



REDUÇÃO DE NITRATO EM ÁGUA DOCE DE UM POÇO ARTESIANO DA CIDADE DE NATAL-RN POR SISTEMA DE MICRO/NANOFILTRAÇÃO

Francisco Rubens Macedo de Queiroz^{1}, José Theódulo Fernandes Neto¹,
Manoel Ferreira da Silva Neto¹, João Utemberg Lucas Bezerra²,
Rodrigo Vieira Alves¹, Kepler Borges Françes³*

¹Universidade Federal de Campina Grande, Campina Grande, Paraíba, Brasil.

²Universidade Estadual da Paraíba, Campina Grande, Paraíba, Brasil.

³University of Kent, U. KENT, Inglaterra.

*Corresponding author. E-mail address: franciscorubensmacedo@yahoo.com.br;

RESUMO

Nos últimos anos, com a intensificação das atividades industriais e agropecuárias, a poluição das águas tornou-se uma preocupação da Organização Mundial da Saúde (OMS), que verificou a degradação de aquíferos em todo o mundo. Um dos compostos que começaram a causar preocupações foi o nitrato (NO_3^-). Este artigo discute o processo de separação em membranas poliméricas em remoção de nitrato em águas subterrâneas inferior a 1000 ppm em relação a pressão de operação de uma membrana de nanofiltração de um sistema de membranas micro/nanofiltração. Para isso, uma amostra de água de um poço artesiano foi coletada na cidade de Natal-RN, no Brasil com uma concentração de 20,8 ppm de N-NO_3^- . Analisando o desempenho do sistema de membrana de micro/nanofiltração para a qual foi observado que a taxa de rejeição de N-NO_3^- em média foi de 70,46% no sistema de permeado.

Palavras chave: nanofiltração. Nitrato. Rejeição.

NITRATE REDUCTION IN SWEET WATER FROM AN ARTESIAN WELL OF THE NATAL-RN CITY BY MICRO / NANOFILTRATION SYSTEM

ABSTRACT

In recent years, with the intensification of industrial and agricultural activities, water pollution has become a concern of the World Health Organization (WHO), which has verified the degradation of aquifers around the world. One of the compounds that began to cause concern was nitrate (NO_3^-). This article discusses the process of separation in polymeric membranes for removing nitrate to groundwater less than 1000 ppm relative operating pressure of a nanofiltration membrane of a micro/nanofiltration membrane system. For this, a sample of water from an artesian well was collected in the city of Natal-RN, in Brazil with a concentration of 20.8 ppm N-NO_3^- . Analyzing the performance of the membrane system micro / nano for which it was observed that N-NO_3^- rejection rate averaged 70.46% in the permeate system.

Keywords: nanofiltration membrane. Nitrate. Rejection.



1. INTRODUÇÃO

A água é um dos bens mais preciosos e essenciais para que haja vida e a sua manutenção, tornando importante ter reservas com qualidade e acessibilidade, com padrões definidos de potabilidade que possam ser consumidas ao longo da vida sem oferecer grandes riscos ao homem em suas diversas fases da vida (bebês, crianças, adultos e idosos) (CORCORAN et al., 2010; WHO, 2011).

Estima-se que 71 % da superfície do nosso planeta é coberta por água e, desta fração, 97,5 % é salgada e se encontra nos mares, oceanos e aquíferos, 1,8 % é inacessível nas geleiras, em estado sólido, e apenas 0,8 % consiste em água doce disponível em lençóis freáticos, rios e lagos (BRASIL, 2012). O advento da revolução industrial, o crescimento acelerado das cidades e da população, a contaminação dos reservatórios de água doce, efeitos climáticos e a distribuição irregular da água fizeram e fazem com que várias regiões sofram com a falta de água potável no Brasil e no mundo (BRIÃO et al., 2014).

Uma preocupação recente é o aumento dos níveis de íon nitrato na água potável, particularmente em água de poços em localidades rurais, sendo a principal fonte deste nitrato a lixiviação de terras cultivadas para os rios e fluxos de água. O excesso de íon nitrato em água potável é preocupante por causar em recém-nascidos a síndrome do bebê azul; e em adultos, conforme pesquisas, pode ser responsável por causar câncer de estômago e aumentar a probabilidade de câncer de mama em mulheres (BAIRD; CANN, 2011).

Nos últimos anos, com a intensificação das atividades industriais e agropecuárias, a poluição das águas tornou-se uma preocupação da Organização Mundial da Saúde (OMS), que verificou a degradação de aquíferos em todo o mundo. Um dos compostos que começaram a causar preocupações foi o nitrato (NO_3^-). Na Tabela 1 se encontram as concentrações permitidas para a água potável, segundo a portaria nº 2.914/2011 (BRASIL, 2011).

Tabela 1. Valores máximos permitidos para ingestão diária de água potável segundo as recomendações internacionais e nacionais

	Nitrato (mg L^{-1})	Nitrito (mg L^{-1})	Amônio (mg L^{-1})	Fonte
OMS	50	3	1,5	WHO (2011)
Comunidade Europeia	50	0,5	0,5	Kangmin; Sung; Jaeweon (2015)
Portaria nº 2.914	44,27 *	3,28 **	1,5	Brasil (2011)

Fonte: dados da pesquisa

Em algumas regiões do Brasil já existem ocorrências do excesso de nitrato em águas, o nível chega a ser acima do limite permitido. De modo geral, supõem que os valores mais elevados para a concentração de nitrato são observados nas regiões mais

antigas, regiões centrais, áreas de grande adensamento urbano e na ausência de um sistema de saneamento apropriado. Acredita-se que o processo de contaminação parece se incrementar com o passar dos anos e com o aumento da densidade populacional.

Águas com concentrações de nitratos predominantes indicam uma poluição remota, porque os nitratos são o produto final de oxidação do nitrogênio.

As principais transformações do N podem ser resumidas no seguinte ciclo de acordo com a Figura 1.

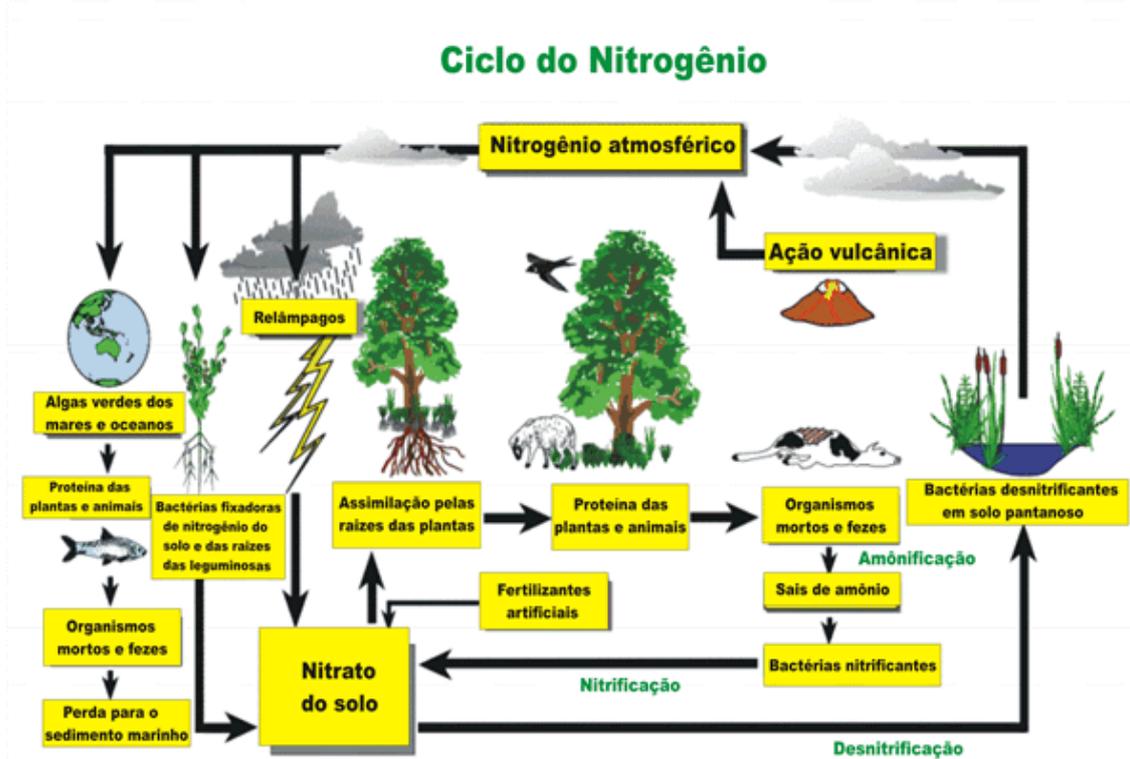


Figura 1. Ciclo do Nitrogênio.

Nos seres humanos, o aumento da concentração de nitrato (NO_3^-) na água potável causa dois efeitos adversos à saúde: a indução da "síndrome do bebê azul" (*metemoglobinemia*), especialmente em crianças, e a formação potencial de nitrosaminas e nitrosamidas cancerígenas (BIGUELINI; GUMY, 2012).

As águas de poços e de fontes vêm sendo utilizada intensamente para diversos fins, tais como abastecimento humano, irrigação, indústria e lazer. Embora o uso do manancial subterrâneo seja complementar ao superficial em muitas regiões, em outras áreas do Brasil a água subterrânea representa o principal manancial hídrico. Ela desempenha importante papel no desenvolvimento socioeconômico do país e permite o atendimento de comunidades pobres ou distantes das redes de abastecimento público.

Tendo em vista que as principais fontes de contaminação são vazamentos na rede de esgoto decorrentes da falta de manutenção, fertilizantes utilizados no meio rural, resíduos animais, resíduos sólidos e sistemas de saneamento. Assim, em concentrações acima de 10 mg.L^{-1} como nitrogênio-nitrato (N-NO_3^-) e 45 mg.L^{-1} como nitrato (NO_3^-) podendo

provocar a *metahemoglobinemia* ou síndrome do bebê azul, que afeta somente a crianças de até um ano de idade (VERLY; SAEKI; STELATO, 2017).

O Conselho Nacional do Meio Ambiente⁵, classifica cinco classes de água segundo seus usos preponderantes, estabelecendo nas quatro classes que podem ser utilizadas para abastecimento e consumo humano, o limite de nitrito (NO_2^-) de $1,0 \text{ mg.L}^{-1}$ e $10,0 \text{ mg.L}^{-1}$ para nitrato (NO_3^-) de acordo com a legislação vigente.

O processo de separação com membranas poliméricas tem sido aplicado no fracionamento de misturas, soluções e suspensões envolvendo espécies de tamanho e natureza quimicamente diferentes. Por este motivo, estas aplicações requerem a utilização de membranas com características específicas (BIGUELINI; GUMY, 2012).

É uma tecnologia promissora para a remoção melhorada dos contaminantes, que tem uma elevada rejeição de compostos e microrganismos inorgânicos e orgânicos, em águas de alimentação (PARQUE et al., 2012).

Há vários processos de tratamento, incluindo desnitrificação biológica, troca iônica, desnitrificação química, osmose reversa, eletrodialise e desnitrificação catalítica podem remover nitratos de água com diferentes graus de eficiência, custo e simplicidade (KARANASIOS; PAVLOU; VAYENAS, 2010).

Desta maneira, este trabalho deve como objetivo principal através de estudo da diminuição da concentração de nitrato (NO_3^-) em águas subterrâneas que apresentam concentrações de nitrato (NO_3^-) acima do valor máximo permissível em processos por membranas de um sistema de micro/nanofiltração, visando potabilidade do permeado do sistema de acordo com conforme a Portaria 2914/11 (BRASIL, 2011).

2. MATERIAIS E MÉTODOS

O desenvolvimento desse trabalho foi realizado no âmbito do Laboratório de Referência em Dessalinização – LABDES, da Unidade Acadêmica de Engenharia Química - UAEQ, da Universidade Federal de Campina Grande-PB.

O trabalho foi dividido em duas etapas: coletas de dados em processo de simulação em membranas poliméricas e testes experimentais.

A água *in natura* foi obtida de um poço artesiano localizado na cidade de Natal no estado do Rio Grande do Norte no Brasil apresenta as seguintes características físico-químicas: teor de N-NO_3^- ($20,8 \text{ mg.L}^{-1}$); STD = $197,3 \text{ ppm}$; e pH = 4,8.

A taxa de rejeição de sais (TRS) fornece a capacidade da membrana de nanofiltração de rejeitar os sais dissolvidos durante a permeação da água (FILMTEC, 2008) e pode ser definida como:

$$R(\%) = \frac{C_A - C_P}{C_A} \times 100 \quad (1)$$

Onde:

R: taxa de rejeição de sais (%);

C_A : é a concentração de alimentação (mg/L);

C_P : é a concentração do permeado (mg/L)

➤ Sistema de membranas poliméricas do tipo: micro/nanofiltração



Figura 2. Sistema de micro/nanofiltração

Este equipamento foi desenvolvido pelo Laboratório de Referência em Dessalinização (LABDES) demonstrado na Figura 3.2, composto pelos seguintes itens:

- Apresenta um sistema monitoramento a distancia pela internet através da telemetria Wi-Fi, analisando as variáveis de controle de dessalinização como: pressão, vazão, condutividade, temperatura, concentração em ppm;
- Observa o seu funcionamento analisando as variáveis de controle de dessalinização como: pressão, vazão, condutividade, temperatura, concentração em ppm do permeado;
- O sistema apresenta um pré-tratamento físico composto por um filtro de polipropileno expandido com taxa de filtração de 5 μm e, um filtro do tipo Carbon Block, para pós-tratamento físico;
- Uma membrana de microfiltração na forma de fibras ocas com dimensão de 6" de diâmetro e 14 m^2 de área, desenvolvida pela PAN e, uma membrana de nanofiltração modelo NF90 4040 da Dow Chemical Company Filmtec, com área de 7,6 m^2 .

Primeiramente, houve a montagem do sistema de membranas poliméricas de micro/nanofiltração. Através do planejamento experimental do tipo ONE-WAY com três repetições e análise estatística usando o soft MINITAB[®] versão 17.0, com as variáveis de entrada de concentração de nitrogênio no íon Nitrato (N-NO_3^-) constante com 20,8 ppm da água in natura e pressões de operação do sistema em relação membrana de nanofiltração (1,51 bar, 2,0 bar, 3,20 bar, 4,35 bar e 4,84 bar), de acordo com a Tabela 2.

Tabela 2. Matriz de planejamento utilizada na construção do planejamento *One-Way*

P(bar)	CONCENTRAÇÃO [N-NO ₃ ⁻] (mg.L ⁻¹)
1,51	20,8
1,51	20,8
1,51	20,8
2,00	20,8
2,00	20,8
2,00	20,8
3,20	20,8
3,20	20,8
3,20	20,8
4,35	20,8
4,35	20,8
4,35	20,8
4,84	20,8
4,84	20,8
4,84	20,8

Fonte: dados da pesquisa

Em seguida, foram realizadas as análises físico-química da água *in natura*, os valores dos íons encontrados foram adicionados no soft ROSA[®] da Fimtec para a obtenção dos resultados dos permeados referente a cada pressão de operação da membrana de nanofiltração determinado pelo planejamento experimental. Realizou-se o experimento com o sistema de membranas de micro/nanofiltração tendo uma duração de duas horas cada experimento.

Depois foram coletadas as mostras da alimentação do sistema, do concentrado e do permeado da membrana de nanofiltração, sabendo que a membrana de microfiltração não retém íon monovalente, que é o caso do nitrato (NO₃⁻) e tem a função no sistema em proteger a membrana de nanofiltração. Comparam-se os resultados do permeado da simulação da nanofiltração com os resultados com a parte experimental.

3. RESULTADOS E DISCUSSÃO

Os resultados obtidos para remoção do nitrogênio no íon nitrato (N-NO₃⁻) em águas dessalinizadas, doce e salobra. Para melhor compreensão será dividido em duas partes: a primeira parte usa processo de simulação em membranas poliméricas no sistema de membranas poliméricas micro/nanofiltração. A segunda parte é a parte experimental com água *in natura*, no sistema de membranas polimérica micro/nanofiltração.

As simulações ocorridas no sistema de membranas micro/nanofiltração foi testado com águas *in natura* com um TDS de 288,9 ppm com uma concentração do íon N-NO₃⁻ de 20,8 ppm oriunda de um poço artesiano localizado da cidade de Natal no estado do Rio Grande do Norte no Brasil através do processo de simulação feita no soft ROSA[®] da Filmtec. Cabe salientar que estas pressões de entrada, na membrana de nanofiltração do

sistema de membranas de micro/nanofiltração, foram baseadas pelo laudo técnico da membrana de nanofiltração oferecida pelo soft ROSA[®] da Filmtec, salientando que os resultados na Figura 5 estão relacionados a membrana de nanofiltração (NF90 4040).

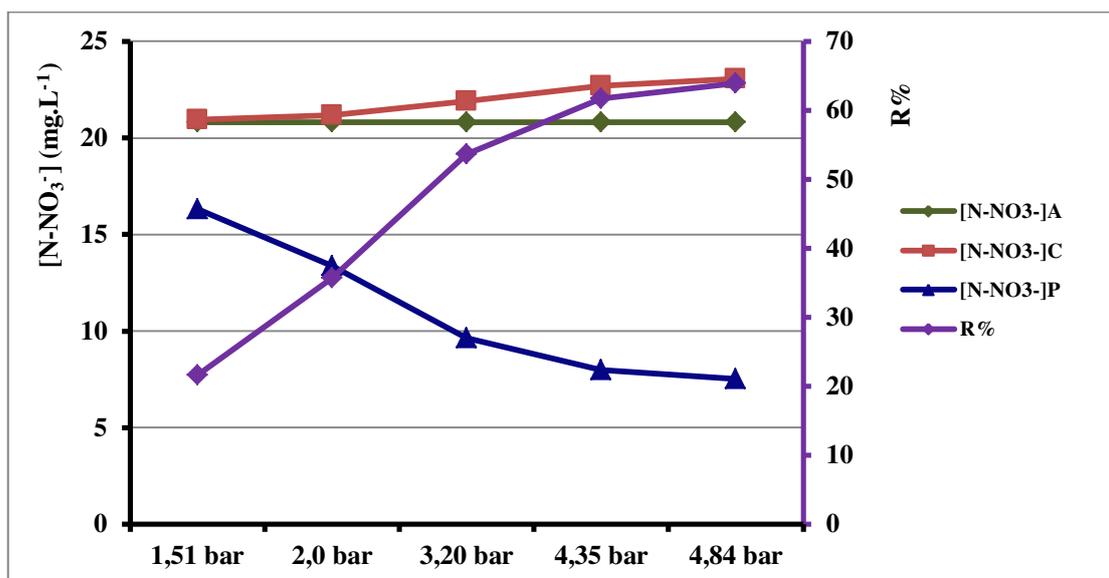


Figura 3. Rejeição do $N-NO_3^-$ na membrana de nanofiltração do sistema de micro/nanofiltração

Os resultados encontrados se referem à média dos resultados de cada pressão que ocorreu na simulação o usando o soft ROSA[®] da Fimtec pela membrana de nanofiltração NF90 4040 do sistema de micro/nanofiltração. Observa-se que três valores do permeado da membrana ficaram igual ou abaixo do valor máximo permitido segundo a legisla vigente 2914/2011 do ministério da saúde no Brasil, que 10 mg.L^{-1} de $N-NO_3^-$. Os resultados referentes da Figura 4 encontram-se na Tabela 3.

Tabela 3. Comportamento da taxa de rejeição da simulação da nanofiltração do sistema de micro/nanofiltração.

Pressão (bar)	CONCENTRAÇÃO [N-NO ₃ ⁻] (mg.L ⁻¹)			
	[N-NO ₃ ⁻] _A	[N-NO ₃ ⁻] _C	[N-NO ₃ ⁻] _P	R%
1,51	20,8	20,93	16,31	21,59
2,0 0	20,8	21,16	13,37	35,72
3,20	20,8	21,89	9,64	53,65
4,35	20,8	22,69	7,97	61,68
4,84	20,8	23,05	7,51	63,89
MÉDIA	20,8	21,94	10,96	47,31

Fonte: dados da pesquisa

Após as simulações foram iniciados os experimentos no sistema de membranas micro/nanofiltração, com águas in natura com um TDS de 288,9 ppm oriunda de um poço artesiano localizado da cidade de Natal no estado do Rio Grande do Norte.

Os experimentos foram realizados em condições operacionais da pressão de entrada do sistema que foi determinado pelo planejamento experimental. E que estas pressões de entrada foram baseadas pelo laudo técnico da membrana de nanofiltração de terminado pelo soft ROSA[®] da Filmtec, sabendo que a membrana de microfiltração do sistema não retirar $N-NO_3^-$ por ser um íon monovalente. A membrana de microfiltração serve como um pré-tratamento para a membrana de nanofiltração, pois a mesma tem a finalidade de retirar partículas de maiores diâmetros a exemplo partículas suspensas na água. A Figura 6 mostra o comportamento da concentração do $N-NO_3^-$ de 20,8 ppm da água in natura oriunda poços artesanais da cidade de Natal no estado do Rio Grande do Norte em relação à pressão de operação do sistema de micro/nanofiltração.

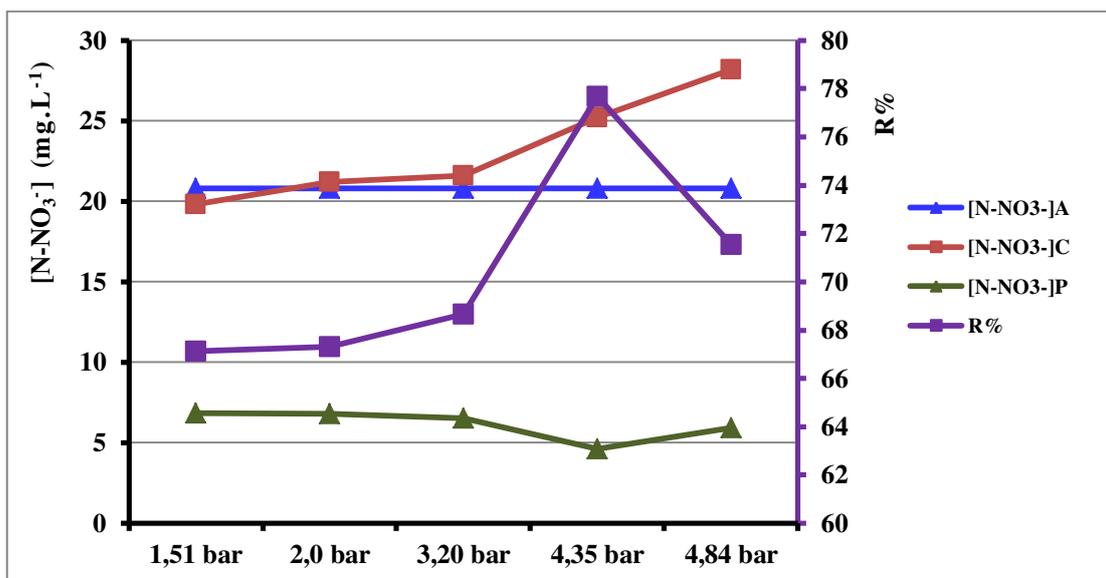


Figura 4. Taxa de rejeição do $N-NO_3^-$ da água in natura da cidade de Natal-RN

Através da figura 6 pode-se observar o percentual de redução do $N-NO_3^-$ no permeado membrana de nanofiltração em relação à concentração de $N-NO_3^-$ na alimentação, valores obtidos ficaram abaixo do valor permitido 10 mg.L^{-1} de $N-NO_3^-$ segundo a resolução 2914/2011 do Ministério da Saúde. Com estes resultados obtidos por estas cinco bateladas, nos indica que a membrana de nanofiltração obteve uma boa eficiência na remoção do $N-NO_3^-$. Portanto foi feita uma análise físico-química completa da água na terceira batelada. Esta batelada apresenta uma pressão de operação de 3,20 bar mostrando a sua boa rejeição na remoção do $N-NO_3^-$ e, por ser uma pressão que não força o sistema e operação da membrana de nanofiltração. Os resultados referentes da Figura 6 encontram-se na Tabela 4.

Tabela 4. Comportamento da taxa de rejeição do sistema de micro/nanofiltração

Pressão	N-NO ₃ ⁻ (mg/L)			
	[N-NO ₃ ⁻] _A	[N-NO ₃ ⁻] _C	[N-NO ₃ ⁻] _P	R%
1,51 bar	20,8	19,8	6,84	67,12
2,0 bar	20,8	21,2	6,80	67,31
3,20 bar	20,8	21,6	6,52	68,65
4,35 bar	20,8	25,2	4,64	77,69
4,84 bar	20,8	28,2	5,92	71,54
MÉDIA	20,8	23.2	6,14	70,46

Fonte: dados da pesquisa

Embora a batelada da linha quatro da Tabela 4 teve um desempenho melhor, tem um entreposto de maior consumo de energia e, pode ocasionar a formação mais rápida de incrustações, ocasionando menor vida útil da membrana. A Tabela 5 mostra os resultados obtidos na análise físico-química de todos os sais em relação à pressão de operação de 3,20 bar na membrana de nanofiltração.

Em relação à comparação do comportamento da taxa de rejeição da simulação com a parte experimental da água in natura com um TDS de 288,9 ppm contendo uma concentração de 20,8 ppm de N-NO₃⁻ oriunda de um poço artesiano localizado da cidade de Natal no estado do Rio Grande do Norte no Brasil. Observou-se o comportamento dos resultados do permeado da simulação com da parte experimental em relação a membrana de nanofiltração do sistema de membranas de micro/nanofiltração. Também, mostra o comportamento da taxa de rejeição ocorrido por esta membrana de nanofiltração em relação à simulação e na parte experimental.

A Figura 7 mostra tanto o comportamento do permeado como a taxa de rejeição da membrana de nanofiltração do sistema de micro/nanofiltração.

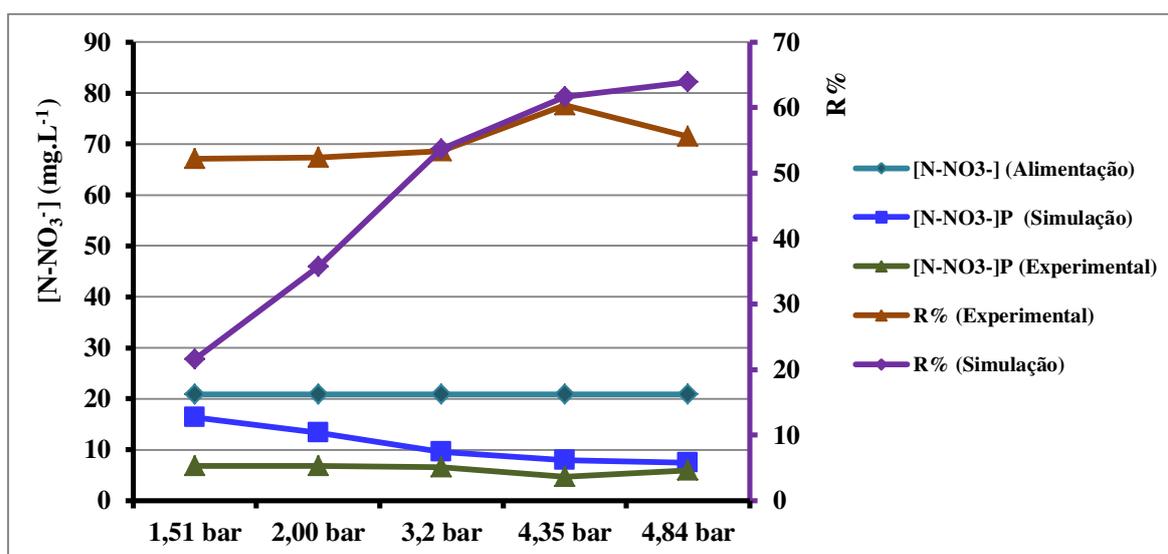


Figura 5. Estudo comparativo da taxa de rejeição do N-NO₃⁻ da membrana de nanofiltração

Observa-se que a curva da taxa de rejeição da simulação tem um comportamento crescente como um comportamento próximo de uma reta linear à medida que aumenta a pressão de operação e consequentemente ocorre uma redução do N-NO_3^- no permeado. Já a taxa de rejeição da parte experimental apresenta um comportamento próximo de uma reta contínua à medida que se aumenta a pressão de operação da membrana de nanofiltração, tem em vista que na pressão 4,35 bar ocorreu uma oscilação ocasionando uma maior rejeição e uma redução da concentração do N-NO_3^- no permeado da membrana. Na Tabela 6 apresenta os resultados da comparação da simulação e da parte experimental.

Tabela 5. Valores dos resultados da comparação da simulação e da parte experimental

Pressão (bar)	N-NO ₃ ⁻ (mg/L)				
	[N-NO ₃ ⁻] (Alimentação)	[N-NO ₃ ⁻] _P (Simulação)	[N-NO ₃ ⁻] _P (Experimental)	R % (Simulação)	R % (Experimental)
1,51	20,8	16,31	6,84	21,59	67,12
2,00	20,8	13,37	6,80	35,72	67,31
3,20	20,8	9,64	6,52	53,65	68,65
4,35	20,8	7,97	4,64	61,68	77,69
4,84	20,8	7,51	5,92	63,89	71,54

Fonte: dados da pesquisa

4. CONCLUSÕES

Na simulação, embora os resultados apresentem dois pontos acima do valor máximo permitido de 10,0 mg.L⁻¹ de acordo com a legislação vigente, mostra que a membrana de nanofiltração tem uma boa eficiência na diminuição da concentração do N-NO_3^- no permeado. O permeado de membrana de nanofiltração (NF90 4040) obteve uma boa eficiência na remoção do N-NO_3^- , com uma taxa de rejeição média das cinco bateladas de 70,50 % na parte experimental.

Com a água *in natura* de um TDS de 288,9 ppm contendo uma concentração de N-NO_3^- de 20,8 ppm, todos os valores obtido teve uma diminuição da concentração de N-NO_3^- no permeado da membrana de nanofiltração do sistema de micro/nanofiltração, ficando abaixo do valor permitido que é de 10,0 mg.L⁻¹ estabelecido pela portaria 2914/2011 do Ministério da Saúde. Comprovando a boa eficiência da membrana na retirada do N-NO_3^- de águas subterrâneas.

REFERÊNCIAS

BAIRD, C.; CANN, M. **Química Ambiental**. 4. ed. Porto Alegre: Bookman, 2011.

BRASIL. Conselho Nacional do Meio Ambiente – CONAMA - Resolução N°357 de 17 de março de 2005, **Classificação das águas doces, salobras e salinas do território nacional**. Diário Oficial da União, Brasília Seção 1, pp. 58-63, 2005.



BRASIL. Ministério da Saúde. **Portaria nº 2914/11**, 12 de dezembro de **2011**. Estabelece os procedimentos e responsabilidades relativos ao controle e vigilância da qualidade da água para consumo humano e seu padrão de potabilidade, e dá outras providências. Brasília, 2011.

BRASIL. ANA/MMA - Agência Nacional de Águas. Ministério do Meio Ambiente. — Água na medida certa – **A hidrometria no Brasil**. Brasília: ANA/MMA, 2012.

BRIÃO, V. B.; MAGOGA, J.; HEMKEMEIER, M.; BRIÃO, E. B.; GIRARDELLI, L.; SBEGHEN, L.; FAVARETTO, D. P. C. Reverse osmosis for desalination of water from the Guarani Aquifer System to produce drinking water in southern Brazil, **Desalination**, v. 344, pp. 402–411, 2014.

BIGUELINI, C. P.; GUMY, M. P. Saúde ambiental: índices de nitrato em águas subterrâneas de poços profundos na região sudoeste do Paraná. **Revista Faz Ciência**, v. 14, n. 20, p. 153-175, jul/dez 2012.

CORCORAN, E.; NELLEMAN, C.; BAKER, B.; BOS, R.; OSBORN, D.; SAVELLI, H. **Sick Water? The central role of wastewater management in sustainable development. A rapid response assessment**. United Nations Environment Programme, UN-HABITAT, GRID-Arendal, Birkeland. Birkeland Trykkeripress AS, Noruega, 2010.

KANGMIN, C. N.; SUNG H. K.; JAEWEON, C. A remoção do *N*-nitrosamines em um sistema híbrido biorreator de membrana e de nanofiltração para recuperação de águas residuais municipais: eficiência e mecanismos de Processo. **Bioresource Tecnologia**, v. 190, p. 499-507, agosto de 2015.

KARANASIOS, K. A.; PAVLOU, S.; VAYENAS, D. V. Hydrogenotrophic denitrification of potable water: a review. **Journal of Hazardous Materials**, v. 180, n. 15, p. 20–37, August 2010.

PARQUE, SE-KEU N.; CHOI, JAE-HOON.; YONG, JIANG HU. Experimental implementation and validation of thermodynamic cycles of adsorption-based desalination. **Desalination**, v. 296, pág. 7-15, 2012.

VERLY, B. S.; SAEKI, E. K.; STELATO, E. S. Importância da análise de água para a saúde pública: pesquisa de nitrato em águas de abastecimento público e poços subterrâneos. **Colloq Vitae**, v. 9, n. 1, jan-abr 2017.

WHO. World Health Organization. **Guidelines for drinking-water quality**. 4th ed. Geneva: WHO Press, 564p., 2011.

Received: 31 March 2016

Accepted: 17 January 2018

Published: 30 March 2018