

I-262 - REDUÇÃO DA CONCENTRAÇÃO DOS ÍONS NITRATO, NITRITO E AMÔNIA EM ÁGUA POTÁVEL UTILIZANDO MEMBRANAS DE OSMOSE INVERSA

Taciane F. Ribeiro⁽¹⁾

Engenheira Química pela Universidade de Caxias do Sul

Ana P. Vanin⁽²⁾

Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Processos e Tecnologia – Universidade de Caxias do Sul

Nathália F. Livinalli⁽³⁾

Laboratório de Pesquisa em Química dos Materiais – Universidade de Caxias do Sul

Mára Zeni⁽⁴⁾

Laboratório de Pesquisa em Química dos Materiais – Universidade de Caxias do Sul

Camila Baldasso⁽⁵⁾

Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Processos e Tecnologia – Universidade de Caxias do Sul

Endereço⁽¹⁾: Rua/Av. Antônio Xavier da Luz, 462, apto 41 - Petrópolis – Caxias do Sul - RS - CEP: 95070-040 - Brasil - Tel: +55 (54) 996952808 - e-mail: tfribeiro@ucs.br

RESUMO

Os compostos nitrogenados: nitrato, nitrito e amônia, são contaminantes que quando em excesso na água são impróprios para o consumo humano. A ingestão pode causar metemoglobina, câncer de estômago, câncer de mama e câncer de bexiga. O presente trabalho propõe o estudo da adição do processo de filtração com membrana de osmose inversa no sistema convencional de tratamento de água, afim de atingir os parâmetros de potabilidade exigidos pela legislação brasileira para os compostos (10 mg.L⁻¹ de N como nitrato, 1,0 mg.L⁻¹ de N como nitrito e 1,5 mg.L⁻¹ de N como amônia) e manter a qualidade, conforme a probabilidade de estreitamento destes limites, conforme tendência mundial. Os resultados obtidos foram comparados com as demais técnicas citadas pela literatura como satisfatórias neste objetivo: troca iônica, adsorção, eletrodialise e nanofiltração. Foram realizados ensaios de compactação, permeabilidade hidráulica e posteriormente ensaios de rejeição. Os ensaios foram realizados à 6 bar em triplicata com soluções individuais e mista dos compostos, sendo coletadas em três tempos para posterior quantificação para cálculo de rejeição observada. A solução mista apresentou valores satisfatório de rejeição observada da mesma maneira que as individuais demonstrando que a interação de um maior número de compostos com a membrana não prejudicou a eficiência do método proposto, atingindo em todos os ensaios rejeição observada superior a 90%. A elevada permeabilidade hidráulica obtida, de aproximadamente 12 L.m⁻².h⁻¹.bar⁻¹, indica a possibilidade do uso da técnica em escala industrial.

PALAVRAS-CHAVE: Permeabilidade hidráulica, osmose inversa, potabilidade, rejeição.

INTRODUÇÃO

Os compostos nitrogenados são originados por três fontes principais: aplicação de fertilizantes nitrogenados e outros processos agrícolas, deposição atmosférica e contaminação por efluentes domésticos e industriais. Concentrações elevadas de nitrato, nitrito e amônia estão vinculados à incidência de doenças e problemas ambientais, tais como: câncer de estômago, bexiga, mama, síndrome do bebê azul, acidificação do solo, toxicidade dos peixes, eutrofização, efeito estufa, smog e chuva ácida (BAIRD; CANN, 2011)^[2].

Com o crescimento populacional, o tratamento de água para consumo humano se torna cada vez mais imprescindível. As estações de tratamento captam água dos mananciais e são projetadas para minimizar características como cor, odor, turvação, bactérias e outros contaminantes prejudiciais à saúde, no entanto, não possuem uma etapa específica destinada a remoção dos compostos nitrogenados. Fato este que está mais urgente devido ao estreitamento dos parâmetros aceitos pelas legislações mundiais para estes compostos.

Devido à maior concentração de nitrato do que nitrito e nitrogênio amoniacal nas reservas de água mundiais e pelo fato do ciclo do nitrogênio tender naturalmente à conversão para estados mais oxidados, os trabalhos normalmente abordam a remoção de nitrato com maior ênfase. No entanto, considerando a importância que os

demais estados de oxidação apresentam, principalmente se a captação de água for próxima a fontes de contaminação, este trabalho quantificará também a remoção de nitrito e nitrogênio amoniacal utilizando membranas filtrantes de osmose inversa.

Segundo Schneider e Tsutiya (2001)^[14] as membranas filtrantes são uma inovação tecnológica no tratamento de água, sendo o primeiro grande avanço comparado aos métodos de tratamento convencionais utilizados desde o século passado. A membrana de osmose inversa possui tamanho de poros inferior a 10 Å, o que limita a passagem da maioria dos compostos presentes. Em contraponto a NF, a OI relaciona não somente o diâmetro, mas as cargas iônicas no processo de separação (BAIRD, 2002^[11], SCHNEIDER; TSUTIYA, 2001, HOANG; STEVENS; KENTISH, 2010)^[10].

Inicialmente o processo de transporte através da membrana era o método convencional (dead-end), também conhecido como transversal. O fluído era forçado a passar pela membrana sob pressão, como o acúmulo de partículas na superfície da membrana é intensa, a pressão deve ser elevado para diminuir o *fouling*, fazendo com que a membrana tenha que ser substituída rapidamente. Posteriormente o método tangencial (crossflow) foi introduzido no processo, também conhecido como fluxo cruzado. Apesar de ser um método mais complexo, a formação de *fouling* é minimizada (BAKER, 2004)^[3].

Um dos maiores limitantes para a utilização de membranas é a formação de *fouling*: acúmulo de sólidos na superfície ou matriz da membrana. Conforme Habert, Borges e Nobrega (2006)^[9], os principais fenômenos que ocorrem é: deposição na superfície da membrana, entupimento de poros e adsorção.

As membranas sofrem compactação mecânica do início do seu uso. É importante forçar essa compactação com o objetivo de eliminar variações de fluxo durante o processo que poderiam ter sido controladas. A força motriz é o gradiente de pressão aplicado que é diretamente proporcional ao fluxo do permeado. A permeação da membrana deve ser realizada com um solvente puro para que a interação com a membrana seja mínima. Para uma dada pressão, o fluxo deve ser constante indicando uma estabilidade da membrana utilizada (DIEL; TESSARO, 2010)^[7].

Devido à polarização por concentração, a concentração na superfície da membrana (C_m) é maior do que a concentração na alimentação (C_o). Este estudo é chamado de teoria do filme ou modelo de filme polarizado, em que C_o aumenta para C_m quando a espessura (δ) cada camada polarizada esta mais próxima da membrana.

De acordo com o balanço de massa, chega-se na equação 1:

$$J(C - C_p) = -D \frac{dC}{dx} \quad \text{equação (1)}$$

Em que J é o fluxo volumétrico, C e C_p são as concentrações do soluto, D é o coeficiente de difusão do soluto e x é à distância da camada de polarização (δ). Integrando a equação de $C = C_o$, quando $x = \delta$, para $C = C_m$, a concentração de soluto na parede da membrana, quando $x = 0$ e simplificarmos $k = D/\delta$, obtém a equação 2:

$$J = k \ln \left[\frac{C_m - C_p}{C_o - C_p} \right] \quad \text{equação (2)}$$

Quando o soluto é totalmente retido pela membrana, o $C_p = 0$, simplificando se obtém a equação 3:

$$J = k \ln \left(\frac{C_m}{C_o} \right) \quad \text{equação (3)}$$

Segundo Scott (1995)^[16], para osmose inversa o efeito de polarização por membranas é moderada em uma solução com baixa interação, em que o k é normalmente alto, mas com J moderado retornando a valores moderados de C_m .

De acordo com Baldasso et al. (2015)^[4] o coeficiente de retenção observada (R_o) é a relação entre a concentração alimentada (C_o) pela permeada (C_p), representada pela equação 4.

$$R_o = 1 - \frac{C_p}{C_o} \quad \text{equação (4)}$$

Quando a polarização é baixa a retenção intrínseca é um parâmetro importante a ser estudado, baseado da teoria do filme, independe do fluxo de permeado. A equação 5 é representada por:

$$R = 1 - \frac{C_p}{C_m} \quad \text{equação (5)}$$

Dessa maneira a equação da teoria do filme também pode ser representada pela equação 6.

$$\ln \left[\frac{1-R_o}{R_o} \right] = \ln \left[\frac{1-R}{R} \right] + \frac{J}{k} \quad \text{equação (6)}$$

O presente trabalho tem por objetivo reduzir a concentração dos íons nitrato, nitrito e amônia em água, com o uso de membrana filtrante de osmose inversa para atingir os padrões de potabilidade estabelecidos pela legislação brasileira. Avaliar a influência de remoção dos compostos individualmente e comparar com a eficiência quando em solução mista. Comparar a eficiência dos métodos de separação por membranas com os métodos convencionalmente utilizados para a remoção dos compostos nitrogenados. Analisar os compostos de sulfato, potássio e sódio para uma estimativa prévia da necessidade de remineralização.

METODOLOGIA UTILIZADA

MATERIAIS

Para executar os ensaios de eficiência de remoção dos compostos nitrogenados por osmose inversa foram preparadas soluções padrões, de concentrações conhecidas, dos compostos de interesse, sendo avolumadas com água destilada e deionizada. As concentrações das soluções padrões foram preparadas conforme Tabela 1.

Tabela 1 - Preparo das soluções padrão de nitrato, nitrito e amônia.

<i>Soluções</i>	<i>Parâmetros</i>	<i>Reagentes</i>	<i>Concentração em N (mg/L)</i>
I	Amônia	Cloreto de amônio p.a.	15
II	Nitrato	Nitrato de potássio p.a.	40
III	Nitrito	Nitrito de sódio p.a.	10
IV	Amônia, nitrato e nitrito	Cloreto de amônio p.a.	15
		Nitrato de potássio p.a.	40
		Nitrito de sódio p.a.	10

Fonte: Autora (2016).

Nesse trabalho foi utilizada membrana de osmose inversa marca Purify de poli (éter imida), com área superficial de 0,35 m², para a realização de filtração dos compostos de interesse.

MÉTODO EXPERIMENTAL

O ensaio de permeabilidade hidráulica foi realizado com água destilada e deionizada antes da alimentação das quatro soluções padrões de interesse. Posteriormente o módulo de osmose inversa foi alimentado com as soluções padrões I, II, III e IV. Foram empregadas pressões de 6,0 a 0,5 bar, em intervalos de 0,5 bar, realizando três medidas de fluxo de permeado em cada pressão.

Após os testes de permeabilidade hidráulica, o sistema entrou em operação para a quantificação da eficiência da membrana para a remoção dos compostos nitrogenados. Foram coletadas 3 amostras de cada solução no permeado com um intervalo de 3 minutos e amostras do concentrado também, para o cálculo de rejeição. Foram realizadas técnicas colorimétricas e técnicas analíticas para a determinação das concentrações de nitrato, nitrito, amônia, sódio, potássio e enxofre.

A Figura 1 mostra o fluxograma do processo utilizado para os testes de osmose inversa.

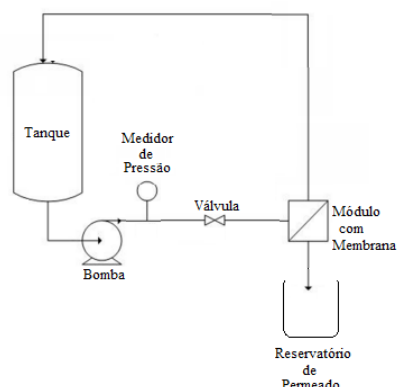


Figura 1 - Representação esquemática do equipamento de osmose inversa.

RESULTADOS E DISCUSSÃO

COMPACTAÇÃO E PERMEABILIDADE HIDRÁULICA

Inicialmente, a permeabilidade hidráulica foi realizada com água destilada para evitar interação com a membrana. O fluxo de permeado observado na permeabilidade hidráulica com água destilada foi de $12,37 \text{ L.m}^{-2}.\text{h}^{-1}.\text{bar}^{-1}$. Posteriormente foram permeadas, individualmente, as soluções com os íons de interesse. Como o fluxo diminuiu com o aumento da interação da solução com a membrana, esperava-se um fluxo máximo com água destilada e deionizada e mínimo com a solução mista. No entanto, as soluções apresentaram fluxos próximos nas mesmas pressões, comprovando a pouca formação de *fouling* devido à baixa concentração dos compostos na solução sintética. Além disto, o *fouling* formado foi facilmente removido com limpeza alcalina.

Martins e Tessaro (2012)^[11] obtiveram uma permeabilidade hidráulica para uma membrana de OI feita de poliamida de $2,80 \text{ L.h}^{-1}.\text{m}^{-2}.\text{bar}^{-1}$ indicada pelo fabricante. De acordo com Rosa (2004)^[13] a membrana SW30 HR obteve uma permeabilidade entre $1,01$ e $1,22 \text{ L.h}^{-1}.\text{m}^{-2}.\text{bar}^{-1}$. Drazevic, Kosutic e Freger (2014)^[8] analisaram a permeabilidade de quatro membranas comerciais de OI de poliamida: XLE, ESPA1, BW30 e SWC4+, obtendo respectivamente $7,4$; $5,4$; $3,0$ e $0,7 \text{ L.h}^{-1}.\text{m}^{-2}.\text{bar}^{-1}$. Comparando os dados obtidos neste trabalho com os teóricos a permeabilidade desta membrana se mostrou superior as demais, fator importante para uma grande demanda produtiva em escala industrial.

A rejeição média de nitrato obtida foi superior a 95% nas soluções individuais e mistas. A rejeição de nitrito passou de 95% para 92% quando comparado a solução individual com a mista. A amônia permaneceu em ambas as soluções com rejeições de aproximadamente 100%. A rejeição para potássio, sódio e enxofre foram de 97%, 95% e 92%, respectivamente.

Di Bernardo e Dantas (2005)^[6] indicaram que com a OI apresenta uma remoção entre 90 e 97% para nitrato. Schoeman e Steyn (2003)^[15] encontraram 98% eficiência para a remoção de nitrato com a membrana de composto poliamida 4040-LHA-CPA2. A alimentação variou entre $42 - 53 \text{ mg.L}^{-1}$ de N e os testes ocorreram em um período de 3000 h com um fluxo de permeado médio de $34,2 \text{ L.m}^{-2}.\text{h}^{-1}$.

As rejeições para nitrato obtidas com a membrana deste trabalho apresentaram valores próximos dos maiores índices obtidos pela literatura. A porcentagem de rejeição de aproximadamente 95% ficou um pouco a baixo do obtido por Schoeman e Steyn (2003)^[15] de 98%, mas mais produtiva em relação a maior permeabilidade hidráulica. A rejeição observada para a amônia foi o maior valor obtido em relação aos três compostos de interesse deste trabalho.

Devido a variações experimentais pode-se considerar que a rejeição de nitrato não foi prejudicada na presença de nitrito e amônia, mantendo sua elevada porcentagem de rejeição observada. De acordo com o ensaio de Bohdziewicz, Bodzek e Wqsik (1999)^[5], a membrana SS10 de acetilcelulose removeu 76,3% de nitrato

individual e 76% na presença de outros íons. No decorrer dos experimentos obtiveram redução de fluxo por possíveis precipitações de carbonato de cálcio e sulfato de cálcio pela superfície da membrana, uma vez que a alimentação era realizada com água da torneira. De acordo com Rosa (2004)^[13] a membrana SW30 HR apresentou uma rejeição de 97,81 % para nitrato na presença de outros compostos.

Os resultados apresentaram um decréscimo em torno de 4% na rejeição observada para o nitrito na solução mista quando comparada a individual. Segundo com Rosa (2004)^[13] a membrana SW30 HR apresentou uma rejeição de 69,32% para o íon amônio. A rejeição observada obtida neste trabalho em relação ao íon amônio se mostrou muito satisfatório ao ser comparado com o obtido com a SW30 HR, sendo aproximadamente 30,5% mais eficiente. Estas informações demonstram que a membrana utilizada apresenta boa seletividade para os três compostos de interesse.

Quando comparada pela literatura de outras técnicas, apresenta vantagens em relação a nanofiltração pelos maiores índices de rejeição observada. Ao contrário da eletrodialise, demonstrou ser eficiente em relação a remoção de nitrito, conforme Vesilind e Morgan (2011)^[17]. Rohm e Haas (1994)^[12] apresentaram que apesar da eficiência da troca iônica na remoção de nitrato está é prejudicada quando em presença de sulfato, passando de 76% para 45%. A adsorção é citada como a técnica de maior aproximação aos resultados da membrana de osmose inversa estudada, mas com a desvantagem da necessidade de regeneração ou troca do equipamento.

Considerando que as menores rejeições aconteceram em torno de 92% em relação ao nitrito, a concentração de alimentação teria que ser muito elevada para que a eficiência da membrana não resultasse em uma concentração de permeado fora da legislação. Como as soluções foram preparadas com soluções concentradas garantindo uma concentração superior ao usual, espera-se que o método possui tecnologia que permita que os parâmetros de compostos nitrogenados sejam cada vez mais estreitos, conforme tendência mundial.

A estimativa de área de membrana utilizada por ser realizada pelo fluxo de permeado da solução IV (maior complexidade) em relação ao fluxo de demanda em uma estação de tratamento. O fluxo de permeado obtido no experimento foi de 81,6 L.m-2.h-1 e estipulando uma cidade de 30.000 habitantes demandando 100 L/s, necessita-se de uma área de membrana de 4.411,6 m² para suprir esta demanda.

CONCLUSÃO

O presente trabalho apresenta a utilização de osmose inversa para a remoção de nitrato, nitrito e amônia em água para fins de potabilidade. Dentre as etapas analisadas: compactação, permeabilidade hidráulica e rejeição a membrana se mostrou eficiente para os compostos de interesse e viáveis quando comparado a outros dados apresentados pela literatura. A permeabilidade hidráulica não poder ser fielmente comparada a outras membranas, pois cada uma apresenta propriedades singulares. Contudo, seu elevado fluxo sem prejudicar a rejeição foi uma importante característica a ser analisada, apresentando valores superiores ao que a literatura apresenta para a técnica de osmose inversa. Necessitando de uma área de membrana de 4.411,6 m² para abastecer uma cidade de 30.000 habitantes.

Os ensaios com a osmose inversa apresentaram uma rejeição satisfatória a fim de atender a legislação brasileira e um possível estreitamento em suas faixas de aceitação, estando todas as concentrações dentro dos limites permitidos para consumo humano. Apesar, das coletas terem sido feitas em somente três tempos, não sendo possível verificar a tendência, pode-se perceber pouca variância entre os resultados.

Devido a possibilidade de algum dos compostos de interesse inviabilizarem a utilização de osmose inversa, antes da alimentação da solução mista foram realizados os ensaios com soluções individuais dos compostos nitrogenados. A membrana se mostrou seletiva nas três soluções. Os valores de rejeição observada obtidos foram superiores a 96% do nitrato na solução individual e mista, 96% para nitrito na solução individual e 92% na solução mista e amônia deve sua remoção próxima de 100% tanto na solução individual como na mista. Na solução mista mesmo com a potencialidade de haver maior interação dos compostos com a membrana, a mesma manteve suas características de rejeição, fluxo, linearidade e permeabilidade hidráulica. A pequena variação obtida entre as soluções pode ser considerada inexpressiva e decorrente da variabilidade experimental que qualquer método possui.

A eficiência foi comparada a outras técnicas, obtendo rejeição similar a adsorção e troca iônica, sendo superiores as demais. A maior desvantagem apresentada para a adsorção são os elevados custos de matérias

que muitas vezes tornam a técnica inviável economicamente. A troca iônica apresenta interferências na presença de sulfato estando em desvantagem em relação da osmose inversa pois esta se mostrou eficiência mesmo na presença do cátion.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

1. BAIRD, Colin. Química ambiental. 2. ed. Porto Alegre: Bookman, 2002.
2. BAIRD, Colin; CANN, Michael. Química ambiental. 4. ed. Porto Alegre: Bookman, 2011.
3. BAKER, W Richard. Membrane Technology and Applications. 2 ed. California: John Wiley & Sons, 2004.
4. BALDASSO, Camila; S. I. S Pinto; G. S, Silveira; L.D. F, Marczak; I. C. Tessaro; J. B. L. M, Campos; J. M. Miranda. Membrane Characterization Based on PEG Rejection and CFD Analysis. Separation Science and Technology, v.50 p.18-23, 2015.
5. BOHDZIEWICZ, Jolanta; BODZEK, Michal; WQSIK, Ewa. The application of reverse osmosis and nanofiltration to theremoval of nitrates from groundwater. Desalination, v. 121, p. 139-147, 1999.
6. DI BERNARDO, Luiz; DANTAS, Angela Di Bernardo. Métodos e técnicas de tratamento de água. 2. ed. São Carlos, SP: RiMa, 2005. 2 v.
7. DIEHL, J. L.; TESSARO, I. C.; MORCELLI, A. S.; CASSINI, A. S.; SILVA, M.K. Caracterização de membranas cerâmicas tubulares. In: XVIII Congresso Brasileiro de Engenharia Química, 2010, Foz do Iguaçu, p. 8211-8220.
8. DRAZEVIC, Emil; KOSUTIC, Kresimir; FREGER, Viatcheslav. Permeability and selectivity of reverse osmosis membranes: Correlation to swelling revisited. Water Research, v. 49, p. 444-452, 2014.
9. HABERT, Alberto Cláudio; BORGES, Cristiano Piacsek; NOBREGA, Ronaldo. Processos de separação com membranas. Rio de Janeiro: Escola piloto em engenharia química, 2006.
10. HOANG, T.; STEVENS, G.; KENTISH, S.; The effect of feed pH on the performance of a reverse osmosis membrane. Desalination, v. 261, p. 99-103, 2010
11. MARTINS, Naiara Camila; TESSARO, Isabel Cristina. Estudo de limpeza química em membranas de osmose inversa. 2012. Dissertação (Curso de Graduação em Engenharia Química) – Universidade de Caxias do Sul, Porto Alegre, 2012.
12. ROHM, C; Haas. Ensaio técnicos em resina de troca iônica para tratamento de água industrial, 1994.
13. ROSA, Ricardo Jorge Gonçalves. Estudo de Aplicação de Osmose Inversa ao Tratamento de Efluentes Líquidos do Complexo Fabril de Adubos Azotados. Lisboa: Curso de Mestrado em Engenharia Química e Bioquímica, 2004.
14. SCHNEIDER, René Peter, TSUTIYA, Milton Tomoyuki. Membranas filtrantes para o tratamento de água, esgoto e água de reuso. 1. ed. São Paulo: Associação Brasileira de Engenharia Sanitária e Ambiental, 2001.
15. SCHOEMAN, J.J.; STEYN, A. Nitrate removal with reverse osmosis in a rural area in South Africa. Desalination, v. 15.5, p. 15-26, 2003.
16. SCOTT, K. Handbook of industrial membranes. Oxford: Elsevier Science Publishers, 1995.
17. VESILIND, P. A.; MORGAN, S. M. Introdução à engenharia ambiental. São Paulo: Cengage Learning, 2011.