ESCOLA POLITÉCNICA DA UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO
MAURÍCIO COSTA CABRAL DA SILVA

CLARIFICAÇÃO DO CONCENTRADO GERADO NO TRATAMENTO
DE ÁGUA POR ULTRAFILTRAÇÃO: ESTUDO DE CASO NA
REPRESA DO GUARAPIRANGA

São Paulo
2009

ESCOLA POLITÉCNICA DA UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO
MAURÍCIO COSTA CABRAL DA SILVA

CLARIFICAÇÃO DO CONCENTRADO GERADO NO TRATAMENTO
DE ÁGUA POR ULTRAFILTRAÇÃO: ESTUDO DE CASO NA
REPRESA DO GUARAPIRANGA

Dissertação apresentada à Escola
Politécnica da Universidade de São
Paulo para obtenção do título de
Mestre em Engenharia

Área de Concentração:
Engenharia Civil

Orientador: Prof. Doutor
José Carlos Mierzwa

São Paulo
2009

FICHA CATALOGRÁFICA

Silva, Maurício Costa Cabral da

Clarificação do concentrado gerado no tratamento de água por ultrafiltração: estudo de caso na Represa do Guarapiranga / M.C.C. da Silva. -- São Paulo, 2009.

113 p.

Dissertação (Mestrado) - Escola Politécnica da Universidade de São Paulo. Departamento de Engenharia Hidráulica e Sanitária.

1. Tratamento de água 2. Ultrafiltração 3. Água (Produção; Otimização) 4. Reúso da água 5. Estudo de caso I. Universidade de São Paulo. Escola Politécnica. Departamento de Engenharia Hidráulica e Sanitária II. t.

DEDICATÓRIA

Dedico este trabalho especialmente à Grace, João Lucas e Bibi que me deram carinho nos momentos difíceis e tiveram muita paciência nessa minha empreitada.

A minha mãe que me apoiou em todos os momentos e aos meus irmãos.

AGRADECIMENTOS

Ao professor José Carlos Mierzwa, pela orientação e pelo constante estímulo transmitido durante todo o trabalho, além da sua dedicação e paciência.

Ao professor Ivanildo Hespanhol pelo auxílio em minhas pesquisas, sempre disposto a ajudar.

Aos meus amigos, Talita pela constante ajuda nas análises e no projeto, Luana e Eduardo pela força nas horas difíceis, além da Luciana e a todos do CIRRA, que contribuíram direta ou indiretamente, na execução deste trabalho.

“Brincar é condição fundamental para
ser sério” (Arquimedes)

RESUMO

A utilização de processos de separação por membranas pode ser uma ferramenta eficiente para tratamento de água para abastecimento a partir de mananciais degradados. Entretanto, um dos problemas na utilização desta tecnologia é a geração do concentrado. Entre as formas de descarte deste rejeito, as mais empregadas são lançamentos sem tratamento em águas superficiais e em redes coletoras de esgoto, podendo em ambos os casos acarretar problemas. Considerando-se a tendência mundial na ampliação do uso da tecnologia de separação por membranas no tratamento de água para abastecimento, o presente trabalho, fez uma investigação para clarificação deste concentrado, antes do seu descarte, o qual apresentou valores médios de 177 uC de cor, 12 mg/L de COT e $0,218 \text{ cm}^{-1}$ de UV, tratando água da Represa de Guarapiranga, São Paulo. O concentrado foi submetido a um tratamento físico-químico para sua clarificação, obtendo remoções médias de 90% de cor, 70% de UV_{254} e 60% de COT, alcançando valores próximos aos da água bruta do manancial utilizado, indicando a possibilidade de aumentar a produção do sistema de membranas, passando de 90% para, aproximadamente, 99%, otimizando o uso do manancial de abastecimento.

Palavras-chave: Otimização da Ultrafiltração. Clarificação do concentrado. Abastecimento de água. Descarte de concentrado. Recirculação do concentrado. Redução de poluentes.

ABSTRACT

Membrane separation processes has become an important technology for treatment of drinking water from the degraded water supply. However, one problem of this technology is the generation of concentrated. In general, these wastes are discharge untreated in surface water and sewage collection networks, in both cases can be a risk to environmental and public health. Considering the global increasing to treat drinking water by membrane separation technology, this work was carried out aimed to clarify the concentrated before disposal. The concentrate, which was derived from the treatment of water Guarapiranga reservoir (São Paulo), presented average values of color, UV and TOC the 177 uC, 12 mg C/L e $0,218\text{ cm}^{-1}$ respectively. The concentrate was clarify by a physical-chemical treatment, obtaining a satisfactory removals of color, UV_{254} and TOC with average removals the 90%, 70% and 60% respectively. These values are close to the source of raw water used, which indicate the possibility to increasing the production of the membranes system, from 90% to approximately 99%, optimizing the use of water source.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 - Princípio de funcionamento da eletrodialise.....	21
Figura 2- Relação das membranas em relação aos seus diâmetros de poros (Fonte: MIERZWA e HESPANHOL, 2005).....	22
Figura 3– Representação esquemática do funcionamento dos processos de separação por membranas (MIERZWA e HESPANHOL, 2005)	23
Figura 4- Evolução da construção de novas plantas de MF e UF a cada ano em termos mundiais (ADHAM et al, 2005).....	27
Figura 5– Vazão de concentrado e concentração de sais em função da recuperação para alimentação com vazão de 10 m ³ /h e sais de 2 mil mg/L (Adaptado de AHUJA e HOWE, 2005).....	32
Figura 6 - Relação entre cor e UV, para águas tratadas e não tratada para vários lagos (VIK, 1985).	46
Figura 7- Histograma da porcentagem média de carbono orgânico dissolvido de um rio com 5 mg/L de COD (THURMAN, 1985).	47
Figura 8 - Propriedades das substâncias húmicas (adaptado do site:: http://www.ar.wroc.pl/~weber/kwasy2.htm , acessado em 2009).....	48
Figura 9: Fluxos em uma membrana limpa e com <i>fouling</i> em função da pressão, passando uma solução com 10 mg/L de AH (Aldrich) e outra com água sem AH (YAUN e ZYDNEY, 2000).	49
Figura 10 - Esquematização da dupla camada elétrica e as forças potenciais (CRITTENDEN et al, 2005).	52
Figura 11- Ilustração esquemática da movimentação eletroforese da partícula em função de um potencial elétrico e arrastando uma “nuvem” de íons (CRITTENDEN et al, 2005).	53
Figura 12- Decréscimo da força iônica em função da distância da superfície (AMIERTHARAJAH e O’MELIA, 1990)	53
Figura 13- Representação esquemática das forças de repulsão e atração (AMIERTHARAJAH e O’MELIA, 1990)	54
Figura 14- Formas de coagulação pelos mecanismos de adsorção/neutralização e de varredura (AMIRTHARAJAH e MILLS, 1982)	56
Figura 15- Diagrama de coagulação para o Sulfato de Alumínio (Fonte: CRITTENDEN et al, 2005)	57
Figura 16 - Diagrama de coagulação para o Sulfato de Alumínio (CRITTENDEN et al, 2005).	58
Figura 17 - Diagrama típico de coagulação com sulfato de alumínio (Fonte: AMIRTHARAJAH e MILLS, 1982).	59
Figura 18 - Diagrama de coagulação para o Cloreto Férrico (JOHNSON e AMIRTHARAJAH, 1983).	60
Figura 19- Ensaio de determinação do PZ com hidróxido de alumínio (YOKOSAWA, 2001 apud DI BERNARDO, 2005).	61

Figura 20 - Representação do pH ótimo de coagulação para partícula de kaolin e de ácido fúlvico (COMMITTEE REPORTE, 1979).	65
Figura 21- Diagrama de coagulação para cor inicial de 100 uC e sem turbidez (EDZWALDS e AMIRTHARAJAH, 1985)	66
Figura 22- Diagrama de coagulação para cor inicial de 450 uC e sem turbidez (EDZWALDS e AMIRTHARAJAH, 1985)	67
Figura 23: Diagrama de coagulação para cor inicial de 900 uC e sem turbidez (EDZWALDS e AMIRTHARAJAH, 1985)	67
Figura 24 - Diagrama de Coagulação com Cloreto Férrico para Remoção de cor (AWWA, 1995)	68
Figura 25 - Relação estequiométrica entre concentração de AH e dosagem de coagulante (COMMITTEE REPORT, 1979)	69
Figura 26 - Relação estequiométrica entre a dosagem de dosagem de coagulante e a remoção de COT, para pH 5 e COT inicial de 16 mg/L (SEMMENS e FIELD, 1980).	70
Figura 27 - Efeito do pH na remoção de absorbância em luz Ultravioleta com diferentes coagulantes (WEI et al, 2007)	72
Figura 28 - Relação entre o PIE e a cor residual em função do pH (VIK et al, 1985)	74
Figura 29 -. Equipamento de jarreste: a) vista do painel de controle e b) vista dos seis jarros v	77
Figura 30 – Vista geral da unidade piloto de UF, com indicação dos equipamentos instalados	78
Figura 31 – Fluxograma geral da unidade piloto	79
Figura 32 - Reservatório com concentrado e bomba submersa de alimentação...	80
Figura 33 - Vista do agitador mecânico, floculador e decantador.	81
Figura 34- Curvas de titulações do concentrado com FeCl_3 e NaOH	91
Figura 35 - Diagrama de coagulação variando o pH e as concentrações de FeCl_3 , apresentando faixas de remoções de cor como parâmetro de eficiência.	92
Figura 36- Câmara de floculação com agitador mecânico	93
Figura 37 - Vista geral da UPC, sendo: a) tanque de recebimento de concentrado; b) floculador e c) decantador.	95
Figura 38 - Detalhe do eletrodo para controle do pH	96
Figura 39 - Vista dos flocos formados no reator de floculação	97
Figura 40 - Remoção das variáveis em função do tempo de operação e do pH, no dia 28/01/09	98
Figura 41 - Remoção das variáveis em função do tempo de operação e do pH, no dia 03/02/09	99
Figura 42 - Visualização do concentrado tratado saindo do decantador	100
Figura 43 - Desempenho de produção da membrana antes e depois da recirculação do concentrado tratado pela UPC	101
Figura 44 - Desempenho de qualidade da membrana antes e depois da recirculação do concentrado tratado pela	102

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 - Tipo de membrana e respectivas taxas de fluxo	23
Tabela 2 – Tamanho de poro e organismo utilizado para classificação das membranas de MF	24
Tabela 3 - Análises bacteriológicas da água antes e depois do sistema de membrana de ultrafiltração	28
Tabela 4 - Dados de qualidade das águas bruta e tratada pelo processo de tratamento por membrana de ultrafiltração na Represa do Guarapiranga	30
Tabela 5: Evolução das plantas de tratamento de água em 50 estados dos EUA, separados por configurações de sistemas.	37
Tabela 6: Métodos de Descarte do Concentrado por Tipo de Estação de Tratamento e por Tipo de Membrana.....	38
Tabela 7: Características dos Tipos de Concentrados em função dos Tipos de Membranas	38
Tabela 8: Tipos de Tratamento do Concentrado Antes de Disposição dos Sistemas de Microfiltração	39
Tabela 9: Tipos de Tratamento do Concentrado Antes de Disposição dos Sistemas de Ultrafiltração	40
Tabela 10: Tipos de Tratamento do Concentrado Antes de Disposição dos Sistemas de Osmose Reversa de Águas Salobras - ORS	40
Tabela 11: Tipos de Tratamento do Concentrado Antes de Disposição dos Sistemas de Nanofiltração	40
Tabela 12: Tipos de Tratamento do Concentrado Antes de Disposição dos Sistemas Eletrodíalise Reversa.....	41
Tabela 13: Tipos de Tratamento do Concentrado Antes de Disposição o dos Sistemas MF/NF e MF/OR	41
Tabela 14: Grupos fenólicos e carboxílicos presentes nas substâncias húmicas .	62
Tabela 15: Concentrações de coagulantes (Al^{3+} e Fe^{3+}) para remoção de 50% de substâncias húmicas (ácidos húmicos e fúlvicos)	71
Tabela 16: Influência do pH na dosagem de polieletrólito catiônico para reagir com grupos funcionais aniônicos, de solução de 10 mg/L de ácido húmico	72
Tabela 17: Valores e respectivas porcentagens de remoções utilizando $FeCl_3$	73
Tabela 18– Equipamentos com respectivas informações de utilidade, marca e modelo.	76
Tabela 19 – Características das membranas	79
Tabela 20– Outros equipamentos utilizados para a unidade piloto de clarificação, constando: marca/modelo, utilização e vazão de operação	81
Tabela 21– Reagentes utilizados em laboratório, com sua respectiva concentração e aplicação.	82
Tabela 22– Reagentes utilizados na operação das pilotos, apresentado sua respectiva concentração e aplicação	82

Tabela 23: Resultado de análises das variáveis do concentrado realizadas no período de outubro de 2007 a julho de 2008.....	89
Tabela 24: Resultado de análises das variáveis do concentrado realizadas no período de maio de 2005 a fevereiro de 2006.....	90
Tabela 25: Apresentação das condições de realização dos ensaios de jarteste ..	92
Tabela 26: Resultado das análises das variáveis de interesse durante o período de operação (09 de janeiro a 05 de fevereiro)	98

SUMÁRIO

1. INTRODUÇÃO	15
2. OBJETIVO.....	18
3. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA.....	19
3.1. Necessidade do uso de membranas para tratamento de água	19
3.2. Processos de Separação por Membranas.....	20
3.3. Processos de Separação por Membranas no Tratamento de Água	26
3.4. Concentrado dos sistemas de separação por membranas.....	31
3.4.1. Quantidade e Qualidade do Concentrado	31
3.4.2. Opções para a disposição final de concentrado.....	33
3.4.3. Situação Atual do Descarte do Concentrado	35
3.4.4. Situação Atual do Descarte do Concentrado de Membranas no Brasil	42
3.5. Clarificação do concentrado para aumentar a recuperação de água ou para o seu descarte	44
3.5.1. Problemas Relacionados à Presença de Cor na Água	45
3.6. Teoria da Coagulação/Floculação no Processo Físico-Químico para Tratamento de Água	49
3.6.1. Fases da Coagulação	51
3.6.2. Coagulação Convencional	57
3.6.3. Coagulação Modificada para Remoção de Cor.....	61
4. MATERIAIS E MÉTODOS.....	75
4.1. Equipamentos e Reagentes.....	75
4.1.1. Unidade Piloto de Ultrafiltração	77
4.1.2. Unidade Piloto de Clarificação	80
4.1.3. Reagentes.....	81
4.2. Metodologia	82
4.2.1. Ensaio em Laboratório	82
4.2.2. Critérios para Dimensionamento da Unidade Piloto de Clarificação – UPC.....	85
4.2.3. Operação da UPC e Procedimento de Coletas.....	87
4.2.4. Análise do Desempenho da Membrana	88
4.2.5. Estimativa de Lodo Gerado pela UPC.....	89
5. RESULTADOS E DISCUSSÃO.....	89
5.1. Caracterização do Concentrado	89
5.2. Ensaio em Laboratório	90
5.2.1. Titulações.....	90
5.2.2. Diagrama de Coagulação.....	91
5.3. Dimensionamento da UPC	93
5.3.1. Dimensionamento da mistura rápida.....	93
5.3.2. Dimensionamento do Floculador.....	93
5.3.3. Dimensionamento do Decantador	94
5.4. Acompanhamento do Desempenho da UPC	95

5.4.1. Desempenho Hidráulico	95
5.4.2. Eficiência de Clarificação	97
5.4.3. Influência na produção da membrana	100
6. CONCLUSÃO.....	103
7. RECOMENDAÇÕES	104
9. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	105
ANEXO.....	111

1. INTRODUÇÃO

Com o crescimento populacional nos grandes centros urbanos há uma necessidade proporcional do desenvolvimento e aumento de produtividade, tanto no setor industrial quanto agrícola. Assim, para atender este crescimento de demanda por produtos e alimentos, há necessidade do desenvolvimento de novos produtos químicos e insumos mais eficientes. Em termos numéricos o CAS (Chemical Abstract Service) já cataloga mais de 43 milhões de substâncias orgânicas e inorgânicas produzidas, sendo que desse total pouco mais de 30 milhões estão disponíveis comercialmente (CAS, 2008) e, conseqüentemente, podem estar sendo lançadas no ambiente. Estas substâncias, por sua vez atingem os corpos d'água, inclusive aqueles utilizados para abastecimento público, tornando o tratamento da água cada vez mais complexo. As tecnologias de tratamento de água, para abastecimento público, utilizadas, atualmente, não são capazes de garantir uma água totalmente segura para a sociedade, considerando-se a ampla variedade de elementos potencialmente tóxicos que, freqüentemente, são lançados no ambiente (SCHNEIDER; TSUTIYA, 2001). Diante disso, pesquisas de novas tecnologias para tratamento de água e efluentes vêm se intensificando em vários países e uma alternativa que vem apresentando bons resultados são os processos de separação por membranas. Dentre as principais vantagens desses processos, segundo Xia et al. (2005), estão, a constância na qualidade da água produzida, a baixa utilização de produtos químicos, o pouco espaço necessário para as instalações e a facilidade de automação e operação do sistema.

Entretanto, um dos problemas na utilização desta tecnologia, assim como para quase todos os sistemas de tratamento, é a geração do rejeito, particularmente chamado, neste caso, de concentrado, no qual são encontrados os poluentes que são retidos pela membrana.

Devido à grande utilização de sistemas de diferentes tipos de membranas, a disponibilidade bibliográfica em termos mundiais é significativa. Inúmeros artigos, referentes a sistemas de tratamento de água por membranas, são publicados. Entretanto, a os estudos e, conseqüentemente, a publicação de artigos sobre o tratamento e destinação do concentrado, são escassos.

Em um levantamento sobre a situação referente a 142 estações de tratamento de água por sistemas de membranas realizado nos EUA, , verifica-se que as opções para destinação do concentrado incluem (Mickley, 2006):

- Lançamento sem tratamento nos mananciais superficiais;
- Lançamento em redes de esgoto;
- Injeção em poços profundos;
- Evaporação;
- Irrigação e;
- Tratamentos simples antes do descarte (ajuste de pH, sedimentação ou filtros rápidos).

Neste estudo pode ser notado que a maior parte das instalações é para potabilização de águas salobras. Os descartes mais empregados são lançamentos sem tratamento em águas superficiais e em redes coletoras de esgoto. Dessa forma, alguns problemas de contaminação dos mananciais direta ou indiretamente são apontados no estudo, entretanto, poucas, ou quase nenhuma, ações são contempladas.

No Brasil os estudos sobre a aplicação de processos de separação por membranas para tratamento de água são limitados, principalmente associados à dessalinização de água. Neste caso, a preocupação recai sobre o concentrado de sistemas de osmose reversa, que é o foco das pesquisas desenvolvidas.

Em relação a tratamento de água doce por membranas o único estudo encontrado no Brasil, foi no livro do Prosab. Neste estudo, Mierzwa (2006), faz uma comparação de qualidade e de custos entre o processo de separação por membranas e o sistema físico-químico convencional para tratamento de água. O sistema em escala piloto, instalado na Represa do Guarapiranga, utilizou membrana de ultrafiltração com peso molecular de corte de 3.500 g.mol^{-1} . No

entanto, não é apresentada qualquer opção para o gerenciamento do concentrado gerado.

As características deste concentrado é a presença elevada de compostos orgânicos, principalmente, matéria orgânica natural (MON), evidenciada através das suas elevadas concentrações, de cor, UV, e COT, tendo valores médios de 175 uC, 0,218 cm⁻¹ e 11,8 mg/L, respectivamente.

Embora, o sistema de tratamento por membranas de ultrafiltração instalado no Reservatório Guarapiranga, tenha uma recuperação de 90%, conseqüentemente, gere apenas 10% de concentrado (MIERZWA, 2006), este rejeito pode causar grandes problemas ambientais, principalmente devido à concentração de MON, além dos demais contaminantes rejeitados pela membrana. Também é importante considerar que, quando se considera as estações de tratamento de grande porte, a parcela de concentrado é significativa, em especial nas regiões que apresentam problemas de disponibilidade.

Considerando-se a tendência mundial na ampliação do uso da tecnologia de separação por membranas no tratamento de água para abastecimento, a investigação sobre o tratamento e a destinação final do concentrado gerado se constitui em uma linha de pesquisa de grande relevância.

2. OBJETIVO

Avaliar o processo de clarificação para tratamento do concentrado gerado em sistema de ultrafiltração, utilizado no tratamento de água para abastecimento público visando melhorar a recuperação de água no sistema ou o seu lançamento para o meio ambiente.

3. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

Foi apresentada uma visão geral para entendimento básico referente à tecnologia de separação por membranas, apontado os tipos e a diferenciação entre elas, bem como, a necessidade do seu uso e um levantamento das pesquisas existentes deste processo para tratamento de água.

Em relação ao concentrado foram pesquisados os possíveis problemas que ele pode acarretar para saúde humana e ao meio ambiente. Em seguida, foram apontadas as formas tratamento e de descarte deste concentrado no meio ambiente.

E por fim foi feita uma revisão referente os mecanismos de coagulação e suas variações no tratamento de água.

3.1. Necessidade do uso de membranas para tratamento de água

Desde seu desenvolvimento em 1960, o processo de separação por membranas interessa para o tratamento de água e efluentes, sendo cada vez maior o número de estudos sobre o assunto. De acordo com Mallevalle, Odendaal e Wiesner (1996), esse aumento nas pesquisas em âmbito internacional se deve ao fato, principalmente de três fatores:

- a) aumento das pressões dos órgãos reguladores para melhorias na qualidade final da água potável e de efluentes lançados nos corpos receptores;
- b) aumento na demanda de água, requerendo exploração de mananciais com baixa qualidade, os quais não eram considerados como fontes possíveis e;
- c) o aumento da utilização de membranas, que estão forçando a maior produção da sua comercialização.

Pode-se adicionar a estes fatores, também, a dificuldade dos sistemas de tratamento de água convencional, em remover a variedade, cada vez maior, de substâncias muito pequenas, lançadas no ambiente. Entre estas substâncias que podem ser poluentes, incluem-se os Desreguladores Endócrinos -DE (pesticidas organoglorados, surfactantes e hormônios, por exemplo), microcistina (toxina liberada pela lise das cianobactérias), subprodutos da desinfecção, tais como os

Trihalometanos (potencialmente cancerígenos), entre outros micropoluentes. Segundo Mendes (2005), Os impactos causados ao meio ambiente, de micropoluentes orgânicos, como os DDT e PCBs, são bem conhecidos, assim, muitos produtos foram banidos em diversos países nos últimos anos.

Em função destes riscos potenciais associados à contaminação dos mananciais, dependendo do nível de poluição, os sistemas convencionais de tratamento de água (coagulação, floculação, sedimentação, filtração e desinfecção) são insuficientes para tornar essa água potável para consumo humano (MENDES, 2005).

Tendo em vista os problemas relacionados aos micropoluentes as legislações brasileiras e mundiais estão restringindo cada vez mais os níveis máximos permitidos de muitos destes poluentes. Dessa forma, o processo de separação por membranas vem se mostrando como uma ferramenta importante para atingir esses novos padrões de qualidade.

3.2. Processos de Separação por Membranas

A membrana é feita de uma fina camada de material orgânico ou inorgânico capaz de separar, em duas parcelas (concentrado e permeado), uma corrente líquida de alimentação, em função de suas propriedades químicas e físicas.

Os sistemas de separação por membranas são caracterizados por atuarem como uma barreira seletiva, permitindo a passagem de determinados componentes, enquanto impedem a passagem de outros. (MIERZWA, 2005). Com o foco para tratamento de água as tecnologias de membranas são: microfiltração, ultrafiltração, nanofiltração, osmose reversa e eletrodialise. Nos quatro primeiros processos há necessidade de uma pressão hidráulica para promover a separação das correntes líquidas, enquanto na eletrodialise a separação é obtida através da diferença de potencial elétrico, conforme apresentado na Figura 1.

21

Figura 2- Relação das membranas em relação aos seus diâmetros de poros (Fonte: MIERZWA e HESPANHOL, 2005)

Quadro 1: Comparação dos tipos de membranas que utilizam pressão

Propriedade	Osmose Reversa	Nanofiltração	Ultrafiltração	Microfiltração
Espessura (μm)	150	150	150 – 200	10 – 150
Filme fino (μm)	1	1	1	
Poros (μm)	< 0,002	< 0,002	0,2 – 0,02	4 – 0,02
Rejeição de	SAPM e BPM NaCl ₃ , glicose aminoácido	SAPM Oligosacaríde os Íons polivantes	Macromolécula Proteínas, polisacarídeos, vírus	Partículas e bactérias
Configuração	Tubular e espiral, placa plana	Tubular e espiral, placa plana	Tubular, espiral e fibra-oca, placa plana	Tubular, espiral e fibra-oca, placa plana
Pressão (bar)	15 - 150	5 - 35	1 - 10	< 2

Adaptado de WAGNER, 2001.

O fluxo de água através da membrana depende de vários fatores, como tipo de membrana, pressão de operação, temperatura e composição da alimentação,

entre outros, podendo-se utilizar como referência os dados apresentados na Tabela 1.

Tabela 1 - Tipo de membrana e respectivas taxas de fluxo

Tipo de Membrana	Taxa de fluxo (L/h/m²)
Microfiltração	15 a 25
Ultrafiltração	20 a 30
Nanofiltração	25 a 50
Osmose Reversa ^a	Não há regra geral, pode ser considerados entre 50 a 70

Fonte: WAGNER, 2001 *apud* MIERZWA, 2005.

a – acrescentado pelo autor

Um desenho esquemático do processo de separação por membranas sob pressão hidráulica para seu funcionamento é apresentado na Figura 3, evidenciado as três correntes envolvidas no processo (alimentação, concentrado e permeado).

Figura 3– Representação esquemática do funcionamento dos processos de separação por membranas (MIERZWA e HESPANHOL, 2005)

Como qualquer outra tecnologia para tratamento de água, os processos de separação por membranas também apresentam vantagens e limitações. O

conhecimento, principalmente, das limitações dos processos de separação por membranas é de fundamental importância para que a utilização destes possa resultar no máximo benefício possível, levando-se em consideração fatores técnicos e econômicos.

Para os seguimentos de tratamento de água e efluentes, o concentrado gerado no processo, é o desafio desta tecnologia, uma vez que tudo o que é retido pela membrana está presente nesta corrente. Assim, seu destino pode acarretar em problemas, caso não seja bem gerenciado.

A membrana de MF, assim como a de UF é conhecida também como membrana filtrante, pois ela somente remove partículas maiores do que o tamanho do diâmetro do poro.

A microfiltração tem poros variando de 0,1 a 10 μm , alta permeabilidade e vazão satisfatória com aplicação de baixa pressão. Dessa forma, compostos maiores, do que seu diâmetro de poro são removidos por mecanismo de filtração. Neste processo, são removidos sólidos em suspensão, colóides e bactérias, sendo que germes e vírus não. Assim, membrana de microfiltração pode ser utilizada somente como uma barreira de desinfecção. Microfiltração é eficiente como pré-tratamento para etapas posteriores de tratamento, através da remoção de partículas.

Uma das formas de classificação das membranas de microfiltração é pela sua habilidade de remover alguns microorganismos previamente definidos, conforme apresenta a tabela 2.

Tabela 2 – Tamanho de poro e organismo utilizado para classificação das membranas de MF

Tamanho do poro (μm)	Organismo
0,1	<i>Acholeplasma laidlawii</i>
0,2	<i>Pseudomonas diminuta</i>
0,45	<i>Serratia marcescens</i>
0,8	<i>Bacillus subtilis</i>
1,2	<i>Sacharomyces cerevisiae</i>

Fonte: CHERYAN, 1998.

A membrana de ultrafiltração tem poros menores do que os de MF, variando de 2 a 100 nm, conseqüentemente permeabilidade menor também, tendo que trabalhar com pressão um pouco maior do que o processo anterior.

Membranas de UF tem o objetivo de purificar soluções contendo matéria biológica, rejeitar solutos, normalmente, macromoléculas, tais como proteínas. Sendo que no permeado passando açúcares e sais. Uma aplicação típica do sistema de ultrafiltração é a remoção de substâncias dissolvidas de alto peso molecular-PM, como a matéria orgânica natural (MON).

O tamanho de partículas de proteínas são comumente caracterizadas em termos de seu peso molecular e, por isso, torna-se usual sua utilização para verificar a capacidade da membrana de UF em reter proteínas de pesos moleculares conhecidos. O termo peso molecular de corte é utilizado para classificar as membranas de UF e define a proteína que será quase totalmente retida pela membrana. Na prática é muito difícil encontrar macromoléculas que possam fazer correlações diretas com as membranas, desta forma, classifica-se em função da porcentagem de remoção dos tipos de macromoléculas pré-estabelecidas. Desta forma uma diferenciação básica entre MF e UF é que em relação ao poro, de uma membrana de MF, é dito de diâmetro absoluto, que está baseado no seu largo diâmetro, em comparação com os outros tipos de membranas. Enquanto que membranas de UF têm seus poros determinados em função do seu diâmetro nominal, o qual baseia-se no PM de um soluto teste, cuja rejeição é de 90% ou mais, pela membrana em avaliação.

No caso de membranas de NF e OR os conceitos são diferentes, a separação ocorre não somente por barreira física, mas por potencial elétrico e por conceito de difusão, respectivamente.

Membranas de nanofiltração têm poros menores do que as membranas de UF, normalmente em torno de 1 nm, o que corresponde a compostos dissolvidos de peso molecular em torno de 300 G.mol⁻¹. Esta membrana é adequada para remoção de compostos orgânicos menores, como por exemplo, micropoluentes orgânicos e cor de águas subterrâneas e superficiais, degradação de produtos degradados provenientes de efluentes das ETEs. As membranas de NF possuem

carga superficial, com grupos ionizáveis como, por exemplo, grupos carboxílico ou ácido sulfônico, os quais resultam em cargas superficiais na presença da solução de alimentação. O equilíbrio entre a carga da membrana e a da solução é caracterizado por um potencial elétrico, o potencial Donnan, o qual retém espécies iônicas. Esse mecanismo permite a remoção de íons com tamanho de poro menor do que o poro da membrana (BRUGGEN et al, 1999).

Em relação às membranas de osmose reversa são conhecidas como membranas densas sem poros pré-definidos, como resultado tem permeabilidade baixa e a rejeição não é resultado de filtração, mas sim do mecanismo de difusão de solução (CHERYAN, 1998).

Membranas de OR tem esse nome, pois reverte a pressão osmótica das substâncias presentes na solução, que naturalmente passaria do meio menos concentrado para o meio mais concentrado, na tentativa de equilibrar as soluções. Portanto, quanto maior a concentração de sais da solução de interesse maior deverá ser a contra-pressão para “vencer”, o que é chamado de pressão osmótica. Esse processo requer alta pressão e, conseqüentemente, alta consumo de energia, para vencer a pressão osmótica natural.

3.3. Processos de Separação por Membranas no Tratamento de Água

Com as crescentes preocupações com os problemas de micropoluentes, além das exigências, cada vez maior, das leis de potabilização de água, novas tecnologias para tratamento de água passam a ser buscadas. Dentre elas os processos de separação por membranas tem se mostrado como uma ferramenta eficaz.

O uso desta tecnologia para tratamento de água vem crescendo ao longo do tempo. Só nos Estados Unidos o processo de separação por membranas compreende 0,5% de toda produção de água potável no país (MICKLEY et al,

2006), sendo utilizadas membranas de MF, UF, NF e OR. Utilizando-se somente membranas de baixa pressão (MF e UF), em termos mundiais, a Figura 4 apresenta o crescimento da utilização desta tecnologia para tratamento de água.

Figura 4- Evolução da construção de novas plantas de MF e UF a cada ano em termos mundiais (ADHAM et al, 2005)

Desta forma, inúmeras pesquisas ao redor do mundo, bem como aplicações em escala real estão sendo desenvolvidas, com diversos tipos de membranas, no intuito de avaliar e produzir uma água para abastecimento público livre de contaminantes que possam prejudicar a saúde da população de seus países. Membranas de vários materiais, formas, configurações e arranjos são testados em diferentes tipos de situações para avaliar a melhor relação custo-benefício para esta tecnologia.

Um estudo, duas membranas de ultrafiltração, uma de acetato de celulose e outra de polietersulfona, ambas com configuração de fibra oca, foram testadas para potabilização da água do rio Ibo em Imoji, no Japão. Nestes testes verificou-se

que o fluxo de permeado foi muito maior nas membranas hidrofílicas de celulose do que nas membranas hidrofóbicas de polietersulfona (NAKATSUKA et al, 1994).

A remoção de Matéria Orgânica Natural – MON foi estudada através da utilização de membranas de ultrafiltração de polissulfona com Peso Molecular de Corte – PMC de 15, 41 e 47 kDa. Para o desempenho das membranas analisou-se a taxa de fluxo de permeado e as variáveis de qualidade Carbono Orgânico Total - COT e Absorbância em Ultravioleta – UV, cuja relação entre elas evidencia a presença de subprodutos de compostos organoclorados e agentes colmatantes das membranas. Foi verificado, ao longo do estudo, que as membranas com PMC menores originaram melhores resultados em termos de rejeição de contaminantes e qualidade de permeado, bem como menor decréscimo na taxa de fluxo (TEIXEIRA, LUCAS e ROSA, 01).

No Marrocos, um sistema piloto de ultrafiltração, com capacidade de produção de 5,5 m³/h, para tratamento de água de poço, em uma zona rural, operou sob pressão de 1,5 bar. O objetivo de remoção de bactérias e coliformes foi amplamente alcançado (BENTAMA et all, 2004). As análises bacteriológicas da água de alimentação e do permeado estão apresentados na tabela 3.

Tabela 3 - Análises bacteriológicas da água antes e depois do sistema de membrana de ultrafiltração

Organismo	Água de alimentação	Permeado
Mesófilo aeróbio* a 37 °C	230 UFC/ml	0 UFC/ml
Mesófilo aeróbio* a 22 °C	850 UFC/ml	10 UFC/ml
Coliformes totais	900 UFC/ml	0 UFC/ml

Fonte Adaptado de BENTAMA et all, 2004.

* Mesófilo aeróbio: microorganismo indicador de possível contaminação fecal.

Analisando os resultados da tabela 3, conclui-se que a membrana de ultrafiltração mostrou-se eficiente na eliminação destes organismos, evidenciando seu excelente desempenho para desinfecção, no tratamento de água.

No Reino Unido, desde o início de sua utilização, a mais ou menos 13 anos, a capacidade instalada de sistemas para tratamento de água que utilizam sistema de separação por membranas chega quase a $1,1 \times 10^6$ m³/dia, através de cem ETA. Sendo, em sua maioria, plantas com membranas de fibra oca de ultra ou microfiltração. Este crescimento rápido do uso desta tecnologia se deu principalmente pela combinação do decréscimo do custo devido ao aumento da demanda e as exigências das legislações ambientais européias (RACHWAL e JUDD, 2006).

Um sistema piloto de tratamento foi instalado para potabilização da água do reservatório de Canales, na Espanha, para sua potabilização foi instalado. O sistema piloto foi projetado com membrana enrolada em espiral de ultrafiltração, com vazão de operação de 0,9 m³/h. O sistema era dotado de pré-tratamento com filtro de diâmetro de 150 µm e o poro efetivo da membrana, de polietersulfona, era de 0,05 µm. O sistema funcionou durante 180 dias com pressão de operação de 0,2 bar e apresentou excelentes resultados com a eliminação de bactérias e vírus, produzindo uma água totalmente desinfetada. Além disso, através das análises contínuas de variáveis físico-químicas, como cor, turbidez e sólidos suspensos, a qualidade final do permeado não variou em função da qualidade de entrada (ROJAS et al, 2008).

Para produção de água potável a partir da água do reservatório de Binxian, na China, foi realizado um estudo com membrana de ultrafiltração de poliacrilonitrila, com peso molecular de corte de 50 kDa e com configuração de fibra oca. Foram feitos testes com passagem direta na membrana e com pré-tratamento por processo físico-químico. Quando o tratamento foi realizado sem pré-tratamento o decréscimo de vazão foi de 188 L/h/m² para 91 L/h/m². Enquanto que com o sistema funcionando seguido do processo físico-químico o decréscimo foi 204 L/h/m² para 166 L/h/m² (XIA et al, 2008).

Em um estudo realizado por MIERZWA et al, 2008, foi implantado um sistema piloto com membrana de ultrafiltração para tratamento da água da represa de Guarapiranga, São Paulo, Brasil. O sistema operou por quase 3.400 h, de agosto de 2005 a janeiro de 2006. Para avaliação do desempenho do sistema foram

monitorados, a produção de permeado, a frequência de limpezas químicas e a eficiência de remoção de contaminantes. As principais variáveis de qualidade utilizadas para avaliação da eficiência do sistema foram: Carbono Orgânico Total (COT), Coliformes Totais e Termotolerantes, Cor e Absorbância em Ultravioleta. Para tanto, a membrana de ultrafiltração utilizada tinham as seguintes características:

- Peso Molecular de Corte – PMC: 3500 g/mol;
- Material: Polietersulfona;
- Diâmetro do módulo: 4”;
- área da membrana: 8,36 m²;
- Pressão de operação: 483 – 2758 kPa.

Algumas variáveis de qualidade de entrada e saída do sistema estão apresentadas na tabela 4.

Tabela 4 - Dados de qualidade das águas bruta e tratada pelo processo de tratamento por membrana de ultrafiltração na Represa do Guarapiranga

Variável	Água bruta	Permeado	Remoção (%)
Cor (uC)	31,4	3,4	89
Turbidez (UT)	3,0	0,14	95
Coliforme Termotolerantes	224	0	100
Coliformes totais (UFC)	4520	0	100
COT	4,6	0,7	85
UV	0,09	0,04	56

Fonte: Adaptado de MIERZWA et al, 2008.

Desta forma, pode-se observar que os resultados obtidos através deste sistema de membrana de ultrafiltração, para tratamento da água da represa do Guarapiranga, foram bastante satisfatórios.

3.4. Concentrado dos sistemas de separação por membranas

A utilização do processo de separação por membranas para abastecimento público, a partir de águas do mar, salobras, ou doce é uma alternativa eficaz para resolução de problemas de salinidade e micropoluentes da água. Entretanto, neste processo é gerada, além da corrente de água tratada (permeado) uma corrente de água residuária, chamada de rejeito ou concentrado. Desta forma, a destinação final deste concentrado é um desafio para viabilidade desta tecnologia.

No Brasil, não se tem informação de nenhum caso de Estação de Tratamento de Água - ETA, em escala real, que promova o tratamento de água para abastecimento público por meio de membranas de baixa pressão, sistemas de ultra ou microfiltração. Há apenas artigos com ênfase a problemas referentes a descartes de concentrados com membranas de osmose reversa. Desta forma, a bibliografia existente, referente a destinação do concentrado de membranas de baixa pressão são de ETAs de outros países.

3.4.1. Quantidade e Qualidade do Concentrado

Os fatores de maior importância que governam o gerenciamento do concentrado estão relacionados diretamente com a quantidade e qualidade do concentrado gerado. Esses fatores são dependentes da capacidade do sistema e do total de sólidos dissolvidos, no caso de dessalinizadores de água. Sendo que para sistemas de Micro e Ultrafiltração, a qualidade do concentrado depende, principalmente, das poluentes presentes na água de alimentação. Além disso, para ambos os casos há dependência direta da taxa de recuperação do sistema (AHUJA and HOWE, 2005, pg 589 do livro: Membrane Treatment). Dessa forma, a geração de concentrado pode ser determinada a partir da equação 1, a qual é diretamente proporcional a vazão de alimentação e a taxa de recuperação.

$$FRV = \frac{1}{(1-Y)} \quad \text{.....Equação 01}$$

Onde,

FRV – Fator de Redução do Volume;

Y – Taxa de Recuperação;

A vazão de concentrado é inversamente proporcional a recuperação, em contrapartida, a concentração de poluentes é mais acentuada quanto maior for a recuperação de água no sistema e a taxa de rejeição do contaminante, conforme a equação 02.

$$FC = \frac{1 - Y \cdot (1 - R)}{(1 - Y)} \quad \dots\dots\dots \text{Equação 02.}$$

Onde, “Fc” é a concentração de contaminantes no concentrado devido a taxa de recuperação de água, representado pela letra “R”. Plotando-se, estas duas equações, pode-se chegar no gráfico apresentado na Figura 5, considerando-se sais dissolvidos como poluente.

Figura 5– Vazão de concentrado e concentração de sais em função da recuperação para alimentação com vazão de 10 m³/h e sais de 2 mil mg/L (Adaptado de AHUJA e HOWE, 2005)

Analizando as equações 1 e 2 e o gráfico da Figura 7, verifica-se que quanto maior a recuperação menor será a geração de rejeito, entretanto, maior será sua concentração de contaminantes, caso a rejeição de contaminantes seja elevada.. A taxa de recuperação “Y” é limitada em função da concentração de sais ou poluentes orgânicos, contidos na água de alimentação, variando de 10 a 30%, para dessalinização de água do mar e um máximo de até 95% para produção de

água potável a partir de água de manancial de água doce (MICKLEY, 2006). Para dessalinização de águas salobras essa taxa pode ser compreendida entre 40 a 85%, dependendo da concentração de sais presente (AHUJA and HOWE, 2005).

3.4.2. Opções para a disposição final de concentrado

Em geral, as opções para destinação final do do concentrado gerado pelos sistemas de membranas incluem, respectivamente, lançamento em águas superficiais e rede de esgoto sanitário, injeção em poços profundos e utilização de lagoas de evaporação (AHUJA and HOWE, 2005). Segundo MICKLEY, 2006, além as formas de disposição mencionadas, também podem ser consideradas as seguintes opções:

- Disposição no Solo: na forma de percolação em lagoas, irrigação e lixiviação em campos de pastagem;
- Recirculação: retorno do concentrado para início do processo, ou seja, para a própria fonte de alimentação;
- Reúso no sistema: tratamento do concentrado para reutilizá-lo na própria estação de tratamento;
- Fossa séptica: lançamento do concentrado em fossas sépticas.

A seguir serão detalhadas as opções de destinação final do concentrado se sistemas de separação por membranas, segundo Ahuja e Howe (2005).

a) Descarte em Corpo de Água Superficial

O descarte em corpo receptor superficial refere-se ao lançamento em um rio, um lago, uma represa ou no mar. Um importante fator para descarte de concentrado em águas superficiais é a qualidade de água deste corpo receptor, pois ela não pode ser alterada em virtude do descarte. A utilização deste método de disposição requer obtenção de autorização pelos órgãos reguladores, além de um rigoroso monitoramento da qualidade da água deste manancial.

A disposição em águas superficiais pode ser viável para pequenas instalações, produzindo baixas vazões de concentrado ou ainda para locais onde há corpos de água marinhos, onde a concentração do rejeito do dessalinizador não irá afetar, na maioria dos casos, a qualidade do corpo receptor.. Tendo somente que ser

verificado em termos de qualidade os outros poluentes presentes, devido a possíveis problemas com a fauna e a flora marinha.

b) Descarte em Sistema de Coleta de Esgotos Sanitários

A disposição de concentrado na rede pública de coleta de esgotos é muito praticada, principalmente, no caso de instalações localizadas no interior dos continentes. Entretanto, deve-se entender que este concentrado lançado na rede, após passar pelas Estações de Tratamento de Esgoto – ETE, quando existirem, as quais não fazem remoção de substâncias inorgânicas, dessa forma, ao serem lançados a um corpo receptor de águas superficiais, poderão propiciar problemas de salinidade neste manancial. Dessa forma, esta opção de descarte fica limitada a pequenas vazões, de forma que a concentração de sais do rejeito não venha a afetar o corpo receptor.

c) Injeção de Concentrado em Poços Profundos

A injeção em poços envolve a introdução do concentrado nos poros subsuperficiais de formações rochosas, atingindo aquíferos de águas salobras.

A profundidade, desses poços varia entre, aproximadamente, 500 a 3000 m, dependendo da profundidade da formação geológica.

Para determinação da zona de injeção apropriada, dois fatores são importantes:

- O aquífero deverá ser capaz de receber a quantidade de concentrado gerado, acima do tempo de vida útil da estação de tratamento;
- A zona de injeção do concentrado deverá ser hidraulicamente isolada de qualquer fonte de água doce subterrânea para evitar transferência de contaminante.

d) Lagoa de Evaporação

Esta opção consiste na construção de um reservatório impermeável, a céu aberto, no qual é bombeado o concentrado, promovendo sua evaporação natural. Desta forma, torna-se viável para disposição de concentrados em locais distantes do mar e com disponibilidade área. Esse descarte torna-se interessante em regiões com altas temperaturas, reduzindo o custo com aquisição do terreno, pois quanto maior

a temperatura menor será a necessidade de área para evaporar uma mesma quantidade de concentrado.

Para esta opção de disposição do concentrado, deve-se ter atenção especial na fase de impermeabilização da lagoa, para evitar contaminações do lençol de água da região, isso torna esta fase a maior responsável pelos custos de implantação.

Para uma boa evaporação a profundidade destas lagoas pode variar de 2,54 a 45 cm, dependendo das taxas de evaporação da região (MICKLEY, 2006).

3.4.3. Situação Atual do Descarte do Concentrado

A utilização de membranas, para potabilização de água, apesar do seu pouco tempo de surgimento, vem crescendo muito, desde a década de 1980 no mundo. Isso porque o processo de separação por membranas é uma tecnologia eficiente para potabilização de água a partir da exploração de mananciais com restrições de qualidade de água, (MICKLEY, 2006).

Assim como nas regiões secas brasileiras, em muitos países do mundo há escassez de água doce. Em lugares com disponibilidade de água do mar a tecnologia de separação por membranas é uma alternativa tecnicamente viável para produção de água potável, sendo que na maioria dos casos a disposição do concentrado é feita diretamente no mar. Entretanto, também há casos do uso de membranas produzindo água potável no interior do continente, o que limita o uso desta opção.

Além do uso do processo de dessalinização há também a utilização de outras tecnologias para a produção de água potável a partir de águas doces.

Ao longo dos anos a discussão referente à disposição do concentrado vem tornado-se freqüente em conferências de órgãos americanos e internacionais (MICKLEY, 2006). Entretanto, pouco se tem pesquisado em relação à destinação do concentrado gerado.

Um relatório técnico, bem aprofundado, sobre o assunto organizado pelo Ph.D. Mickley em Denver/CO nos EUA em 1999, atualizado em 2002, pesquisou a

situação atual da destinação do concentrado daquele país e as leis existentes para tanto.

Para realização de sua pesquisa, Mickley, 2006, fez um levantamento da quantidade de estações de tratamento de água e efluentes em 50 (tabela 9) estados dos EUA, considerando instalações com vazões maiores que 3,95 m³/h, conforme apresentados na tabela 5, e com as seguintes configurações existentes.

- Instalações para Dessalinização de água:
 - ORS – Osmose Reversa para Água Salobra;
 - ORM – Osmose Reversa para Água do Mar;
 - EDR – Eletrodíálise Reversa;
 - MF/NF – Microfiltração seguida de Nanofiltração;
 - MF/OR – Microfiltração seguida de Osmose Reversa;
- Instalações de Baixa Pressão:
 - MF – Microfiltração;
 - UF – Ultrafiltração.

Tabela 5: Evolução das plantas de tratamento de água em 50 estados dos EUA, separados por configurações de sistemas.

Ano	ORS	EDR	NF	ORM	MF/NF	MF/OR	Total de Dessalinizadores	MF	NF	Total de Baixa Pressão	Total Anual
1966	1						1				1
1971	1						1				1
1972	3						3				3
1973	1	1					2				2
1974	4	1					5				5
1975	3						3				3
1976	3						3				3
1977	5						5				5
1978	6	1					7				7
1979	1						1				1
1980	5			2		1	8				8
1981	6						6				6
1982	4						4				4
1983	4						4				4
1984	10	1					11				11
1985	4	1					5				5
1986	1						1				1
1987	1			1			2				2
1988	4		3				7				7
1989	9	2					11				11
1990	9	1	2				12				12
1991	7	1	3	2			13				13
1992	11	1	4	1			17				17
1993	10	2					12	3	2	5	17
1994	6		1				7	11		11	18
1995	8	1	2		1		12	3		3	15
1996	5	1	2				8	10		10	18
1997	7	1	3	1		2	14	16	2	18	32
1998	5	1	2			2	10	12	1	13	23
1999	9	2	1			2	14	28	9	37	51
2000	8			2	2	1	13	21	3	24	37
2001	3		1			2	6	18	8	26	32
2002	3		2	1			6	33	8	41	47
Totais	167	18	26	10	3	10	234	155	33	188	422

Fonte: Adaptado de MICKLEY, 2006.

Do total das 422 instalações pesquisadas, 30 delas eram plantas para tratamento de efluentes, com finalidade de polimento para aplicação da prática do reúso de água (MICKLEY, 2006). Pode-se observar também, nesta tabela 5 que, nos últimos dez anos, o número de instalações de membranas de micro e ultrafiltração cresceram consideravelmente, inclusive bem mais do que as instalações dos

sistemas de dessalinização de água. Nota-se também, que a utilização de membranas para dessalinização de águas salobras é uso mais aplicada nos Estados Unidos. Do total de 188 plantas de micro e ultrafiltração 19 são para tratamento de águas residuárias e o restante para potabilização de água.

A pesquisa realizada por Mickley (2006), mostra que os Estados Unidos também segue a tendência mundial para disposição do concentrado dos sistemas de separação por membranas, com algumas opções complementares, conforme apresentado na tabela 6.

Tabela 6: Métodos de Descarte do Concentrado por Tipo de Estação de Tratamento e por Tipo de Membrana

Método de Descarte	MF (%)	UF (%)	ETA (%)	ETE (%)	Dessalinização (%)
Superficial	42	28	36	44	41
Rede de Esgoto	21	33	25	22	31
Poço Profundo	0	0	0	0	17
Lagoa de Evaporação	2	0	2	0	2
Solo	20	11	20	0	2
Reciclagem	13	28	15	34	2
Reúso	0	0	0	0	2
Fossa Séptica	2	0	2	0	0
Não se sabe	0	0	0	0	3
Total	100	100	100	100	100

Fonte: Adaptado de MICKLEY, 2006

As características do concentrado gerado pelos sistemas de membranas variam de acordo com o tipo da membrana utilizada, conforme apresentado na tabela 7.

Tabela 7: Características dos Tipos de Concentrados em função dos Tipos de Membranas

Tipo de Membrana	SDT (mg/L)	Pressão Típica (bar)	Recuperação Média (%)	Rejeição de sais (%)	Contem no Concentrado
Osmose Reversa p/ Água do Mar-ORM	20.000-45.000	55 a 83	20 a 60	> 99 (SDT)	SDT, orgânicos dissolvidos, vírus, colóides, bactéria, cistos, particulado.
Osmose Reversa p/ Água Salobra-ORS	3.500-10.000 ^a 500-20.000 ^b	7 a 41	60 a 85	85 a 96 (SDT) 95 a 98 (dureza)	SDT (< ORM), orgânicos dissolvidos, vírus, colóides, bactéria, cistos, particulado.
Nanofiltração - NF	Acima de 600	3,5 a 10	75 a 90	80 a 90 (dureza)	SDT (< ORS), orgânicos dissolvidos, vírus, colóides, bactéria, cistos, particulado.
Eletrodialise	Acima de	NA	70 a >90	> 95 (ion)	SDT, alguns organismos

	7.500			mono)	polares.
Ultrafiltração - UF	< 500 (não remove SDT)	abaixo de 7	> 95	Não se Aplica	Alguns organismos, vírus e colóides; bactérias, cistos e particulado.
Microfiltração - MF	< 500 (não remove SDT)	abaixo de 7	> 95	Não se Aplica	Algumas bactérias; cistos e particulado.

Fonte: MICKLEY, 2006.

a – Sistema de Alta Pressão;

b – Sistema de Baixa Pressão

3.4.4.1. Opções Atuais Utilizadas para Tratamento do Concentrado Antes do seu Descarte

Além dos tipos de destinação que se dá ao concentrado e ao efluente gerado pela limpeza química das membranas nos Estados Unidos, o estudo, coordenado por Mickley em 2006, contemplou também um levantamento dos atuais tratamentos aos quais os concentrados são submetidos antes de sua disposição final.

Não há tratamento do concentrado para os sistemas de membranas por Osmose Reversa para dessalinização de água do mar, pois nestes casos o rejeito é lançado diretamente na fonte de captação.

Dessa forma, as tabelas de 8 a 13, apresentarão os tipos de tratamento por tipo de membrana.

Tabela 8: Tipos de Tratamento do Concentrado Antes de Disposição dos Sistemas de Microfiltração

Disposição	Sem tratamento	Sedimentação	Ajuste de pH	Totais
Águas subterrâneas	11	0	0	11
Rede de esgoto	2	1	0	3
No solo	2	0	2	4
Recirculação	1	1	0	2
Total	16	2	2	20

Fonte: Adaptado de MICKLEY, 2006.

Tabela 9: Tipos de Tratamento do Concentrado Antes de Disposição dos Sistemas de Ultrafiltração

Disposição	Sem tratamento	Filtração	Ajuste de pH	Totais
Águas subterrâneas	1	1	1	3
Rede de esgoto	2	0	0	2
No solo	2	0	0	2
Recirculação	2	0	0	2
Total	7	1	1	9

Fonte: Adaptado de MICKLEY, 2006.

Tabela 10: Tipos de Tratamento do Concentrado Antes de Disposição dos Sistemas de Osmose Reversa de Águas Salobras - ORS

Disposição	Sem tratamento	Aeração	Desgaseificação	Desinfecção	Totais
Águas subterrâneas	33	8	3*	2*	46
Rede de esgoto	23	0	0	0	23
Poço profundo	3	2	0	1	6
Evaporação em lagoa	3	0	0	0	3
Total	62	9	3	4	78

* Uma planta com ajuste de pH.

Fonte: Adaptado de MICKLEY, 2006.

Tabela 11: Tipos de Tratamento do Concentrado Antes de Disposição dos Sistemas de Nanofiltração

Disposição	Sem tratamento	Air Stripping	Defoaming Agent ade	Desinfecção	Ajuste de pH	Totais
Águas subterrâneas	1	1	0	0	0	2
Rede de esgoto	4	0	1	0	1	6
Poço profundo	6	0	0	1	0	7
Reúso na planta	0	0	0	0	1	1
Total	11	1	1	1	2	16

Fonte: Adaptado de MICKLEY, 2006.

Tabela 12: Tipos de Tratamento do Concentrado Antes de Disposição dos Sistemas Eletrodialise Reversa

Disposição	Sem tratamento	Ajustede pH	Totais
Águas subterrâneas	4	3	7
Rede de esgoto	3	1	4
Evaporação em lagoa	1	0	1
No solo	1	0	1
Total	9	4	13

Fonte: Adaptado de MICKLEY, 2006.

Tabela 13: Tipos de Tratamento do Concentrado Antes de Disposição o dos Sistemas MF/NF e MF/OR

Disposição	Sem tratamento	Totais
Águas subterrâneas	4	4
Rede de esgoto	2	2
Recirculação	1	1
Total	9	13

O resumo, dos tratamentos aos quais os concentrados dos sistemas de membranas para dessalinização de água e de baixa pressão (micro e ultrafiltração) são submetidos, antes de sua disposição final, estão apresentados nos Quadros 2 e 3, (MICKLEY, 2006).

Quadro 2: Tratamentos do Concentrados de Sistemas de Dessalinização de Água Antes de seu Descarte

• Nada	78%
• Aeração	8%
• Ajuste de pH	5%
• Desinfecção	4%
• Degaseificação	3%
• Air stripping	1%
• Defoaming	1%

Quadro 3: Tratamentos do Concentrados de Sistemas de Micro e Ultrafiltração Antes de seu Descarte

• Nada	79%
• Ajuste de pH	10%
• Sedimentação	7%
• Filtro de pedra e areia	3%

Nota-se claramente, pela análise dos dados apresentados nos quadros 2 e 3, que o concentrado praticamente não é tratado antes de ser lançado ao seu destino final.

3.4.4. Situação Atual do Descarte do Concentrado de Membranas no Brasil

A falta de água doce é um dos grandes problemas para os estados do semi-árido brasileiro, pois além de essencial a vida é, comprovadamente, fator de desenvolvimento. Em uma pesquisa, realizada por Monteiro (2002), pode ser constatado que, dos 170 municípios do Ceará analisados, os que apresentavam águas com elevadas concentrações de sais em seus poços de abastecimento, tinham os piores indicadores sócio-econômicos.

Pesquisas realizadas em 2004, pela Associação dos Geógrafos Brasileiros, apontam que mais de três mil dessalinizadores já foram instalados na região do semi-árido nordestino. Programas como o “Água Doce”, do Governo Federal, busca ampliar estes números, além da recuperação de outros equipamentos parados devido a falta de manutenção (SOARES, 2006).

Entretanto, os projetos de dessalinização de águas salobras desenvolvidos na região não contemplam soluções para a destinação do concentrado gerado. É verdade que essas mini-ETAs geram vazões muito baixas para que se observe problemas imediatos de poluição ambiental, pois, na maioria dos casos, são para usos domiciliares. Entretanto, desequilíbrios podem vir a ser mais significativos a medida em que a aplicação do processo de dessalinização seja expandida ao longo dos anos. Ainda assim, já há relatos de casos observados no município de

Petrolina/PE, em que ficou comprovada a salinização do solo após lançamento do concentrado, sem tratamento, em duas comunidades (SOARES, 2006).

Segundo afirma Amorim et al (2004), os rejeitos, contendo altas concentrações de sais, irá afetar o meio ambiente, pois estes sais, uma vez depositados nas superfícies do solo contaminam os mananciais subterrâneos e podem, com auxílio da ação dos ventos ou através do escoamento superficial, serem transportados e contaminarem também águas e áreas vizinhas. Íons Sódio, podem, por exemplo, substituir íons Cálcio, causando a dispersão dos colóides no solo, podendo reduzir sua condutividade elétrica. Este fato, portanto, pode prejudicar a vegetação local devido a mudanças das propriedades físico-químicas do solo e, conseqüentemente, os animais daquela área atingida (AMORIM et al, 2004).

Atualmente alguns estudos estão sendo desenvolvidos neste sentido, mas poucas ações estão sendo efetivamente implantadas. Na maioria dos casos o concentrado está sendo lançado em corpos receptores ou no solo, sem qualquer preocupação ambiental. Dentre as opções, pesquisadas por Soares (2006), para disposição com critérios técnicos do concentrado de membranas está:

- Criação de Tilápia Koina (vermelha) e camarão;
- Cultivo de erva-sal (*Atriplex Mummularia*);
- Mudas cítricas e porta-enchertos;
- Retorno do concentrado ao poço de abastecimento;
- Evaporação solar para cristalização dos sólidos dissolvidos

Uma das opções, de disposição do concentrado mais utilizadas em outros países, considerada como solução ideal é o seu lançamento no mar, considerando o poder de diluição destes corpos receptores, mesmo assim deve-se analisar aspectos particulares em cada caso, como por exemplo, a possibilidade de renovação constante de água. Entretanto, esta solução não pode ser aplicada no caso brasileiro, pois, no Brasil, a maior necessidade de dessalinização de água, está exatamente na região do semi-árido, local que se encontra no interior, distante da costa.,

Em relação ao uso de membranas de micro ou ultrafiltração para tratamento de água, conforme já mencionado, não foi encontrado nenhum caso ou pesquisa no Brasil.

Como ainda, o uso de membranas para potabilização de água é, praticamente insipiente no país, apenas para dessalinização de água em algumas cidades do nordeste, ainda não há leis ou regulamentações para descarte do concentrado produzido por estas tecnologias.

3.5. Clarificação do concentrado para aumentar a recuperação de água ou para o seu descarte

Através das pesquisas realizadas não foi possível, identificar opções de tratamento, para a efetiva redução dos poluentes presentes no concentrado, antes de lançá-lo ao meio ambiente.

Na maioria dos casos, a forma de destinação final mais empregada é sem tratamento e compreende em: lançamento em águas superficiais, em rede pública de esgoto e em poços profundos, entre outros. Em menor porcentagem, a disposição final é feita após tratamento, adotando-se apenas procedimentos de sedimentação e desinfecção, antes do lançamento.

Para a realidade brasileira, uma destinação que poderia ser bastante razoável, mesmo sem tratamento, seria o descarte em rede pública de esgoto. Entretanto, em São Paulo, por exemplo, apenas 65% do esgoto coletado é tratado, sendo ainda, que 71% não é coletado. Levando-se em consideração que esta situação, de atendimento de esgoto coletado, é ainda pior em outras regiões do Brasil, onde este índice não ultrapassa 47% (SNIS, 2006), apesar de este estudo ser para a bacia da Represa Guarapiranga, na RMSP, ele pode servir como uma opção a ser considerada para outras regiões do país, que venham adotar a tecnologia de separação por membranas para tratamento de água. Desta forma, um acréscimo considerável de efluentes para as ETEs, torna esta opção inviável.

Em relação aos outros tipos de descarte, uma destinação amplamente empregada é devolvê-lo, sem tratamento, ao manancial superficial, opção, considerada para este estudo insustentável. Para as outras formas, tais como, poços profundos,

evaporação natural e evaporação artificial, são opções de custos elevados e com necessidade de espaços que são, para o caso de São Paulo, inviáveis.

A opção de descarte do concentrado sem tratamento no mesmo manancial que alimenta o sistema de tratamento de água por membranas, pode acarretar em problemas relacionados a perda na produção de permeado. Isto porque, com o acréscimo de MON na água de alimentação pode acelerar a formação de biofilme orgânico na superfície da membrana, diminuindo sua produção em um menor tempo de operação. Assim, através da redução da sua clarificação, além de aumentar a produção de água da membrana sem prejudicá-la, poderá reduzir os impactos potenciais ao meio ambiente.

3.5.1. Problemas Relacionados à Presença de Cor na Água

Segundo Leal e Libâneo (2002) até a pesquisa realizada por John Bustock, em 1830, a presença de cor na água era medida juntamente com a turbidez, e mesmo depois da sua dissociação ainda não se tinha noção de sua importância na qualidade da água de abastecimento. Segundo este mesmo autor, somente em 1862, com o professor Wilhelm von Beetz é que a cor foi associada à presença de substâncias orgânicas e/ou químicas. Conforme afirmam EDZWALD, BECKER e WATTIER, 1985; VIK et al, 1985; EDWARDS e AMIRTHARAJH, 1985, a cor pode ser utilizada como indicador direto da presença de matéria orgânica, mais especificamente das substâncias húmicas – SH, na água. As SH pode ser quantificada pela absorbância em luz ultravioleta – UV, deste modo, a Figura 7, demonstra a proporcionalidade entre cor e UV, conseqüentemente, SH.

Figura 6 - Relação entre cor e UV, para águas tratadas e não tratada para vários lagos (VIK, 1985).

A MON tem relação direta com a medida de Carbono Orgânico Total – COT, pois todos compostos orgânicos tem o carbono associado a um ou mais elementos (LIBÂNIO, 2005).

A MON é composta, entre outros componentes, das Substâncias Húmicas – SH, as quais são consideradas como uma das parcelas mais importantes da Matéria Orgânica Dissolvida – MOD, representando em torno de um terço a metade da MOD (THURMAN and MALCOLM, 1981; THURMAN et al, 1981). A Figura 8, elaborado por THURMAN, 1985, apresenta um histograma das parcelas do COD. Estas substâncias são ácidos hidrofóbicos, caracterizadas por serem misturas complexas de policondensados orgânicos encontradas em todos os solos e em ambientes aquáticos, decorrentes de húmus do solo e da decomposição de resíduos de plantas e animais na água (THURMAN and MALCOLM, 1981; AWWA, 1985; GAO and YUE, 2005).

Figura 7- Histograma da porcentagem média de carbono orgânico dissolvido de um rio com 5 mg/L de COD (THURMAN, 1985).

As substâncias húmicas são classificadas em função da sua solubilidade em água, sendo as parcelas mais importantes, os ácidos húmicos e fúlvicos e a humina (parcela menor). Dessa forma, os ácidos fúlvicos são solúveis em água em quaisquer condições de pH, os ácidos húmicos são solúveis em pHs, aproximadamente, a partir de valores menores do que 6, enquanto que as huminas são insolúveis em todos os pHs (MAC'CARTHY et al, 1979). Outras características, que diferenciam, estas três parcelas das substâncias húmicas podem ser vistas na Figura 9.

Substâncias Húmicas				
Ácido Fúlvico		Ácido Húmico		Humina
Amarelo Claro	Amarelo escuro	Marrom	Cinza	Preto
<p>———— aumento na intensidade da cor —————></p> <p>———— aumento no grau de polimerização —————></p> <p>2000 ————— aumento no peso molecular —————> 300 000 ?</p> <p>45% ————— aumento na quantidade de carbono —————> 62%</p> <p>48% ————— decréscimo na quantidade de O₂ —————> 30%</p> <p>1400 ————— decréscimo na troca de acidez —————> 500</p> <p>———— decréscimo da solubilidade —————></p>				

Figura 8 - Propriedades das substâncias húmicas (adaptado do site:: <http://www.ar.wroc.pl/~weber/kwasy2.htm>, acessado em 2009).

Além da solubilidade em água das diferentes parcelas das substâncias húmicas, uma característica importante, apresentada na Figura 14 e também relatada por outros autores (THURMAN et al, 1982 entre outros), é o maior peso molecular dos ácidos húmicos, em relação aos ácidos fúlvicos. Os ácidos fúlvicos variam com valores entre 500 a 2000 g.mol⁻¹, enquanto que os ácidos húmicos tem pesos moleculares maiores do que 2000 g.mol⁻¹.(AWWA, 1995).

As substâncias húmicas tem influência na formação do biofilme orgânico em membranas, esta formação se dá através do depósito de uma camada gelatinosa, que adere a superfície da membrana, fazendo com que o sistema perca produtividade, podendo causar problemas de entupimento irreversível (CHILDRESS e ELIMELECH, 1996). Conforme apresentado na Figura 10, YAUN e ZYDNEY, 2000, mostram que na presença de ácidos húmicos, o fluxo de água através da membrana decai mais rapidamente do que na sua ausência.

Figura 9: Fluxos em uma membrana limpa e com *fouling* em função da pressão, passando uma solução com 10 mg/L de AH (Aldrich) e outra com água sem AH (YAUN e ZYDNEY, 2000).

3.6. Teoria da Coagulação/Floculação no Processo Físico-Químico para Tratamento de Água

O objetivo do processo de coagulação/floculação é remover as partículas finas em suspensão e partículas com dimensões coloidais. Colóides são classificados como estáveis e instáveis. Os colóides liofílicos são estáveis energeticamente ou termodinamicamente, chamados de colóides reversíveis e conhecidos também como hidrofílicos, pois tem atração por água e coagulam rapidamente, portanto, de fácil remoção da água. Alguns exemplos são, moléculas de detergente e sabão, amido, proteínas entre outros (AMIRTHARAJAH e O'MELIA, 1990; CRITTENDEN et al, 2005). Enquanto que, os colóides instáveis ou liofóbicos/hidrofóbicos são conhecidos como sendo colóides que não são atraídos por soluções, os quais são instáveis termodinamicamente e, conseqüentemente, irreversíveis em relação a floculação e a dispersão, portanto, cineticamente estáveis. (HESPANHOL, 1975), portanto, de difícil remoção da água e, por isso, com maior interesse no tratamento de água. Exemplos, dessas partículas instáveis são, argilas, óxidos metálicos, microorganismos e, praticamente todas as

partículas sólidas encontradas em águas naturais (AMIRTHARAJAH e O'MELIA, 1990). Outra característica dessas partículas coloidais é que, em soluções aquosas, são carregados eletricamente, tendo, geralmente, cargas negativas (O'MELIA, 1972 apud JOHNSON e ARIRTHARAJAH, 1983). A função do mecanismo de coagulação, no tratamento de água, é elevar esta taxa cinética, tornando esses colóides em suspensões estáveis, fazendo com que seja possível a agregação entre as partículas. Isto é possível através da hidrólise ou desestabilização da superfície das partículas, devido a adição de íons metálicos, geralmente de alumínio ou ferro III. Este fenômeno químico faz com que ocorra a neutralização das cargas, geralmente negativas, dessas partículas. A mistura destes sais metálicos, chamados de coagulantes, é feita através, do que é conhecido como, mistura rápida, devido sua agitação ocorrer elevada rotação e com tempos de contato menores do que 10 s (CRITTENDEN et al, 2005). Em seguida são promovidos os “choques” entre estas partículas desestabilizadas, agregando-as e formando partículas maiores ou flocos, isto ocorre no processo de floculação, que é feito através de uma mistura lenta, pois ocorre em agitação lenta e com tempos de contato variando entre 20 a 45 minutos (CRITTENDEN et al, 2005). Segundo HESPANHOL, 1985, dois tipos de floculação podem ser identificados, em função da forma de agregação das partículas: 1) se a agregação da partícula coloidal resultar da movimentação térmica randômica (conhecida também como movimento Browniano) então é chamada de microfloculação ou floculação pericinética; 2) se a agregação da partícula é induzida pelo gradiente de velocidade de agitação no fluido, então é chamada de macrofloculação ou floculação ortocinética.

Através destes conceitos de desestabilização da superfície das partículas e da formação dos flocos por mecanismos físicos, para CRITTENDEN et al, 2005, a coagulação refere-se à parte química no processo, pois envolve reações químicas específicas entre os coagulantes adicionados e a superfície das partículas, os quais forçam a mudança das cargas dos colóides, deixando-os em suspensão, enquanto que, a floculação compete à parte física, pois cria condições para que essas partículas desestabilizadas se colidam umas com as outras formando flocos

maiores. Além disso, a fase física no processo envolve também a sedimentação, na qual os flocos formados podem ser sedimentados, devido ao ganho de massa, ocorrendo, assim, a separação da fase líquida da fase sólida, resultando em água clarificada e formação do lodo, respectivamente.

Esta distinção das fases, química e física será adotada neste trabalho. Entretanto, como o interesse maior desta pesquisa está na modificação do procedimento de desestabilização dos colóides, a fase de coagulação será abordada com maior enfoque.

3.6.1. Fases da Coagulação

3.6.1.1. Propriedades elétricas das partículas e formação da Dupla Camada Elétrica – DCE

Conforme afirmam AMIRTHARAJAH e O'MELIA, 1990, as partículas coloidais são carregadas eletricamente, em soluções aquosas, geralmente, com cargas negativas, o que contribui para a sua estabilidade na água. Os três mecanismos considerados para formação dessas cargas são a ionização, a dissolução e a adsorção de íons (VERNEY, E.J.W *apud* SAMPA, VINHAS e PINO, 1991).

Simplificadamente, explicam Sampa, Vinhas e Pino (1991); Alleoni e Camargo (1994), que na superfície da partícula, assumi-se, a existência de duas camadas carregadas eletricamente. Uma mais próxima da superfície, com íons de carga oposta, chamados de contra-íons, os quais são atraídos, ou adsorvidos, na superfície da partícula, esta camada é fina e densa e é chamada de camada Stern. A outra camada, composta de íons de carga iguais a partícula, chamados de co-íons são repelidos pela superfície, sendo esta chamada de camada difusa, desta forma, forma-se a dupla camada elétrica. A Figura 10 apresenta um esquema desta dupla camada elétrica ao redor da superfície de uma partícula e suas respectivas forças potenciais.

Figura 10 - Esquematização da dupla camada elétrica e as forças potenciais (CRITTENDEN et al, 2005).

3.6.1.2. Potencial Zeta – PZ e Ponto Isoelétrico – PIE

Quando uma partícula carregada é submetida a linhas de força de um campo elétrico, elas se movem juntas em direção ao eletrodo de carga oposta. A esse deslocamento dá-se o nome de eletroforese (KRUYT, 1952). Assim, a eletroforese prova que as partículas são carregadas eletricamente, sendo essa migração podendo ser notada, conforme ilustra a Figura 11, pois quando essa partícula move-se em direção ao eletrodo de carga oposta, algumas porções de água, movem-se com ela. Este fenômeno dá a origem ao plano de cisalhamento. Desta forma, o potencial que causa o movimento das partículas está associado com o plano de cisalhamento ao redor das partículas e recebe o nome de potencial eletrocinético ou Potencial Zeta – PZ, tendo como unidade mV. O ponto onde ocorre a total neutralização de cargas é chamado de Ponto Isoelétrico – PIE, no qual o PZ medido é igual a zero.

Figura 11- Ilustração esquemática da movimentação eletroforese da partícula em função de um potencial elétrico e arrastando uma “nuvem” de íons (CRITTENDEN et al, 2005).

Segundo AMIRTHARAJA e O'MELIA, 1990, o PZ tem um valor máximo na superfície da partícula e decresce à medida que se distancia da partícula (Figura 12). Este decréscimo é afetado pelas características da camada difusa e, portanto, do tipo e dos íons presentes na solução.

Figura 12- Decréscimo da força iônica em função da distância da superfície (AMIRTHARAJAH e O'MELIA, 1990)

A partícula em movimento no sistema adquire uma certa velocidade v (velocidade eletroforética), sendo esta velocidade tendo uma relação com o campo elétrico aplicado, denominada de mobilidade eletroforética (SAMPA, VINHAS e PINO, 1991), expressa em $(\mu\text{m/s}) / (\text{V/cm})$. Esta mobilidade eletroforética tipicamente tem valores compreendidos entre -2 a +2 $(\mu\text{m/s}) / (\text{V/cm})$ (CRITTENDEN et al, 2005).

Na água as partículas, como dito anteriormente, permanecem estáveis cineticamente, sendo que, segundo CRITTENDEN et al, 2005, esta estabilidade em águas naturais dependem de um equilíbrio no balanço entre as forças eletrostáticas, de repulsão e de atração, conhecidas como força de van der Waals, exemplificadas na Figura 13.

Figura 13- Representação esquemática das forças de repulsão e atração (AMIERTHARAJAH e O'MELIA, 1990)

Força Eletrostática de Repulsão

O principal mecanismo que controla a estabilidade de partículas hidrofóbicas e hidrofílicas, segundo CRITTENDEN et al, 2005, é a repulsão eletrostática (Figura 23). Esta força ocorre pois, a partícula em água possui carga superficial negativa, assim esta força varia em função da carga da partícula e das características da solução.

Força de Atração

Segundo KRUYT, 1952, os primeiros a chamar a atenção que as forças de van der Waals podem ser responsáveis pela lei da atração (Figura 23) foram KALMANN e WILLSTÄTTER em 1932.

Segundo CRITTENDEN et al, 2005, esta força tem origem na ressonância eletrônica e magnética que ocorre quando duas partículas aproximam-se. Essa ressonância é causada pelos elétrons nos átomos da superfície da partícula, os quais desenvolvem uma força atrativa entre a partícula e o campo magnético. A força de van der Waals é proporcional a polarização da superfície da partícula, tendo valor próximo de 20 kJ/mole e são forte o bastante para superar a repulsão eletrostática, entretanto, não o suficiente para união entre duas partículas, pois além da força de repulsão existe também a dupla camada elétrica, o que forma uma barreira energética.

Compressão da dupla camada elétrica

CRITTENDEN et al, 2005, apontam que muitos pesquisadores tem observado que caso a dupla camada elétrica seja comprimida partículas serão unidas devido ao movimento Browniano e permanecer juntas devido a força de atração de van der Waals.

Conforme explicam AMIRTHARAJA e O'MELIA, 1990, dentre os vários fatores que afetam a espessura da dupla camada elétrica, a força iônica provavelmente é a mais importante, pois com o acréscimo desta força, através, por exemplo, da adição de íons de Cálcio e Sódio, por exemplo, faz com que ocorra a compressão da camada difusa. Com isso, a faixa de interação repulsiva entre partículas coloidal similar decresce, a interação da atração de van der Waals pode dominar a separação, a barreira de energia pode desaparecer e finalmente, a estabilização eletrostática pode ser eliminada.

3.6.1.3. Mecanismos de coagulação: por adsorção e neutralização de cargas e por varredura

Segundo CRITTENDEN et al, 1985, estes dois mecanismos de coagulação podem ser resumidos da seguinte maneira:

- Adsorção e neutralização de cargas: neste mecanismo a desestabilização de partículas pode ser feita por adsorção com íons com cargas opostas. A maioria das partículas em águas naturais são carregadas negativamente em pH próximo da neutralidade, na faixa de 6 a 8. Desta forma, sais metálicos hidrolisados podem ser utilizados para desestabilizar partículas através da neutralização de cargas. Usualmente, a dose ótima de coagulante ocorre quando a superfície da partícula é coberta apenas parcialmente, menos do que 50% de sua área superficial.
- Varredura: quando a quantidade de sais de ferro e alumínio utilizadas formam precipitados insolúveis, em condições ideais de pH, as partículas contidas na água são aprisionadas na morfologia destes sais insolúveis formados, precipitando conjuntamente. Este mecanismo predomina nas estações de tratamento de água, devido a facilidade de operação.

Conforme pode ser visto na Figura 14 a seguir, AMIRTHARAJAH e MILLS, 1982, demonstram fisicamente as duas formas de coagulação.

Figura 14- Formas de coagulação pelos mecanismos de adsorção/neutralização e de varredura (AMIRTHARAJAH e MILLS, 1982)

3.6.2. Coagulação Convencional

O tratamento de água pelo processo físico-químico tem a finalidade de desestabilizar as partículas em suspensão, as quais têm dimensões coloidais e carga negativa. Este fenômeno químico é conhecido também, como hidrólise das partículas e consiste em desestabilizar a superfície das partículas através da neutralização de suas cargas (AMIRTHARAJAH e EDWARDS, 1985; AMIRTHARAJAH e O'MELIA, 1990; CRITTENDEN et al 2005). Isto é possível através da adição de coagulante, em geral, Cloreto Férrico ou Sulfato de Alumínio, em meio a uma agitação rápida. Estes dois metais têm suas curvas de solubilidade apresentadas na Figura 15. Nela pode ser visto que tanto o ferro quanto o alumínio precipitam em pH próximos da neutralidade, embora, nota-se, ainda nesta Figura 16, que o ferro tem um intervalo de insolubilidade maior do que o Al, tornando-o, com uma faixa de trabalho mais folgada para seu emprego no tratamento de água por coagulação/floculação.

Figura 15- Diagrama de coagulação para o Sulfato de Alumínio (Fonte: CRITTENDEN et al, 2005)

Figura 16 - Diagrama de coagulação para o Sulfato de Alumínio (CRITTENDEN et al, 2005).

Em estações de tratamento o processo de coagulação/floculação é realizado no mecanismo de varredura, no qual os flocos obtidos são maiores e sedimentam mais rapidamente do que os flocos que se formam no mecanismo de adsorção e neutralização (DI BERNARDO e DANTAS, 2005). Isto ocorre no intervalo de insolubilidade dos dois metais.

Um diagrama padrão para coagulação com sulfato de alumínio foi elaborado por AMIRTHARAJAH e MILLS, 1982, a partir da compilação de trabalhos realizados por vários pesquisadores, resultando na Figura 17 a seguir.

Figura 17 - Diagrama típico de coagulação com sulfato de alumínio (AMIRTHARAJAH e MILLS, 1982 adaptado por DIBERNARDO, 2005).

Nesta Figura 17, pode ser observado que a região de remoção ótima tem o pH compreendido na faixa de 7 a 8.

Outro coagulante igualmente muito utilizado em ETAs, para tratamento de água, é o Cloreto Férrico – FeCl₃, também foi elaborada um diagrama de coagulação, através de pesquisas bibliográficas e de ensaios em jarreste, pelos pesquisadores JOHNSON e AMIRTHARAJAH em 1983. Este gráfico pode ser visto na Figura 18.

Figura 18 - Diagrama de coagulação para o Cloreto Férrico (JOHNSON e AMIRTHARAJAH, 1983).

Desta forma, tanto no dia grama de coagulação do Al quanto na do Fe, as regiões com maior porcentagem de remoção são possíveis em duas regiões em virtude dos mecanismos de adsorção/neutralização e de varredura. Sendo que no primeiro caso a maior remoção ocorre em pH um pouco mais baixo do que na segunda. Entretanto, nota-se claramente que para o íon ferro a amplitude do gráfico é maior, isso devido ao FeCl_3 precipitar em uma faixa de pH maior do que a do $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$. Segundo CRITTENDEN et al 2005, a faixa de pH para formação de precipitado de hidróxido de alumínio está entre 5,5 a 7,5, ocorrendo um mínimo de solubilidade do metal a pH próximo de 6,2 a 25°C. Já o cloreto férrico, a faixa de pH, está entre 5 a 8,5, ocorrendo alguma solubilização a pH em torno de 8. Sendo que a faixa de dosagem para a coagulação na varredura, para o sulfato de alumínio está entre 20 a 60 mg/L (CRITTENDEN et al 2005).

O ponto isoelétrico (PIE) para o sulfato de alumínio ocorre com pH entre 7 e 8,5. e para o Fe III, entre 6,5 a 8 (BOTTERO e BERSILLON, 1989 apud AWWA, 1995). Segundo DI BERNARDO, 2005 o ponto isoelétrico (PIE) para o hidróxido de alumínio encontra-se na faixa de 7 a 9, sendo que em um estudo realizado por YOKOSAWA, 2001, o PIE deste coagulante ocorreu em pH 8, conforme mostra Figura 19.

Figura 19- Ensaio de determinação do PZ com hidróxido de alumínio (YOKOSAWA, 2001 apud DI BERNARDO, 2005).

3.6.3. Coagulação Modificada para Remoção de Cor

Como visto anteriormente a cor tem relação direta com a matéria orgânica presente e mais especificamente as substâncias húmicas.

As substâncias húmicas – SH fazem parte da porção mais significativa destes compostos orgânicos. Sendo elas divididas ainda em dois compostos principais: os ácidos húmicos e os ácidos fúlvicos. NARKIS e REBHUN, 1977, afirmam que em uma solução de 1 mg/L de ácido húmico confere 26,5 uC, enquanto que a mesma concentração de ácidos fúlvicos são, praticamente, dez vezes menor, dando um valor de 2,8 uC, ambos a pH 8. Ainda segundo esses autores, as substâncias húmicas são compostos aromáticos de elevado peso molecular que mostram características polianiónicas em pH neutros ou soluções alcalinas. A carga negativa das SH é decorrente da presença de grupos funcionais, como por

exemplo, fenóis e carboxilas. Segundo NARKIS e REBHUN, 1977, os ácidos húmicos e fúlvicos são polieletrólitos aniônicos e a graduação de sua ionização varia em função do pH, sendo a divisão destes grupos aniônicos para os ácidos húmicos e fúlvicos apresentados na tabela 14.

Tabela 14: Grupos fenólicos e carboxílicos presentes nas substâncias húmicas

Ácidos	Grupos aniônicos		
	Ácido fenólico -OH me/100 g	Ácido carboxílico -COOH me Ca ⁺⁺ /100 g	Junção dos ácidos Σ-COOH + -OH Me Ba ⁺⁺ /100 g
Fúlvico	308	164	472
Húmico	425	445	870

Fonte: NARKIS e REBHUN, 1977

Segundo EDWARDS e AMIRTHARAJAH, 1985, tem carga negativa devido a presença de grupos funcionais, por exemplo, ácidos fenóis e carboxílicos e que com o aumento do pH aumenta sua estabilidade devido a dissociação destes grupos funcionais, resultando em um aumento do número de cargas negativas presentes na solução.

3.6.3.1. Influência das SH na estabilidade das partículas e no tratamento de água

A presença de substâncias húmicas na água afeta a coagulação, tendo como principais modificações as condições de pH e as dosagens de coagulantes empregadas, pois na presença de Carbono Orgânico Dissolvido – COD, elevar as dosagens de coagulantes e diminuir o pH são procedimentos necessários para remoção da turbidez (AWWA, 1995). Inclusive, muitos pesquisadores acreditam que a quantidade de coagulante a ser dosada, na maioria das ETAs, são função direta das interações entre metal-MON e não entre metal-partícula (AU et al, 1999 *apud* CRITTENDEN et al, 2005).

A Matéria Orgânica Dissolvida – MOD, que pode ser correlacionada com o COD, estabiliza partículas coloidais absorvendo-se em sua superfície (AWWA, 1985).

Soluções aniônicas influenciam o PIE, por exemplo, o ion SO_4^{2-} reduz a carga positiva no $\text{Al}(\text{OH})_3$ consideravelmente. Este fato explica o porquê da coagulação ocorrer em pHs mais baixos para águas contendo altas concentrações de MOD, pois as características aniônicas das substâncias húmicas aumentam com o aumento do pH e, dessa forma, as forças repulsivas dos grupos funcionais das moléculas húmicas (AWWA, 1995). O'Melia (2006), explica que a densidade de adsorção NOM diminui com o aumento do pH, provavelmente resultado de interações eletrostáticas no sistema, quando há predominância de MON, que ocorre a repulsão em função do aumento do pH. Hall e Packham (1965) e Crittenden, et al, (2005), explicam que quando se eleva o pH, as substâncias húmicas tornam-se mais ionizadas devido a grupos carboxílicos, perdendo prótons e, com isso, a carga positiva do coagulante metálico decresce.

Através de modelagem matemática (AU et al, 1999), apresentam em seus resultados que a adsorvida MON inverte a carga positiva da superfície da hematita. Um aspecto importante desses resultados é que uma camada de MON adsorvida com um potencial elétrico negativo é formada na interface coberta da MON, independentemente das condições solução e provavelmente independentemente das propriedades da superfície das partículas presentes.

Hall e Packham (1965), afirmam que a precipitação, depois da floculação, que ocorre de uma água contendo substâncias húmicas envolve interações de uma molécula húmica com a o coagulante metálico, por exemplo, o ferro. Essa interação resulta na precipitação química de um metal-húmico complexado, o qual ocorre em pH ácido. Além disso, esse complexo metal-húmico forma flocos com diferentes características. Dempsey, Ganho e O'Melia (1984) *apud* AWWA (1995) observam que os flocos formados nesse tipo de coagulação com substâncias húmicas muitas vezes não são grandes o suficiente para sua sedimentação. Segundo Gray, 1988 *apud* AWWA, 1995, relata que a remoção efetiva de compostos orgânicos dissolvidos com cloreto férrico ocorre pela formação de um

ferro-orgânico precipitado antes da formação de hidróxido de ferro, sendo esta primeira formação mais difícil de sedimentar-se.

As dosagens de coagulantes, bem como o pH ótimo para coagulação de substâncias húmicas são independentes da presença de partículas em suspensão. Entretanto, o contrário não é verdade, ou seja, a presença de cor, devido a substâncias húmicas, influencia o pH de coagulação para remoção de partículas em suspensão. O quadro 5, apresenta as diferenças básicas entre a coagulação convencional e com presença de substâncias húmicas.

Quadro 5: Comparação de coagulação convencional e modificada para remoção de substâncias húmicas

Sólidos em Suspensão	pH de coagulação: 6,5 a 7,5 (Figura 20); Turbidez final independe do pH; Acréscimo de concentração reduz pouco a dosagem de coagulante; A dosagem de coagulante e o pH ótimo são influenciados pela presença de substâncias húmicas.
Substâncias Húmicas	pH de coagulação: 4,5 a 5,5 (Figura 30); Cor final depende do pH; Maior concentração necessita de um aumento na dosagem de coagulante; A dosagem de coagulante e o pH ótimo independem da presença de partículas em suspensão.

Fonte: HALL e PACKHAM, 1965.

Figura 20 - Representação do pH ótimo de coagulação para partícula de kaolin e de ácido fúlvico (COMMITTEE REPORTE, 1979).

Desta forma, a remoção efetiva da cor, quando ela está na forma de substâncias húmicas, também é possível de ser realizada através de coagulação/floculação. Segundo Amirthrajah e O'melia (1990) a região de ótima remoção de cor, ocorre em diferentes faixas de pH e de concentrações. Em baixas concentrações de cor, com valor de 100 uC e COT de 4 mg/L, pode ser notada boas remoções em duas regiões distintas, pelo mecanismo de neutralização e por varredura. Desta forma, Em pH de 4 a 5,5, os ácidos húmicos pode ser precipitado pelo mecanismo de neutralização de carga. Na região de pH entre 6 e 8, a remoção ocorre pela adsorção do ácido húmico no floco de hidróxido de alumínio- $\text{Al}(\text{OH})_3$ formado. Para concentrações de cor elevadas, com valor de 400 uC, as duas zonas de remoção ótima são fundidas em apenas uma, com faixa de pH entre 5 e 6,5. Entretanto, para substâncias húmicas naturais, com baixos pesos moleculares, estas remoções não alcançam remoções dessa magnitude (AMIRTHRAJAH e O'MELIA, 1990).

Um estudo detalhado sobre remoção para diferentes intensidades de cor foi desenvolvido (EDZWALDS e AMIRTHARAJAH, 1985), sendo desenvolvidos diagramas de coagulação, parecidos com os existentes para coagulação convencional. Sendo possível notar claramente a influência da presença de cor nas condições operacionais ótimas de pH e concentração de dosagens de coagulante, no caso específico, de sulfato de alumínio, conforme apresentado nos três gráficos, das Figuras 21, 22 e 23.

Figura 21- Diagrama de coagulação para cor inicial de 100 uC e sem turbidez (EDZWALDS e AMIRTHARAJAH, 1985)

Figura 22- Diagrama de coagulação para cor inicial de 450 uC e sem turbidez (EDZWALDS e AMIRTHARAJAH, 1985)

Figura 23: Diagrama de coagulação para cor inicial de 900 uC e sem turbidez (EDZWALDS e AMIRTHARAJAH, 1985)

Nota-se claramente nestes gráficos de coagulação o deslocamento das dosagens e pHs ótimos para coagulação, em função da elevação na cor, para pHs menores.

Investigação similar a realizada por Edwards e Amirtharajah em 1985, para remoção de cor, foi feita por Amirtharajah e Nolen (1986) *apud* Amirtharajah e O'Melia (1990), entretanto, utilizando FeCl_3 , como coagulante, sendo o resultado apresentado na Figura 24.

Figura 24 - Diagrama de Coagulação com Cloreto Férrico para Remoção de cor (AWWA, 1995)

Nota-se claramente a maior faixa de pH de trabalho para a remoção de cor utilizando-se o ferro em relação ao alumínio, igualmente como na coagulação convencional.

3.6.3.2. Pesquisas realizadas para remoção de cor em tratamento de água

A literatura referente as pesquisas realizadas para remoção de cor em tratamento de água para abastecimento é bastante ampla, inúmeros artigos técnicos estão

disponíveis, inclusive fazendo parte de capítulos dos principais livros sobre tratamento de água.

Este tipo de tratamento é chamado de coagulação modificada ou coagulação melhorada, sendo as principais alterações sendo feitas no ajuste de pH e elevação nas dosagens de coagulantes.

Além disso, um fator que afeta diretamente essa necessidade de modificações no procedimento de tratamento é o peso molecular dos compostos presentes, pois ele indicada a predominância de certos compostos, os quais vão dificultar ou não o tratamento, como será visto adiante.

Influência da concentração de dosagem

Muitos pesquisadores relatam uma relação direta entre a efetiva remoção da cor, referente a matéria orgânica natural, e a concentração de ferro III ou alumínio requerida. BLACK et al, 1963; NARKIS e REBHUN; 1977; COMMITTEE REPORT, 1979; SEMMENS e FIELD, 1980, estudaram a estequiometria entre coagulante e matéria orgânica, chegando em significativas proporcionalidades, sendo exemplificadas em dois gráficos, apresentadas nas Figuras 25 e 26.

Figura 25 - Relação estequiométrica entre concentração de AH e dosagem de coagulante (COMMITTEE REPORT, 1979)

Figura 26 - Relação estequiométrica entre a dosagem de dosagem de coagulante e a remoção de COT, para pH 5 e COT inicial de 16 mg/L (SEMMENS e FIELD, 1980).

Influência do peso molecular

Em águas naturais a distribuição do peso molecular das substâncias húmicas é muito variado. Sinsabaugh et al, 1986, afirmam que o peso molecular é a característica mais importante para conseguir uma remoção efetiva de Carbono Orgânico Dissolvido – COD, com sulfato férrico. Para o reservatório estudado o limite de remoção foi de 70%, sendo os 30% restante caracterizado com peso molecular menor do que 1000 g.mol⁻¹. Isso pode ser explicado pelo fato dos ácidos fúlvicos (peso molecular menor do que 2000 g.mol⁻¹) terem praticamente o dobro de grupos aniônicos, conforme visto na tabela 20, necessitando, portanto, de maior dosagem de coagulante. Esta constatação também é encontrada no estudo de HALL E PACHHAM, 1965, onde as concentrações de Al³⁺ e Fe³⁺ foram praticamente dobradas para uma remoção de 50% de substâncias húmicas, como visto na tabela 15.

Tabela 15: Concentrações de coagulantes (Al^{3+} e Fe^{3+}) para remoção de 50% de substâncias húmicas (ácidos húmicos e fúlvicos)

Substância húmica	Concentração (ppm)	Concentração equivalente (mol/L)	
		Al^{3+}	Fe^{3+}
Ácido húmico	10	0,045	0,390
Ácido húmico	50	0,176	0,148
Ácido fúlvico	10	0,090	0,099
Ácido fúlvico	50	0,373	0,441

Fonte: HALL e PACHAM, 1965.

Influência do pH

Em relação a influência do pH, praticamente todos os pesquisadores relatam melhores resultados de remoção de cor em pHs ácidos. HAAL e PACKHAM, 1965, relatam que o pH ótimo para remoção de matéria orgânica está em torno de 4 para sais de Fe III e para o Al III gira em torno de 5. Além disso, dizem que as melhores remoções de cor são apresentadas com o uso do cloreto férrico. Além disso, concluem também, corroborando com outros autores, que o pH ótimo para coagulação na remoção de cor é governado pela dissociação máxima dos grupos funcionais das substâncias húmicas. A pH 5, por exemplo, espécies catiônicas de ferro são dominantes e podem reagir diretamente com moléculas aniônicas, tais como ácidos fúlvicos, formando complexos insolúveis (SINSABAUGH III et al, 1986). HALL and PACKHAM, 1965, indica que para remoção da cor presente na água, menor deverá ser o pH quanto maior for a concentração das substâncias húmicas. Outro resultado interessante a respeito do efeito do pH na remoção de substâncias húmicas é apresentado na tabela 16, na qual NARKIS e REBHUN, 1977, demonstram que uma menor quantidade de polieletrólito catiônico é necessária para reagir com 10 mg/L de uma solução de AH como função do grupo aniônico.

Tabela 16: Influência do pH na dosagem de polieletrólito catiônico para reagir com grupos funcionais aniônicos, de solução de 10 mg/L de ácido húmico

pH	Grupos aniônicos			Polieletrólito catiônico	
	-COOH µe/L	-O- µe/L	Σ -COO + -O- µe/L	mg/L	µe/L
2,8	-	-	-	0,8	10,1
4,0	< 44,5	-	-	1,8	22,8
6,0	44,5	-	44,5	3,0	38,0
8,0	44,5	42,5	87	6,25	79,5

Fonte: NARKIS e REBHUN, 1977

WEI et al, 2007, analisaram a influência do pH para o desempenho da coagulação na remoção de Absorbância em Ultra Violeta, sendo os resultados apresentados na Figura 27.

Figura 27 - Efeito do pH na remoção de absorbância em luz Ultravioleta com diferentes coagulantes (WEI et al, 2007)

Pode-se observar na Figura 27 que para pHs acima de 5,5, inicia uma queda acentuada na remoção de UV.

Um estudo utilizando FeCl₃ como coagulante avaliou a eficiência da clarificação, obtendo os seguintes resultados, apresentados na tabela 17.

Tabela 17: Valores e respectivas porcentagens de remoções utilizando FeCl_3

Água	COD (mg/)	UV₂₅₄ (cm⁻¹)
Bruta	3,14	0,13
Tratada	1,35	0,032
Remoção	57%	75%

Fonte: Adaptado de CHANG et al, 1997.

Relações entre pH e o Ponto Isoelétrico – PIE

BLACK et al, 1963; HALL e PACKMAN, 1965; VIK et al, 1985, demonstram em seus estudos que a remoção das substâncias húmicas ocorre próxima do ponto isoelétrico. VIK et al, 1985, mostra em seu estudo que para a maioria das dosagens de alumínio o menor residual de cor e a neutralidade da carga coloidal praticamente coincidiram em valores de pH abaixo de 5,5, conforme mostra Figura 28.

Figura 28 - Relação entre o PIE e a cor residual em função do pH (VIK et al, 1985)

BLACK et al (1963), realizaram ensaios para seis fontes de águas diferentes, tendo como resultado a remoção de cor para todos os casos com pHs em torno de 4, praticamente coincidindo com o ponto isoelétrico.

Desta forma, a indicação de que o melhor pH, independente da dosagem, está entre 4 a 5,5, ficou evidente em todos os trabalhos pesquisados.

4. MATERIAIS E MÉTODOS

O estudo utilizou o concentrado gerado de uma unidade piloto de ultrafiltração instalada junto à represa Guarapiranga. Este concentrado (rejeito) foi caracterizado para avaliação do desempenho do processo de clarificação.

Através de revisões bibliográficas, verificou que o concentrado gerado tem características parecidas com águas naturais com cor elevada e baixa turbidez. Desta forma, ficou definida a utilização de cloreto férrico como coagulante e com um pH de trabalho inferior a 5,5.

Com os dados obtidos através dos ensaios de laboratório em aparelho de jarreste foi feito o dimensionamento e montada uma estação de tratamento piloto para clarificação do concentrado gerada pela membrana de ultrafiltração.

O desempenho do tratamento foi avaliado analisando a porcentagem de remoção de Matéria Orgânica Natural (MON), medida indiretamente, pela Cor, Carbônico Orgânico Total (COT) e pela Absorbância em Ultra Violeta (UV).

Como opção para o descarte do concentrado tratado, foi avaliada a sua recirculação para alimentação da unidade de ultrafiltração.

4.1. Equipamentos e Reagentes

A tabela 18 apresenta a lista dos equipamentos utilizados, bem como sua utilidade, marca e modelo.

Tabela 18– Equipamentos com respectivas informações de utilidade, marca e modelo.

Equipamento	Marca/Modelo	Utilidade
Aparelho de jarteste, programável	MILAN/JT-103	Simular processo físico-químico de tratamento
pHmetro	Micronal/	Medir pH
Colorímetro	Policontrol/	Medir cor
Turbidímetro	Policontrol/	Medir turbidez
Espectrofotômetro I	Shimadzu/UVmin-1240	Medir Absorbância UV em 254 nm
Aparelho de COT	Shimadzu/TOC-V CPH	Medir Carbono Orgânico total
Espectrofotômetro II	Hach/DR 12010	Medir Ferro Total
Balança analítica	Micronal/	Masar reagentes e sólidos totais
Estufa		Secar reagentes e amostras
Mufla		Retirar umidade
Cronômetro digital	Cássio	Acerto e controle de vazão

O aparelho de jarteste é composto de seis jarros (2 litros, cada) com seus respectivos agitadores mecânicos. Contém um painel digital, no qual pode-se ajustar previamente as rotações e tempos de misturas rápida e lenta previamente ajustadas. Além disso, dispõe de um cronômetro interno, o qual marca os tempo restante e decorrido de cada uma das etapas de ensaio. A faixa de rotação do equipamento é de 0 a 120 rpm e o tempo de mistura é de 0 a 40 minutos

Nas fotos da Figura 29, podem ser vistas as fotos do painel e do jarros do aparelho de jarteste.

Foto (a)

Foto (b)

Figura 29 -. Equipamento de jarteste: a) ista do painel de controle e b) vista dos seis jarros v

4.1.1. Unidade Piloto de Ultrafiltração

A Figura 4.8 mostra a foto da unidade piloto, na qual contempla todos os equipamentos utilizados no sistema. A Figura 30 apresenta um fluxograma do sistema.

Figura 30 – Vista geral da unidade piloto de UF, com indicação dos equipamentos instalados

Na Figura 30, observa-se, a direita, o tanque de alimentação do sistema e a esquerda o de permeado. No centro o painel de comando e atrás do painel o vaso de pressão com a membrana de ultrafiltração.

Esta unidade piloto é constituída de pré-tratamento composto por pré-filtro de areia e filtro tela, para produção de água com características adequadas ao processamento por membranas de ultrafiltração. Um fluxograma esquemático é apresentado na Figura 32.

Figura 31 – Fluxograma geral da unidade piloto

As especificações da membrana utilizada na unidade piloto (Figura 31) encontram-se na tabela 19.

Tabela 19 – Características das membranas

Membrana de Ultrafiltração	Características
Modelo	PW 4040F
Material	Filme fino composto (polissulfona e poliamida)
pH de operação	2 - 11
Área superficial (m ²)	8,36
Dimensões (cm)	A = 101,6 B = 1,59 C = 9,86
Pressão de operação (kPa)	552 - 931
Fluxo (m ³ /m ² d)	30,62

4.1.2. Unidade Piloto de Clarificação

O sistema piloto de clarificação é composto por: reservatório de armazenagem de concentrado (Figura 32), agitador mecânico, floculador e decantador (Figura 33). Além dessas unidades da estação piloto, três bombas foram utilizadas, sendo seus principais detalhes apresentados na tabela 20.

Figura 32 - Reservatório com concentrado e bomba submersa de alimentação

Figura 33 - Vista do agitador mecânico, floculador e decantador

Tabela 20– Outros equipamentos utilizados para a unidade piloto de clarificação, constando: marca/modelo, utilização e vazão de operação

Equipamento	Marca/Modelo	Utilidade	Vazão (L/h)
Bomba submersa	Atman/AT-010	Alimentação do sistema	21
Bomba dosadora I	AHMAR/DLX	Dosar coagulante	0,6
Bomba dosadora II	SEKO/PR1	Dosar polímero	0,1

4.1.3. Reagentes

A tabela 21 apresenta a lista dos reagentes utilizados nos ensaios de bancada e a tabela 22 os que foram utilizados na operação nas unidades piloto de ultrafiltração UPUF e de clarificação - UPC. Todos os reagentes, com exceção do polímero, foram da marca Synth.

Tabela 21– Reagentes utilizados em laboratório, com sua respectiva concentração e aplicação.

Reagente	Concentração	Utilização
Cloreto Férrico	10 g/L	Coagulante
Ácido Sulfúrico	0,1 N	Alcalinizante
Hidróxido de Sódio	0,05 N	Alcalinizante
Polímero Não-iônico	1 g/L	Auxiliar de coagulação

Tabela 22– Reagentes utilizados na operação das pilotos, apresentado sua respectiva concentração e aplicação

Reagente	Concentração	Utilização
Cloreto Férrico	2,5 g/L	Coagulante da UPC
Polímero Não-iônico	0,5 g/L	Auxiliar de coagulação da UPC
Hipoclorito de Sódio	2 a 2,5 %	Pré-cloração da UPUF

4.2. Metodologia

4.2.1. Ensaios em Laboratório

Todas as análises forma feitas conforme Standard Methods de 1999.

4.2.1.2. Ensaios em bancada

As primeiras análises realizadas com as amostras de concentrado foram para verificar se tratabilidade com o coagulante cloreto férrico, o qual foi adotado, depois da revisão bibliográfica feita. Sendo, escolhido este coagulante, por dois motivos: 1) em muitas pesquisas realizadas ter sido apontado como o mais eficiente do que o sulfato de alumínio e; 2) ter uma faixa de pH de operação maior do que ao sulfato de alumínio.

Em seguida foram realizadas curvas de titulações com o concentrado, dosando o cloreto férrico e o ácido sulfúrico, levando o pH até valores próximos de 3 e para o retorno ao pH inicial foi utilizado o hidróxido de sódio. Estas curvas subsidiaram os ensaios de jarros, no aparelho de Jar-Test, e o tratamento na unidade piloto.

Para tanto foi coletado um volume de amostra de, aproximadamente, 200 litros e em cada ensaio utilizou-se uma amostra de 800 ml.

As titulações foram feitas com o FeCl_3 a 1%, dosados de forma gradual e anotando-se o respectivo valor de pH. O mesmo foi feito para o ácido sulfúrico, em concentração de 0,1 N. Em ambos os casos, procuraram-se dosar estes produtos para decréscimo do pH de 0,1 a 0,1. Com a amostra dosada com o Fe Cl_3 e depois com a outra com o $\text{H}_2(\text{SO}_4)_3$ foi feito o procedimento inverso, ou seja, titulou-se com uma base forte, no caso, o hidróxido de sódio a 0,05 N, para elevação do pH (de 0,1 a 0,1, também), até valores próximo de 8.

Desta forma, as curvas de titulação foram entre:

- concentrado x cloreto férrico;
- concentrado x cloreto férrico x hidróxido de sódio e;
- concentrado x ácido sulfúrico.

Tendo estas curvas de titulações preparadas, partiu-se para realização de ensaios de jarros para elaboração do diagrama de coagulação. Para isso, foram medidos a a Cor real, através de filtragem em membrana de vibra de vidro, de diâmetro 0,45 μm e o pH correspondente. Dessa forma, foram plotados os resultados e determinada a concentração de dosagem e o pH ideais para operação da unidade piloto a ser implantada, junta a piloto de membranas para tratamento do concentrado.

Com a unidade piloto de clarificação em funcionamento, para a verificação da sua eficiência foram coletadas amostras e feitas as análises das seguintes variáveis:

- Cor;
- Absorbância em Ultravioleta em comprimento de onda de 254 nm – UV_{254} ;
- Turbidez;
- Carbono Orgânico Total – COT;

Para a realização das análises de cor e de UV_{245} , o clarificado foi filtrado em papel de fibra de vidro, com diâmetro de 0,45 μm devido a presença, em alguns casos, de residual de pequenos flocos.

Foram feitas análises de turbidez, durante a operação da unidade piloto de clarificação, apenas para confirmação de que o concentrado gerado, pelo sistema de tratamento de água por membranas, da represa de Guarapiranga, tem baixa turbidez e cor elevada, conforme apresentado no item referente a caracterização do concentrado.

4.2.1.2. Ensaio em aparelho de jarteste

Através da curva, preparada na etapa anterior, foram feitos os ensaios de jarros, para a construção do diagrama de coagulação, para determinação das melhores dosagens a serem adotadas para operação da unidade piloto.

Para tanto, foram feitos ensaios fixando o pH e variando as dosagens de coagulante para concentrações de 10, 20, 30, 40, 60 e 80 mg/L, sendo este procedimento feito para vários pHs, mais precisamente com valores de 4,5; 5,0; 5,5; 6,0; 6,5 e 7,0. A determinação dos parâmetros ótimos foi feita através das análises de pH e cor para elaboração do diagrama de coagulação. Desta forma, ficou determinado para operação da UPC: pH próximo de 5 e a concentração de coagulante de 65 mg/L.

Para isso, o equipamento de jarteste foi programado, para realizar as simulações necessárias ao tratamento por coagulação/floculação/sedimentação. com as seguintes características :

- Rotação de mistura rápida: 120 rpm;
- Tempo de mistura rápida: 2 minutos;
- Rotação da mistura lenta: 40 rpm;
- Tempo de mistura lenta: 15 minutos.

4.2.2. Critérios para Dimensionamento da Unidade Piloto de Clarificação – UPC

Em função da geração de 21 L/h de concentrado e após os ensaios de tratabilidade realizados no CIRRA foi dimensionado um sistema físico-químico em escala piloto, chamado de UPC e, posteriormente, montado e operado na represa do Guarapiranga.

Para o tanque de armazenagem ou de alimentação e para o decantador foram aproveitados reservatórios existentes, os quais davam condições operacionais aceitáveis. Com as dimensões de 30 cm de área e altura de 1 m, o tanque de alimentação teria condições de ter uma autonomia de 3,5 h.

A geração de lodo também foi investigada, sendo estimada em função da operação do sistema. Assim, foi coletada uma amostra do lodo gerado e analisado os sólidos totais em laboratório.

A seguir será detalhada a metodologia adotada para o dimensionamento de cada uma das principais unidades de clarificação.

4.2.2.1. Mistura Rápida

A mistura rápida foi feita em linha, utilizando-se os critérios de cálculo de para fornecer energia suficiente para proporcionar a mistura do coagulante com o concentrado antes do floculador, sendo utilizada a fórmula da equação 5, segundo os critérios de cálculo RICHTER, 1991.

$$G = \sqrt{\frac{\gamma \cdot f \cdot v}{2 \cdot g \cdot D}}$$

Equação 5

- G – gradiente de velocidade em s⁻¹;
- γ - peso específico da água = 9770,6 N/m³;
- f – fator de atrito = adotado, 0,03;
- v – velocidade na tubulação de alimentação = Q/A;
- g – aceleração da gravidade = 9,81 m²/s;

- n – viscosidade dinâmica do líquido = $9 \times 10^{-4} \text{ kg.s/m}^2$;
- D – diâmetro da tubulação = adotado, $\frac{1}{4}$ ".

4.2.2.2 Floculador

Como já havia disponível um agitador mecânico com variação de rotação, foi dimensionamento o floculador, em função da dimensão da pá, seguindo a metodologia de cálculo de RICHTER, 1991 (pág. 70), a qual utiliza as seguintes relações:

- $2,7 \leq D_T/D \leq 3,3$;
- $2,7 \leq H/D \leq 3,9$;
- $0,75 \leq h/D \leq 1,3$;
- $B/D = 1/4$.
- $w/D = 1,5$;
- $L/D_T = 1/10$.

Para determinação da rotação para a floculação também foram adotados os critérios de cálculo estabelecidos por RICHTER, 1991, a partir das equações.

- Potência aplica à água correlacionada com o gradiente de velocidade – Pot:

$$\text{Pot} = \mu.V.G^2 \quad \text{Equação 5}$$

Sendo,

Pot – potência em kg.m/s .

μ – viscosidade da água à 20°C = $1 \times 10^{-4} \text{ kg.s/m}^2$

V – volume do reator em m^3

G – gradiente de velocidade = adotado, 50 s^{-1} .

- Número de rotações por minuto – n :

$$n = \sqrt{\frac{g.Pot}{k.\rho.D^5}}$$

Equação 6

onde,

n – número de rotações em rpm;

g – aceleração da gravidade = 9,81 m/s²;

k – coeficiente de potência = 1,0;

ρ – densidade da água a 20 °C – 1000 kg/m³;

D – dimensão da pá = adotada, 6,2 cm.

4.2.2.3. Decantador

Para o decantador, as dimensões, do tanque existente, satisfaziam as condições para seu funcionamento segundo critérios de projeto de decantadores, especificados por RICHTER, 1990 (pág. 156). Sendo estas características de funcionamento, sendo respeitadas pelas seguintes relações:

- Taxa de aplicação – Tx = Q/A;
- Velocidade longitudinal máxima – v = Q/A;
- Tempo de detenção hidráulico – Th = Vol/Q

Onde,

Q – vazão de projeto em m³;

A – Área superficial em m² e;

Vol – volume do tanque em m³

4.2.3. Operação da UPC e Procedimento de Coletas

A unidade piloto de tratamento foi montada ao lado da unidade de ultrafiltração, na represa Guarapiranga.

Devido a problemas de perda de vazão, o sistema funcionou do dia 09/01 a 09/02/09, em regime descontínuo e do dia 03/02 a 09/02 continuamente.

As coletadas das amostras foram feitas em dias alternados com coletas únicas nos dias 09/01, 16/01 e 16/01/09. Estes grandes intervalos foram em virtude de problemas na produção do concentrado pelo sistema de membrana, pois teve a necessidade de ser fazer duas limpezas químicas, neste intervalo. Além disso, na tentativa de deixar o sistema em regime contínuo foram feitos ajustes que demandaram um tempo considerável.

Nos dias 28, 29 e 30/01/09, foram feitas coletas ao longo desses dias, variando os intervalos, aproximadamente, de 1 em 1 h e analisadas nos laboratório do CIRRA e da POLI. Depois, em três dias consecutivos, no período de 03 a 05/02/09 e adotando o mesmo intervalo de coleta e análise do período anterior.

Para garantia da dosagem de coagulante, em função das variações de vazão que ocorreram, um eletrodo de pH foi colocado dentro do reator de floculação para verificação do pH *on line*. Assim, através da titulação feita em laboratório, pode ser possível ajustar as vazões da bomba dosadora para manter a constância desta variável, o maior tempo possível, conseqüentemente, a constância da concentração de dosagem de coagulante.

Para análise do desempenho da unidade de tratamento por membrana os resultados foram em função do período contínuo de funcionamento, compreendido do dia 03 a 09/02/09. Sendo, os resultados de vazão de permeado, pressão de operação, perda de carga e temperatura as variáveis analisadas, as quais foram feitas por um coletor de dados automático, com intervalo de 3 minutos, instalado nesta unidade piloto.

4.2.4. Análise do Desempenho da Membrana

Para esta análise de desempenho foram utilizados os dados coletados pelo *Dataloger* instalado nesta unidade piloto, os quais coleta e armazena dados de 3 em 3 minutos, para as seguintes variáveis.

- Vazões de permeado e de recirculação;
- Pressão de operação;
- Perdas de carga na membrana e no filtro;
- Temperatura;

- Turbidez.

4.2.5. Estimativa de Lodo Gerado pela UPC

Para estimar a quantidade de lodo produzida durante o período de funcionamento contínuo, foi descartado em recipiente graduado e pego o volume em um período de 50 horas de trabalho. Além disso, com este lodo coletado foi feita análise de sólidos totais, para determinar sua produção em massa.

5. RESULTADOS E DISCUSSÃO

5.1. Caracterização do Concentrado

Conforme descrito na metodologia, foi feito um acompanhamento da qualidade do concentrado gerado ao longo do Projeto Membranas 1, no período de 2005 e 2006 e na continuidade, chamado de Projeto Membranas 2, que iniciou em 2007 e segue até a presente data. As Tabelas 23 e 24, apresentam a característica do concentrado gerado.

Tabela 23: Resultado de análises das variáveis do concentrado realizadas no período de outubro de 2007 a julho de 2008.

Variável	Unidade	Valores				
		Nº amostras	Médio	Mínimo	Máximo	Desvio Padrão
Cor aparente	mg/L	17	174,81	103,3	358,23	70,95
Absorbância em UV	cm-1	19	0,218	0,104	0,479	0,09
E Coli	NMP/100 ml	5	12,64	6,3	19,9	6,81
Coliformes totais	NMP/100 ml	5	362,24	14,1	906	370,57
Turbidez	UT	12	4,77	2,57	6,68	1,7
Condutividade	µS	18	174,81	103,3	358,23	70,95
pH	-	21	7,48	7,17	7,86	0,161
Carbono Orgânico Total	mg/L	21	11,77	4,1	24,6	5,03

Tabela 24: Resultado de análises das variáveis do concentrado realizadas no período de maio de 2005 a fevereiro de 2006

Variável	Unidade	Valores				
		Nº amostras	Médio	Mínimo	Máximo	Desvio Padrão
Cor aparente	mg/L	15	57	30	101	19
Absorbância em UV	cm-1	11	0,277	0,239	0,337	0,035
Fósforo Total	mg/L	6	0,062	0,003	0,118	0,045
Nitrogênio Total	mg/L	8	4,56	0,32	11,77	3,54
DQO	mg/L	8	57	8	92	28,97
Turbidez	UT	17	5,15	1,5	14,1	3,34
Dureza	mg/L	18	48,5	42	59,5	3,87
Alcalinidade	mg/L	17	49,7	40,7	59,6	3,95
Condutividade	µS	18	185	156	227	18
Microcistina	µg/L	5	0,119	0,038	0,178	0,062
E. Coli	NMP ^a /100 ml	10	14,6	0	50	13,9
Coliformes Totais	NMP/100 ml	10	4820	220	16000	5504
Contagem de Algas	UPA ^b /ml	14	2157	759	4117	928
pH	-	18	7,78	6,75	7,82	0,24
Carono Orgânico Total	mg/L	11	12,88	5,86	21,21	4,14

a – Número Mais Provável

b- Unidade de Algas por ml

Pode ser observado nas tabelas 23 e 24 que os valores de Cor, UV₂₅₄ e COT, do concentrado gerado nos dois estudos, foram elevados. Sendo que os valores de UV₂₅₄ e COT mantiveram-se próximos, enquanto que o de cor ocorreu uma diferença significativa.

5.2. Ensaaios em Laboratório

5.2.1. Titulações

Para auxiliar no estudo de elaboração do diagrama de coagulação e operação do UPC, como detalhado na metodologia, foi elaborado um gráfico de titulações com o concentrado e os produtos químicos utilizados. Sendo, o melhor resultado representado na Figura 34.

Figura 34- Curvas de titulações do concentrado com FeCl₃ e NaOH

Com base nesta curva, da Figura 35, foram realizados ensaios de clarificação, variando a concentração de coagulante de 10 a 80 mg/L e pH variando de 3 a 8, para construção do diagrama de coagulação, bem como auxiliar na operação da UPC. Através destas curvas da Figura 35, para cada valor de coagulante e/ou alcalinizantes é possível determinar as dosagens correspondentes e pH final durante as simulações em ensaios de jarros.

5.2.2. Diagrama de Coagulação

Os ensaios em jarreste foram feitos, conforme metodologia apresentada, variando o pH e fixando a concentração de dosagem do coagulante, conforme apresentado na tabela 25.

Tabela 25: Apresentação das condições de realização dos ensaios de jarreste

Ensaio	FeCl ₃ (mg/L)	Variação do pH					
		4,5	5,0	5,5	6,0	6,5	7,0
1	10						
2	20						
3	30						
4	40						
5	60						
6	80						

Este procedimento foi feito em triplicata, sendo em seguida, coletadas amostras e analisados os valores de cor e pH. As planilhas com os ensaios realizados para determinação da dosagem e pH ótimos estão apresentadas no anexo 1.

Os dados analisados, destes ensaios de jarreste, foram tabelados e plotados, resultando no diagrama de coagulação apresentado na Figura 35.

Figura 35 - Diagrama de coagulação variando o pH e as concentrações de FeCl₃, apresentando faixas de remoções de cor como parâmetro de eficiência.

Analisando as informações do gráfico da Figura 36, algumas observações importantes podem ser retiradas.

- A análise da Figura 36, mostra que a remoção da cor é mais eficiente para maiores dosagens do coagulante e baixos valores de pH, devendo ser observado que baixos valores de pH pode resultar em valores elevados de ferro no efluente clarificado.
- A partir do pH 5,5, observa-se uma queda mais acentuada na remoção;
- Para dosagens menores fica mais evidente a influência do pH;

Assim, para a operação da UPC, foi adotado um pH de operação próximo de 5 e concentração de dosagem de FeCl_3 de 65 mg/L.

5.3. Dimensionamento da UPC

5.3.1. Dimensionamento da mistura rápida

A mistura rápida foi feita em linha, desta forma, a energia transferida ao líquido para efetivar a coagulação foi a seguinte.

Gradiente de velocidade – $G = 121 \text{ s}^{-1}$

Tempo de mistura – 27 s.

5.3.2. Dimensionamento do Floculador

Com base na vazão de projeto e na dimensão da pá foi possível calcular as outras dimensões do floculador resultando em um volume de 5,06 litros, conforme detalha a Figura 36.

Figura 36- Câmara de floculação com agitador mecânico

Sendo,

H = altura total do reator = 16,8 cm;

DT = Base e Largura = 17,4 cm;

D = Comprimento Total da pá = 6,2 cm;

w = espessura da pá = 1,6 cm;

B = Comprimento de um lado da pá = 3,15 cm;

h = Distância entre a pá e o fundo do reator = 6,2 cm.

5.3.3. Dimensionamento do Decantador

Para o decantador foi adotado um tanque existe com as seguintes dimensões:

- Altura do corpo circular: 1,0 m;
- Diâmetro: 0,30 m;
- Volume do cone: 5 litros.

Com base nestas dimensões e nos critérios de cálculo adotados, as características de funcionamento da unidade de decantação foram:

- Taxa de escoamento superficial: 42 m³/m².dia;
- Velocidade longitudinal máxima: 0,083 cm/s;
- Tempo de detenção hidráulico: 3,5 h.

A Figura 37, apresenta a foto contemplando todos os componentes da UPC

Figura 37 - Vista geral da UPC, sendo: a) tanque de recebimento de concentrado; b) floculador e c) decantador

5.4. Acompanhamento do Desempenho da UPC

O acompanhamento da UPC foi feito analisando os parâmetros hidráulicos, qualitativo, influência do clarificado na membrana e a geração de lodo.

5.4.1. Desempenho Hidráulico

Nos dias em que foi feito acompanhamento contínuo da UPC, foi possível manter os parâmetros hidráulicos de vazões de alimentação e de produtos químicos praticamente estáveis. Através da introdução de um eletrodo de pH (Figura 38)

para verificação desta variável e, conseqüentemente, pode-se saber a dosagem de coagulante e fazer os ajustes de vazões quando necessários.

Figura 38 - Detalhe do eletrodo para controle do pH

Dessa forma, as dosagens foram controladas sem maiores problemas, pois para cada valor de pH lido, em função da curva de titulação era possível ajustar a bomba de alimentação para aumentar ou diminuir a vazão em função do valor de pH. Desta forma, quando foi utilizada esta ferramenta de controle, conseguiu-se corrigir as dosagens, balanceando as vazões de alimentação e dosagem durante a operação. Entretanto, como será visto a diante, no início da operação, sem os ajustes, o pH não era o desejado e o sistema era manobrado para este acerto, somente nas coletas posteriores.

Foi feita a tentativa de deixar o sistema funcionando por um período de tempo maior deixando-o em regime contínuo, entretanto, devido na perda da vazão, esse procedimento sobrecarregava o floculador com coagulante, e obstruía a saída de fluxo para o decantador, causando problemas.

5.4.2. Eficiência de Clarificação

Durante o regime contínuo do tratamento os flocos formados no floculador permaneceram com boas dimensões, conforme pode ser visto na Figura 39. Entretanto, pela dificuldade observada na sedimentação, pode-se concluir que os flocos formados eram muito leves, dificultando a separação dos sólidos, necessitando de filtração do clarificado.

Figura 39 - Vista dos flocos formados no reator de floculação

Para verificação do desempenho da remoção de cor e turbidez foram feitas análises ao longo do período de operação, com remoções médias de 95% da turbidez e 90% da cor e valores médios de cor de 12 uC e de turbidez de 0,38 uT. Durante a operação da UPC foram coletadas amostras, sendo os resultados das variáveis analisadas apresentadas na tabela 26.

Tabela 26: Resultado das análises das variáveis de interesse durante o período de operação (09 de janeiro a 05 de fevereiro)

Variável	Nº de Amostras	Média	Mínimo	Máximo	Desvio Padrão	Eficiência de Remoção
Cor	33	11,99	2,00	49,00	14,39	90%
Turbidez	33	0,38	0,02	2,19	0,62	95%
UV	34	0,09	0,04	0,21	0,04	70%
COT	34	5,07	3,15	9,89	1,48	62%
pH	33	5,05	3,20	6,90	0,84	-x-

Analisando os dados da tabela 2, verifica-se que ocorreu uma boa clarificação do concentrado, podendo ser constatado pelas porcentagens de remoções de 90%, 70% e 60% para Cor, UV₂₅₄ e COT, respectivamente.

Devido as dificuldade do controle do pH, este durante a operação da UPC, influenciando o desempenho do sistema. Os gráficos das Figuras 40 e 41 mostram a influencias do valor do pH na eficiência de remoção das variáveis controladas.

Figura 40 - Remoção das variáveis em função do tempo de operação e do pH, no dia 28/01/09

Figura 41 - Remoção das variáveis em função do tempo de operação e do pH, no dia 03/02/09

Pode ser observado na Figura 41 que enquanto o pH foi mantido na faixa de operação de, aproximadamente, 4,5 a 5,5, a eficiência de remoção das variáveis se manteve praticamente constante. Nestas Figuras 40 e 41, podem ser notadas proporcionalidades entre as variáveis de cor, UV e COT.

Visualmente observa-se o desempenho da UPC, na Figura 41, na qual o concentrado tratado verte pelo decantador.

Figura 42 - Visualização do concentrado tratado saindo do decantador

Nota-se nesta Figura 42 a boa clarificação do concentrado durante a operação contínua da UPC.

5.4.3. Influência na produção da membrana

O concentrado tratado pelo sistema físico-químico foi encaminhado, sem filtração, para o sistema de membrana para verificação da sua influência na sua produção de permeado. Isto ocorreu continuamente por um período de 53 horas

O gráfico da Figura 43 apresenta o desempenho da produção do sistema de membranas funcionando de 26/01 a 03/02/2009 sem a recirculação e de 03 a 05/02/2009 com recirculação.

Figura 43 - Desempenho de produção da membrana antes e depois de da recirculação do concentrado tratado pela UPC

Verifica-se na Figura 3 que não houve alteração da produção de permeado no sistema na piloto de UF com recirculação do concentrado clarificado.

Pelo monitoramento da turbidez do permeado verifica-se que também não houve alteração na sua qualidade com a recirculação do concentrado clarificado, permanecendo com uma média de 0,042 uT, conforme mostra o gráfico da Figura 44.

Figura 44 - Desempenho de qualidade da membrana antes e depois da recirculação do concentrado tratado pela

Com a recirculação do concentrado clarificado há um aumento considerável na recuperação de água pelo sistema, passando de, aproximadamente, 90% para 99%, conduzindo a um melhor aproveitamento da água do manancial. Sendo ainda, que no caso de descarte deste concentrado, através da sua clarificação, os possíveis impactos ao meio ambiente podem ser reduzidos.

6. CONCLUSÃO

A ampliação do uso de sistemas de separação por membranas para tratamento de água é uma realidade em vários países. Apesar de haver muitas pesquisas em escala piloto e até inúmeras plantas em escala real no mundo, os dados sobre tratamento e destinação do concentrado são escassos.

Neste estudo foi avaliado o concentrado gerado pela planta piloto de ultrafiltração, instalada na Guarapiranga, foi caracterizado e observado que suas principais características físicas são: cor elevada e baixa turbidez, verificando-se que o processo de clarificação é uma opção para o seu tratamento.

A partir dos ensaios em laboratório foi possível determinar que para uma melhor clarificação, os principais parâmetros operacionais foram, pH em torno de 5 e dosagem de 65 mg/L de cloreto férrico. Desta forma, foi montada uma unidade piloto de clarificação, coletando e tratando o concentrado gerado pela planta piloto de UF.

A unidade piloto de clarificação funcionou por quase um mês, sendo, cinquenta e três horas em regime contínuo. Através dos resultados, verificou-se que foi possível atingir índices de remoção de, em média, 90% de cor, 70% de UV_{254} e 60% de COT, resultando em valores finais, destas variáveis, compatíveis com as condições da água bruta. Com isso, os resultados obtidos apontam para a possibilidade de uma recirculação deste concentrado tratado no sistema de membrana, melhorando, podendo aumentar de 90% para 99% sua produção de água. Além disso, caso seja descartado, os impactos ao meio ambiente podem ser minimizados.

7. RECOMENDAÇÕES

No desenvolvimento da pesquisa foram identificadas as seguintes necessidades.

1. Operar o sistema de forma contínua, integrado à unidade de ultrafiltração, por um maior período de tempo para avaliar a influência da recirculação do concentrado clarificado no desempenho da membrana;
2. Além do método de tratamento adotado para tratamento do concentrado, outras tecnologias também poderiam ser avaliadas. Por exemplo, em virtude da difícil sedimentabilidade dos flocos formados, tecnologias como flotação;
3. Estudo da geração, condicionamento e destinação final do lodo produzido.

9. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ADHAM, S.; CHIU, K.; GRAMITH, K. e OPPENHEIMER, J. **Development of microfiltration and ultrafiltration knowledge base**. AWWA, 179 p, 2005.

AHUJA, N. and HOWE, K.J. **Strategies for Concentrate Management From Inland Desalination**. Chapter 28 in *Membrane Treatment for Drinking Water & Reuse Applications: A Compendium of Peer-Reviewed Papers*. Edited by Dr. Kerry J. HOWE. AWWA, Denver, CO, 2006.

ALLEONI, L.R.F. & CAMARGO, O.A. **Atributos físicos de Latossolos ácricos do norte paulista**. Sci. Agric., 51:321-326, 1994.

AMIRTHRAJAH, A e MILLS, K.M. **Rapid-mix design for mechanisms of alum coagulation**. Journal of American Water Works Association, 74 (4), p.210-2316, 1982.

AMIRTHRAJAH, A. e O'MELIA, C.R. **Coagulation Processes: Destabilization, Mixing and Flocculation**. Chapter 6 in *Water Quality and Treatment: A Handbook of Community Water Supplies*. 4ª edição, Ed. McGraw Hill, AWWA, USA, 1990.

AMORIM, M.C.C. PORTO, E.R. JUNIOR SILVA, L.G.A. **Evaporação solar como alternativa de reúso de efluentes da dessalinização por osmose reversa**. XXVII Congresso Interamericano de Engenharia Sanitária e Ambiental. Porto Alegre, 2000.

APHA-AWWA & WPCF. **Standard Methods for the Examination of Water and wastewater**, Washington DC, American Public Health Association. 1999.

AU, K.K; PENISSON, A.C.; YANG, S. e O'MEIA, C.R. **Natural organic matter at oxide/water interfaces: Complexation and conformation**. Geochimica et Cosmochimica Acta, 63, 19/20, pp.2903-2917, 1999.

AWWA, **Humic Substance Removal and Minimization of Trihalomethanes by Ferric Chloride Coagulation**, Escola de Engenharia Civil e Ambiental do Instituto de Tecnologia da Georgia, Atlanta, 1995.

BENTAMA, J.; SCHMITZ, P.; DESTAC, P.; ESPERNAN, J. M. **Technological Innovation for the Production of Drinking Water by Membrane Processes**. Desalination, 168, p.283-286, 2004.

BLACK, A.P.; SINGLEY, J.E.; WHITTLE, G.P. e Maulding. J.S. **Stoichiometry of the coagulation of color-causing organic compounds with ferric sulfate**. Journal. American Water Works Association, 55 (10), 1347-1366, 1963.

CAS – Chemical Abstracts Service. Substâncias orgânicas e inorgânicas produzidas. site: www.cas.org/ acessado em 03/03/2009.

CHERYAN, M. **Ultrafiltration and Microfiltration: Handbook**. CRC PRESS, 2ª ed. 1998.

CHILDRESS, A.E e ELIMELECH, M. Effect of solution chemistry on the surface of polymeric reverse osmosis and nanofiltration membranes. Journal of Membrane Science. 119, p.253-268, 1996.

COMMITTEE REPORT. Journal AWWA, Volume 66 Issue 11, pp. 682-688, 1979.

CRITTENDEN, J.C.; TRUSSEL, R. HAND, D.W.; HOWE, K.J. e TCHOBANOGLOUS, G. **Water treatment principle and design**. Second edition. John Wiley & Sons Inc., 2005.

DI BERNARDO, L. e DANTAS, A.D.B. **Métodos e técnicas de tratamento de água**. Rima. Volume 1. 2ª edição. São Carlos, 2005.

EDZWALD, J.K.; BECKER, W.C. e WATTIER, K.L. **Surrogate parameters for monitoring organic matter and THM precursors**. Journal. American Water Works Association, 77 (4), 122 -132, 1985.

EDWARDS, G.A. e AMIRTHARAJH, A. **Removing color caused by humic acids**. Journal. American Water Works Association, 77 (3), 50-57, 1985.

HALL, E.S. e PACKHAM, R.F. **Coagulation of organic color with hydrolyzing coagulants**. Journal AWWA, 57, p.1149-1166, 1965.

HESPANHOL, I. **The role of polyelectrolytes in flocculation kinetics**. Tese de Doutorado defendida em 1975. Universidade da Califórnia, Barkeley.

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

JOHNSON, P.N. e AMIRTHARAJAH, A. **Ferric chloride and alum as single and dual coagulation**. Journal American Water Works Association, 75(5), p.232-239, 1983.

LEAL, F.C.T. e LIBÂNIO, M. **Estudo da remoção de cor por coagulação química no tratamento convencional de águas de abastecimento**. Engenharia Sanitária e Ambiental, 7 (3), p.117-128, 2002.

LETTERMAN, R.D.; AMIRTHARAJAH, A. e O'MELIA, C.R. **Coagulation and flocculation**. Chapter 6 in Water quality and treatment: a handbook of Community Water Supplies. AWWA, - McGraw-Hill, Inc, 5ª ed, 1999.

MAC'CARTHY, P.; PETERSON, M.J.; MALCOLM, R.L.; THURMAN, E.M. **Separation of humic substances by pH gradient desorption from a hydrophobic resin**. Analytical Chemistry, 51 (12), p.2041-2043, 1979.

MALLEVIALLE, J.; ODENDAAL, P.E. e WIESNER, M.R. **The emergence of membrane in water and wastewater treatment**. Capítulo 1 in Water treatment membrane processes. AWWA, 1996.

MENDES, C.G.N. **Tratamento de água para consumo humano – Panorama mundial e ações do PROSAB**. Capítulo 1 in Contribuição ao estudo da remoção de cianobactérias e microcontaminantes orgânicos por meio de técnicas de tratamento de água para consumo humano. PROSAB. 504 p, Belo Horizonte, 2006.

MICKLEY, M. C. **Membrane Concentrate Disposal: Practices and Regulations**. Denver: US Department of the Interior (Desalination and Water Purification Research and Development Program Report N° 123), 2006.

MIERZWA, J.C. **Processos de Separação por Membranas para Tratamento de Água** Capítulo 9 in Contribuição ao Estudo de Remoção de Cianobactérias e Micropoluentes Orgânicos por meio de Técnicas de Tratamento de Água para Consumo Humano. Prosab 4, São Paulo, 2006.

MIERZWA, J.C. e HESPANHOL, I. **Água na indústria – Uso racional e reúso**. Oficina de Textos. São Paulo, 2005. 144 p.

MIERZWA, J.C., VERAS, L.R.V. e SILVA, M.C.C. **Avaliação do Desempenho de Membrana de Ultrafiltração para o Tratamento de Água Potável**. VIII Seminário Ibero-Americano. Lisboa, 2008.

MONTEIRO, V.P. **Critérios para implantação de tecnologias de abastecimento de água potável em regiões afetadas pelo alto teor de sal**. Xxxxxxx,

NARKIS, E.S. e REBHUN, M. Stoichiometric relationship between humic and fulvic acids and flocculants. Journal of American Water Works Association, 69(6), p.325-328, 1977.

O'MELIA, R.C. **Fundamentals of particle stability**. Chapter 18 in Interface science in drinking water treatment. G. Newcombe and D. Dixon (editors), 2006.

RACHWAL, T. e JUDD, S. **A Synopsis of Membrane Technologies in IK Municipal Potable Water Treatment: History, Status e Prospects**. Water and Anvironmental Journal, 20, 110-113, 2006.

RIBAU TEIXEIRA, M; LUCAS, H; ROSA, M.J. **Remoção de Matéria Orgânica Natural por Ultrafiltração**. Caso de Estudo: ETA de Alcantarilha. Actas do 2º Encontro Nacional de Entidades Gestoras de Água e Saneamento. Lisboa, 2001.

RICHTER, C. A e AZEVEDO NETTO, J.M. **Tratamento de água: tecnologia atualizada**. Edgard Blücher Ltda. São Paulo, 1991.

ROJAS, J.C. et all. **Potabilization of NOM reservoir water by ultrafiltration spiral wound membranes**. Journal of Hazardous Materials 158, p. 593-593, 2008.

SAMPA, M.H.O.; VINHAS, L.A. **Determinação e otimização do potencial zeta no processo de deposição eletroforética de boro em substratos de alumínio.** Relatório técnico IPEN, São Paulo, 1991.

SCHNEIDER, R. P, TSUTIYA, M. T. **Membranas Filtrantes para o tratamento de água, esgoto e água de reúso.** 1º edição. ABES - Associação Brasileira de Engenharia Sanitária e Ambiental. São Paulo, 234 p., 2001.

SINSABAUGH, R.L. et al., **Removal of Dissolved Organic Carbon by Coagulation with Iron Sulfate.** Journal AWWA, vol 78, no. 5, pg 98, 1986.

SNIS – Sistema Nacional de Informações sobre Saneamento. Diagnóstico dos serviços de água e esgotos – 2006. Ministério das Cidades – Secretaria Nacional de Saneamento Ambiental. Brasília, 2007.

SOARES, M.T. et al. **Destinação de Águas Residuárias Provenientes do Processo de Dessalinização por Osmose Reversa.** Revista Brasileira de Engenharia Agrícola e Ambiental, v.10, n. 3, p 730-737, Campina Grande, 2006.

THURMAN, E.M. **Organic geochemistry of natural waters.** Martins Nijhoff/Dr. W. Junk Publishers, 495 p, 1985.

THURMAN, E.M. e MALCOLM, R.L. **Preparative isolation of aquatic humic substances.** Environmental of Science. Technology, 15 (4), 463-466, 1981.

THURMAN, E.M. e WERSHAW, R.L.; MALCOLM, R.L.; PINCKNEY, D. J. **Molecular size of aquatic humic substances.** Organic Geochemistry, v. pp.27-35, 1981.

VAN der BRUGGEN, B.; SCHAEPE, D. WILMS.; C. e VANDECASTEELE, C. **Influence of molecular size, polarity and charge on the retention of organic molecules by nanofiltration.** Journal Membrane Science. 156, p.29-41, 1999.

VERNEY, E.J.W. **The electrical double layer.** Trans. Faraday Soc. 36, p.1-4. 1940.

VIK. E.A.; CARLSON; D.A.; EIKUM, A.S. e GJESSING, E.T. **Removing aquatic humus from Norwegian lake.** Journal of American Water Works Association, 77(3), p.58-66, 1985

YUAN, W. e ZYDNEY, A.L. **Humic Acid Fouling During Ultrafiltration**. Revista Environmental Science & technology. vol 34, N. 23, 2000.

XIA, S.; XING, L.; LIU, R. e LI, G. **Pilot study of drinking water production with ultrafiltration of water from the Songhuajiang River (China)**. ELSEVIER, Beijing, p.369-374, 2005.

XIA, S et all. **Application of Membrane Techniques to produce drinking water in China**. Desalination, 222, p 497-501, 2008.

WAGNER, J. **Membrane filtration: Handbook practical and hints**. Osmonics Inc. November, 2001.

YOKOSAWA, R.L. **Polieletrópolis sintéticos e derivados de polímeros naturais na estabilização de suspensões aquasos de alumina**. Tese de Doutorado, São Carlos, 2001..

ANEXO

Anexo 1

Data: 04/11/08		Amostra: de concentrado				
Ensaio variando: pH		Variável: cor (uC)		Valor inicial: 120,6		
Produto (concentração)	Jarro 1 (ml)	Jarro 2 (ml)	Jarro 3 (ml)	Jarro 4 (ml)	Jarro 5 (ml)	Jarro 6 (ml)
FeCl ₃ (10 g/L)	2	2	2	2	2	2
H ₂ SO ₄ (0,1 N)	13	12	10	5	1,5	0
NaOH (0,05 N)	0	0	0	0	0	3
Polímero (1 g/L)	0,2	0,2	0,2	0,2	0,2	0,2
pH desejado	4,5	5	5,5	6	6,5	7
Análise						
pH real	4,7	5,2	5,77	6,4	6,8	7,2
Cor (uC)	-	-	-	-	-	-

Data: 04/11/08		Amostra: de concentrado				
Ensaio variando: pH		Variável: cor (uC)		Valor inicial: 121,2		
Produto (concentração)	Jarro 1 (ml)	Jarro 2 (ml)	Jarro 3 (ml)	Jarro 4 (ml)	Jarro 5 (ml)	Jarro 6 (ml)
FeCl ₃ (10 g/L)	4	4	4	4	4	4
H ₂ SO ₄ (0,1 N)	11,38	10,25	8,25	3	0	0
NaOH (0,05 N)	0	0	0	0	0	3,25
Polímero (1 g/L)	0,2	0,2	0,2	0,2	0,2	0,2
pH desejado	4,5	5	5,5	6	6,5	7
Análise						
pH real	4,69	5,13	5,64	6,07	6,67	6,95
Cor (uC)	156	186	187	188	176	172

Data: 04/11/08		Amostra: de concentrado				
Ensaio variando: pH		Variável: cor (uC)		Valor inicial: 120,6		
Produto (concentração)	Jarro 1 (ml)	Jarro 2 (ml)	Jarro 3 (ml)	Jarro 4 (ml)	Jarro 5 (ml)	Jarro 6 (ml)
FeCl ₃ (10 g/L)	6	6	6	6	6	6
H ₂ SO ₄ (0,1 N)	9,38	8,25	6,2	0	0	0
NaOH (0,05 N)	0	0	0	0	6,75	13,25
Polímero (1 g/L)	0,2	0,2	0,2	0,2	0,2	0,2
pH desejado	4,5	5	5,5	6	6,5	7
Análise						
pH real	4,66	5,07	5,54	6,2	6,52	7,01
Cor (uC)	71,5	99	112	128,5	140,7	147,7

Data: 24/10/08		Amostra: de concentrado				
Ensaio variando: pH		Variável: cor (uC)		Valor inicial: 120,6		
Produto (concentração)	Jarro 1 (ml)	Jarro 2 (ml)	Jarro 3 (ml)	Jarro 4 (ml)	Jarro 5 (ml)	Jarro 6 (ml)
FeCl ₃ (10 g/L)	8	8	8	8	8	8
H ₂ SO ₄ (0,1 N)	6,25	5	3,25	0	0	0
NaOH (0,05 N)	0	0	0	0	3,75	6,25
Polímero (1 g/L)	0,2	0,2	0,2	0,2	0,2	0,2
pH desejado	4,5	5	5,5	6	6,5	7
Análise						
pH real	3,4	5,07	5,9	6,3	6,5	6,7
Cor (uC)	102	95,4	104	113	121,6	129

Data: 05/11/08		Amostra: de concentrado				
Ensaio variando: pH		Variável: cor (uC)		Valor inicial: 120,6		
Produto (concentração)	Jarro 1 (ml)	Jarro 2 (ml)	Jarro 3 (ml)	Jarro 4 (ml)	Jarro 5 (ml)	Jarro 6 (ml)
FeCl ₃ (10 g/L)	12	12	12	12	12	12
H ₂ SO ₄ (0,1 N)	3,25	2	0	0	0	0
NaOH (0,05 N)	0	0	0	8,125	17,125	25,125
Polímero (1 g/L)	0,2	0,2	0,2	0,2	0,2	0,2
pH desejado	4,5	5	5,5	6	6,5	7
Análise						
pH real	4,67	5,19	5,6	6,05	6,45	6,9
Cor (uC)	11,6	33,3	23,3	55,8	93,8	112,6

Data: 06/11/08		Amostra: de concentrado				
Ensaio variando: pH		Variável: cor (uC)		Valor inicial: 120,6		
Produto (concentração)	Jarro 1 (ml)	Jarro 2 (ml)	Jarro 3 (ml)	Jarro 4 (ml)	Jarro 5 (ml)	Jarro 6 (ml)
FeCl ₃ (10 g/L)	16	16	16	16	16	16
H ₂ SO ₄ (0,1 N)	0	0	0	0	0	0
NaOH (0,05 N)	1	3,5	9,25	18,25	27,75	37,25
Polímero (1 g/L)	0,2	0,2	0,2	0,2	0,2	0,2
pH desejado	4,5	5	5,5	6	6,5	7
Análise						
pH real	4,75	5,16	5,62	6,07	6,54	7,15
Cor (uC)	4,1	5,3	16,2	49,9	87,8	99,1