

II-1179 – RECUPERAÇÃO DE NH₃ UTILIZANDO-SE MEMBRANAS HIDROFÓBICAS PARA APLICAÇÃO EM EFLUENTES COM ALTA CONCENTRAÇÃO DE NITROGÊNIO AMONIAACAL TOTAL

João Fernando Ferri da Silva ⁽¹⁾

Engenheiro Sanitarista e Ambiental pela Universidade Federal de Santa Catarina (UFSC). Mestre em Engenharia Agrícola pela Universidade Estadual do Oeste do Paraná (UNIOESTE) – Saneamento Ambiental. Doutorando em (UNIOESTE) – Saneamento Ambiental.

Deisi Cristina Tápparo ⁽²⁾

Possui graduação em Engenharia Ambiental e Sanitária (2014), mestrado (2017) e doutorado (2021) em Engenharia Agrícola (PGEAGRI) pela Universidade Estadual do Oeste do Paraná - UNIOESTE, na área de concentração de Recursos Hídricos e Saneamento Ambiental (RHESA).

Fabiane Goldschmidt Antes ⁽³⁾

Graduada em Química Industrial pela Universidade Federal de Santa Maria (2005), mestrado (2007) e doutorado (2011) em Química - área de concentração Química Analítica - pela Universidade Federal de Santa Maria. Analista A no Centro Nacional de Pesquisa em Suínos e Aves (EMBRAPA Suínos e Aves, Concórdia Santa Catarina), atuando na área de Química Analítica e Ambiental e Gestão de Laboratório, no Laboratório de Experimentação e Análises Ambientais - LEAA.

Ricardo Luís Radis Steinmetz ⁽⁴⁾

Graduado em Química Industrial (2004) e mestre em Química com ênfase em análises ambientais (2007) pela Universidade Federal de Santa Maria. Doutorado em Engenharia Química, pela Universidade Federal de Santa Catarina (2016). Analista A no Centro Nacional de Pesquisa em Suínos e Aves (EMBRAPA Suínos e Aves, Concórdia Santa Catarina). Membro do Conselho Diretivo da Red de Biodigestores para América Latina y el Caribe (RedBioLAC) e Presidente da Sbera - Gestão 2021-2023.

Airton Kunz ⁽⁵⁾

Químico Industrial pela UFSM (1993). Mestre e Doutor em Química pela UNICAMP (1999). Estágio de pós-doutorado Texas A & M University (2012) e no USDA/ARS (2012). Pesquisador da Embrapa Suínos e Aves. Professor dos seguintes programas de pós-graduação: Engenharia Agrícola (UNIOESTE, campus Cascavel-PR); Ciência e Tecnologia Ambiental (UFFS, campus Erechim-RS) e Engenharia e Tecnologia Ambiental (UFPR, Campus Palotina-PR).

Endereço ⁽¹⁾: Rua Prefeito Domingos Machado de Lima, 764 – apto 1002 – Centro – Concórdia – SC – CEP: 89700-073 – Brasil – Tel: (48) 99823-3341 – e-mail: joaofernandoferri@gmail.com

RESUMO

As membranas hidrofóbicas permeáveis a gás (MPG) estão em destaque por serem uma alternativa promissora no tratamento de águas residuárias através da remoção de nutrientes. As principais vantagens incluem a grande área de transferência de massa, seletividade, fácil operação e instalação e baixo consumo energético. O nitrogênio removido pode ser concentrado em solução absorvedora, permitindo a recuperação e o uso reciclado. A remoção/recuperação de amônia de efluente sintético foi testada utilizando dois tipos de MPG e três configurações diferentes, membranas de polipropileno (PP) (com e sem controle de pH) e politetrafluoroetileno expandido (ePTFE), sem controle de pH. Como solução absorvedora foi utilizado H₂SO₄ 0,1 Mol, para converter a amônia em sulfato de amônio. As três configurações testadas apresentaram alta capacidade de recuperação de NH₃. O módulo de membrana (PP), com controle de pH foi o que apresentou a maior capacidade de recuperação de NH₃ (98%), com ótima taxa de transferência. A membrana de ePTFE apresentou remoção de NH₃ muito semelhante da PP, embora a recuperação tenha sido menor, esse fato aponta que o módulo de PVC construído interferiu na remoção de NH₃. Os resultados demonstraram a influência do pH na disponibilidade e recuperação no processo utilizando MPG. Além disso, as MPG pode ser uma estratégia interessante na recuperação/remoção de NH₃ e podem ser testadas na mitigação de efeito inibitório da NH₃ na digestão anaeróbia.

PALAVRAS-CHAVE: Recuperação de amônia, Membranas hidrofóbicas, Tratamento de efluente.

INTRODUÇÃO

O melhor aproveitamento dos recursos naturais é uma preocupação e assunto de grande relevância nos dias atuais. A disponibilidade e qualidade da água dos mananciais depende de políticas de proteção e preservação que visem o melhor aproveitamento e manutenção dos mesmos. No entanto, o rápido crescimento das áreas urbanas e o desenvolvimento da agroindústria, além da enorme demanda por água, geram grande carga poluidora que pode acabar em contato com os mananciais hídricos. Como parâmetro relevante de lançamento de efluente em ecossistemas hídricos, o nitrogênio amoniacal total (NAT) compreende as formas do íon amônio $[NH_4^+]$ e amônia $[NH_3]$ dissolvidos, a proporção entre elas depende principalmente da salinidade, pH e da temperatura (KUNZ; MUKHTAR, 2016). O NAT é essencial no crescimento de organismos vivos em sistemas hídricos, está presente naturalmente como resultado da degradação da matéria orgânica, na excreção de animais, e na troca gasosa com a atmosfera (JO et al., 2022). Entretanto, o NAT é tóxico em concentrações elevadas, principalmente na forma de NH_3 , e o seu acúmulo pode levar a perturbação irreversível, com eutrofização e perda da qualidade da água. Altas concentrações de NH_3 podem estar presentes em efluentes sanitários, em águas residuárias do refinamento de petróleo, nos efluentes da produção animal (exp. suinocultura) ou em águas residuárias da agroindústria (JIAN et al., 2019). A busca por estratégias sustentáveis de tratamento dessas águas residuárias, com a possibilidade de recuperação da NH_3 são questões que precisam ser discutidas e consideradas no planejamento das estações de tratamento de efluentes.

Atualmente, várias tecnologias são aplicadas para reduzir as concentrações de NH_3 de águas residuais e controlar o processo de inibição na digestão anaeróbia, entretanto, o uso de MPG é uma tecnologia emergente que permite a recuperação efetiva da NH_3 extraída do efluente (LEE; AN; CHOI, 2021; MUNASINGHE-ARACHCHIGE; NIRMALAKHANDAN, 2020). Esse método de recuperação de NH_3 diretamente no processo é favorável ambiental e economicamente. Dessa forma, além da recuperação efetiva da NH_3 e da melhoria do processo de digestão anaeróbia, o produto formado da reação da NH_3 com a solução ácida absorvedora (geralmente H_2SO_4) pode ser utilizado como fertilizante à base de N, como por exemplo o sulfato de amônio $[(NH_4)_2SO_4]$, que possui valor econômico agregado e boa aceitação no mercado (MUNASINGHE-ARACHCHIGE; NIRMALAKHANDAN, 2020). Outros tipos de fertilizantes químicos podem ser formados, por exemplo nitrato de amônio (NH_4NO_3), dependendo do tipo de ácido utilizado na solução absorvedora (DARESTANI et al., 2017).

Avanços recentes na fabricação das membranas estão permitindo o desenvolvimento de novas configurações e aplicações na remoção e recuperação de NH_3 , mesmo em condições mais adversas, como: elevada temperatura, pressão ou exposição à compostos químicos (GONZALEZ-SALGADO; GUIGUI; SPERANDIO, 2022). As membranas de fibras ocas têm sido utilizadas popularmente em diversas aplicações industriais, devido à sua morfologia e bom desempenho nos processos de ultrafiltração, osmose reversa, separação de gases, etc. Geralmente são utilizadas em módulos de permeação, e a quantidade de membranas no interior do módulo depende de qual será sua aplicação. O efluente é inserido no canal de alimentação dentro das membranas, permitindo a separação das fases (FERREIRA et al., 2021). As vantagens dessa tecnologia são: alta área superficial de membrana em relação ao volume do módulo, extração seletiva de NH_3 e consumo energético baixo (SOTO-HERRANZ et al., 2021). Enquanto que, a possibilidade de entupimento dos poros, e a baixa resistência são as principais limitações a serem consideradas no uso das membranas (ZAREBSKA et al., 2015).

O processo de transferência da NH_3 das águas residuárias para a solução absorvedora ácida ocorre na interface efluente-membrana, sendo que a NH_3 na fase gasosa se difunde através dos poros preenchidos com ar da membrana, e ao passar para o lado de dentro da membrana, reage imediatamente com o H_2SO_4 . Nesta reação, ocorre a conversão para NH_4^+ e, dessa forma, a espécie ionizada é incapaz de difundir-se novamente através da membrana (LEE; AN; CHOI, 2021). A força motriz responsável pela difusão da NH_3 é o gradiente de pressão parcial entre as correntes de alimentação e remoção (GONZALEZ-SALGADO; GUIGUI; SPERANDIO, 2022). O tipo de material utilizado na confecção das membranas, a configuração dos poros, e a área superficial de transferência de massa, são alguns dos principais parâmetros das membranas que influenciam no processo de difusão da NH_3 (RIVERA et al., 2022; HOU et al., 2019). O pH do efluente, temperatura, salinidade, concentração inicial de nitrogênio amoniacal e vazão de alimentação são alguns dos parâmetros de processo que influenciam no processo de difusão da NH_3 (RONGWONG; GOH, 2020). A temperatura e o pH são os principais parâmetros para controle de processo, pois influenciam diretamente no equilíbrio químico entre as espécies NH_4^+ e NH_3 (KUNZ; MUKHTAR, 2016).

Para a confecção das Membranas Permeáveis a Gases (MPG), materiais como PTFE (C_2F_4)_n, comercialmente conhecido como teflon, e sua forma expandida (ePTFE), são utilizados devido às suas características hidrofóbicas, boa estabilidade química com soluções ácidas e alcalinas, além da excelente resistência orgânica (KUNZ; MUKHTAR, 2016). Além disso, outros materiais vêm ganhando espaço nos últimos anos, como polipropileno (PP), e o mais recente estudado, poli (4-metil-1-penteno) (PMP) (GONZALEZ-SALGADO; GUIGUI; SPERANDIO, 2022). As membranas poliméricas ainda são as mais fabricadas, no entanto, as membranas inorgânicas (cerâmica, metal, etc.) vêm ganhando espaço nos últimos anos, principalmente devido a sua integridade estrutural quando submetidas à elevadas temperaturas, pressão, abrasão, ou exposição a agente químico (SHI et al., 2022). O desenvolvimento de tecnologias sustentáveis e economicamente viáveis na recuperação de NH_3 a partir de águas residuárias é fundamental na busca por conceitos de bioeconomia circular. Nesse contexto, o uso das membranas na extração de NH_3 representa uma tecnologia relevante que vem ganhando cada vez mais espaço entre os métodos convencionais (DARESTANI et al., 2017). O estudo de diferentes materiais e configurações para as membranas representa um vasto campo a ser explorado e aprimorado.

OBJETIVOS

Este trabalho investigou o potencial de recuperação de NH_3 de dois tipos de MPG. Membranas hidrofóbicas de polipropileno (PP) e politetrafluoroetileno expandido (ePTFE) foram testadas para a recuperação de NH_3 de efluente sintético com alta concentração de NAT, utilizando-se H_2SO_4 como solução absorvedora.

MATERIAIS E MÉTODOS

O efluente sintético foi preparado para simular um efluente com alta concentração NAT e alcalinidade suficiente para remoção da mesma. Foram utilizadas 19,1 g de NH_4Cl , 3,18 g $NaHCO_3$, ambos da marca Synth, e 4,2 g de Na_2CO_3 , marca ALPHATEC, por litro de água destilada. A concentração de NH_3 -N foi de 4860 ± 21 mg L^{-1} e o pH inicial foi $8,50 \pm 0,04$. A solução de H_2SO_4 0,1 mol L^{-1} foi usada como solução absorvedora.

Os módulos de membranas testados no experimento foram: (1) Módulo de filtração capilar MICRODYN - MD 020 CP 2N (PP), temperatura máxima de operação de 40°C, tamanho de poro de 0,2 μm , área de filtração eficaz no interior de 0,1 m^2 e velocidade máxima de operação de 360 $L h^{-1}$. O módulo da MICRODYN também é feito de PP, com 500 mm de comprimento e 25 mm de diâmetro, o módulo possui 40 membranas capilares. (2) A membrana feita de polietileno expandido (ePTFE) (Phillips Scientific Inc., Rock Hill, SC), com comprimento de 800 mm, diâmetro externo de 10,25 mm, espessura de parede de 0,75 mm e área de filtração eficaz no interior de 0,05 m^2 . Módulo feito de policloreto de vinila (PVC) (adaptado) com 800 mm de comprimento, 25mm de diâmetro externo e 20 mm de diâmetro interno.

Uma representação esquemática da configuração utilizada no experimento é apresentada na Fig. 1. O efluente sintético foi continuamente circulado através do lado de fora da membrana utilizando uma bomba peristáltica (Masterflex modelo 77202-60), enquanto a solução receptora contendo H_2SO_4 foi circulada no lado interno da membrana em um fluxo de contracorrente por outra bomba peristáltica (Masterflex modelo 7518-60), com vazão constante de 200 $mL min^{-1}$ e aquecimento a 38 °C (banho termostático JUBALO MB). Os volumes dos reservatórios de efluente sintético e da solução absorvedora eram 1000 mL.

A membrana de PP (MICRODYN), foi testada com e sem controle de pH no efluente sintético, isso pois foi observado uma rápida queda no pH durante o experimento, que afetaria a disponibilidade do $N-NH_3$. O ajuste do pH foi feito utilizando solução de NaOH 4 Mols L^{-1} , pensando em manter o pH entre 8,3 e 8,6. Foi construído um módulo de PVC para suporte da membrana de ePTFE, semelhante ao módulo MICRODYN. Não foi feito controle de pH na membrana de ePTFE. A taxa de transferência da NH_3 através da membrana por unidade de tempo ($mgN-NH_3 m^{-2} h^{-1}$), foi calculado considerando a NH_3 recuperada na solução de H_2SO_4 . Foram coletadas amostras a cada 10 minutos de experimento para determinação de $N-NH_3$, utilizando analisador de injeção em fluxo (modelo 2500, Instruments Fialab Seattle, EUA), aplicando métodos adaptados de Standard Methods (APHA, 2012). O pH foi mensurado utilizando pHmetro portátil (Q400HM da marca

Quimis). A determinação de alcalinidade foi realizada via método titulométrico (APHA, 2012), em um titulador automático (modelo 848 Titrino plus, Metrohm, Herisau, Suíça).

RESULTADOS OBTIDOS

No primeiro conjunto de experimentos, usando o módulo de membrana MICRODYN sem ajuste de pH do efluente sintético, a concentração de N-NH₃ no efluente reduziu 1369 mgN-NH₃ L⁻¹ em 1 hora de experimento. Entretanto, apenas 1033 mgN-NH₃ L⁻¹ foram recuperados na solução de captura. A taxa de transferência de NH₃ foi de 10,33 gNH₃ m⁻² h⁻¹. O pH do reservatório de efluente reduziu de 8,50 para 7,50 durante 1 hora de experimento. O consumo de alcalinidade geral foi de 4646 mgCaCO₃ L⁻¹, reduzindo de 8329 mgCaCO₃ L⁻¹ para 3683 mgCaCO₃ L⁻¹. A temperatura foi controlada e manteve-se em média 39,4 ± 0,6 °C. O pH da solução de H₂SO₄ subiu de 0,86 no tempo t=0 para 1,12 no tempo t= 60 min.

No segundo experimento, com módulo de membrana MICRODYN e ajustando o pH do efluente sintético, a concentração de N-NH₃ no efluente sintético reduziu 1548 mgN-NH₃ L⁻¹ em 1 hora de experimento, com recuperação de N-NH₃ de 1519 mgN-NH₃ L⁻¹, e a taxa de transferência de NH₃ foi de 15,19 gNH₃ m⁻² h⁻¹. O pH do reator foi ajustado sempre para manter variação menor que 0,2 unidades de pH, para isso foram gastos 22 mL de solução de NaOH 4 Mols L⁻¹, a média de pH durante o experimento foi de 8,4 ± 0,07. O consumo de alcalinidade geral foi de 3203 mgCaCO₃ L⁻¹, reduzindo de 8329 mgCaCO₃ L⁻¹ para 5126 mgCaCO₃ L⁻¹. A temperatura manteve-se em 39,0 ± 0,2 °C. O pH da solução de H₂SO₄ subiu de 0,97 no início para 1,36 no fim do experimento, aumento de 0,39.

No terceiro experimento, com módulo de PVC e membrana de ePTFE, sem ajuste do pH no efluente sintético, a concentração de N-NH₃ no efluente sintético reduziu 1498 mgN-NH₃ L⁻¹ em 1 hora de experimento, com recuperação de N-NH₃ de 509 mgN-NH₃ L⁻¹. A taxa de transferência foi de 10,12 gNH₃ m⁻² h⁻¹. O pH do reator manteve-se em média 8,33 ± 0,07, não sendo necessário o ajuste do mesmo. O consumo de alcalinidade foi de 2795 mgCaCO₃ L⁻¹, reduzindo de 8329 mgCaCO₃ L⁻¹ para 5534 mgCaCO₃ L⁻¹. A temperatura foi controlada e manteve-se em 38,4 ± 0,3 °C. O pH da solução de H₂SO₄ subiu de 0,82 no início para 0,91 no fim do experimento, aumento de 0,09.

Na Figura 1 são apresentados o pH dos efluentes sintéticos durante o experimento com as 3 configurações de membranas testadas.

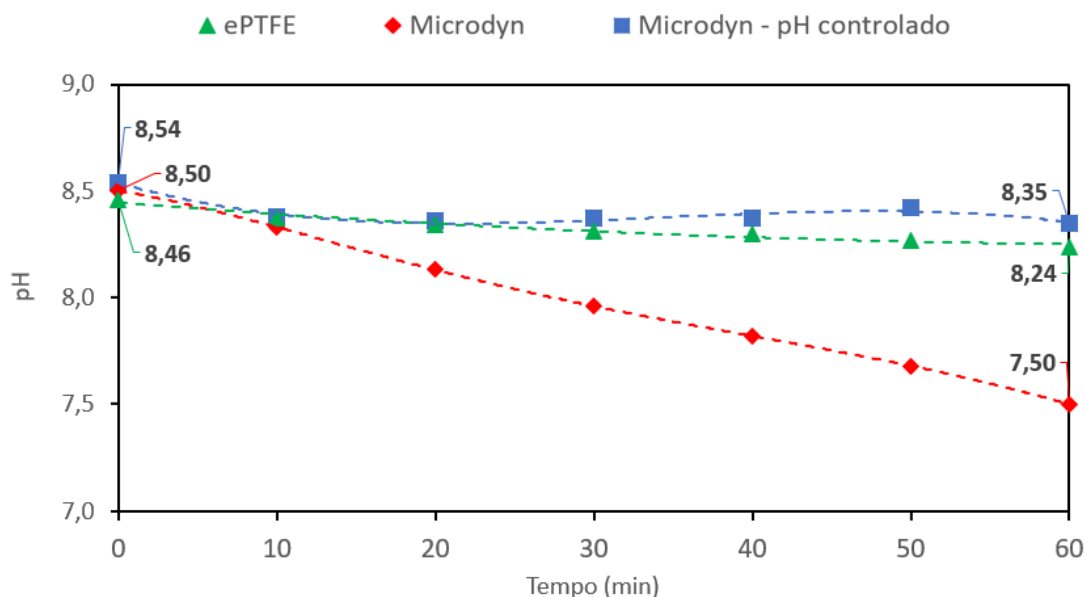


Figura 1: pH do efluente sintético das diferentes configurações de membranas testadas ao longo do experimento.

Na Figura 2, a alcalinidade inicial e final do efluente sintético nas três configurações testadas é apresentada.

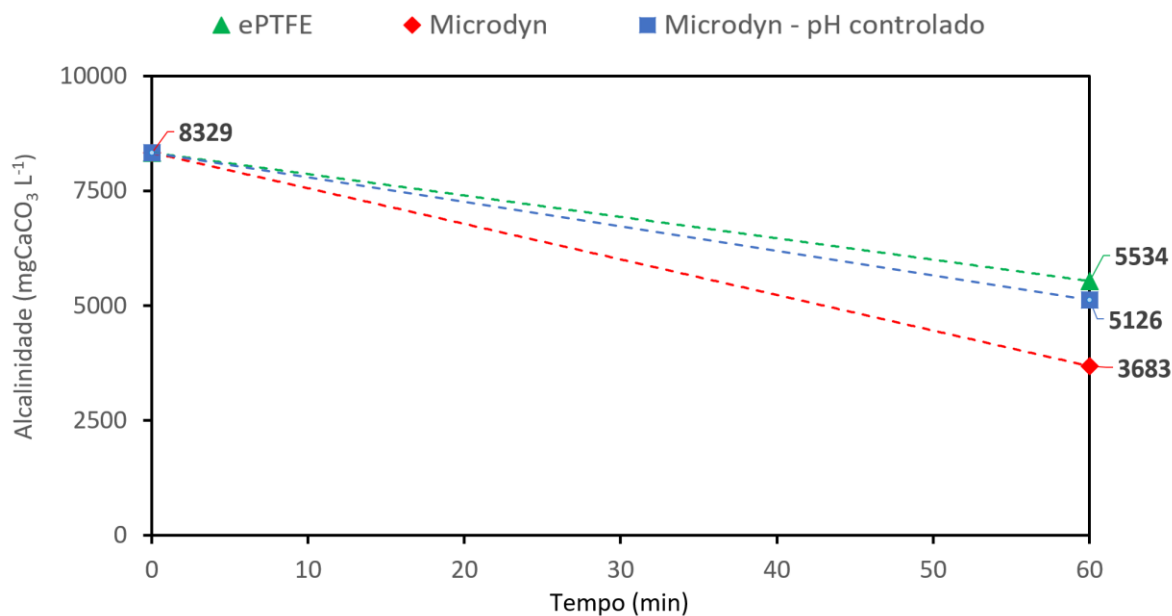


Figura 2: Alcalinidade do efluente sintético das diferentes configurações de membranas testadas ao longo do experimento.

A Figura 3 mostra a comparação entre NH₃ removida dos efluentes sintéticos durante o experimento com as três configurações testadas.

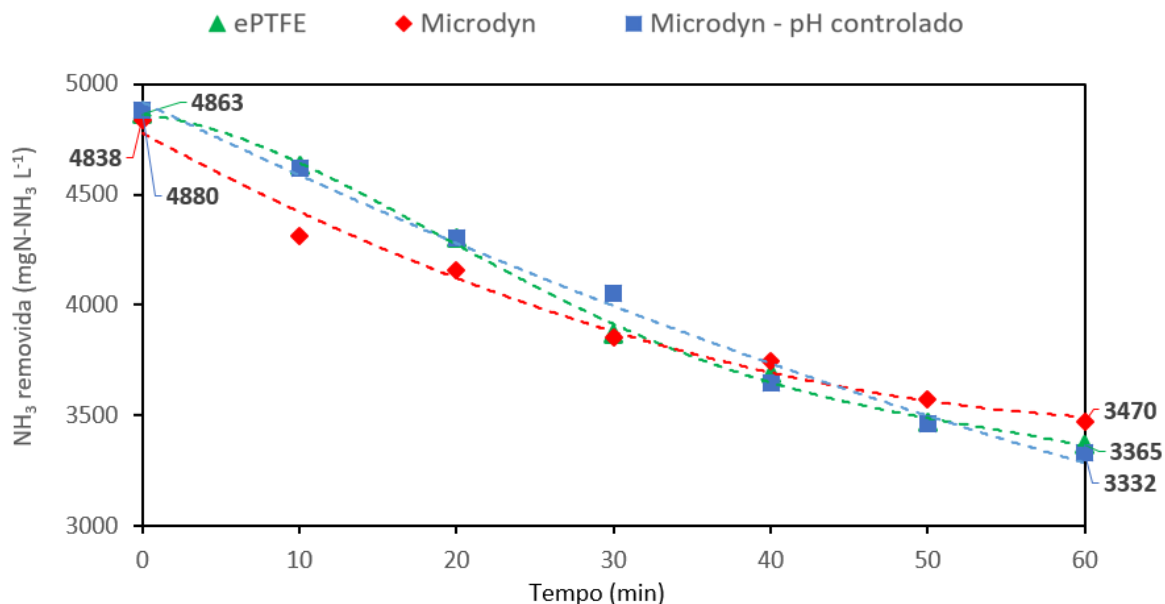


Figura 3: NH₃ removido efluente sintético das diferentes configurações de membranas testadas ao longo do experimento.

Por fim, a Figura 4 apresenta a NH₃ recuperada na solução absorvedora nas diferentes configurações de membranas testadas.

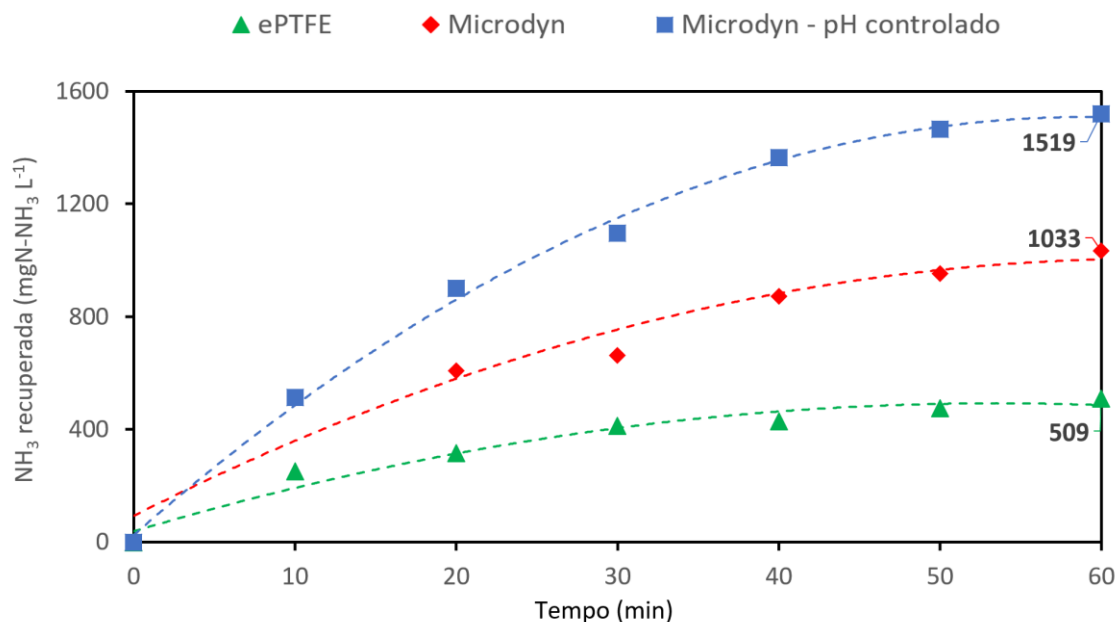


Figura 4: NH₃ recuperada do efluente sintético das diferentes configurações de membranas testadas ao longo do experimento.

ANÁLISE E DISCUSSÃO DOS RESULTADO

As três diferentes configurações de módulos com membranas testadas apresentaram excelente capacidade de remoção de NH₃, com resultado bastante parecidos. Entretanto, o módulo construído de PVC para a membrana de ePTFE, parece ter influenciado de forma negativa na recuperação da NH₃. Embora o módulo construído de PVC tenha influenciado na recuperação de NH₃, a membrana de ePTFE mostrou-se ser capaz de recuperar NH₃ em taxa de transferência de NH₃ muito semelhante ao observado no experimento com o módulo da membrana MICRODYN sem controle de pH.

A taxa de recuperação de NH₃ do módulo MICRODYN com controle de pH apresentou o melhor desempenho entre as configurações testadas, 98% da NH₃ removida no processo foi recuperada na solução ácida. No módulo MICRODYN sem controle de pH aproximadamente 75% da NH₃ removida foi recuperada. Já no módulo de PVC utilizando membrana de ePTFE, apenas 34% da NH₃ removida foi recuperada na solução ácida absorvedora.

Houve a necessidade de controlar o pH em uma das configurações testadas devido à baixa capacidade do reservatório (1 L). Pensando em um reator em escala real, com alimentação contínua, pode não ser necessário o controle do pH do sistema. Mais pesquisas são necessárias para evidenciar a viabilidade econômica de projetos que visam utilizar as MPG na recuperação e nutrientes.

CONCLUSÕES

Esses resultados mostraram a influência do pH do efluente no processo de recuperação de NH₃ utilizando MPG. Recomenda-se a utilização de materiais inertes nas confecções de módulos e membranas para recuperação de NH₃. Os resultados obtidos demonstraram que a utilização de MPG é uma tecnologia promissora para a remoção e recuperação de NH₃. Suas viabilidades econômicas, bem como a aplicação em sistemas de digestão anaeróbia, ainda precisam ser melhores estudadas, inclusive em escala real.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

1. KUNZ, A.; MUKHTAR, S. *Hydrophobic Membrane Technology For Ammonia Extraction From Wastewaters*. Engenharia Agrícola, v. 36, n. 2, p. 377–386, Abr. 2016.
2. JO, Y. et al. *The effects of ammonia acclimation on biogas recovery and the microbial population in continuous anaerobic digestion of swine manure*. Environmental Research, v. 212, p. 113483, 2022.
3. JIANG, Y. et al. *Ammonia inhibition and toxicity in anaerobic digestion: A critical review*. Journal of Water Process Engineering, v. 32, p. 100899, 2019.
4. LEE, W.; AN, S.; CHOI, Y. *Ammonia harvesting via membrane gas extraction at moderately alkaline pH: A step toward net-profitable nitrogen recovery from domestic wastewater*. Chemical Engineering Journal, v. 405, n. Mai 2020, p. 126662, 2021.
5. MUNASINGHE-ARACHCHIGE, S. P. et al. *Nitrogen-fertilizer recovery from urban sewage via gas permeable membrane: Process analysis, modeling, and intensification*. Chemical Engineering Journal, v. 411, Set. 2020, p. 128443, 2021.
6. DARESTANI, M. et al. *Hollow fibre membrane contactors for ammonia recovery: Current status and future developments*. Journal of Environmental Chemical Engineering, v. 5, n. 2, p. 1349–1359, 2017.
7. GONZALEZ-SALGADO, I.; GUIGUI, C.; SPERANDIO, M. *Transmembrane chemical absorption technology for ammonia recovery from wastewater: A critical review*. Chemical Engineering Journal, v. 444, n. Jan., p. 136491, 2022.
8. FERREIRA, E. d. S. B. et al. *Membranas de fibra oca de diversos materiais e suas aplicações*. Research, Society and Development, v. 10, n. 1, p. e55910111206-e55910111206, 2021.
9. SOTO-HERRANZ, M. et al. *Effect of acid flow rate, membrane surface area, and capture solution on the effectiveness of suspended gpm systems to recover ammonia*. Membranes, v. 11, n. 7, p. 538, 2021.
10. ZAREBSKA, A. et al. *Fouling mitigation in membrane distillation processes during ammonia stripping from pig manure*. Journal of Membrane Science, v. 484, p. 119-132, 2015.
11. RIVERA, F. et al. *A systematic study of ammonia recovery from anaerobic digestate using membrane-based separation*. Membranes, v. 12, n. 1, p. 19, 2021.
12. HOU, D. et al. *Hydrophobic gas transfer membranes for wastewater treatment and resource recovery*. Environmental Science & Technology, v. 53, n. 20, p. 11618-11635, 2019.
13. RONGWONG, W.; GOH, K. *Resource recovery from industrial wastewaters by hydrophobic membrane contactors: A review*. Journal of Environmental Chemical Engineering, v. 8, n. 5, p. 104242, 2020.
14. SHI, S. et al. *Recovery of nitrogen and phosphorus from livestock slurry with treatment technologies: A meta-analysis*. Waste Management, v. 144, n. Nov. 2021, p. 313–323, 2022.