uma via do EO/O_3 20 h pH 10) após tratamento com os POA desse trabalho tiveram valores maiores de AC do que as do grupo controle. Porém, nenhuma foi estatisticamente diferente do grupo controle, não apresentando assim efeito genotóxico.

Portanto, o único POA que não apresentou nenhum efeito tóxico em *Allium cepa* foi o O_3 com pH final ajustado para 7, o que indica a importância do ajuste de pH, o qual já seria necessário para atendimento à legislação vigente para descarte do esgoto em recursos hídricos.

Ressalta-se que a toxicidade dos POA EO e EO/O_3 estava ligada apenas ao crescimento radicular, que é uma parte do teste de toxicidade, e inclusive pode induzir a resultados incorretos (como no caso do concentrado da OR 4X que, em virtude de concentrar nutrientes, teve maior crescimento radicular do que o esgoto e permeado, porém apresentou evidência de toxicidade), e não ao Índice Mitótico (IM) e Alterações Cromossômicas (AC), os quais são mais importantes para análise de toxicidade em efluentes. De acordo com Leme e Marin-Morales (2009) as alterações cromossômicas têm sido as mais utilizadas para detectar a genotoxicidade em efluentes ao longo dos anos e o índice mitótico para avaliar a citotoxicidade de efluentes. Os autores realizaram uma revisão sobre o uso de *Allium cepa* para análise de toxicidade em efluentes em 2009 e não relataram o uso do crescimento radicular para essa finalidade.

Já Costa, Monteiro e Batista (2018) utilizaram *Allium cepa* para avaliar a toxicidade de esgoto após tratamento de lagoas de estabilização no Brasil e incluíram a análise do crescimento radicular. As amostras de esgoto foram consideradas com potencial de genotoxicidade e mutagenicidade, devido a inibição do crescimento radicular e do índice mitótico e indução de micronúcleos e alterações cromossômicas em decorrência de diferenças significativas do grupo controle por análise estatística. A toxicidade encontrada foi atribuída pelos autores ao lançamento de xenobióticos na estação de tratamento de esgoto.

Após análise e discussão de todos os resultados obtidos com os POA aplicados no concentrado gerado na OR, considerando as condições operacionais dos estudos desta tese, a qualidade do efluente tratado, a remoção de parâmetros físico-químicos e biológicos, atendimento a legislação vigente para descarte em recursos hídricos e remoção de compostos orgânicos, indica-se o processo híbrido composto por OR e EO/O_3 no tratamento terciário de esgoto sanitário.

5.2.2 Processos Oxidativos Avançados aplicados na remoção de poluentes emergentes no esgoto sanitário

A Figura 34 demonstra o gráfico com as medições da intensidade de luz UV-A da placa utilizada no tratamento do esgoto efluente da ETE de Ensino e Pesquisa da Universidade de Stuttgart, realizados com equipamento Ocean FX de Ocean Optics Inc., Ostfildern, utilizando um software OceanView Spectroscopy 1.6.3. As placas foram utilizadas para os ensaios do sistema combinado de ozônio e UV (O_3/UV) e ozônio, UV e peróxido de hidrogênio (O_3/UV/H_2O_2).

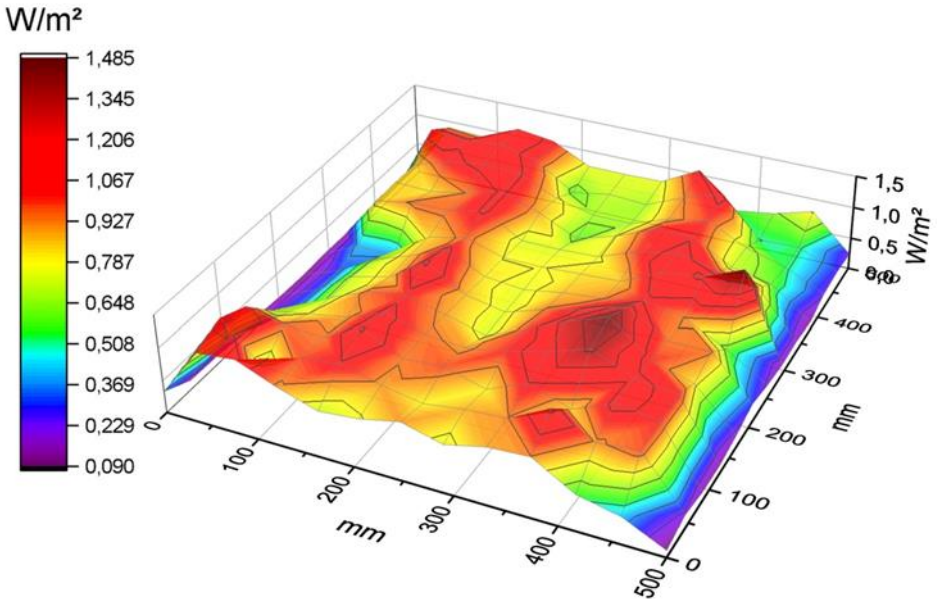


Figura 34: Níveis de intensidade de luz UV-A medidos nas placas que foram aplicadas no esgoto após tratamento biológico e por micro peneira.

Através da análise da Figura 34, pode-se verificar que a intensidade de luz emitida não é igualmente distribuída na placa, o que pode ter influenciado nos resultados dos POA que utilizaram UV. A intensidade máxima ocorre a uma distância de 100 a 200 mm dos LEDs, enquanto que a intensidade diminui na parte central e nas extremidades da placa. A média de intensidade de luz na placa foi de 0.78 W/m², valor muito inferior ao comumente aplicado em POA (2000 W/m²) no tratamento de efluentes em larga escala, conforme Miklos et al (2018b).

A Tabela 17 a seguir mostra os resultados do potencial redox, COT e poluentes emergentes analisados quantitativamente nos processos oxidativos avançados (O_3, O_3/UV, O_3/UV/H_2O_2) aplicados no esgoto tratado biologicamente e por micro peneira nos tempos de 90 e 120 minutos (2 h).

Tabela 17: Resultados dos POA aplicados no esgoto tratado biologicamente e por micro peneira (n = 2).

Parâmetro	Unidade	Valores iniciais	O_3 90 min	O_3 120 min	O_3/UV 90 min	O_3/UV 120 min	O_3/UV/ H_2O_2 90 min	O_3/UV/ H_2O_2 120 min
Potencial Redox	mV	268.7	247.9	248.4	251.2	247.3	288.9	289.3
Carbono Orgânico Total	$mg.L^{-1}$	5.9	6.0	5.9	6.0	6.0	6.1	6.0
1H-Benzotriazol	$\mu g.L^{-1}$	3.55	2.81	2.63	3.19	2.85	2.37	2.05
4- e 5- metil benzotriazols	$\mu g.L^{-1}$	15.09	11.72	11.05	11.21	9.77	10.5	9.2
Candesartana	$\mu g.L^{-1}$	0.58	0.43	0.35	0.44	0.40	0.09	0.04
Carbamazepina	$\mu g.L^{-1}$	0.34	0.16	0.08	0.18	0.12	0.18	0.15
Diclofenaco	$\mu g.L^{-1}$	0.84	0.28	0.11	0.36	0.22	0.33	0.20
Hidroclorotiazida	$\mu g.L^{-1}$	2.11	1.68	1.54	1.79	1.59	1.39	1.25
Irbesartana	$\mu g.L^{-1}$	0.23	0.16	0.14	0.17	0.15	0.07	0.05
Metoprolol	$\mu g.L^{-1}$	0.68	0.66	0.54	0.55	0.60	0.61	0.52
Sulfametoxazol	$\mu g.L^{-1}$	0.08	0.07	0.04	0.08	0.06	0.08	0.06

Limite de detecção: 0,001 $\mu g.L^{-1}$ para Carbamazepina, Candesartana and Irbesartana; 0,01 $\mu g.L^{-1}$ para 1H-Benzotriazol, 4- e 5- metil benzotriazols, Diclofenaco, Hidroclorotiazida, Metoprolol e Sulfametoxazol.

Pode ser observado na Tabela 17 que o efluente da ETE de Ensino e Pesquisa da Universidade de Stuttgart analisado neste estudo, após tratamento convencional, ainda contém poluentes orgânicos emergentes em concentrações entre 0,08 e 15,09 $\mu g.L^{-1}$, o que é consistente com os poluentes orgânicos emergentes reportados na literatura após tratamento convencional de esgoto (JELIC et al., 2011; AQUINO et al., 2013; RICHARDSON e KIMURA, 2017; STARLING et al., 2018). A média do pH de todos os experimentos foi 8,1, o que propiciou a formação de radicais hidroxilas a partir de ozônio, por se tratar de um meio alcalino (ALMOMANI et al, 2018; GARCIA-SEGURA e BRILLAS, 2017; RIBEIRO et al., 2015; BOCZKAJ e FERNANDES, 2017).

Apesar de serem detectadas reduções das concentrações de todos os poluentes orgânicos emergentes analisados, o COT não diminuiu durante todos os POA aplicados. Beltrán, Aguinaco e García-Araya (2012) indicam que ozônio sozinho, apesar de ser usado para remoção de sulfametoxazol e diclofenaco, leva a baixas reduções de COT. Assim, pode-se inferir que uma total mineralização dos compostos orgânicos não ocorreu, mas sim uma oxidação parcial e/ou ainda a transformação em subprodutos orgânicos, o que corrobora com Benner et al. (2009), que avaliaram o uso de ozônio para remoção de fármacos de concentrado de OR de esgoto sanitário. Os autores relataram que com as doses de ozônio utilizadas (5 – 10 $mg.L^{-1}$), as quais foram superiores ao desta tese (3 $mg.L^{-1}$), não foi possível obter uma mineralização dos compostos farmacêuticos, havendo a formação de produtos de oxidação.

Afonso-Olivares et al. (2016) trataram um efluente de uma estação municipal de tratamento de esgoto com valores de COD de 20,42 $mg.L^{-1}$ por UV/H_2O_2 (5 – 25 mg $H_2O_2.L^{-1}$) e também não observaram mudanças na concentração de COD após os experimentos. Zhou

et al. (2011) ao compararem a aplicação de ozônio (0,5 – 0,6 mgO_3.L^{-1}) com O_3/UVA/H_2O_2 (7,7 mw.cm^{2-1} e 5mMH_2O_2) no tratamento de concentrado de esgoto gerado em OR por 1 hora, também não observaram melhora efetiva na remoção de DOC. Já Westerhoff et al. (2009), ao aplicarem altas doses de O_3/H_2O_2 (1000 mg O_3.L^{-1} e 0,7 mol H_2O_2.mol O_3^{-1}) em 2 L de concentrado de OR após tratamento de esgoto sanitário, alcançaram 75% de remoção de COD. Além da dose de ozônio ser muito maior do que a desta tese, a concentração inicial de COD também era maior (40 mg.L^{-1}).

Não foi detectado ozônio residual (Método SM 4500-O_3 B) após nenhum dos POA aplicados neste estudo. Porém, peróxido de hidrogênio residual (H_2O_2) foi detectado após os POA que utilizaram esse oxidante, o que poderá acarretar em um processo adicional em uma estação de tratamento de esgoto, devido a necessidade de remoção de H_2O_2 antes de ser disposto em corpos hídricos, a fim de evitar efeitos tóxicos ou reações indesejadas em organismos. Giannakis et al. (2015) ao tratar esgoto sanitário por UV/H_2O_2 também encontraram peróxido de hidrogênio residual. Os autores indicam a adição de bissulfito de sódio para neutralizá-lo.

As Figuras 35, 36 e 37 ilustram a variação da concentração dos poluentes orgânicos emergentes com os diferentes POA utilizados neste estudo em função do tempo (após 90 e 120 minutos) de tratamento de esgoto sanitário. Já na Figura 38 é possível comparar as eficiências de remoção dos poluentes orgânicos emergentes alcançadas nos diferentes POA testados, também após 90 e 120 minutos de tratamento.

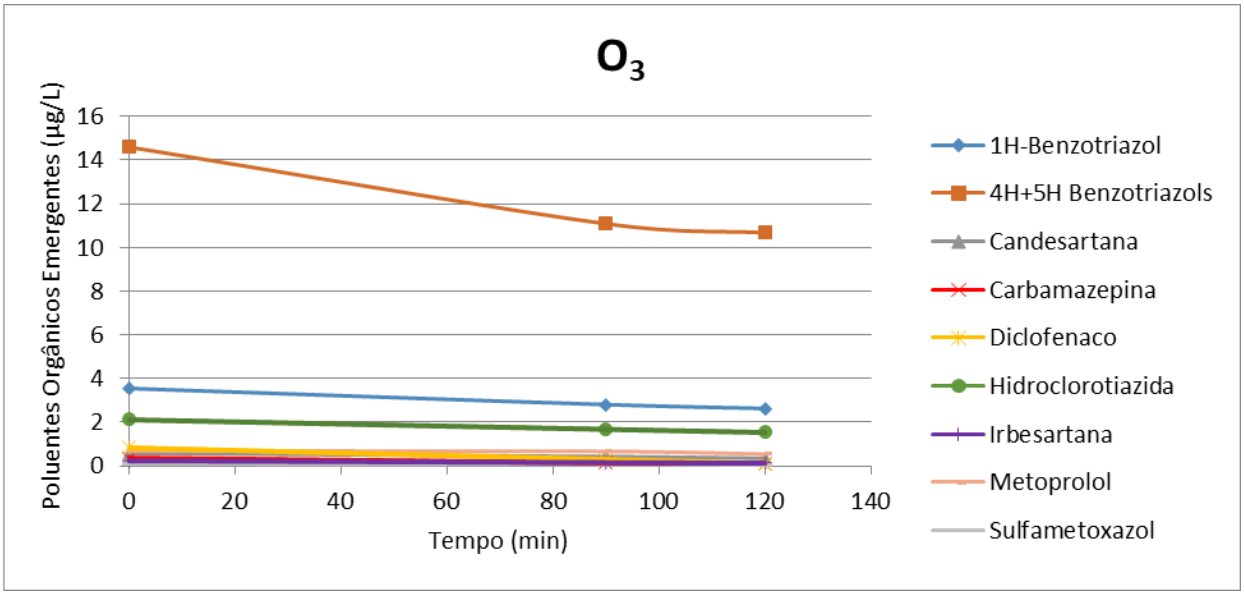


Figura 35: Comportamento da concentração dos poluentes orgânicos emergentes de esgoto sanitário com aplicação de ozônio (O_3) em função do tempo.

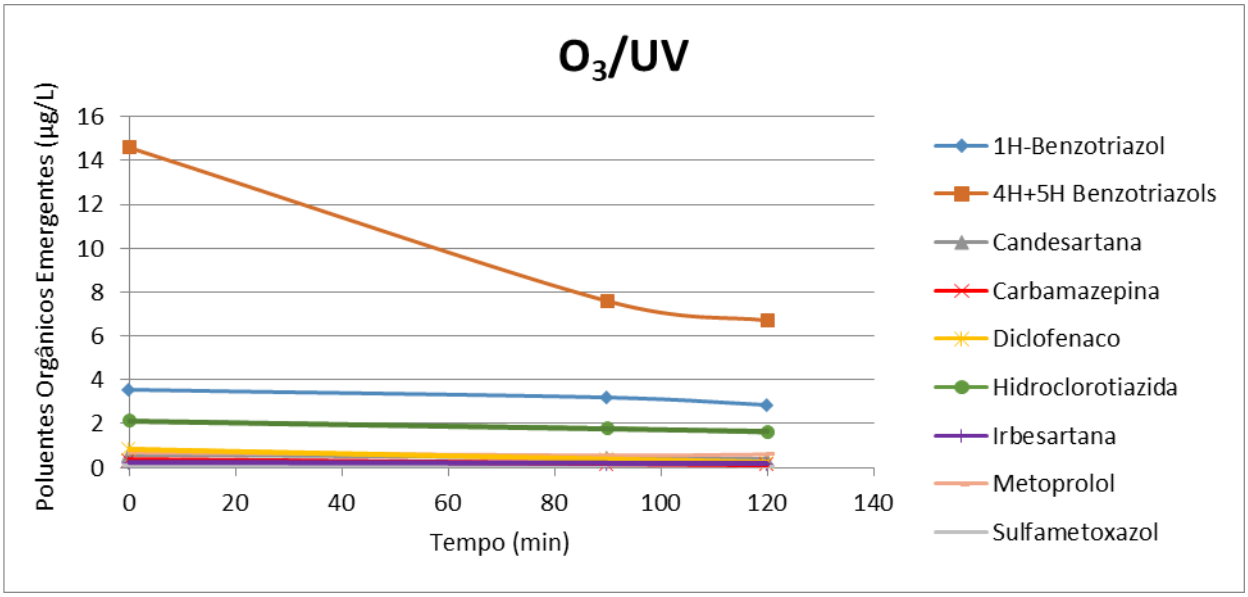


Figura 36: Comportamento da concentração dos poluentes orgânicos emergentes de esgoto sanitário com aplicação de ozônio e UV-A (O_3/UV) em função do tempo.

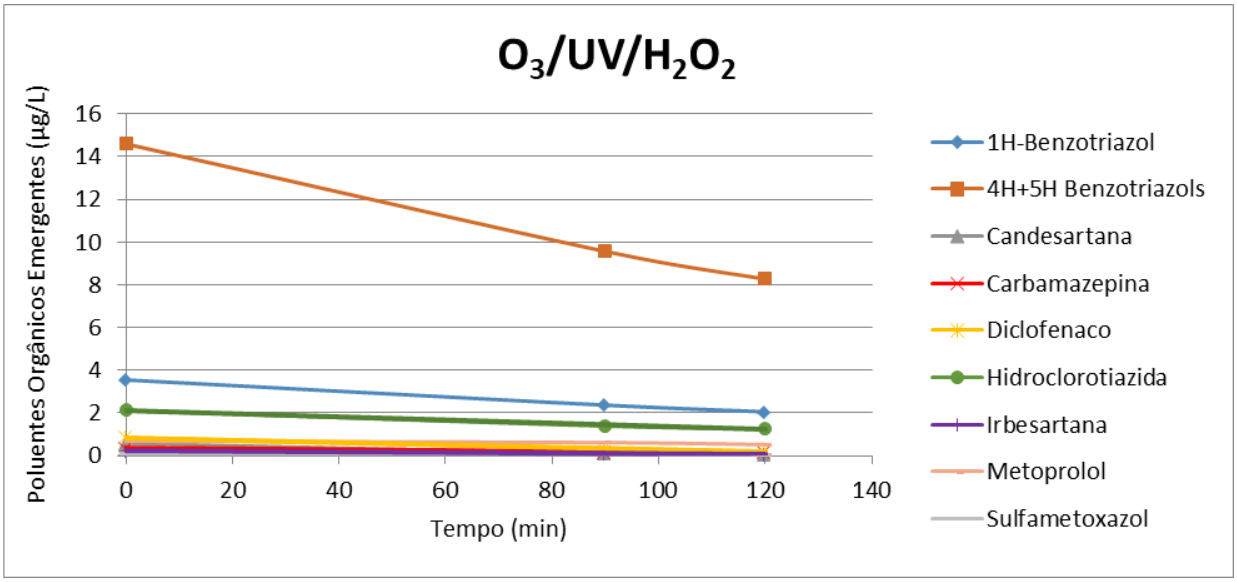


Figura 37: Comportamento da concentração dos poluentes orgânicos emergentes de esgoto sanitário com aplicação de ozônio, UV-A e peróxido de hidrogênio (O_3/UV/H_2O_2) em função do tempo.

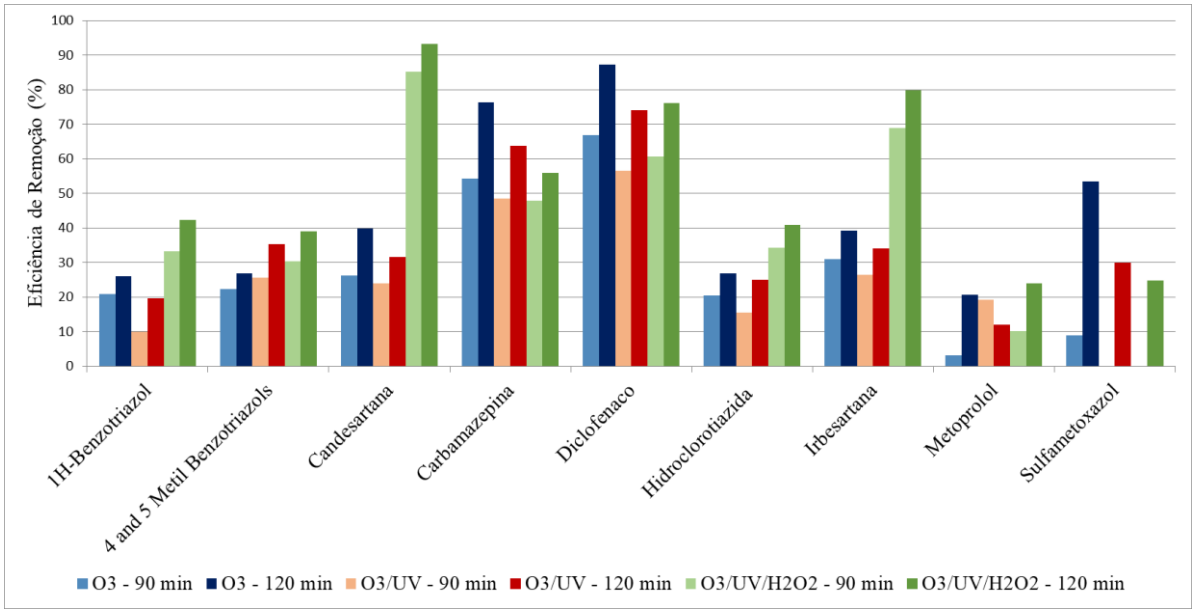


Figura 38: Eficiências de remoção (%) de poluentes orgânicos emergentes alcançadas com diferentes POA após 90 e 120 minutos de tratamento de esgoto sanitário.

Com base nas Figuras 35, 36 e 37, é possível constatar um decaimento semelhante entre os poluentes emergentes orgânicos, independente do POA utilizado. Ainda, pode-se observar que o tempo maior de tratamento (120 min) resultou em um maior decaimento da concentração dos poluentes emergentes orgânicos, e consequentemente aumentou as eficiências de remoções, se comparado com 90 minutos. O aumento médio da eficiência de remoção entre 90 e 120 minutos foi de 14%, considerando todos os POA testados e todos os poluentes analisados. Apenas no caso do metoprolol tratado com O_3/UV, a eficiência de remoção em 90 minutos foi 7% maior do que em 120 minutos.

A maior eficiência de remoção obtida foi para candesartana (93,3%) com o uso de O_3/UV/H_2O_2, seguido por diclofenaco (87,2%) com O_3, irbesartana (79,9%) com O_3/UV/H_2O_2, carbamazepina (76,4%) com O_3, sulfametoxazol (53,5%) com O_3, 1H-benzotriazol (42,2%) com O_3/UV/H_2O_2, hidroclorotiazida (40,8%) com O_3/UV/H_2O_2, metil-benzotriazols (39%) com O_3/UV/H_2O_2 e metoprolol (24%) com O_3/UV/H_2O_2. Todas essas eficiências ocorreram após 120 minutos de tratamento.

Uma Portaria do Departamento Federal do Meio Ambiente, Transporte, Energia e Comunicações da Suíça (2016) sobre a verificação do efeito do tratamento para a eliminação de poluentes orgânicos emergentes em estações de tratamento de efluentes, divide os poluentes orgânicos em duas categorias: Carbamazepina, Diclofenaco, Hidroclorotiazida e Metoprolol, que deveriam ser removidos em mais de 80%; e 1H-benzotriazol, 4-/5-metil-

benzotriazols, Candesartana e Irbesartana, que deveriam ter sua eficiência de remoção entre 50 e 80%. Durante os experimentos deste estudo, Candesartana, Diclofenaco e Irbesartana foram capazes de atingir as eficiências de remoção requeridas por essa portaria, com as condições de estudo investigadas. Para os outros poluentes atingirem taxas semelhantes e que atendam a essa portaria, alguns ajustes e melhorias nos processos podem ser necessários, como um aumento do tempo de retenção, da dosagem de oxidantes e/ou da intensidade de luz UV no reator.

Embora Bourgin et al. (2018) reportarem que, com a mesma relação de ozônio e carbono desse estudo (0,5 g O_3.g COD^{-1}), todos os poluentes orgânicos emergentes analisados tiveram uma redução acima de 75%, valores semelhantes de remoção foram encontrados apenas para carbamazepina e diclofenaco com o uso de O_3. Para candesartana e irbesartana, também foi possível chegar a eficiências maiores que 75%, porém com o uso de O_3/UV/H_2O_2. Nilsson et al. (2017), aplicando 3 mg $O_3.L^{-1}$, alcançaram aproximadamente 85% de eficiência de remoção para carbamazepina e diclofenaco, semelhante aos resultados do presente trabalho (76,4% para carbamazepina e 87,2% para diclofenaco).

A maior eficiência de remoção de carbamazepina ($k_{O3\ pH7}$ = 3 x 10^5) e diclofenaco ($k_{O3\ pH7}$ = 1 x 10^6) provavelmente ocorreu por eles possuírem taxas de reação com ozônio maiores ($\geq 10^5.M^{-1}.s^{-1}$) do que os outros poluentes investigados (LEE et al., 2013). O mesmo ocorre com o sulfametoxazol ($k_{O3\ pH7}$ = 5,7 x 10^5), que é o terceiro poluente orgânico que possuiu maior eficiência de remoção (53,5%) com ozônio após 120 minutos.

Nilsson et al. (2017), usando uma maior dose de ozônio (7 mg $O_3.L^{-1}$) do que a destes experimentos, encontraram eficiências de remoções maiores para poluentes orgânicos emergentes. Os autores utilizaram 7 mg $O_3.L^{-1}$ para alcançar 80% de remoção de hidroclorotiazida e metropolol, indicando que essas duas substâncias são mais difíceis de serem removidas com ozônio. Ao utilizar 3 mg $O_3.L^{-1}$ nos experimentos desta tese, foi possível alcançar 26,9 e 20,6% de remoção de hidroclorotiazida e metropolol, respectivamente, provando a dificuldade de remoção dessas substâncias com ozônio e a necessidade de aumentar a dose de ozônio, visando aumentar a remoção e atender a portaria da Suíça anteriormente mencionada. Benner et al. (2009) necessitou aplicar 11 mg$O_3.L^{-1}$ para remover 90% de metropolol em concentrado de OR de esgoto sanitário.

Em média, o foto-aprimoramento da ozonização usando LEDs UVA não melhorou significativamente a degradação dos poluentes orgânicos emergentes testados. Como já

mencionado, a média do pH nos ensaios foi de 8,1, o que favorece a formação de radicais hidroxila através do O_3 e é esperada uma melhora na eficiência de tratamento quando O_3 é utilizado em meio alcalino (GARCIA-SEGURA e BRILLAS, 2017; BOCZKAJ e FERNANDES, 2017). Isso pode explicar os melhores resultados obtidos com O_3 do que com O_3/UV. A não distribuição igualitária da intensidade de luz emitida na placa utilizada, conforme descrito na Figura 34, e o valor médio da intensidade de luz (0.78 W/m²) ser menor ao comumente aplicado (2000 W/m²) em POA no tratamento de efluentes em larga escala (Miklos et al., 2018b) também podem ter interferido nesses resultados. O uso de UV em combinação com O_3 a uma concentração de 3 mg $O_3.L^{-1}$ comparado com O_3 sozinho aumentou a eficiência de remoção apenas para metil-benzotriazols (de 22,3 para 25,7% com 90 min e de 26,8 para 35,2% com 120 min) e para metropolol (de 3,2 para 19,2% em 90 min).

Os resultados mostraram que a combinação de O_3/UV/H_2O_2 teve uma maior eficiência de remoção para a maioria dos poluentes orgânicos emergentes analisados nesse estudo. A combinação de peróxido de hidrogênio (20 $mg.L^{-1}$) e O_3/UV, se comparada tanto com o tratamento de ozônio sozinho como de ozônio com UV, aumentou a eficiência de remoção dos seguintes poluentes orgânicos emergentes: 1H-benzotriazol, metil-benzotriazols, candesartana, irbesartana e metoprolol (neste caso apenas após 120 min). Candesartana e irbesartana foram os compostos nos quais a combinação de O_3/UV/H_2O_2 teve o maior efeito, aumentando a eficiência de remoção em 62 e 46%, respectivamente, se comparado com O_3/UV e em 53 e 41% se comparado com O_3.

Assim, a combinação de POA nesta tese revelou os melhores resultados tanto no tratamento do concentrado de esgoto gerado na OR, considerando que EO/O_3 removeu e/ou degradou mais compostos orgânicos (37 dos 51 compostos detectados no concentrado de OR), comparados a 31 após a EO e 30 após o O_3 aplicados sozinhos, como para remoção de poluentes orgânicos emergentes no esgoto sanitário, considerando as maiores remoções de POE reportadas ao utilizar O_3/UV/H_2O_2, comparados com a aplicação de O_3 e O_3/UV.

6 CONCLUSÕES

Foi possível constatar a presença de compostos orgânicos tanto no esgoto tratado por gradeamento e lodos ativados no Brasil, como após o tratamento composto por gradeamento, rosca sem fim, remoção de óleos e areia, processos biológicos aerados (lodos ativados e reator rotatório), reator biológico anaeróbio e filtração por micro peneira (20 μm) na Alemanha. Esses resultados justificam os estudos que têm encontrado esses poluentes emergentes em recursos hídricos, visto que o esgoto sanitário é uma das principais fontes desses compostos e o tratamento convencional desse efluente não tem sido capaz de eliminá-los, mesmo em estações de tratamento bem dimensionadas, como a da Alemanha. Além disso, os resultados reforçam a necessidade de pesquisas que promovam a degradação e/ou remoção desses poluentes, bem como da revisão da legislação existente para tratamento de esgotos e efluentes no Brasil, a fim de acrescentar o monitoramento e redução de poluentes emergentes.

A Osmose Reversa revelou-se uma alternativa atraente no tratamento de esgoto sanitário previamente tratado biologicamente, permitindo uma recuperação de permeado em 75%. Esse sistema foi capaz de eliminar coliformes do esgoto, remover altas porcentagens (acima de 90%) de alcalinidade, carbono total, cloretos, condutividade, cor, DQO, dureza, fósforo, magnésio, SDF, SDT, ST, STF, sulfato, ferro e zinco, remover compostos orgânicos do esgoto e atender a legislação para descarte em recursos hídricos.

A remoção/retenção de poluentes orgânicos emergentes pela osmose reversa não foi influenciada pela pressão aplicada, pelo fator de concentração do esgoto e pela massa molar dos compostos, sendo a estrutura química do composto o principal fator que influenciou para remoção/retenção de POE na OR, a qual reteve em sua maioria compostos cíclicos e permeou compostos lineares.

Outra importante conclusão da tese é a possibilidade de reuso industrial do permeado gerado, o que evita a necessidade de captação de grandes volumes de água dos recursos hídricos para serem utilizadas em torres de resfriamento. Assim, a integração do uso da OR no tratamento de esgoto sanitário propicia uma melhora na qualidade e quantidade dos recursos hídricos.

Dentre os POA (EO, O_3, EO/O_3) aplicados no concentrado gerado na OR, a combinação EO/O_3 foi o POA que melhor degradou e/ou removeu compostos orgânicos, visto que 37 dos 51 compostos detectados no concentrado da OR não foram detectados após a sua aplicação (comparados a 31 após a EO e 30 após o O_3), além de ter sido o POA com menor geração de compostos intermediários que corresponderam a 9, ao passo que após O_3 foram detectados 10 e após EO foram detectados 21 novos compostos. Além da remoção de compostos orgânicos, os POA alcançaram boas remoções de nutrientes, cor e coliformes.

Na aplicação dos POA (O_3, O_3/UV, O_3/UV/H_2O_2) para remoção de poluentes orgânicos emergentes no esgoto tratado por processos biológicos e micro peneira, o processo O_3/UV-A (0,78 W/m²) sem adição de H_2O_2 não melhorou a taxa de degradação e remoção dos POE se comparado com ozônio sozinho. As maiores eficiências de remoção foram obtidas com O_3/UV/H_2O_2 e O_3. No caso de candesartana, irbesartana, 1H-benzotriazol, hidroclorotiazida, metilbenzotriazois e metoprolol, o uso de O_3/UV/H_2O_2 apresentou melhores resultados. Com o uso de somente O_3, foram obtidas eficiências mais altas para diclofenaco, carbamazepina e sulfametoxazol.

Portanto, considerando os POA investigados no Brasil e na Alemanha, as combinações de POA nesta tese revelaram os melhores resultados tanto no tratamento do concentrado de esgoto gerado na OR (EO/O_3), como para remoção de poluentes orgânicos emergentes no esgoto sanitário (O_3/UV/H_2O_2).

7 PERSPECTIVAS

- Analisar um sistema de OR que opere de forma contínua no tratamento de esgoto, verificando a necessidade de pré-tratamento;

- Quantificação dos compostos orgânicos do esgoto no Brasil e após o tratamento por OR e POA;

- Aumento da potência das tecnologias analisadas para remoção de poluentes emergentes, como aumento da concentração de ozônio e da intensidade de luz UV, e aumento do tempo de tratamento.

8 REFERÊNCIAS

ABTAHI, S. M. et al. Micropollutant rejection of annealed polyelectrolyte multilayer based nanofiltration membranes for treatment of conventionally-treated municipal wastewater. **Separation and Purification Technology**, v. 209, p. 470–481, 2019. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.seppur.2018.07.071>

AFONSO-OLIVARES, C. et al. Estimation of kinetic parameters and UV doses necessary to remove twenty-three pharmaceuticals from pre-treated urban wastewater by UV/H2O2. **Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry**, v. 329, p. 130–138, 2016. Disponível em: <http://dx.doi.org/10.1016/j.jphotochem.2016.06.018>

AHMED, M.B., ZHOUA, J.L., NGO, H.H., GUO, W., THOMAIDIS, N.S., XU, J. Progress in the biological and chemical treatment technologies foremerging contaminant removal from wastewater: A critical review. **J. Hazard. Mater**. V. 323, p. 274-298, 2017. Disponível em: <http://dx.doi.org/10.1016/j.jhazmat.2016.04.045>

ALBERGAMO, V. et al. Removal of polar organic micropollutants by pilot-scale reverse osmosis drinking water treatment. **Water Research**, v. 148, p. 535-545, 2019.

ALMOMANI, F., BHOSALE, R., KUMAR, A., KHRAISHEH, M. Potential use of solar photocatalytic oxidation in removing emerging pharmaceuticals from wastewater: A pilot plant study. **Sol. Energy**, v. 172, p. 128-140. 2018. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.solener.2018.07.041>

AL-OBAIDI, M.A.; MUJTABA, I.M. Steady state and dynamic modeling of spiral wound wastewater reverse osmosis process. **Computers and Chemical Engineering,** v. 90, p. 278–299, 2016.

AQUINO, S. F.; BRANDT, E. M. F.; CHERNICHARO, C. A. L. Remoção de fármacos e desreguladores endócrinos em estações de tratamento de esgoto: revisão da literatura. **Engenharia Sanitária e Ambiental**, v. 18, p. 187-204, 2013.

AKEN, P. V.; LAMBERT, N.; DEGRÈVE, J.; LIERS, S.; LUYTEN, J. Comparison of Different Oxidation Methods for Recalcitrance Removal of Landfill Leachate. **Ozone: Science & Engineering**, v. 33, n. 4, 2011.

AMARAL-SILVA, N. et al. Ozonation and perozonation on the biodegradability improvement of a landfill leachate**. Journal of Environmental Chemical Engineering**, v. 4, p. 527-233, 2016.

AMERICAN PUBLIC HEALTH ASSOCIATION – APHA. AMERICAN WATER WORKS ASSOCIATION, WATER ENVIRONMENT FEDERATION (Ed.). Standard methods for examination of water and wastewater. 22. ed. Washington: APHA, 2012.

AMETA, S. C.; AMETA, R. **Advanced Oxidation Processes for Waste Water Treatment**: Emerging Green Chemical Technology. Elsevier: 428 p. 2018.

ANSARI, A. J. et al. Forward osmosis as a platform for resource recovery from municipal wastewater - A critical assessment of the literature. **Journal of Membrane Science**, v. 529, p. 195–206, 2017. Disponível em: <http://dx.doi.org/10.1016/j.memsci.2017.01.054>

AROLA, K., HATAKKA, H., MÄNTTÄRI, M., KALLIOINEN, M., Novel process concept alternatives for improved removal of micropollutants in wastewater treatment. **Sep. Purif. Technology**, v. 186, p. 333-341, 2017. Disponível em: <http://dx.doi.org/10.1016/j.seppur.2017.06.019>

ARRIAGA, S. et al. Evaluation of a membrane bioreactor system as post-treatment in waste water treatment for better removal of micropollutants. **Water Research**, v. 107, p. 37–46, 2016. Disponível em: <http://dx.doi.org/10.1016/j.watres.2016.10.046>

BACHER, L. E. **Aplicação da Eletrodiálise Reversa, Nanofiltração e Osmose Reversa no Tratamento da Água do Rio dos Sinos-RS para Abastecimento Público**. Tese (Doutorado em Qualidade Ambiental). Programa de Pós-graduação em Qualidade Ambiental. Universidade Feevale, Novo Hamburgo, RS, 2019.

BADIA-FABREGAT, M. et al. Identification of some factors affecting pharmaceutical active compounds (PhACs) removal in real wastewater. Case study of fungal treatment of reverse osmosis concentrate. **Journal of Hazardous Materials**, v. 283, p. 663–671, 2015. Disponível em: <http://dx.doi.org/10.1016/j.jhazmat.2014.10.007>

BAKER, R. W. **Membrane technology and applications**. 2 ed. California: John Wilew & Sons, 2004.

BELTRÁN, F.J., **Ozone Reaction Kinetics for Water and Waste Water Systems**. Lewis Publishers, Boca Raton, FL, 2004.

BELTRÁN, F. J.; AGUINACO, A.; GARCÍA-ARAYA, J. F. Application of Ozone Involving Advanced Oxidation Processes to Remove Some Pharmaceutical Compounds from Urban Wastewaters. **Ozone: Science & Engineering**, v. 34, p. 3–15, 2012.

BENLI, A.C.K.; ERKMEN, B., ERKOÇ, F. Genotoxicity of sub-lethal din-butyl phthalate (DBP) in Nile tilapia (Oreochromis niloticus). **Arh. Hig. Rada. Toksikol**. v. 67, p. 25-30, 2016.

BENNER, J. et al. Ozonation of reverse osmosis concentrate: Kinetics and efficiency of beta blocker oxidation. **Water Research**, v. 42, p. 3003–3012, 2009.

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

BILA, D. M. et al. Ozonation of landfill leachate: evaluation of toxicity removal and biodegradability improvement. **Journal of Harzardous Materials**, v. B117, p. 235-242, 2005.

BMUB/UBA (Hrsg.), 2017. Policy-Paper Empfehlungen des Stakeholder-Dialogs »Spurenstoffstrategie des Bundes« an die Politik zur Reduktion von Spurenstoffeinträgen in die Gewässer. Eds.: Hillenbrand, T.; Tettenborn, F.; Bloser, M.; Bonn: Bundesministerium für Umwelt, Naturschutz, Bau und Reaktorsicherheit/Dessau: Umweltbundesamt. Disponível em: <www.dialog-spurenstoffstrategie.de/spurenstoffe-wAssets/docs/PolicyPapier_FINAL.pdf>. Acesso em abril/2019.

BOCZKAJ, G., FERNANDES, A., Wastewater treatment by means of advanced oxidation processes at basic pH conditions: A review. **Chem. Eng. J**, v. 320, p. 608–633, 2017. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.cej.2017.03.084>

BORIKAR, D.; MOHSENI, M.; JASIM, S. Evaluation and Comparison of Conventional and Advanced Oxidation Processes for the Removal of PPCPs and EDCs and Their Effect on THM-Formation Potentials. **Ozone: Science & Engineering**, v. 37, p. 154–169, 2015.

BOURGIN, M. et al. Effect of operational and water quality parameters on conventional ozonation and the advanced oxidation process O_3/H_2O_2 : Kinetics of micropollutant abatement, transformation product and bromate formation in a surface water. **Water Res**., v. 122, p. 234–245, 2017. Disponível em: <http://dx.doi.org/10.1016/j.watres.2017.05.018>

BOURGIN, M. et al. Evaluation of a full-scale wastewater treatment plant upgraded with ozonation and biological post-treatments: Abatement of micropollutants, formation of transformation products and oxidation by-products. **Water Research,** v. 129, p. 486–498, 2018. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.watres.2017.10.036>

BRACK, W. et al. The SOLUTIONS project: challenges and responses for present and future emerging pollutants in land and water resources management. **Sci. Total Environ**. v. 503, p. 22-31, 2015.

BRASIL, CONSELHO NACIONAL DE MEIO AMBIENTE – CONAMA. **Resolução n° 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.

BUNANI, S. et al. Application of reverse osmosis for reuse of secondary treated urban wastewater in agricultural irrigation. **Desalination**, 2015. Disponível em: <http://dx.doi.org/10.1016/j.desal.2014.07.030>

BUSTOS, Y. A., VACA, M., LOPEZ, R., TORRES, L.G. Disinfection of a wastewater flow treated by advanced primary treatment using O_3, UV and O_3/UV combinations. **J. Environ. Sci. Health**, Part A, v. 45, p. 1715-1719, 2010.

CARITÁ, R.; MAZZEO, D. E. C.; MARIN-MORALES, M. A. Comparison of the toxicogenetic potential of sewage sludges from different treatment processes focusing agricultural use. **Environ Sci Pollut Res**., v. 26, p. 21475–21483, 2019. Disponível em: <http://dx.doi:10.1007/s11356-019-05453-y>

CHELME-AYALA, P.; EL-DIN, M. G.; SMITH, D. W.; ADAMS, C. D. Oxidation kinects of two pesticides in natural Waters by ozonation and ozone combined with hydrogen peroxide. **Water Research**, v. 45, p. 2517-2526, 2011.

CHELME-AYALA, P.; SMITH, D.; EL-DIN, M. G. Membrane concentrate management options: a comprehensive critical review. **Journal of Environmental Engineering and Science**, v. 8, n. 3, p. 326-339, 2013.

CHON, K.; CHO, J.; SHON, H. K. A pilot-scale hybrid municipal wastewater reclamation system using combined coagulation and disk filtration, ultrafiltration, and reverse osmosis: Removal of nutrients and micropollutants, and characterization of membrane foulants. **Bioresour. Technol**. v. 141, p. 109–116, 2013.

COLLA, V. et al. Sustainable Reverse Osmosis application for wastewater treatment in the steel industry. **Journal of Cleaner Production**, v. 130, p. 103-115, 2016.

COMNINELLIS, C. Eletrocatalysis in the electrochemical conversion/combustion of organic pollutants for waste water treatment. **Electrochemica Acta**. V. 39, p. 1857-1862, 1994.

COMNINELLIS, C.; CHEN, G. **Eletrochemistry for the Environment**. Springer, 563 p., 2010.

CONLEY, D. J. et al. ECOLOGY: Controlling Eutrophication: Nitrogen and Phosphorus. **Science**, v. 323, p. 1014–1015, 2009. doi:10.1126/science.1167755

CONSELHO EMPRESARIAL BRASILEIRO PARA O DESENVOLVIMENTO SUSTENTÁVEL. INSTITUTO TRATA BRASIL. **Benefícios econômicos da expansão do saneamento**. 2014.

CORTEZ, S.; TEIXEIRA, P.; OLIVEIRA, R.; MOTA, M. Ozonation as polishing treatment of mature landfill leachate. **Journal of Hazardous Materials**. 182. p. 730-734, 2010.

COSTA, V. M.; MONTEIRO, C. A. B.; BATISTA, N. J. C. Avaliação genotóxica e mutagênica de amostras de efluentes tratados por lagoas de estabilização em Teresina-Piauí. **Revista DAE**, v. 66, p. 59 – 72, 2018. Disponível em: < https://doi.org/0.4322/dae.2017.015>

CROUSIER, C. et al. Urban Wastewater Treatment by Catalytic Ozonation**. Ozone: Science & Engineering**, v. 38, n. 1, p. 3-13, 2016.

ČUDA, P.; POSPÍŠIL, P., TENGLEROVÁ, J. Reverse osmosis in water treatment for boilers. **Desalination**, v. 198, p. 41–46, 2006.

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

DE LA CRUZ, N. et al. Degradation of 32 emergent contaminants by UV and neutral photo-fenton in domestic wastewater effluent previously treated by activated sludge. **Water Research**, v. 46, n. 6, p. 1947–1957, 2012.

DHARUPANEEDI, Suhas P. et al. Membrane-based separation of potential emerging pollutants. **Separation and Purification Technology**, v. 210, p. 850–866, 2019. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.seppur.2018.09.003>

DOLAR, D. et al. Removal of emerging contaminants from municipal wastewater with an integrated membrane system, MBR-RO, **J. Hazard. Mater**. v. 239, p. 64–69, 2012.

DOW FILMTEC MEMBRANES. Product Information BW30-4040. Form N° 609-00350-0408, 2016.

EHRIG, H. J.; ROBINSON, H. Landfilling: Leachate Treatment. In: CHRISTENSEN, Thomas H. **Solid Waste Technology and Management**. UK: 2010.

ENVIRONMENTAL PROTECTION AGENCY – EPA. **Handbook of advanced photochemical oxidation processes**. Washington, 1998.

ELAZHAR, F. et al. Techno-economic comparison of reverse osmosis and nanofiltration in desalination of a Moroccan brackish groundwater, **Desalin. Water Treat.** v. 55, p. 2471–2477, 2015. Disponível em: <https://doi.org/10.1080/19443994.2014.959739>

FERNANDES, A.; PACHECO, M.J.; CIRÍACO, L.; LOPES, A. **Review on the electrochemical processes for the treatment of sanitary landfill leachates**: Present and future. Applied Catalysis B: Environmental. p. 183-200, 2015.

FERRE-ARACIL, J. et al. Ozonation of hospital raw wastewaters for cytostatic compounds removal. Kinetic modelling and economic assessment of the process. **Science of the Total Environment**, v. 556, p. 70-79, 2016.

FERREIRA, L. C. S. **Recuperação de nutrientes de esgoto tratado após filtração em membranas.** 38 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Sanitária) – UFRN, Natal, 2016.

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

GARCIA-SEGURA, S., KELLER, J., BRILLAS, E, RADJENOVIC, J. Removal of organic contaminants from secondary effluent by anodic oxidation with boron-doped diamond anode as tertiary treatment. **Journal of Hazardous Materials**, v. 283, p. 551-557, 2015.

GARCIA-SEGURA, S.; BRILLAS, E. Applied photoelectrocatalysis on the degradation of organic pollutants in wastewaters. **Journal of Photochemistry and Photobiology C: Photochemistry Reviews**, v. 31, p. 1–35, 2017. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.jphotochemrev.2017.01.005>

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

GEANIYU, S.O., et al. Coupling of membrane filtration and advanced oxidation processes for removal of pharmaceutical residues: a critical review. **Sep. Purif. Technol**. v. 156 (Parte 3), p. 891–914, 2015.

GHYSELBRECHT, K. et al. Treatment of RO concentrate by means of a combination of a willow field and electrodialysis. **Resources, Conservation and Recycling**, v. 65, p. 116-123, 2012.

GIACOBBO, A. **Recuperação de polifenóis e polissacarídeos de efluentes vinícolas através de processos de separação por membranas**. 196 p. Tese (Doutorado em Engenharia). Universidade Federal do Rio Grande do Sul – UFRGS, Porto Alegre, 2015.

GIANNAKIS, S. et al. Effect of advanced oxidation processes on the micropollutants and the effluent organic matter contained in municipal wastewater previously treated by three different secondary methods. **Water Research**, v. 84, p. 295-306, 2015.

GOI, A.; VERESSININA, Y.; TRAPIDO, M. Combination of ozonation and the Fenton processes for landfill leachate treatment: evaluation of treatment efficiency. **Ozone: Science & Engineering**. v. 31. p. 28–36, 2009.

GÖTZ, C., HOLLENDER, J., KASE, R., **Mikroverunreinigungen - Beurteilungskonzept für organische Spurenstoffe aus kommunalem Abwasser**. Studie im Auftrag des BAFU. Eawag, Dübendorf, 2011.

GRANDCLÉMENT, C. et al. From the conventional biological wastewater treatment to hybrid processes, the evaluation of organic micropollutant removal: A review. **Water Research,** v. 111, p. 297–317, 2017. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.watres.2017.01.005>

GREENLEE, L. F; FREEMAN, B. D.; LAWLER, D. F. Ozonation of phosphonate antiscalants used for reverse osmosis desalination: Parameter effects on the extent of oxidation. **Chemical Engineering Journal**, v. 244, p. 505-513, 2014.

GREENLEE, L. F; et al. Reverse osmosis desalination: Water sources, technology, and today's challenges. **Water Research**, v. 43, p. 2317-2348, 2009.

HAMZA, R. A.; IORHEMEN, O. T.; TAY, J. H. Occurrence, impacts and removal of emerging substances of concern from wastewater. **Environmental Technology & Innovation**, v. 5, p. 161-176, 2016.

HANSEN, K. M. S. et al. Ozonation for source treatment of pharmaceuticals in hospital wastewater – Ozone lifetime and required ozone dose. **Chemical Engineering Journal**, v. 290, p. 507-514, 2016.

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

HAYNES, W. M. **CRC Handbook of Chemistry and Physics**, 94th Edition, CRC Press, 2013.

IBÁÑEZ, M. et al. Removal of emerging contaminants in sewage water subjected to advanced oxidation with ozone. **Journal of Hazardous Materials**, v. 260, p. 389–398, 2013.

IKEHATA e LI. **Ozone-Based Processes**. In: AMETA, S. C.; AMETA, R. Advanced Oxidation Processes for Waste Water Treatment: Emerging Green Chemical Technology. Elsevier: 428 p. 2018.

JELIC, A., G. et al. Occurrence, partition and removal of pharmaceuticals in sewage water and sludge during wastewater treatment. **Water Research**, v. 45, p.1165–1176, 2011.

JIN, X. et al. Coking wastewater treatment for industrial reuse purpose: Combining biological processes with ultrafiltration, nanofiltration and reverse osmosis. **Journal of Environmental Sciences,** v. 25, n. 8, p.1565-1574, 2013.

JIN, Xue; HU, Jiangyong; ONG, Say Leong. Removal of natural hormone estrone from secondary effluents using nanofiltration and reverse osmosis. **Water Research**, v. 44, n. 2, p. 638–648, 2010. Disponível em: <http://dx.doi.org/10.1016/j.watres.2009.09.057>

JORDÃO, E. P.; PESSOA, C. A. **Tratamento de Esgotos Domésticos**. 7 ed. Rio de Janeiro: ABES, 2014.

KAPALKA, A.; FÓTI, G.; COMNINELLIS, C. **Basic Principles of the Electrochemical Mineralization of Organic Pollutants for Wastewater Treatment**. In: Comninellis, C.; Chen, G. Electrochemistry for the Environment. Springer, 2010.

KIM, S.; GO, G.; JANG, A. Study of flux decline and solute diffusion on an osmotically driven membrane process potentially applied to municipal wastewater reclamation. **Journal of Industrial and Engineering Chemistry**, 2015. Disponível em: < http://dx.doi.org/10.1016/j.jiec.2015.10.005>

KIM, S. et al. Removal of contaminants of emerging concern by membranes in water and wastewater: A review. **Chemical Engineering Journal**, v. 335, p. 896–914, 2018. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.cej.2017.11.044>

KLAUCK, C. R. **Tratamento de Efluente Petroquímico: Avaliação da Toxicidade**. 171 p. Tese (Doutorado) – Programa de Pós-graduação em Qualidade Ambiental. Universidade Feevale, Novo Hamburgo, RS, 2018.

Kompetenzzentrum Spurenstoffe Baden-Württemberg (KOMS), 2018. Handlungsempfehlungen für die Vergleichskontrolle und den Betrieb von Verfahrenstechniken zur gezielten Spurenstoffelimination. Disponível em: <https://koms-bw.de/publikationen/koms/>. Acesso em: Abril de, 2019.

LEE, L.Y. et al. Ozone-biological activated carbon as a pretreatment process for reverse osmosis brine treatment and recovery. **Water Research,** v. 43, p. 3948-3955, 2009.

LEE, Y. et al. Prediction of micropollutant elimination during ozonation of municipal wastewater effluents: Use of kinetic and water specific information. **Environ. Sci. Technol.,** v. 47, p. 5872–5881, 2013. Disponível em: <https://doi.org/10.1021/es400781r>

LEME, D. M.; MARIN-MORALES, M. A. Allium cepa test in environmental on its application. **Mutation Research**, v. 682, n. 1, p. 71–81, 2009.

LI, W.; ZHOU, Q.; HUA, T. Removal of Organic Matter from Landfill Leachate by Advanced Oxidation Process: A Review. **International Journal of Chemical Engineering**. 10 p, 2010.

LIM, T.; YAP, P.; SRINIVASAN, M. Critical Reviews in Environmental Science and Technology TiO_2 / AC Composites for Synergistic Adsorption-Photocatalysis Processes: Present Challenges and Further Developments for Water Treatment and Reclamation. **Critical Reviews in Environmental Science and Technology**, 41:13, p. 1173-1230, 2011.

LINDEN, R. et al. Caffeine as an indicator of human fecal contamination in the Sinos River: a preliminar study. **Brazilian Journal of Biology**, v. 75, p. 81-84, 2015.

LUO, Y., GUO, W., NGO, H.H., NGHIEM, L.D., HAI, F.I., ZHANG, J., LIANG, S., WANG, X.C. A review on the occurrence of micropollutants in the aquatic environment and their fate and removal during wastewater treatment. **Sci. Total Environ**. 473, 619-641, 2014.

LUO, W. et al. Phosphorus and water recovery by a novel osmotic membrane bioreactor–reverse osmosis system. **Bioresource Technology**, 200, p. 297-304, 2016. Disponível em: <http://dx.doi.org/10.1016/j.biortech.2015.10.029>

MAENG, S. K. et al. The growth of *Scenedesmus quadricauda* in RO concentrate and the impacts on refractory organic matter, *Escherichia coli*, and trace organic compounds. **Water Research**, v. 134, p. 292-300, 2018. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.watres.2018.01.029>

MANCUSO, P. C. S.; SANTOS, H. F. dos. **Reuso de Água**. São Paulo: Manole, 2003. 579 p.

MAMO, J. et al. Fate of pharmaceuticals and their transformation products in integrated membrane systems for wastewater reclamation. **Chemical Engineering Journal**, [s. l.], v. 331, p. 450–461, 2018. Disponível em: <http://dx.doi.org/10.1016/j.cej.2017.08.050>

MARCE, M. et al. Ozonation treatment of urban primary and biotreated wastewaters: Impacts and modeling. **Chemical Engineering Journal**, v. 283, p. 768-777, 2016.

MARTÍNEZ-HUITLE, C. A. et al. Single and Coupled Electrochemical Processes and Reactors for the Abatement of Organic Water Pollutants: A Critical Review. **Chemical Reviews**, v. 115, p. 13362-13407, 2015.

MCGOVERN, R. K.; ZUBAIR, S. M.; JOHN H. L. The benefits of hybridising electrodialysis with reverse osmosis. **Journal of Membrane Science**, v. 469, p. 326-335, 2014.

MEHRJOUEI, M.; MÜLLER, S., MÖLLER, D. A review on photocatalytic ozonation used for the treatment of water and wastewater. **Chem. Eng. J.** 263, 209–219, 2015. https://doi.org/10.1016/j.cej.2014.10.112

METCALF & EDDY. **Wastewater Engineering:** treatment and resource recovery. Mc Graw Hill, 2013. 5 ed.

MIERZWA, J. C.; HESPANHOL, I. **Água na indústria**: uso racional e reuso. São Paulo: Oficina de Textos, 2005. 144 p.

MIKLOS, D. B. et al. UV/H2O2 process stability and pilot-scale validation for trace organic chemical removal from wastewater treatment plant effluents. **Water Research.**, v. 136, p. 169–179, 2018a. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.watres.2018.02.044>

MIKLOS, D. B. et al. Evaluation of advanced oxidation processes for water and wastewater treatment: A critical review. **Water Research**, v. 139, p. 118–131, 2018b. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.watres.2018.03.042>

MORAVIA, W.G.; LANGE, L.C.; AMARAL, M.C.S. Avaliação de Processo Oxidativo Avançado pelo Reagente de Fenton em Condições Otimizadas no Tratamento de Lixiviado de Aterro Sanitário com Ênfase em Parâmetros Coletivos e Caracterização do Lodo Gerado. **Química Nova** v. 34, n. 8, p.1370-1377, 2011.

MOREIRA, N. F. F. et al. Fast mineralization and detoxification of amoxicillin and diclofenac by photocatalytic ozonation and application to an urban wastewater. **Water Research**, v. 87, p. 87–96, 2015.

MOREIRA, F. C. et al. Tertiary treatment of a municipal wastewater toward pharmaceuticals removal by chemical and electrochemical advanced oxidation processes. **Water Research**, v. 105, p. 251–263, 2016.

MOREIRA, F. C. et al. Applied Catalysis B : Environmental Electrochemical advanced oxidation processes : A review on their application to synthetic and real wastewaters. **Applied Catalysis B, Environmental**, v. 202, p. 217–261, 2017. Disponível em: <http://dx.doi.org/10.1016/j.apcatb.2016.08.037>

MOSSET, A.; BONNELYE, V.; PETRY, M.; SANZ, M. A. The sensitivity of SDI analysis: from RO feed water to raw water. **Desalination**, v. 222, p. 17-23, 2008.

NAIDU, G. et al. Membrane distillation for wastewater reverse osmosis concentrate treatment with water reuse potential. **Journal of Membrane Science**, v. 524, p. 565-575, 2017.

NILSSON, F. et al. Removal of pharmaceuticals with ozone at 10 Swedish wastewater treatment plants. **Water Practice Technol**., v. 12 (4), p. 871-881, 2017. Disponível em: <https://doi.org/10.2166/wpt.2017.087>

NOBREGA, R. M. **Eficiência de Membranas Filtrantes de Nanofiltração e Osmose Inversa no Pós-Tratamento de Esgoto Doméstico**. Trabalho de Conclusão de Curso (Engenharia Civil), UFRN, Natal/RN, 2016.

OH, W.; DONG, Z.; LIM, T. Generation of sulfate radical through heterogeneous catalysis for organic contaminants removal: Current development, challenges and prospects. **Applied Catalysis B, Environmental**, [s. l.], 2016. Disponível em: <http://dx.doi.org/10.1016/j.apcatb.2016.04.003>

OLIVEIRA, C. de. **Aplicação da Osmose Reversa no Tratamento Terciário de Esgotos**. Trabalho de Conclusão de Curso (Farmácia). Universidade Feevale, Novo Hamburgo, 2017.

OREN, Y. Pilot studies on high recovery BWRO-EDR for near zero liquid discharge approach. **Desalination,** v. 261, p. 321-330, 2010.

PANIZZA, M. **Importance of Electrode Material in the Electrochemical Treatment of Wastewater Containing Organic Pollutants**. In: COMNINELLIS, C.; CHEN, G. Eletrochemistry for the Environment. Springer, 563 p., 2010.

PAWLOWSKI, S.; CRESPO, J. G.; VELIZAROV, S. Pressure drop in reverse electrodialysis: Experimental and modeling studies for stacks with variable number of cell pairs. **Journal of Membrane Science**, v. 462, p. 96-111, 2014.

PENRU, Y.; GUASTALI, A. R.; ESPLUGAS, S.; BAIG, S. Application of UV and UV/H2O2 to seawater: Desinfection and natural organic matter removal. **Journal of Photochemistry and Photobiology A**: Chemistry, v. 233, p. 40–45, 2012.

PÉREZ-GONZÁLEZ, A.; URTIAGA, A. M.; ORTIZ, I. State of the art and review on the treatment technologies of water reverse osmosis concentrates. **Water Research**, v. 46, p. 267-283, 2012.

PÉREZ-GONZÁLEZ. A; FERNÁNDEZ-ALBA, A.R., URTIAGA, A.M., ORTIZ, I. Electro-oxidation of reverse osmosis concentrates generated in tertiary water treatment. **Water Research**, v. 44 (9), p. 2763-2772, 2010.

PISARENKO, A. N. et al. Effects of ozone and ozone/peroxide on trace organic contaminants and NDMA in drinking water and water reuse applications. **Water Research**, v. 46, p. 316-326, 2012.

POSTIGO, C.; RICHARDSON, S. D. Transformation of pharmaceuticals during oxidation/disinfection processes in drinking water treatment. **Journal of Hazardous Materials**, v. 279, p. 461-475, 2014.

PRANEETH, K. et al. Economical treatment of reverse osmosis reject of textile industry effluent by electrodialysis–evaporation integrated process. **Desalination**, v. 333, p. 82-91, 2014.

QUEVEDO, N.; et al. Reverse osmosis pretreatment alternatives: Demonstration plant in the seawater desalination plant in Carboneras, Spain. **Desalination**, v. 265, p. 229-236, 2011.

RADHA, K. V.; SIRISHA, K. Electrochemical Oxidation Processes. In: AMETA, S. C.; AMETA, R. Advanced Oxidation Processes for Waste Water Treatment: Emerging Green Chemical Technology. Elsevier: 428 p. 2018.

RADJENOVIĆ, J. et al. Electrochemical oxidation of trace organic contaminants in reverse osmosis concentrate using RuO_2/IrO_2 -coated titanium anodes. **Water Research**, v. 5, p. 5–12, 2010.

RAMIREZ, N., Investigations on the elimination of organic micropollutants with granular activated carbon and ozonation. Dissertação (Mestrado em Ciências), Universidade de Stuttgart, Alemanha, 2019.

RAMIREZ, I.; VELÁSQUEZ, M. Removal and transformation of recalcitrant organic matter from stabilized saline landfill leachates by coagulation-ozonation coupling process. **Water Research**, v. 38, p. 2358-2366, 2004.

RANK, J.; NIELSEN, M. H. Genotoxicity testing of wastewater sludge using the *Allium cepa* anaphase-telophase chromosome aberration assay. **Mutation Research**, v. 418, n. 2–3, p. 113–119, 1998.

RAUT-JADHAV, S. et al. Treatment of the pesticide industry effluent using hydrodynamic cavitation and its combination with process intensifying additives (H_2O_2 and ozone). **Chemical Engineering Journal**, v. 295, p. 326-335, 2016.

REAL, F. J.; BENITEZ, F. J.; ACERO, J. L.; ROLDAN, G. Combined chemical oxidation and membrane filtration techniques applied to the removal of some selected pharmaceuticals from water systems. **Journal of Environmental Science and Health**, Part A, 47, 522–533, 2012.

RIBEIRO, A. R. et al. An overview on the advanced oxidation processes applied for the treatment of water pollutants defined in the recently launched Directive 2013/39/EU. **Environment International,** v. 75, p. 33-51, 2015.

RICHARDSON, S.D., KIMURA, S.Y., Emerging environmental contaminants: Challenges facing our next generation and potential engineering solutions. **Environ. Technol. Innov**, v. 8, p. 40–56, 2017. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.eti.2017.04.002>

RIO GRANDE DO SUL, CONSELHO ESTADUAL DO MEIO AMBIENTE - CONSEMA. **Resolução nº 355 de 13 de julho de 2017**. Dispõe sobre os critérios e padrões de emissão de efluentes líquidos para as fontes geradoras que lancem seus efluentes em águas superficiais no Estado do Rio Grande do Sul. Disponível em: <http://www.sema.rs.gov.br/resolucoes>. Acesso em abril/2019.

RIO GRANDE DO SUL, CONSELHO ESTADUAL DO MEIO AMBIENTE - CONSEMA. **Resolução nº 419 de 21 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. Disponível em: <http://www.famurs.com.br/legislacao_estadual/resolucao-consema-n-419-2020-estabelece-criterios-e-procedimentos-para-a-utilizacao-de-agua-de-reuso-para-fins-urbanos-industriais-agricolas-e-florestais-no-estado-do-rio-grande-do-sul/>. Acesso em março/2020.

RIZZO, L. Bioassays as a tool for evaluating advanced oxidation processes in water and wastewater treatment. **Water Research**, v. 45, p. 4311-4340, 2011.

RIZZO, L. et al. Consolidated vs new advanced treatment methods for the removal of contaminants of emerging concern from urban wastewater. **Science of Total Environment**, v. 655, p. 986–1008, 2019.

RODRIGUES, F. S.F. 2004. 79 f. **Aplicação da ozonização e do reativo de fenton como pré-tratamento de chorume com os objetivos de redução da toxicidade e do impacto no processo biológico**. Tese (Mestrado) – Programa de Engenharia Civil, UFRJ, Rio de Janeiro/RJ, 2004.

SAHAR, E. et al. The use of RO to remove emerging micropollutants following CAS/UF or MBR treatment of municipal wastewater. **Desalination**, v. 273, n. 1, p. 142–147, 2011. Disponível em: <http://dx.doi.org/10.1016/j.desal.2010.11.004>

SHANMUGANATHAN, S. et al. Use of nanofiltration and reverse osmosis in reclaiming micro-filtered biologically treated sewage effluent for irrigation. **Desalination**, v. 364, p. 119-125, 2014. Disponível em: <http://dx.doi.org/10.1016/j.desal.2014.12.021>

SHENVI, S. S.; ISLOOR, A. M.; ISMAIL, A. F. A review on RO membrane technology: Developments and challenges. **Desalination**, v. 368 p. 10-26, 2015.

SILVA, L. P. A. S. **Utilização de Membranas no Pós-Tratamento de Esgoto para Reuso do Permeado e Aproveitamento do Concentrado**. Dissertação (Mestrado em Engenharia Sanitária), UFRN, Natal/RN, 2014.

SILVA, S. W. et al. Degradation of the commercial surfactant nonylphenol ethoxylate by advanced oxidation processes. **Journal of Hazardous Materials**, v. 282, p. 241-248, 2015.

SILVA, S. W. et al. Antibiotics mineralization by electrochemical and UV-based hybrid processes : evaluation of the synergistic effect. **Environmental Technology**, 2018. Disponível em: <https://doi.org/10.1080/09593330.2018.1478453>

SIMÃO, D. C. **Estudo da influência de metais, nitrato e carbonato na desinfecção por ozonização de efluente secundário**. 76 f. Dissertação (Mestrado em Tecnologia na área de meio ambiente). Universidade Estadual de Campinas, Limeira/SP, 2018.

SQUIRE, D., et al. Disposal of reverse osmosis membrane concentrate. **Desalination**, v. 108, p. 143–147, 1997.

SRINIVASAN, A. et al. Radiofrequency-oxidation treatment of sewage sludge. **Chemosphere**, v. 141, p. 212–218, 2015.

STARLING, M. C. V. M., AMORIM, C. C., LEÃO, M. M. D. Occurrence, control and fate of contaminants of emerging concern in environmental compartments in Brazil. **J. Hazard. Mater.**, 2018. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2018.04.043>

SUN, Ying-xue et al. Chemosphere Characterization and biotoxicity assessment of dissolved organic matter in RO concentrate from a municipal wastewater reclamation reverse osmosis system. **Chemosphere**, v. 117, p. 545–551, 2014. Disponível em: <http://dx.doi.org/10.1016/j.chemosphere.2014.09.024>

TAHERAN, M., et al. Membrane processes for removal of pharmaceutically active compounds (PhACs) from water and wastewaters, **Sci. Total Environ**. v. 547, p 60–77, 2016. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2015.12.139>

THAMPY, S.; DESALE, G. R.; SHAHI, V. K.; MAKWANA, B. S.; GHOSH, P. K. Development of hybrid electrodialysis-reverse osmosis domestic desalination unit for high recovery of product water. **Desalination**, v. 282, p. 104–108, 2011.

TISSOT, G. B. et al. Kinetic experiments of electrochemical oxidation of iohexol on BDD electrodes for wastewater treatment. **Electrochemistry Communications**, v. 23, p. 48-51, 2012.

TIZAOUI, C.; BOUSELMI, L.; MANSOURI, L.; GHRABI, A. Landfill leachate treatment with ozone and ozone/hydrogen peroxide systems. **Journal of Hazardous Materials**. v. 140, p. 316-324, 2007.

TOKUMURA, M. et al. Comprehensive study on effects of water matrices on removal of pharmaceuticals by three different kinds of advanced oxidation processes. **Chemosphere**, v. 159, p. 317-325, 2016.

USEPA. **Distributed Structure-Searchable Toxicity (DSSTox) Database**. Disponível em: <https://www.epa.gov/chemical-research/distributed-structure-searchable-toxicity-dsstox-database>. Acesso em: Dezembro/19.

USEPA. **Guidelines for water reuse**. United States Environmental Protection Agency, U.S. Agency for International Development: Washington, D.C., 2012. Disponível em: <https://www.epa.gov/sites/production/files/2019-08/documents/2012-guidelines-water-reuse.pdf> Acesso em: Janeiro/2020.

UVEK (Swiss Federal Department of the Environment, Transport, Energy and Communications). **Ordinance on the verification of the treatment effect of measures for the elimination of organic micropollutants in wastewater treatment plants** (03.11.2016). Disponível em: <https://www.masterplan-wasser.nrw.de/tatenbank/vsa-verband-schweizer-abwasser-und-gewaesserschutzfachleute/>. Acesso em: Outubro/2019.

VENZKE, C. D. **Aplicação de Processos Híbridos ao Tratamento de Efluentes da Indústria Petroquímica: Osmose Inversa e Eletrodiálise Reversa**. 110 f. Dissertação (Mestrado em Tecnologia de Materiais e Processos Industriais). Universidade Feevale, Novo Hamburgo/RS, 2016.

VENZKE, C. D.; RODRIGUES, M. A. S.; GIACOBBO, A.; BACHER, L. E.; POZZEBON, S. Application of reverse osmosis to petrochemical industry wastewater treatment aimed at water reuse. **Management of Environmental Quality**, v. 28, p. 70-77, 2017.

VENZKE, C. D.; GIACOBBO, A.; FERREIRA, J. Z.; BERNARDES, A. M.; RODRIGUES, M. A. S. Increasing water recovery rate of membrane hybrid process on the petrochemical wastewater treatment. **Process Safety and Environmental Protection**, v. 117, p. 152-158, 2018.

VON SPERLING, Marcos. **Introdução à qualidade das águas e ao tratamento de esgotos**. 4. ed. Belo Horizonte: Editora UFMG, 2014.

VON SPERLING, Marcos. **Lodos Ativados**. 3. ed. Belo Horizonte: Editora UFMG, 2012.

WALKER, W. S.; KIM, Y.; LAWLER, D. F. Treatment of model inland brackish groundwater reverse osmosis concentrate with electrodialysis - Part II: Sensitivity to voltage application and membranes. **Desalination**, v. 345, p. 128-135, 2014.

WANG, Jianlong; WANG, Shizong. Removal of pharmaceuticals and personal care products (PPCPs) from wastewater: A review. **Journal of Environmental Management**, v. 182, p. 620–640, 2016.

WANG, H., ZHOU, H. **Understand the basics of Membrane Filtration**. American Institute of Chemical Engineers. 2013.

WATSON, I., Characterization of desalting concentrates. **Desalination**, v. 78, p. 5–9, 1990.

WESTERHOFF, P. et al. Oxidation of organics in retentates from reverse osmosis wastewater reuse facilities. **Water Res**., v. 43, n. 16, p. 3992–3998, 2009. Disponível em: <http://dx.doi.org/10.1016/j.watres.2009.04.010>

WHO. World Health Organization. **Morte 2000 e 2012 por doenças diarreicas** (2016). Disponível em: <http://apps.who.int/gho/data/node.main.CODWORLD?lang=em>. Acesso em: abril/2016.

XIE, M., NGHIEM, L. D., PRICE,W. E., ELIMELECH, M., Comparison of the removal of hydrophobic trace organic contaminants by forward osmosis and reverse osmosis. **Water Research,** v. 46, 2683–2692, 2012.

YADAV, A. et al. Phytotoxicity, cytotoxicity and genotoxicity evaluation of organic and inorganic pollutants rich tannery wastewater from a Common Effluent Treatment Plant (CETP) in Unnao district, India using Vigna radiata and *Allium cepa*. **Chemosphere**, v.224, p. 324-332, 2019.

YANG, Y., OK, Y. S., KIM, K., KWON, E. E., TSANG, Y. F. Occurrences and removal of pharmaceuticals and personal care products (PPCPs) in drinking water and water/sewage treatment plants: A review. **Science of the Total Environment**. 596-597, 303-320, 2017.

ZHANG, Y. et al. RO Concentrate Minimization by Electrodialysis: Techno-economic Analysis and Environmental Concerns. **Journal of Environmental Management**, v. 107, p. 28-36. 2012.

ZHOU, T. et al. Treatment of organics in reverse osmosis concentrate from a municipal wastewater reclamation plant : Feasibility test of advanced oxidation processes with / without pretreatment. **Chemical Engineering Journal**, v. 166, n. 3, p. 932–939, 2011. Disponível em: <http://dx.doi.org/10.1016/j.cej.2010.11.078>

9 ANEXOS

Tabela 18: Desvio padrão (n = 2) do esgoto inicial e do permeado para as pressões aplicadas na OR (6, 8, 10 e 12 bar).

Parâmetros	Unidade	Desvio Padrão Esgoto Inicial	Desvio Padrão Permeado 6 Bar	Desvio Padrão Permeado 8 Bar	Desvio Padrão Permeado 10 Bar	Desvio Padrão Permeado 12 Bar
Carbono Total	$mg.L^{-1}$	34,3	1,0	0,5	0,1	0,1
Carbono Inorgânico	$mg.L^{-1}$	18,2	1,0	0,5	0,1	0,1
Carbono Orgânico Total	$mg.L^{-1}$	16,1	0	0	0	0
DBO_5	$mg\ O_2.L^{-1}$	88,1	0	0	0	0
DQO	$mg\ O_2.L^{-1}$	223,3	0	0	0	0
Cor	$mg\ Pt.Co.L^{-1}$	4,2	0,7	0,7	0,7	0,7
Turbidez	NTU	0,8	0,1	0	0,1	0,1
pH		0,2	1,0	0,9	1,0	0,1
Temperatura	°C	1,4	0,7	0,7	0,7	0,7
Fósforo Total	$mg.L^{-1}$	0,7	0	0	0	0
Nitrato	$mg.L^{-1}$ N em NO_3^-	0,1	0,1	0,2	0,4	0,3
Nitrito	$mg.L^{-1}$ N em NO_2^-	9,2	0	0	0	0
Nitrogênio Amoniacal	$mg.L^{-1}$	-	-	-	-	-
Nitrogênio Total Kjeldahl	$mg.L^{-1}$	11,8	5,4	2,9	0	0
Sólidos Dissolvidos Fixos	$mg.L^{-1}$	27,6	54,4	12,7	16,3	3,5
Sólidos Dissolvidos Totais	$mg.L^{-1}$	152,7	215,7	46,0	126,6	36,1
Sólidos Dissolvidos Voláteis	$mg.L^{-1}$	180,3	161,2	33,2	142,8	32,5
Sólidos Sedimentáveis	$mL.L^{-1}$	0,1	0	0	0	0
Sólidos Suspensos Fixos	$mg.L^{-1}$	4,0	0	0	0	0
Sólidos Suspensos Totais	$mg.L^{-1}$	45,9	0,1	0,6	0	1,6
Sólidos Suspensos Voláteis	$mg.L^{-1}$	41,2	0,1	0,6	0	1,6
Coliformes Termotolerantes	NMP/100 mL Escherichia coli	382545	-	-	-	-
Coliformes Totais	NMP/100 mL	671751	-	-	-	-
Cloretos	$mg.L^{-1}$	32,2	0,1	0,7	0,3	0,4
Condutividade	$us.cm^{-1}$	90,2	4,0	0,4	0	1,7
Cálcio	$mg.L^{-1}$	28,3	0,1	0,1	0,3	0,1
Sódio	$mg.L^{-1}$	5,3	0,6	7,7	12,6	10,1
Sulfatos	$mg.L^{-1}$	141,5	3,4	5,2	0,3	1,2
Cromo Total	$mg.L^{-1}$	0	0	0	0	0
Zinco	$mg.L^{-1}$	0	0	0	0	0

Tabela 19: Desvio padrão (n = 3) do esgoto inicial, concentrado e permeado para as concentrações de 2X e 4X aplicadas na OR.

Parâmetros	Unidade	Desvio Padrão Esgoto Inicial	Desvio Padrão Concen-trado 2X	Desvio Padrão Permeado 2X	Desvio Padrão Concen-trado 4X	Desvio Padrão Permeado 4X
Carbono Total	$mg.L^{-1}$	0,8	10,6	1,5	32,9	0,2
Carbono Inorgânico	$mg.L^{-1}$	13,7	26,4	2,1	56,1	0,4
Carbono Orgânico Total	$mg.L^{-1}$	12,9	15,8	0,6	23,2	4,9
DBO_5	$mg\ O_2.L^{-1}$	13,1	14,1	2,1	21,2	4,9
DQO	$mg\ O_2.L^{-1}$	502,8	31,4	7,0	33,5	0
Cor	$mg\ Pt.Co.L^{-1}$	8,5	17,5	2	38,7	1,5
Turbidez	NTU	1,3	0,6	0,1	0,6	0,1
pH		2,8	3	1,9	3,1	2
Temperatura	°C	0,6	0	0	1	1,2
Fósforo Total	$mg.L^{-1}$	2,9	1,9	0	2,4	0
Nitrato	$mg.L^{-1}$ N em NO_3^-	4,0	1,6	3,2	7,1	4,9
Nitrito	$mg.L^{-1}$ N em NO_2^-	0,6	1	0,3	1,9	0,3
Nitrogênio Amoniacal	$mg.L^{-1}$	-	0,9	-	5,9	-
Nitrogênio Total Kjeldahl	$mg.L^{-1}$	-	3,3	-	2,7	-
Sólidos Dissolvidos Fixos	$mg.L^{-1}$	111,4	210,7	0	145,3	0
Sólidos Dissolvidos Totais	$mg.L^{-1}$	137,5	112,4	17	133,8	57,4
Sólidos Dissolvidos Voláteis	$mg.L^{-1}$	106,2	183,3	17	201,6	57,4
Sólidos Sedimentáveis	$mL.L^{-1}$	-	-	-	-	-
Sólidos Suspensos Fixos	$mg.L^{-1}$	-	-	-	-	-
Sólidos Suspensos Totais	$mg.L^{-1}$	15,4	9,5	3,8	6,2	3,1
Sólidos Suspensos Voláteis	$mg.L^{-1}$	15,4	9,5	3,8	6,2	3,1
Coliformes Termotolerantes	NMP/100 mL Escherichia coli	36,4	17,9	-	23,7	-
Coliformes Totais	NMP/100 mL	1327,9	577,4	-	1038,7	-
Alcalinidade*	$mg.L^{-1}$	-	-	-	-	-
Dureza	$mg\ CaCO_3\ L^{-1}$	24,1	76,8	1	32	3,8
Cloretos	$mg.L^{-1}$	5,1	11,3	2	32,1	5,3
Condutividade	$us.cm^{-1}$	168,4	1379	94,4	1233,1	173,2
Cálcio	$mg.L^{-1}$	44,8	46,1	48,9	70,4	47,2
Sódio	$mg.L^{-1}$	3,9	10,3	4	53,8	5,8
Sulfatos	$mg.L^{-1}$	141,8	324,9	0,4	490,2	1,4
Alumínio	$mg.L^{-1}$	0,3	0,8	-	1,4	-
Cobre	$mg.L^{-1}$	0,1	0,4	-	0,6	-
Cromo Total	$mg.L^{-1}$	0,1	0,1	-	0,4	-
Ferro	$mg.L^{-1}$	0,4	2,8	-	5,6	-
Magnésio	$mg.L^{-1}$	1,3	3,7	0,1	10,4	0,1
Zinco	$mg.L^{-1}$	1,3	2,1	0	4,4	0

Tabela 20: Desvio padrão (n = 3) do esgoto inicial, concentrado e permeado para as concentrações de 6X e 8X aplicadas na OR.

Parâmetros	Unidade	Desvio Padrão Esgoto Inicial	Desvio Padrão Concen-trado 6X	Desvio Padrão Permeado 6X	Desvio Padrão Concen-trado 8X	Desvio Padrão Permeado 8X
Carbono Total	$mg.L^{-1}$	0,8	39,5	1	32	2,3
Carbono Inorgânico	$mg.L^{-1}$	13,7	76,9	3	78,6	3,9
Carbono Orgânico Total	$mg.L^{-1}$	12,9	37,4	3	46,6	3,4
DBO_5	$mg\ O_2.L^{-1}$	13,1	55,2	3,5	87,7	7,1
DQO	$mg\ O_2.L^{-1}$	502,8	44,6	4,3	107,3	37,4
Cor	$mg\ Pt.Co.L^{-1}$	8,5	51,5	2,1	51	2,1
Turbidez	NTU	1,3	1,7	0	5,5	0,1
pH		2,8	3,2	2,1	3,3	2,1
Temperatura	°C	0,6	0,6	1,2	1	1,2
Fósforo Total	$mg.L^{-1}$	2,9	11,3	0,4	22,1	0
Nitrato	$mg.L^{-1}$ N em NO_3^-	4,0	14,3	6,3	10,5	7,4
Nitrito	$mg.L^{-1}$ N em NO_2^-	0,6	2,4	0,4	2,2	0,5
Nitrogênio Amoniacal	$mg.L^{-1}$	-	6,9	-	5,2	-
Nitrogênio Total Kjeldahl	$mg.L^{-1}$	-	2,7	-	2,8	-
Sólidos Dissolvidos Fixos	$mg.L^{-1}$	111,4	267,7	4,6	338,9	60,6
Sólidos Dissolvidos Totais	$mg.L^{-1}$	137,5	230,8	29,3	437,4	41,9
Sólidos Dissolvidos Voláteis	$mg.L^{-1}$	106,2	75,6	25,1	228,5	78,1
Sólidos Sedimentáveis	$mL.L^{-1}$	-	-	-	0,8	0
Sólidos Suspensos Fixos	$mg.L^{-1}$	-	3,5	-	13	-
Sólidos Suspensos Totais	$mg.L^{-1}$	15,4	6,7	3,5	16,8	1,5
Sólidos Suspensos Voláteis	$mg.L^{-1}$	15,4	8,3	3,5	10,9	1,5
Coliformes Termotolerantes	NMP/100 mL Escherichia coli	36,4	115,5	-	109,7	-
Coliformes Totais	NMP/100 mL	1327,9	1501,1	-	13856,4	-
Alcalinidade*	$mg.L^{-1}$	-	-	-	-	-
Dureza	$mg\ CaCO_3\ L^{-1}$	24,1	35,4	1,4	151,4	1,5
Cloretos	$mg.L^{-1}$	5,1	45,6	0,5	54,2	3,1
Condutividade	$us.cm^{-1}$	168,4	1763,3	206,8	2160	338,3
Cálcio	$mg.L^{-1}$	44,8	83,8	46,9	43,7	47
Sódio	$mg.L^{-1}$	3,9	52	5,9	120,2	9,6
Sulfatos	$mg.L^{-1}$	141,8	709,6	2	864,5	0,9
Alumínio	$mg.L^{-1}$	0,3	1	-	3,7	-
Cobre	$mg.L^{-1}$	0,1	0,9	-	1,3	-
Cromo Total	$mg.L^{-1}$	0,1	0,4	-	0,4	-
Ferro	$mg.L^{-1}$	0,4	9,2	-	11,8	0
Magnésio	$mg.L^{-1}$	1,3	15,6	0,5	16,2	0,5
Zinco	$mg.L^{-1}$	1,3	9,8	0	16,3	0

Tabela 21: Desvio Padrão (n=3) de parâmetros físico-químicos e biológicos da aplicação de Eletro-Oxidação (EO) no concentrado OR 4X (t = 0h).

Parâmetros	Unidade	Desvio Padrão EO 0h	Desvio Padrão EO 15h	Desvio Padrão EO 20h
Carbono Inorgânico	$mg.L^{-1}$	0,1	1.6	19.4
Carbono Orgânico	$mg.L^{-1}$	2,0	3.4	18.1
Carbono Total	$mg.L^{-1}$	2,1	4.6	37.2
DBO_5	$mg\ O_2.L^{-1}$	-	-	-
DQO	$mg\ O_2.L^{-1}$	3.3	21.7	19.4
DBO/DQO		0.0	0.1	0.1
Cor Aparente	$mg\ Pt.Co^{-1}$	9.7	11.8	7.4
Cor	$mg\ Pt.Co^{-1}$	6.4	-	-
Turbidez	NTU	1.2	5.0	1.7
pH		0.1	0.3	0.4
Temperatura	°C	-	-	-
Fósforo Total	$mg.L^{-1}$	0.0	0.2	0.2
Nitrato	$mg.L^{-1}\ N\ em\ NO_3$	5.5	1.2	0.9
Nitrito	$mg.L^{-1}\ N\ em\ NO_2$	-	-	-
Nitrogênio Amoniacal	$mg.L^{-1}$	2.0	-	-
Nitrogênio Total Kjeldahl	$mg.L^{-1}$	1.2	-	-
Sólidos Dissolvidos Totais	$mg.L^{-1}$	25.4	22.9	46.2
Sólidos Suspensos Totais	$mg.L^{-1}$	2.6	10.0	7.1
Sólidos Totais	$mg.L^{-1}$	38.4	75.6	61.1
Coliformes Termotolerantes	NMP/100 mL Escherichia coli	696.2	-	-
Coliformes Totais	NMP/100 mL	1814,8	-	-
Condutividade	$us.cm^{-1}$	30.1	33.1	23.5
Cloreto	$mg.L^{-1}$	2.9	2.8	4.8
Sulfato	$mg.L^{-1}$	3.4	10.6	8.7

Tabela 22: Desvio Padrão (n=2) de parâmetros físico-químicos e biológicos da aplicação de Ozônio (O_3) no concentrado OR 4X (t = 0h).

Parâmetros	Unidade	Desvio Padrão O_3 0h	Desvio Padrão O_3 15h	Desvio Padrão O_3 20h
Carbono Inorgânico	$mg.L^{-1}$	2.7	3.4	103.5
Carbono Orgânico	$mg.L^{-1}$	1.5	2.8	18.5
Carbono Total	$mg.L^{-1}$	4.2	6.1	122.0
DBO_5	$mg\ O_2.L^{-1}$	0.0	1.4	0.0
DQO	$mg\ O_2.L^{-1}$	7.2	9.3	0.5
DBO/DQO		0.1	0.1	0.0
Cor Aparente	mg Pt-Co. L^{-1}	14.8	29.9	41.8
Cor	mg Pt-Co. L^{-1}	7.5	3.9	5.9
Turbidez	NTU	3.0	18.3	19.9
pH		0.0	0.6	0.7
Temperatura	°C	-	2.7	5.1
Fósforo Total	$mg.L^{-1}$	0.4	0.3	0.0
Nitrato	$mg.L^{-1}$ N em NO_3	1.5	0.1	0.1
Nitrito	$mg.L^{-1}$ N em NO_2	0.6	0.2	0.4
Nitrogênio Amoniacal	$mg.L^{-1}$	0.1	0.4	0.4
Nitrogênio Total Kjeldahl	$mg.L^{-1}$	1.1	0.3	1.4
Coliformes Termotolerantes (Escherichia Coli)	NMP/100 mL Escherichia coli	267.3	-	-
Coliformes Totais	NMP/100 mL	2128.4	-	-
Condutividade	$us.cm^{-1}$	2.8	292.3	194.2
Cloreto	$mg.L^{-1}$	1.1	40.5	44.8

Tabela 23: Desvio Padrão (n = 2) de parâmetros físico-químicos e biológicos da aplicação de Eletro-Oxidação/Ozônio (EO/O_3) no concentrado OR 4X (t = 0h).

Parâmetros	Unidade	Desvio Padrão EO/O_3 10h	Desvio Padrão EO/O_3 20h
Carbono Inorgânico	$mg.L^{-1}$	74.6	35.4
Carbono Orgânico	$mg.L^{-1}$	15.9	7.4
Carbono Total	$mg.L^{-1}$	90.4	42.8
DBO_5	$mg\ O_2.L^{-1}$	-	-
DQO	$mg\ O_2.L^{-1}$	50.1	13.6
DBO/DQO		-	-
Cor Aparente	mg Pt-Co. L^{-1}	-	-
Cor	mg Pt-Co. L^{-1}	-	-
Turbidez	NTU	-	-
pH		9.8	0.6
Temperatura	°C	29.9	1.3
Fósforo Total	$mg.L^{-1}$	4.8	2.4
Nitrato	$mg.L^{-1}$ N em NO_3	14.4	-
Nitrito	$mg.L^{-1}$ N em NO_2	-	-
Nitrogênio Amoniacal	$mg.L^{-1}$	-	-
Nitrogênio total Kjeldahl	$mg.L^{-1}$	-	-
Coliformes Termotolerantes (Escherichia Coli)	NMP/100 mL Escherichia coli	-	-
Coliformes Totais	NMP/100 mL	-	-
Condutividade	$us.cm^{-1}$	247.5	226.3
Cloreto	$mg.L^{-1}$	-	8.0

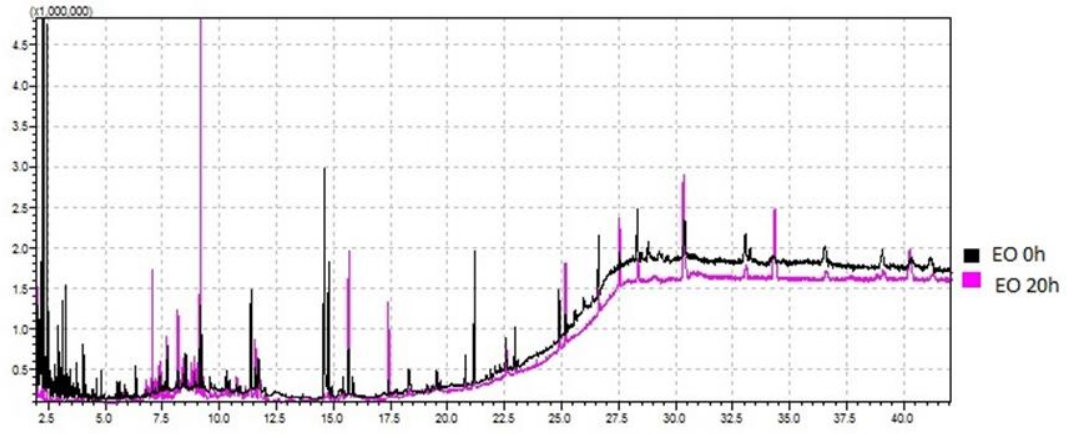


Figura 39: Cromatograma de compostos orgânicos detectados qualitativamente por GC/MS antes e após a aplicação de EO.

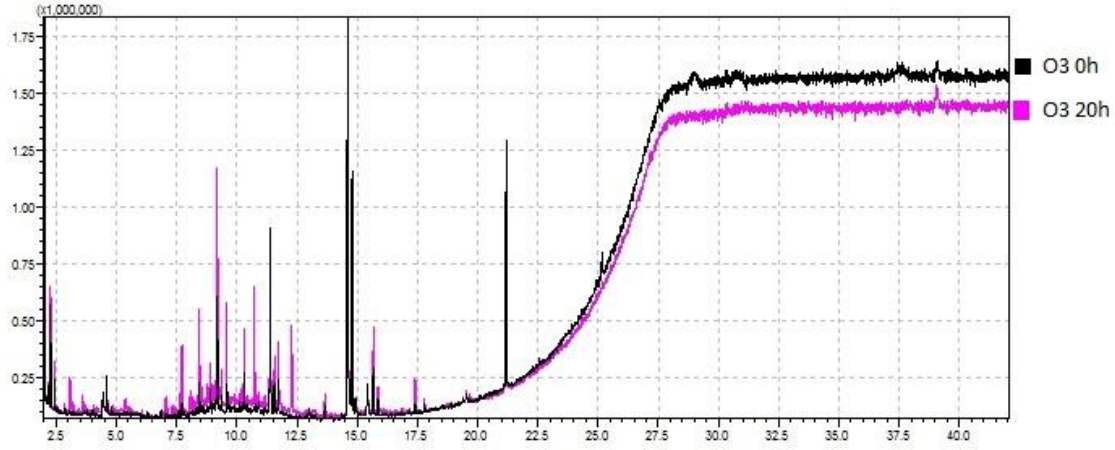


Figura 40: Cromatograma de compostos orgânicos detectados qualitativamente por GC/MS antes e após a aplicação de O_3.

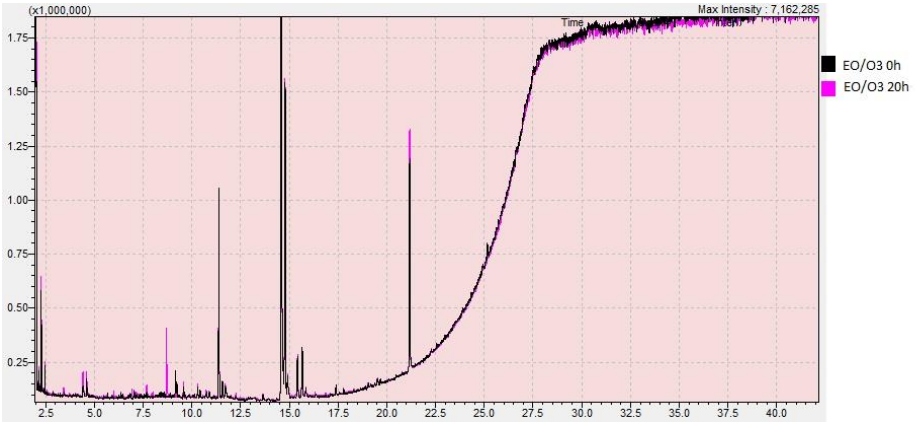


Figura 41: Cromatograma de compostos orgânicos detectados qualitativamente por GC/MS antes e após a aplicação de EO/O_3.