



UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO NORTE
CENTRO DE TECNOLOGIA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA SANITÁRIA

Larissa Caroline Saraiva Ferreira

**RECUPERAÇÃO DE NUTRIENTES DE ESGOTO TRATADO APÓS
FILTRAÇÃO EM MEMBRANAS**

Natal
2016

Larissa Caroline Saraiva Ferreira

RECUPERAÇÃO DE NUTRIENTES DE ESGOTO TRATADO APÓS FILTRAÇÃO EM MEMBRANAS

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-graduação em Engenharia Sanitária da Universidade Federal do Rio Grande do Norte, como requisito parcial à obtenção do título de Mestre em Engenharia Sanitária.

Orientador: Prof. Dr. Cícero Onofre de Andrade Neto
Co-orientador: Prof. Dr. André Luís Calado de Araújo

Natal
2016

Catálogo da Publicação na Fonte.
Biblioteca Central Zila Mamede. Setor de Informação e Referência

Ferreira, Larissa Caroline Saraiva.

Recuperação de nutrientes de esgoto tratado após filtração em membranas
/ Larissa Caroline Saraiva Ferreira. - Natal, 2016.

37f. : il.

Orientador: Cícero Onofre de Andrade Neto.

Coorientador: André Luís Calado Araújo.

Dissertação (Mestrado em Engenharia Sanitária) – Universidade Federal do Rio Grande do Norte. Centro de Tecnologia. Programa de Pós-Graduação em Engenharia Sanitária.

1. Gerenciamento de concentrado - Dissertação. 2. Recirculação de concentrado - Dissertação. 3. Fertilizante líquido - Dissertação. I. Neto, Cícero Onofre de Andrade. II. Araújo, André Luís Calado. III. Título.

RN/UF/BCZM

CDU 628

LARISSA CAROLINE SARAIVA FERREIRA

**RECUPERAÇÃO DE NUTRIENTES DE ESGOTO TRATADO APÓS
FILTRAÇÃO EM MEMBRANAS**

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-graduação, em Engenharia Sanitária, da Universidade Federal do Rio Grande do Norte, como requisito parcial à obtenção do título de Mestre em Engenharia Sanitária.

BANCA EXAMINADORA

Dr. Cícero Onofre de Andrade Neto – Orientador – UFRN

Dr. André Luís Calado Araújo – Co-orientador – IFRN

Dra. Juliana Delgado Tinôco – Examinador Externo – CAERN

Dr. Marco Antônio Calazans Duarte – Examinador Externo – IFRN

Natal, 15 de julho de 2016

AGRADECIMENTOS

À Deus, por tão grande amor por mim, e por me sustentar com fé e perseverança na certeza de que tudo daria certo. Amém!

Aos amados meus pais, Conceição e Ferreira, pelos exemplos de vida, pelo apoio e amor incondicional, por me ensinarem o caminho que devia andar e nunca me desviar; às minhas irmãs pelo companheirismo, pelas distrações e momentos em família. Ao meu amado esposo, Evandro (Guinho), por todo amor dedicado a mim e por toda presteza em me ajudar; ao meu padrasto, Assis, pela convivência e encorajamento; à minha avó Maria, por todas as orações a meu favor; e à toda minha família, por acreditar em mim com votos de confiança e esperança.

Ao meu querido orientador, Cícero Onofre, pelos conhecimentos, experiências e ensinamentos adquiridos; pela paciência e pela oportunidade de trabalho desde a iniciação científica, TCC na graduação, até o mestrado; obrigada por confiar, defender e acreditar em mim e no meu trabalho.

Ao professor André Calado, pela co-orientação, pelas diversas oportunidades de tirar dúvidas e discussão do trabalho.

À Juliana Delgado Tinôno e Marco Antônio Calazans Duarte, participantes da banca examinadora, pelas contribuições para melhoria do trabalho.

Aos professores do PPgES, em especial a Karina Patrícia, Vanessa Bécker e Hélio Rodrigues, pelo incentivo e encorajamento a prosseguir.

À Pedro, secretário do PPgES, e Rosana, bolsista, pela presteza de atendimento.

Aos meus amigos da Universidade, Dani, Gió, Giovana, Carlos, Maria Helena, Hélio, Silvana, Michell, Marcos e Kelly, pelas boas companhias, pelos momentos de descontração e por tornar a vida acadêmica mais linda e inesquecível.

Aos bolsistas de Iniciação Científica, Amanda, Antônio, Edivaldo, Dani e Romerito, pela disposição em ajudar nas cansativas coletas e análises laboratoriais; tive muita sorte de tê-los comigo.

À Bam (Erivan), por toda ajuda e presteza durante as coletas na ETE experimental.

À Layane e Dayana, pela amizade e por todo conhecimento adquirido, fundamental para a concretização da pesquisa.

Ao IFRN, pela realização das análises de metais, e à Douglasnilson, técnico de laboratório, pela amizade, pelos conselhos, pela oportunidade de trabalho, pelas inúmeras ajudas e tira dúvidas nas análises laboratoriais.

Ao LARHISA (Laboratório de Recursos Hídricos e Saneamento Ambiental da Universidade Federal do Rio Grande do Norte) pelo espaço concedido para realização da pesquisa.

À CAPES, pela concessão da bolsa de mestrado.

RESUMO

Os concentrados de membranas resultantes do tratamento de esgotos sanitários possuem potencial para serem utilizados como fertilizante, devido a concentração de nutrientes presentes. Além de contribuir para o gerenciamento desses concentrados, que causam impacto quando dispostos inadequadamente no meio ambiente, a utilização na agricultura faz uso dos nutrientes, principalmente Nitrogênio e Fósforo, que são necessários para nutrição vegetal. Nesse sentido, membranas de nanofiltração e osmose inversa foram utilizadas para concentrar os nutrientes de esgoto sanitário biologicamente tratado, através do modo de recirculação do concentrado ao tanque de alimentação, afim de obter um concentrado rico em nutrientes de forma que fosse comparado a um fertilizante mineral líquido comercial. Foram realizados experimentos com e sem recirculação do concentrado e coletadas alíquotas do permeado e concentrado para caracterização físico-química, além de medições de fluxo com o tempo. Os resultados mostraram que as concentrações dos nutrientes dos concentrados das membranas foram estatisticamente inferiores aos padrões mínimos estabelecidos para que um fertilizante líquido possa ser comercializado para aplicação no solo. Além disso, o fluxo e a qualidade final dos permeados foram influenciados negativamente pelo processo de concentração. Apesar de não serem considerados adubos líquidos comerciais para aplicação no solo, de acordo com a Instrução Normativa vigente, os concentrados das membranas podem ser utilizados como fertilizante para cultivo hidropônico ou solução para pronto uso, já que para esses casos as concentrações mínimas exigidas dependem do fabricante.

Palavras chave: gerenciamento de concentrado, recirculação do concentrado, fertilizante líquido.

ABSTRACT

Membranes concentrates, obtained from sewage treatment, have potential for use as fertilizer due its concentration of nutrients, as well as contribute to the management of these concentrates. This concentrates may cause serious impacts when disposed improperly in the environment. Agricultural uses the nutrients, mainly Nitrogen and Phosphorus, which are necessary for plant nutrition. In these terms, nanofiltration and reverse osmosis membranes were used to concentrate the sewage nutrients treated biologically through recirculation mode to the feed tank, in order to obtain a concentrate rich in nutrient in order to be compared to a commercial liquid mineral fertilizer. Experiments were performed with and without the concentrate recirculation and collected permeate and concentrated aliquots for physicochemical characterization and flow measurements over time. The results showed that the concentration of the nutrients in membranes concentrates were statistically lower than the minimum standards set for a liquid fertilizer that can be marketed for soil application. Furthermore, the concentration process negatively influenced the flow and quality of the final permeated, although commercial liquid fertilizers are not considered for soil applications, according to the current Instruction Normative, concentrated in membranes can be used as fertilizer for hydroponics or solution for ready use, since in such cases the minimum concentrations requirements depend on the manufacturer.

Keywords: concentrated management, concentrate recirculating, liquid fertilizer.

SUMÁRIO

| | |
|---|-----|
| RESUMO..... | vi |
| ABSTRACT | vii |
| 1 INTRODUÇÃO..... | 1 |
| 2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA | 3 |
| 2.1 Fundamentos da tecnologia de membranas | 3 |
| 2.2 Principais configurações utilizadas..... | 5 |
| 2.2.1 Operação sem recirculação | 6 |
| 2.2.2 Operação com recirculação | 6 |
| 2.3 Gerenciamento do concentrado | 7 |
| 2.4 Aproveitamento de nutrientes de esgotos | 9 |
| 3 MATERIAL E MÉTODOS | 11 |
| 3.1 Unidade Piloto..... | 11 |
| 3.2 Delineamento experimental..... | 14 |
| 3.3 Limpeza química das membranas | 15 |
| 3.4 Influência do processo de concentração na qualidade do permeado | 16 |
| 3.5 Avaliação dos concentrados como fertilizantes líquidos | 16 |
| 3.6 Métodos Analíticos | 17 |
| 3.7 Tratamento estatístico dos dados | 17 |
| 4 RESULTADOS | 18 |
| 4.1 Fluxos dos permeados | 18 |
| 4.2 Concentração do esgoto tratado ultrafiltrado (alimentação)..... | 19 |
| 4.3 Influência do processo de concentração na qualidade do permeado | 20 |
| 4.4 Comparação dos concentrados obtidos com os padrões de uso..... | 21 |
| 5 DISCUSSÃO..... | 22 |
| 6 CONCLUSÕES..... | 25 |
| REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS | 27 |

1 INTRODUÇÃO

O processo de separação por membranas no tratamento de esgotos, apesar de constituir excelente barreira contra patógenos e contaminantes, produz uma corrente líquida chamada de concentrado ou rejeito, contendo as substâncias retidas pelas membranas. As características e o volume do concentrado produzido dependem, essencialmente, da membrana utilizada, da qualidade da água de alimentação e do modo de operação do sistema, se operado com recirculação do concentrado ou não.

As membranas de nanofiltração (NF) e osmose inversa (OI), particularmente, são consideradas como barreira final para remoção de um grande número de contaminantes, como, por exemplo, matéria orgânica de origem natural, nutrientes, subprodutos da desinfecção e desreguladores endócrinos (CHELME-AYALA *et al.*, 2013). Assim, os concentrados advindos de membranas de NF e OI apresentam carga poluente e, por isso, precisam ser dispostos de forma segura no ambiente.

As opções de gerenciamento do concentrado incluem a descarga em águas superficiais, descarga em redes esgoto, injeção em poços profundos, lagoas de evaporação e aplicação em solos para irrigação. A seleção do método de disposição precisa considerar os custos, os impactos ambientais decorrentes da disposição desse concentrado, a complexidade de licenciamento e dos regulamentos, disponibilidade de áreas, uso de energia e facilidade de implementação e operação dos processos envolvidos XU *et al.*, 2013).

Dentre as alternativas de disposição, as práticas de irrigação mostram-se adequadas como destino final dos concentrados de membranas de NF e OI no tratamento de esgotos, devido as concentrações de nutrientes existentes e a potencialidade de utilização como fertilizante na agricultura. Contudo, é necessário atentar para a salinidade, que pode ser prejudicial ao desenvolvimento vegetal, já que essas membranas além de reterem nutrientes também retêm íons de sódio. Ademais, o lançamento de nutrientes como Nitrogênio e Fósforo podem causar eutrofização aos corpos aquáticos.

O aproveitamento de nutrientes como fertilizante é ainda mais evidenciado quando se considera que o crescimento populacional e a demanda por alimentos têm levado ao fim e esgotamento natural tanto das fontes de energia atualmente utilizadas na produção de amônia para fertilizantes nitrogenados quanto das reservas

das rochas fosfáticas globais usadas para produção do fósforo (DAWSON e HILTON, 2011). Nesse sentido, o uso da tecnologia de membranas filtrantes na recuperação desses nutrientes é de grande relevância.

Dentre os dois modos de operação de filtração com membranas, o modo sem recirculação (mais convencional) é utilizado nos processos de purificação de soluções, em que o permeado é coletado à parte e o concentrado é descartado. Contudo, quando se deseja concentrar soluções, opta-se pelo modo de operação com recirculação, em que o permeado também é coletado à parte, mas o concentrado retorna à alimentação, de forma que o concentrado final do processo conterá a mesma quantidade inicial dos constituintes, porém em um volume menor.

Apesar de concentrar soluções, a operação com recirculação do concentrado traz como desvantagem constante queda de fluxo e aumento das concentrações dos íons no permeado, já que quanto mais concentrada a alimentação, maior a concentração dos íons no permeado produzido. Assim, dependendo do uso que se fará do permeado (o que implica em uma determinada qualidade), o processo de concentração será limitado.

Dessa forma, os nutrientes presentes no concentrado de um sistema de membranas tratando esgoto secundário, operado com recirculação, estarão presentes em maior concentração e poderão ser comparados aos fertilizantes líquidos minerais, de acordo com a Instrução Normativa nº 5 do Ministério da Agricultura, Pecuária e Abastecimento (MAPA), que regulamenta as concentrações mínimas de nutrientes para um fertilizante ser comercializado. Para essa constatação, é necessário fazer uma comparação dos concentrados com os padrões mínimos exigidos de cada nutriente pela Norma. Ademais, o concentrado terá menor volume de esgoto, que irá diminuir os custos de transporte até as áreas de aplicação de cultivos.

Sendo assim, este trabalho analisou o emprego de membranas NF e OI para recuperar nutrientes de esgoto anaeróbico tratado, através do modo recirculação, a fim de obter um adubo líquido concentrado. Além disso, foi comparado o desempenho das membranas de NF e OI na concentração dos nutrientes, determinado o fator de redução volumétrica alcançado e analisada a influência da concentração da alimentação nos fluxos e na qualidade final do permeado.

2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2.1 Fundamentos da tecnologia de membranas

O processo de filtração com membranas permite a separação de duas soluções através de uma membrana, impulsionada por uma força motriz, geralmente a pressão, gerando dois fluxos diferentes, o permeado e o concentrado (Figura 1). A membrana funciona como uma barreira seletiva entre duas fases, sendo o permeado o líquido que consegue atravessar a membrana e o concentrado a corrente líquida rejeitada pelo processo de separação.

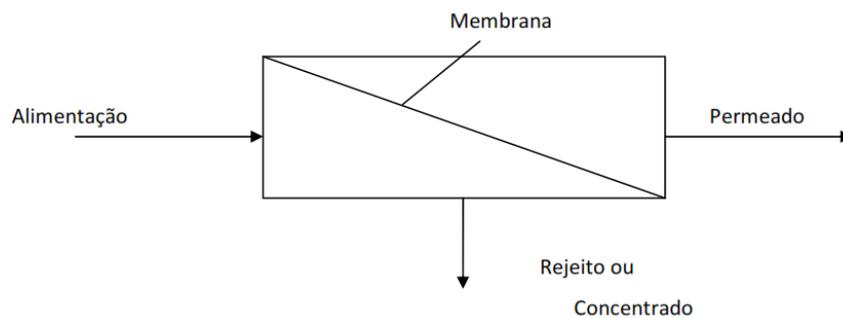


Figura 1. Esquema básico de funcionamento de membrana de filtração.
Fonte: Chamon (2011).

Membranas são sistemas de separação física, ou seja, não ocorre transformação química ou biológica de componentes durante o processo de filtração. A seletividade das membranas é variada por meio do tamanho dos poros ou pela alteração das propriedades físico-químicas dos polímeros componentes das membranas, principalmente dos polímeros localizados nas superfícies (SCHNEIDER e TSUTIYA, 2001).

As membranas mais utilizadas no tratamento de esgotos são as de microfiltração (MF), ultrafiltração (UF), nanofiltração (NF) e osmose inversa (OI) (Tabela 1). Elas se diferenciam quanto ao tamanho das partículas ou moléculas que são capazes de reter e na pressão necessária para impulsionar o sistema de filtração (VAN DER BRUGGEN *et. al.*, 2003a).

A membrana de MF é a que tem os maiores poros, variando de 0,1 μm a 10 μm e maior permeabilidade, de modo que o fluxo de água é suficientemente obtido com baixas pressões (< 2 bar). Componentes maiores que o tamanho do poro são removidos pelo mecanismo de exclusão por tamanho. A de UF possui poros menores que a de MF, na ordem de 2 a 100 nm, e por isso tem permeabilidade menor e opera

com pressões maiores (entre 2 e 10 bar). Ambas membranas são utilizadas para remoção de partículas e microorganismos (VAN DER BRUGGEN *et al.*, 2003a).

Tabela 1. Características gerais dos processos de separação por membranas.

| Processo de membrana | Tamanho dos poros | Pressão (bar) | Características do permeado | Constituintes removidos |
|-----------------------|---------------------|---------------|---------------------------------------|---|
| Microfiltração | Macroporos (>50nm) | < 2 | Água + Sólidos dissolvidos | SST, turbidez, cistos e oocistos de protozoários, algumas bactérias e vírus |
| Ultrafiltração | Mesoporos (2-50 nm) | 2 - 10 | Água + Moléculas pequenas | Macromoléculas, coloides, alguns vírus, a maioria das bactérias e proteínas |
| Nanofiltração | Microporos (<2 nm) | 5 - 40 | Água + Moléculas muito pequenas, íons | Moléculas pequenas, dureza e vírus |
| Osmose Inversa | Densa (<2 nm) | 8 - 200 | Água + Moléculas muito pequenas, íons | Muitas moléculas pequenas, cor, dureza, sulfatos, nitrato, sódio e outros íons. |

Fonte: METCAL & EDDY (2003); SCHNEIDER E TSUTIYA (2001).

Quando se deseja a remoção de moléculas ou íons, as membranas de NF e OI são as mais indicadas. A NF possui poros em torno de 1 nm e é geralmente utilizada para remover íons multivalentes, enquanto a OI é considerada uma membrana densa (sem poros) e é utilizada quando se deseja remover íons monovalentes. Para esse tipo de filtração são necessárias pressões altas (Tabela 1) para possibilitar o fluxo de água através da membrana (VAN DER BRUGGEN *et al.*, 2003a).

Embora os sistemas de membrana sejam eficientes na remoção de compostos suspensos, moleculares e iônicos, um dos principais problemas nos processos conduzidos por pressão é a redução do fluxo de permeado devido à incrustação da membrana, resultando em aumento de custos de funcionamento. A incrustação é o processo que resulta na perda do desempenho de uma membrana devido à deposição de substâncias em suspensão ou dissolvida na sua superfície e nos poros e pode ser reduzida através de retrolavagens, limpezas químicas e/ou funcionamento do sistema com operação otimizada (ZHANG *et al.*, 2012), como por exemplo operação utilizando fluxos abaixo do qual não há diminuição do fluxo com o tempo e acima do qual observa-se incrustação, chamado *fluxo crítico* (FIELD *et al.*, 1995).

Para diminuir os custos com a operação do sistema, devido ao aumento da demanda de energia para manter a vazão constante, custos com manutenção, limpezas químicas e redução da expectativa de vida da membrana, há a necessidade

de otimização do sistema para definição de condições ótimas de pressão; além da necessidade de identificação e quantificação de incrustações da alimentação, desenvolvimento de pré-tratamento adequado e processos de prevenção de incrustação.

2.2 Principais configurações utilizadas

Os arranjos modulares em sistemas de membranas são utilizados para permitir o aumento do rendimento de produção de permeados dos módulos e com isso propiciar maiores vazões. Isso porque em membranas de OI, por exemplo, os rendimentos tendem a ser mais baixos já que a membrana é considerada densa. O termo rendimento é aplicado para definir a porcentagem de vazão de água permeada em relação à vazão de alimentação do sistema, e depende do tamanho do poro da membrana e da vazão de concentrado do sistema (Tabela 2).

Tabela 2. Rendimentos típicos de produção de permeados de membranas.

| Membranas | Rendimento |
|------------------|--|
| Microfiltração | 90 a 100% |
| Ultrafiltração | 90% |
| Nanofiltração | 80 a 90% |
| Osmose Inversa | 25 a 50% - Dessalinização de água do mar |
| | 65 a 85% - Tratamento de efluente secundário |

Fonte: Schneider e Tsutiya (2001).

Os melhores rendimentos são obtidos em membranas de microfiltração e ultrafiltração, uma vez que permitem maior fluxo de permeado. Contudo, arranjos modulares são utilizados para aumentar a escala nesses sistemas. Assim, é utilizada a combinação de vários blocos em paralelo para propiciar maiores vazões. Em sistemas de NF e OI, onde são utilizados elementos de membranas espirais, que têm como característica rendimentos baixos, aumentos de vazão podem ser obtidos tanto pela recirculação do concentrado, quanto pela utilização de elementos de membranas em série (SCHNEIDER E TSUTIYA, 2001).

As configurações utilizadas em sistemas de membranas são a de operação convencional (sem recirculação) e operação com recirculação. A escolha da configuração dependerá da qualidade desejada do permeado e se há intenção de purificar ou de obter uma solução concentrada ao final do processo.

2.2.1 Operação sem recirculação

Essa configuração é utilizada quando se deseja purificar soluções. Nela, o permeado é a fração importante do processo e por isso não pode haver variações na qualidade. Para isso, o permeado é coletado à parte e o concentrado é descartado, pois caso fosse retornado ao início do processo (alimentação), ela seria cada vez mais concentrada e assim aumentaria as concentrações das substâncias no permeado que se desejaria remover.

À exemplo do tratamento de esgotos, membranas de MF e UF são utilizadas na remoção de sólidos suspensos, matéria orgânica particulada e microorganismos (SUBTIL *et al.*, 2013); enquanto que membranas de NF e OI são usadas principalmente para remover nutrientes, desreguladores endócrinos, dureza e salinidade (MOHAMMAD *et al.*, 2015; ANDRADE *et al.*, 2012; DIALYNAS e DIAMADOPOULOS, 2009), tanto para atendimento ao lançamento em corpos aquáticos como para reúso. Dessa forma, o permeado precisa ter qualidade constante tanto para o aproveitamento quanto para o descarte.

Outros exemplos desse tipo de operação, são aplicações de esterilização, clarificação de vinhos, cervejas e sucos e purificação de águas (CIANCI *et al.*, 2005; MIERZWA *et al.*, 2008), para os casos da MF e UF; e a tradicional aplicação na dessalinização de águas salobras e do mar, no tratamento de águas duras e de águas com cor e compostos orgânicos, para o caso das membranas de NF e OI (SCHNEIDER E TSUTIYA, 2001).

2.2.2 Operação com recirculação

Essa configuração é utilizada quando se deseja concentrar a corrente líquida da alimentação para obter uma solução concentrada ao final do processo. O permeado é recolhido à parte enquanto o concentrado é retornado ao início do processo. Podem ser utilizadas membranas de baixa pressão (MF ou UF) ou de alta pressão (NF e OI), dependendo do tipo de substância a ser concentrada e do fator de concentração que se deseja ou que seja possível alcançar.

O fator de redução volumétrica é a relação entre o volume de líquido processado (alimentação) e o de concentrado restante do processo. Quanto maior a pressão aplicada, menor o tamanho do poro da membrana e maior o volume filtrado, maior será o fator de concentração, ou seja, mais concentrada será a solução.

Essa operação também pode ser utilizada para aumentar o rendimento de elementos de NF ou OI, em sistemas de purificação de soluções, uma vez que a recirculação aumenta a recuperação de permeado. Contudo, a desvantagem é que à medida que a alimentação fica mais concentrada, o permeado produzido também é mais concentrado, já que a qualidade do permeado depende da qualidade da alimentação. Além disso, quanto maior for a concentração, maior a queda de fluxo com o tempo, devido à resistência causada pelo aumento da pressão osmótica.

A queda de fluxo com o tempo já ocorre naturalmente devido ao processo de incrustação da membrana, contudo, quanto mais concentrada a alimentação, maior a pressão osmótica da solução e maior deve ser a pressão aplicada para equilibrar o declínio do fluxo.

Outras aplicações dessa configuração são o uso de membranas de MF e UF para concentração de suco de frutas, na recuperação de proteínas do soro de queijo, recuperação de óleos (HABERT *et al.*, 2006), e o uso de membranas de NF e OI na recuperação de amônia e nitrato de efluentes, na concentração de vinhaça e concentração de sucos (Fu *et al.*, 2011; GOMES *et al.*, 2011; HÄYRYNEN *et al.*, 2009; SIPOLI *et al.*, 2012);

2.3 Gerenciamento do concentrado

As características dos concentrados de membranas dependem do tipo de membrana usada, da qualidade da água de alimentação, do método de pré-tratamento e dos produtos químicos que podem ser utilizados. Por outro lado, o volume do concentrado (rejeito) depende da qualidade da água e do sistema de membrana usado, variando de 1 a 10% do fluxo de água de alimentação para MF e UF, de 25 a 30% para NF e de 15 a 60% para OI (VAN DER BRUGGEN *et al.*, 2003b).

Os constituintes que são tipicamente encontrados nos concentrados de membranas de MF e UF são sólidos suspensos totais (SST), turbidez, macromoléculas e patógenos. Para NF e OI, devido as suas capacidades de rejeitar componentes à nível de nanômetros, seus concentrados podem conter dureza, pequenas moléculas, compostos orgânicos sintéticos e íons, como cloreto, fosfato, amônio e bicarbonato (TCHOBANOGLOUS *et al.*, 2003).

Há algumas opções para a disposição de concentrados, sendo elas: (1) disposição em águas superficiais, (2) disposição no solo, (3) aplicação como

fertilizantes, (4) Injeção em aquíferos profundos (aquíferos de água não potável), e (5) descarga em lagoa da evaporação (MOHAMED *et al.*, 2005).

A descarga do concentrado em águas superficiais (principalmente marinhas) são as mais utilizadas para os sistemas de dessalinização, já que as estações com membranas geralmente localizam-se próximas à essas áreas. Deve ser considerada a compatibilidade do concentrado com o corpo de água receptor quanto ao impacto da salinidade (MICKLEY, 2004). Para os casos de membranas que tratam esgoto, devido às concentrações de nutrientes, deve ser avaliado o risco de eutrofização dos corpos aquáticos receptores.

A aplicação no solo inclui uso de lagoas de infiltração, bacias de infiltração rápida e irrigação. Fatores associados a essa aplicação incluem a tolerância da vegetação à qualidade da água e atendimento aos padrões de qualidade do solo. Contudo, quando os níveis de salinidade são excessivos, espécies tolerantes ao sal (plantas halófitas) podem ser utilizadas (MICKLEY, 2004).

Outro método de disposição é a lagoa de evaporação, indicada apenas para pequenos volumes de concentrados e para climas relativamente quentes e secos, com altas taxas de evaporação (REISS E VERGARA, 2003). Essa opção pode ser utilizada para concentrados advindo de sistemas que utilizam o modo de operação com recirculação do concentrado em que há redução do volume a ser disposto.

A disposição em poços profundos introduz o concentrado em formações de rochas porosas no subsolo. Para essa opção ser eficaz, o aquífero receptor deve ter a capacidade de comportar o volume total do concentrado produzido durante a vida da estação de tratamento que utiliza as membranas e ser hidraulicamente isolado de outros aquíferos (CHELME-AYALA *et al.*, 2013).

Há também os processos oxidativos avançados (POAs), que são utilizados para tratar os concentrados antes de serem dispostos no ambiente. Eles são utilizados para os concentrados ricos em matéria orgânica e micropoluentes persistentes, já que são capazes de remover essa carga poluente (PÉREZ-CONZÁLEZ *et al.*, 2012).

Dentre as opções de disposição, quando se considera um concentrado advindo de membranas que tratam esgotos sanitários, a aplicação como fertilizante mostra-se mais atrativa por fazer uso dos nutrientes presentes no esgoto.

2.4 Aproveitamento de nutrientes de esgotos

De maneira geral, os solos não possuem todos os nutrientes nas quantidades e disponibilidades necessárias para as culturas, havendo, portanto, a necessidade de fertilização mineral e/ou orgânica para fornecimento suplementar de nutriente às plantas (PIVELI *et al.*, 2009). Dessa forma, dentre as opções de disposição do concentrado de membrana, a técnica de aplicação no solo para irrigação se mostra a mais adequada quando o concentrado a ser disposto é proveniente de sistemas de membranas que tratam esgoto, devido a presença de nutrientes.

O aproveitamento de águas residuárias tratadas para fins paisagísticos e para irrigação de culturas é uma prática amplamente aceita por economizar água e fazer uso dos elementos fertilizantes nelas contidos (MCCARTY *et al.*, 2011). Além do aporte de água, a irrigação com esgoto contribui com o aporte de nutrientes, cujas demandas são variáveis em função das características do solo e da cultura, podendo complementar com parcela significativa, e de forma contínua, a fertilização mineral convencional (PIVELI *et al.*, 2009).

Pesquisas realizadas em algumas Universidades do Brasil aplicaram esgotos tratados na agricultura, e, no geral, os resultados experimentais agrônômicos foram considerados bastante positivos quando se compararam os dados de produtividade de parcelas irrigadas convencionalmente (com água e nutrientes) com aquelas que receberam esgoto tratado. Estes resultados sinalizam, fortemente, as vantagens econômicas efetivas do aporte de nutrientes e reúso de água provenientes do esgoto (PIVELI *et al.*, 2009).

A aplicação de esgotos tratados especificamente no cultivo de forragem verde hidropônica, técnica que permite o crescimento e desenvolvimento de vegetais através do contato direto de uma solução nutritiva, nesse caso o esgoto, sem o suporte físico e nutricional do solo, foi desenvolvida na Universidade Federal do Rio Grande do Norte (UFRN). Os resultados das pesquisas comprovaram a viabilidade do uso de esgoto tratado em sistema totalmente anaeróbio (decanto-digestor seguido de filtro anaeróbio) para substituir as soluções químicas usuais no cultivo hidropônico, com técnica do filme nutriente na produção de forragem verde hidropônica (MELO *et al.*, 2009).

Um ponto a ser destacado na utilização de esgoto tratado na agricultura é o custo com o transporte até os campos de irrigação. No entanto, esses custos podem

ser reduzidos através da diminuição do volume, que pode ser obtida com a retirada de parte da fase líquida da água do esgoto afim de concentrar os nutrientes, por meio da utilização de membranas de NF e OI operando em modo de recirculação do concentrado para o tanque de alimentação, até que a concentração desejada ou possível seja alcançada.

O desenvolvimento e aplicação de tecnologias, como membranas filtrantes, que recuperem nutrientes afim de substituir ou complementar fertilizantes minerais, fica ainda mais justificado quando consideramos que os custos de nutrientes como fósforo e nitrogênio tendem a aumentar, devido ao esgotamento de rochas fosfáticas no mundo e ao alto gasto energético necessário para produção química do nitrogênio. Assim, a necessidade de fontes alternativas de fósforo e nitrogênio tendem a aumentar e a recuperação desses nutrientes em águas residuárias urbanas mostra-se uma opção promissora (JÖNSSON *et al.*, 2004; SCHÜTTE *et al.*, 2015).

A pesquisa desenvolvida por Silva *et al.* (2014), com a aplicação de membranas de NF e OI na remoção de nutrientes de esgoto doméstico após tratamento com filtro anaeróbico seguido de biofiltros aerados submerso, concluiu que as membranas foram eficientes na remoção de fósforo (100%) e nitrogênio amoniacal (97%), e que os concentrados têm elevado potencial para uso na agricultura como adubo líquido, já que exibiram concentrações na membrana de nanofiltração de 35,46 mg NH₃/L e 28,50 mg P/L e na osmose inversa de 51,42 mg NH₃/L e 36,47 mg P/L. Contudo, é necessário atentar para a salinidade e sodicidade desses concentrados, que podem ser prejudiciais às plantas, mas que podem ser corrigidas através da diluição.

Apesar da potencialidade do uso do concentrado como fertilizante, para que este possa ser comercializado como tal, é preciso atender as especificações dos teores mínimos exigidos para cada nutriente pelo anexo I da Instrução Normativa nº 5 do Ministério da Agricultura, Pecuária e Abastecimento (MAPA), que dispõe sobre definições e normas sobre as especificações e as garantias, as tolerâncias, o registro, a embalagem e a rotulagem dos fertilizantes minerais destinados à agricultura.

Essa norma especifica diferentes concentrações mínimas de acordo com a natureza física dos fertilizantes, sejam eles sólidos ou líquidos, e de acordo com o tipo de aplicação (diretamente no solo, fertirrigação, aspersão foliar; cultivo hidropônico, via semente ou solução para pronto uso). A tabela 3 mostra os teores mínimos exigidos para aplicação diretamente no solo. Dentre as outras aplicações, essa é a que contém as menores exigências de concentrações mínimas de nutrientes.

Tabela 3. Teores mínimos de cada nutriente em porcentagem mássica para um fertilizante líquido para aplicação no solo.

| Nutriente | Garantia (%) |
|--|---------------------|
| NPK (N + P ₂ O ₅ + K ₂ O) | 18,00 |
| Magnésio (Mg) | 0,50 |
| Enxofre (S) | 0,50 |
| Boro (B) | 0,01 |
| Cobalto (Co) | 0,005 |
| Cloro (Cl) | 0,10 |
| Ferro (Fe) | 0,10 |
| Manganês (Mn) | 0,05 |
| Molibdênio (Mo) | 0,005 |
| Silício (Si) | 0,50 |
| Zinco (Zn) | 0,05 |
| Cobre (Cu) | 0,05 |

Fonte: Brasil (2007).

Além de avaliar a informação nutricional, para aplicar esses concentrados na irrigação é necessário analisar a compatibilidade da mistura com a qualidade da água para irrigação após diluição. A qualidade da água de irrigação é avaliada em função de três critérios básicos: salinidade, sodicidade e toxicidade (ALMEIDA, 2010).

O critério de salinidade avalia o risco do uso da água no aumento das concentrações de sais, com o correspondente efeito osmótico e diminuição de rendimentos dos cultivos. O critério de sodicidade analisa o risco de que se induza uma elevada porcentagem de sódio trocável, com deterioração da estrutura do solo. E o critério de toxicidade estuda os problemas advindo de alguns íons acumulados nos tecidos das plantas (ALMEIDA, 2010).

3 MATERIAL E MÉTODOS

3.1 Unidade Piloto

Os experimentos foram realizados na estação experimental de tratamento de esgotos (EETE) da Universidade Federal do Rio Grande do Norte, localizada no Campus Central. A EETE é composta de tanque séptico seguido de filtro anaeróbio e pós-tratamento com membranas filtrantes de ultrafiltração (UF), nanofiltração (NF) e osmose inversa (OI), em escala piloto. O esgoto afluente a esta unidade experimental, é essencialmente doméstico, sendo proveniente das residências universitárias, do Departamento de Educação Física e do restaurante universitário do referido campus.

Após o tratamento biológico, o efluente do filtro anaeróbio foi encaminhado para membrana de ultrafiltração (UF), para realizar o pré-tratamento, e o efluente da UF foi encaminhado para as membranas de nanofiltração (NF) e osmose inversa (OI) em escala piloto. Foram utilizados dois sistemas de filtração, um destinado à membrana de baixa pressão (UF) e outro às membranas de alta pressão (NF e OI), sendo neste último utilizada uma membrana por vez.

Os sistemas de filtração (Figura 2) eram compostos por tanque de alimentação e permeado, suporte das membranas em polímero reforçado em fibra de vidro (PRFV, bomba centrífuga, válvulas globo para controle da vazão e ajuste de pressão, válvulas esfera para isolamento das bombas e das diferentes linhas do processo, temporizador, quadro elétrico, rotâmetros e manômetros.



Figura 2. Sistema de filtração da UF (esquerda) e NF e OI (direita).

Os sistemas possibilitavam a operação no modo sem e com recirculação do concentrado ao tanque de alimentação (Figura 3) e funcionaram da seguinte forma: (1) alimentação com o permeado da UF no tanque de alimentação; (2) bombeamento para o módulo das membranas; separação em duas correntes líquidas: (3) permeado, que foi encaminhado para o tanque de permeado; e (4) concentrado, que ou foi recirculado para o tanque de alimentação (com recirculação) ou foi descartado (sem recirculação).

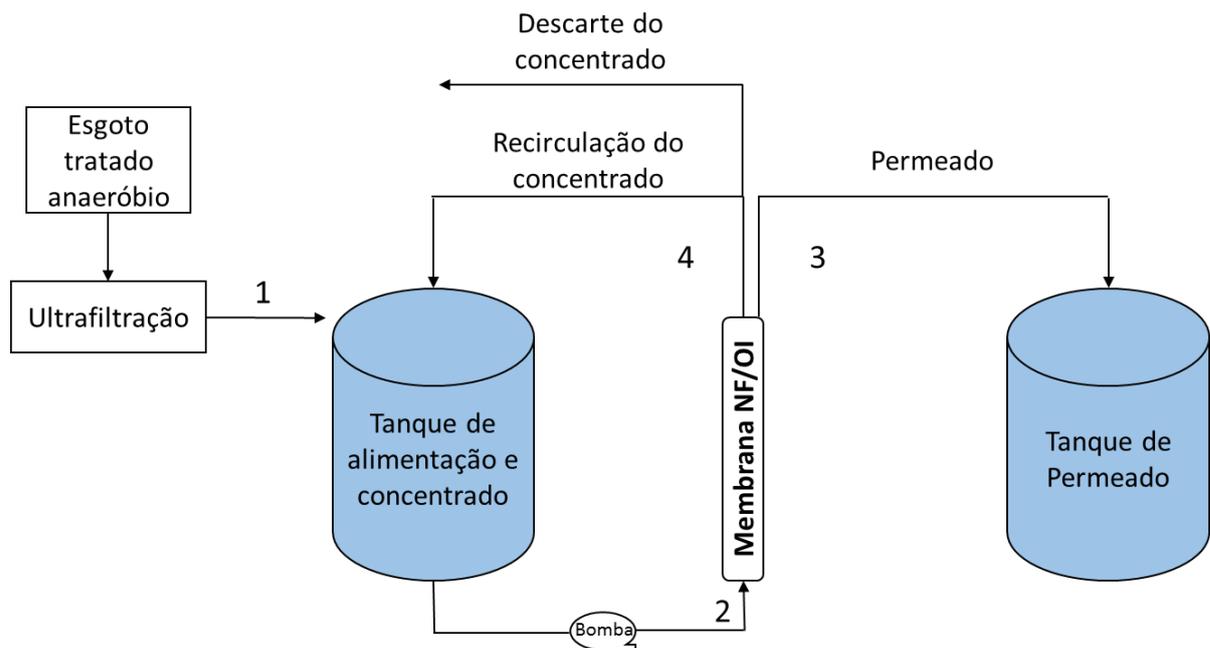


Figura 3. Desenho esquemático do sistema de filtração das membranas. 1. Alimentação, 2. Bombeamento do esgoto para a membrana, 3. Permeado e 4. Recirculação ou não do concentrado.

Os módulos foram adquiridos da PAM Membranas e as principais características das membranas de UF, NF e OI que foram utilizadas estão dispostas na Tabela 4.

Tabela 4. Principais características das membranas de UF, NF e OI.

| Características | Membranas | | |
|-----------------------------------|---|-----------------------------|----------------------------|
| | Ultrafiltração | Nanofiltração | Osmose Inversa |
| Modelo | PAM Membranas | NF90 2540 | TW30 2540 |
| Configuração | Fibra oca | Espiral | Espiral |
| Tipo de filtração | Tangencial | Tangencial | Tangencial |
| Material de fabricação | Polietersulfona | Poliamida | Poliamida |
| Área da membrana | 4,085 m ² | 2,5 m ² | 2,5 m ² |
| Pressão máxima | 5 bar | 15 bar | 15 bar |
| Temperatura máxima | 55 °C | 45° C | 45° C |
| Faixa de pH | 4 a 10 | 2 a 11 | 2 a 11 |
| Retenção esperada pelo fabricante | 95% dos compostos com massa molar superior a 50 KDa | 97% para sais multivalentes | 99% para sais monovalentes |

Fonte: PAM Membranas (2012).

3.2 Delineamento experimental

Para atingir os objetivos da pesquisa, foram obtidos permeado da membrana de UF e permeado e concentrado das membranas de NF e OI, estas operadas através dos modos sem e com recirculação do concentrado para o tanque de alimentação. Os ensaios foram realizados em batelada e o permeado e concentrado restante de cada experimento foi caracterizado físico-quimicamente, totalizando 20 coletas, sendo 10 coletas para cada membrana (Figura 4).

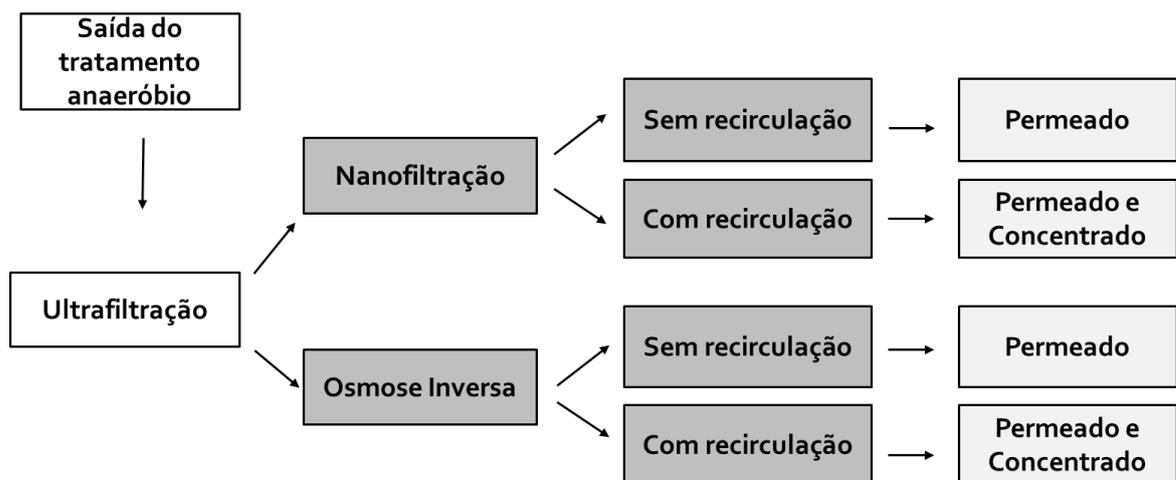


Figura 4. Esquema dos experimentos realizados na pesquisa.

A pressão de trabalho utilizada para operar a membrana de UF foi 1 bar e para as membranas de NF e OI 5 bar. Por questões de limitação da bomba de alta pressão, não foi possível determinar a pressão ótima de operação para as membranas de NF e OI, sendo utilizada, portanto, a máxima pressão disponível de 5 bar.

Na operação sem recirculação, o concentrado era descartado enquanto o permeado era encaminhado para o tanque de permeado. Colocava-se uma quantidade de esgoto anaeróbio ultrafiltrado no tanque de alimentação das membranas que fosse suficiente para produzir um permeado sem os vestígios da água de lavagem que antes estava na tubulação do sistema. O permeado era coletado quando a condutividade elétrica apresentava valores constantes de medição com o tempo.

Na operação com recirculação, eram filtrados 75 litros do esgoto anaeróbio ultrafiltrado, dividido em duas etapas. Na primeira etapa, eram filtrados 40 litros, que se transformavam em 35 litros de permeado e 5 litros de concentrado (o sistema desligava automaticamente quando atingia o nível mínimo de 5 litros do tanque). O sistema era desligado e a condutividade elétrica do permeado e concentrado eram

medidas. Na segunda etapa, eram adicionados mais 35 litros ao tanque (juntamente com os 5 litros restantes, em adição aos 40 litros iniciais, totalizando um volume final de 75 litros de alimentação) e novamente a condutividade elétrica do permeado e concentrado eram medidas. Dos 5 litros restantes do final do experimento, o concentrado era coletado, e dos 70 litros de volume filtrado, uma parte era coletada para os ensaios laboratoriais.

Para quantificar a redução de volume ao final do teste de concentração, foi calculado o fator de redução volumétrica (FRV), ou fator de concentração, a partir da equação abaixo:

$$FRV = \frac{\text{volume de alimentação}}{\text{volume de concentrado}} \quad (1)$$

Para determinar os fluxos de permeado, foram realizadas medições de vazão (Equação 2):

$$\text{Fluxo (L/h. m}^2\text{)} = \frac{\text{vazão (L/h)}}{\text{área de filtração (m}^2\text{)}} \quad (2)$$

3.3 Limpeza química das membranas

A limpeza química das membranas foi necessária para assegurar as mesmas condições operacionais para cada experimento e foi realizada de acordo com as recomendações do fabricante, o qual indicou o uso do hipoclorito de sódio, com solução final de 300 mg/L para a membrana de UF e hidróxido de sódio 1N, com solução final de pH 10, seguida de ácido clorídrico em pH 4, para as membranas de NF e OI.

Para todas as membranas, as respectivas soluções de limpeza foram recirculadas por uma hora no sistema. Em seguida, era recirculada água potável, para remover os vestígios de cloro (para o caso da UF) e vestígios das soluções básica e ácida (para o caso da NF e OI).

Após as limpezas das membranas, era realizado o teste de permeabilidade hidráulica, para assegurar que a integridade da membrana havia sido restaurada. O teste era feito variando-se a pressão e medindo-se o fluxo do permeado e o coeficiente angular da reta representava a permeabilidade hidráulica da membrana.

3.4 Influência do processo de concentração na qualidade do permeado

Para quantificar a variação da qualidade do permeado devido ao processo de concentração, foram coletados dois permeados para cada membrana. Um antes de iniciar o modo concentração, sem recirculação do concentrado para o tanque de alimentação, para simular a situação em que a alimentação é constante; e outro após a filtração dos 75 litros do esgoto no modo concentração, para averiguar a influência da concentração na qualidade do permeado.

As médias dos dois permeados foram comparadas estatisticamente e foi quantificado o aumento de concentração de cada íon no segundo permeado, conforme equação:

$$Aumento_p = \frac{\text{Concentração Permeado 2}}{\text{Concentração Permeado 1}} \quad (3)$$

3.5 Avaliação dos concentrados como fertilizantes líquidos

Para determinar se as membranas de NF e OI seriam eficientes na produção de um fertilizante líquido comercial, foi realizada comparação entre as concentrações dos nutrientes dos concentrados obtidos e os teores mínimos exigidos para cada nutriente de acordo com a Instrução Normativa nº 5 do Ministério da Agricultura, Pecuária e Abastecimento (BRASIL, 2007).

Assim, para serem considerados fertilizantes minerais, possíveis de serem aplicados comercialmente na agricultura, todos os nutrientes em cada concentrado devem ser significativamente maiores ou igual às concentrações mínimas estabelecidas na Norma.

Conforme equação 4, foi quantificado o aumento das concentrações dos íons no concentrado:

$$Aumento_c = \frac{\text{Concentração Concentrado}}{\text{Concentração Alimentação}} \quad (4)$$

Dentre as opções de aplicação de fertilizantes líquidos, foram consideradas os teores mínimos de macro e micronutrientes para fertilizantes fluídos para aplicação no solo, já que o concentrado de membranas tem o estado físico líquido e que os valores de aplicação via fertirrigação e por aspersão foliar eram iguais ou mais elevados.

As recomendações para fertilizantes de cultivo hidropônico, aplicação via semente e solução para pronto uso são de que as garantias dos nutrientes devem ser

informadas pelo fabricante ou importador. Assim, entende-se que essas garantias são livres.

3.6 Métodos Analíticos

Para a caracterização físico-química do permeado e concentrado das membranas, foram realizadas as análises conforme a Tabela 5. Todas as técnicas têm como referência os métodos padronizados para análise de água e esgoto de APHA *et. al.* (2012).

Tabela 5. Variáveis de controle e técnica utilizada para as análises físico-químicas.

| Variável de Controle | Técnica utilizada |
|--|--|
| Condutividade elétrica ($\mu\text{S}/\text{cm}$) | Potenciometria |
| Bicarbonato ($\text{mg}/\text{L CaCO}_3$) | Titulometria – Potenciometria |
| Cloreto ($\text{mg}/\text{L Cl}$) | Titulometria – Nitrato de Prata |
| Cálcio ($\text{mg}/\text{L Ca}^{+2}$) | Titulometria – EDTA |
| Magnésio ($\text{mg}/\text{L Mg}^{+2}$) | |
| Ortofosfato solúvel ($\text{mg}/\text{l P}$) | Espectrofotometria (ácido ascórbico) |
| Sódio ($\text{mg}/\text{L Na}^+$) | Fotometria de emissão de chama |
| Potássio ($\text{mg}/\text{L K}^+$) | |
| Ferro ($\text{mg}/\text{l Fe}$) | Espectrofotometria de Absorção Atômica |
| Manganês ($\text{mg}/\text{l Mn}$) | |
| Zinco ($\text{mg}/\text{l Zi}$) | |
| Cobre ($\text{mg}/\text{l Cu}$) | |

3.7 Tratamento estatístico dos dados

Foi realizada a estatística descritiva dos dados, de forma a verificar a tendência central (médias e medianas), as faixas de variação (máximos e mínimos) e a dispersão (desvios padrões e quartis), para todos os parâmetros analisados, tanto nos permeados quanto nos concentrados.

Para avaliar a influência do processo de concentração na qualidade do permeado, foi aplicado o Teste t pareado para comparar as médias dos dois permeados em cada membrana. Para determinar se os concentrados eram equivalentes a um fertilizante fluido mineral, foi utilizado o Teste t com um padrão, que comparou as médias de cada nutriente com os valores padrões mínimos estabelecidos. Para comparar as concentrações dos nutrientes das alimentações com os concentrados, foi aplicado o Test t de amostras independentes.

Para expressão dos resultados, foram consideradas as medianas, já que os dados não seguiram distribuição normal. Além disso foram aplicados testes não-paramétricos em substituição ao Teste t nas suas três variações.

4 RESULTADOS

4.1 Fluxos dos permeados

De acordo com os experimentos de concentração, os fluxos dos permeados das membranas de NF e OI diminuíram linearmente à medida que o Fator de Redução Volumétrica (FRV) aumentou (Figura 5). Foram obtidos os valores de FRV 1 (operado sem recirculação), 8 (batelada de 40 litros com 5 litros de concentrado) e 15 (batelada de 75 litros com 5 litros de concentrado). O máximo FRV obtido para as duas membranas foi 15, já que foi fixado o mesmo volume de filtração, significando que a mesma quantidade de nutrientes antes presente na solução estava em um volume 15 vezes menor que o inicial.

Além disso, observa-se que o fluxo final da membrana de NF, em torno de 14 L/h.m², caiu 58% quando comparado com o inicial; enquanto que o da OI caiu em torno de 50%, atingindo o valor de 4,8 L/h.m². Estatisticamente, a queda de fluxo da NF foi maior que o da OI ($p < 0,001$).

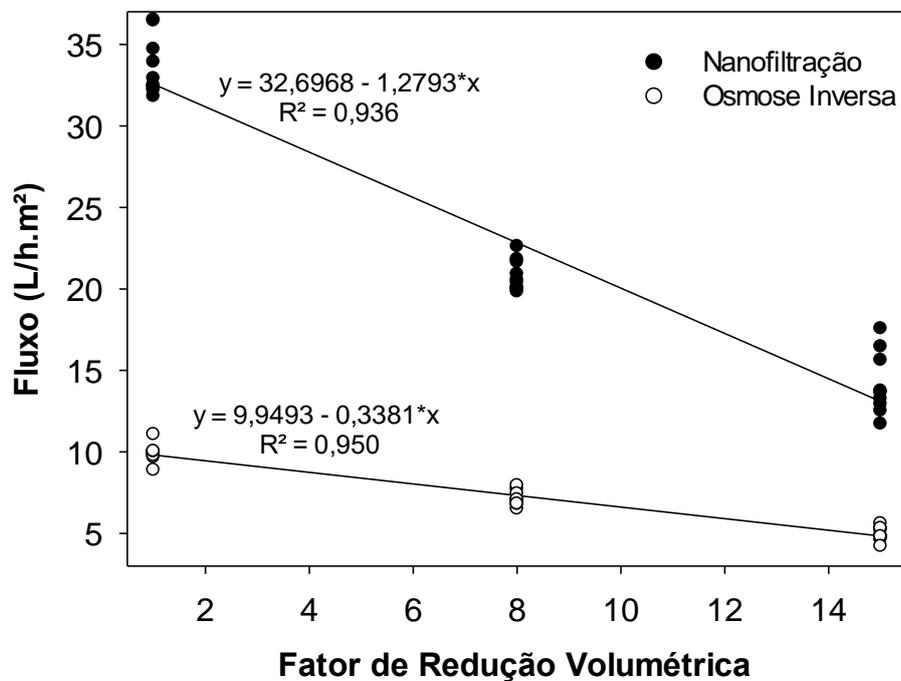


Figura 5. Fluxos dos permeados das membranas de NF e OI em função do Fator de Concentração Volumétrica.

4.2 Concentração do esgoto tratado ultrafiltrado (alimentação)

Apesar de o volume total do esgoto tratado concentrado ter finalizado em um volume 15 vezes menor, a concentração dos íons não acompanhou a mesma proporção, ficando em média 6 vezes mais concentrado nas duas membranas (Tabela 6). O aumento das concentrações foi significativo ($p < 0,05$) entre as membranas de NF e OI para as variáveis bicarbonato, cloreto e condutividade elétrica, sendo os valores maiores na OI, com exceção do bicarbonato. Para as demais variáveis, não houve diferença significativa de aumento entre as membranas ($p > 0,05$).

Tabela 6. Mediana das concentrações e dos valores de aumento das variáveis para as membranas de NF e OI e o resultado do p valor do teste t entre as membranas.

| Variáveis | Nanofiltração | | | Osmose Inversa | | | p valor |
|--|---------------|-------------|---------|----------------|-------------|---------|---------|
| | Alimentação | Concentrado | Aumento | Alimentação | Concentrado | Aumento | |
| Bicarbonato (mg HCO_3^-/L) | 455,06 | 2817,47 | 6,16 | 443,96 | 2549,8 | 5,74 | 0,031 |
| Cálcio (mg Ca^{++}/L) | 13,83 | 76,15 | 5,47 | 17,43 | 86,17 | 4,85 | 0,556 |
| Magnésio (mg Mg^{++}/L) | 5,47 | 46,17 | 8,78 | 3,77 | 44,96 | 12,54 | 0,076 |
| Cloreto (mg Cl^-/L) | 96,47 | 672,29 | 6,93 | 90,97 | 707,28 | 7,31 | 0,005 |
| Ortofosfato (mg $\text{PO}_4^{3-}/\text{L}$) | 29,51 | 166,05 | 5,79 | 29,48 | 161,39 | 5,18 | 0,076 |
| Amônia (mg NH_3/L) | 75,89 | 445,06 | 5,86 | 73,85 | 446,08 | 6,1 | 0,273 |
| Sódio (mg Na^{++}/L) | 89,5 | 601,67 | 7 | 75 | 588,33 | 7 | 0,385 |
| Potássio (mg K^+/L) | 28,5 | 195 | 6,9 | 27 | 194,17 | 6,77 | 0,571 |
| Condutividade elétrica ($\mu\text{s}/\text{cm}$) | 1255,5 | 7435 | 5,85 | 1184 | 7240 | 6,18 | < 0,05 |

O comportamento entre a qualidade do permeado e do concentrado com o tempo, representado pela condutividade elétrica (Figura 6), mostra que à medida que o FRV aumenta, a condutividade elétrica da alimentação (concentrado) aumenta, e consequentemente, a condutividade do permeado também aumenta.

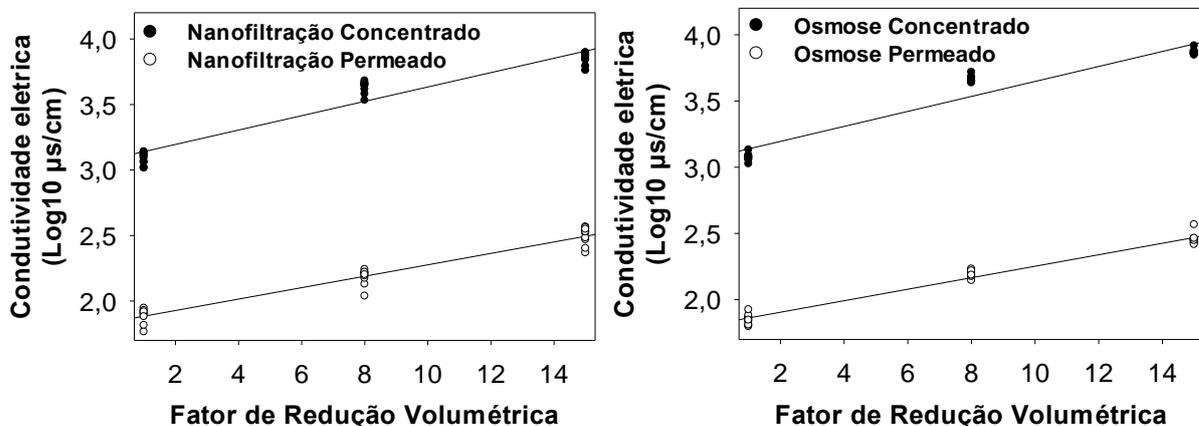


Figura 6. Condutividade elétrica do permeado e concentrado da NF e OI em função do fator de redução volumétrica.

Corroboram com esses resultados a correlação positiva significativa ($p < 0,05$) entre a condutividade elétrica da alimentação (concentrado) e do permeado (Figura 7) para as membranas de Nanofiltração ($R = 0,968$ e $R^2 = 0,937$) e Osmose Inversa ($R = 0,978$ e $R^2 = 0,956$).

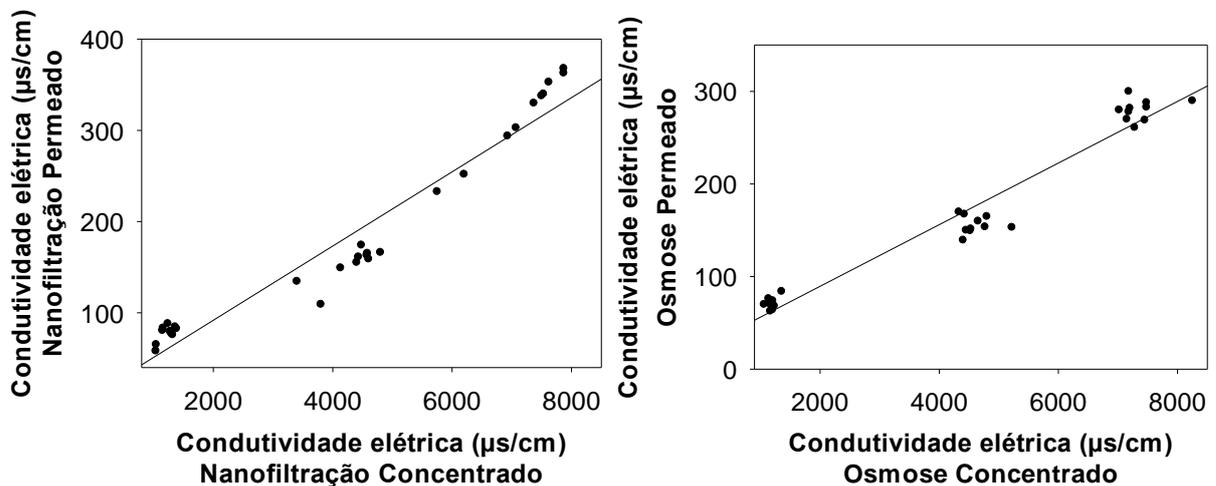


Figura 7. Correlações entre a condutividade elétrica do permeado e concentrado da NF e OI.

4.3 Influência do processo de concentração na qualidade do permeado

A concentração dos íons no permeado aumentou em média 4 vezes após os experimentos (Tabela 7). O resultado obtido no Teste t ($p < 0,05$) confirma que a qualidade dos permeados são influenciados negativamente pela qualidade da alimentação que é mais acentuada com a concentração. Para a membrana de OI houve algumas particularidades: o íon magnésio não foi concentrado e a concentração dos íons cálcio e ortofosfato diminuíram ao final dos experimentos.

Observa-se ainda que para os íons monovalentes, somente o íon cloreto teve maior aumento de concentração na membrana de OI, os demais obtiverem aumentos estatisticamente iguais nas duas membranas. Para os íons polivalentes, não houve diferença estatística entre os aumentos de concentração nas membranas.

Tabela 7. Mediana das concentrações das variáveis dos permeados antes e depois do experimento de recirculação nas membranas de NF e OI.

| Variáveis | Nanofiltração permeado | | | | Osmose Inversa permeado | | | |
|---|------------------------|--------|---------|---------|-------------------------|--------|---------|---------|
| | Antes | Depois | Aumento | p valor | Antes | Depois | Aumento | p valor |
| Bicarbonato (mg HCO ₃ ⁻ /L) | 36,60 | 127,25 | 3,67 | < 0,05 | 35,75 | 137,25 | 3,77 | < 0,05 |
| Cálcio (mg Ca ⁺⁺ /L) | 0,40 | 1,20 | 3,00 | < 0,05 | 0,80 | 0,40 | 0,50 | < 0,05 |
| Magnésio (mg Mg ⁺⁺ /L) | 0,10 | 0,71 | 3,00 | < 0,05 | 0,00 | 0,00 | 0,00 | 0,625 |
| Cloreto (mg Cl ⁻ /L) | 3,50 | 20,24 | 6,03 | < 0,05 | 0,25 | 10,00 | 20,00 | < 0,05 |
| Ortofosfato (mg PO ₄ ³⁻ /L) | 0,55 | 2,94 | 5,19 | < 0,05 | 0,46 | 0,29 | 0,58 | < 0,05 |
| Amônia (mg NH ₃ ⁻ /L) | 5,41 | 23,87 | 4,36 | < 0,05 | 5,13 | 24,04 | 4,64 | < 0,05 |
| Sódio (mg Na ⁺ /L) | 4,50 | 18,60 | 4,17 | < 0,05 | 3,85 | 15,50 | 3,94 | < 0,05 |
| Potássio (mg K ⁺ /L) | 1,40 | 6,05 | 4,58 | < 0,05 | 1,20 | 5,20 | 4,59 | < 0,05 |
| Condutividade (µs/cm) | 80,20 | 334,00 | 4,13 | < 0,05 | 70,15 | 281,00 | 3,95 | < 0,05 |

4.4 Comparação dos concentrados obtidos com os padrões de uso

Os teores dos nutrientes nos concentrados das membranas de NF e OI foram estatisticamente menores que as garantias mínimas ($p < 0,05$) para que um fertilizante líquido possa ser comercializado como tal (Tabela 8). Houve diferença estatística significativa ($p < 0,05$) entre a NF e a OI apenas para NPK, ferro, cobre e manganês. As concentrações obtidas nos processos foram inferiores aos teores mínimos, variando entre 0,01 e 0,12% dos valores, com exceção do cloro que atingiu em média 70% do valor mínimo estipulado.

Tabela 8. Concentração de nutrientes dos concentrados da NF e OI e as garantias mínimas exigidas. Valores entre parênteses referem-se aos aumentos de concentração obtido por cada membrana quando comparado com a alimentação.

| Nutriente | Concentrado (mg/L) | | Valor mínimo (mg/L) ¹ |
|--|--------------------|-----------------|----------------------------------|
| | Nanofiltração | Osmose Inversa | |
| NPK (N + P ₂ O ₅ + K ₂ O) | 830,27 (6,13) | 1.059,60 (8,06) | 180.000 |
| Magnésio (Mg) | 46,17 (8,78) | 44,96 (12,54) | 5.000 |
| Cloro (Cl) | 672,29 (6,93) | 707,28 (7,30) | 1.000 |
| Ferro (Fe) | 1,23 | 0,71 | 1.000 |
| Manganês (Mn) | 0,16 | 0,05 | 500 |
| Zinco (Zn) | 0,07 | 0,07 | 1.000 |
| Cobre (Cu) | 0,18 | 0,72 | 500 |

¹ Fonte: BRASIL (2007).

5 DISCUSSÃO

Esse estudo evidencia a influência da concentração da alimentação de membranas filtrantes na qualidade e nos fluxos dos permeados e mostra que os concentrados das membranas de NF e OI não foram considerados fertilizantes líquidos quando comparados com as garantias mínimas exigidas para que possam ser comercializados.

O fator de redução volumétrica (FRV) é limitado pela pressão aplicada. Para alcançar valores maiores que 15, seria necessário aumentar a pressão aplicada para que a pressão osmótica da solução, que aumenta com o tempo devido à elevação das concentrações dos íons no processo de recirculação, pudesse ser vencida. No entanto, deve-se levar em consideração o FRV que se deseja alcançar, que no caso desta pesquisa seria o necessário para promover uma concentração de nutrientes que atendesse aos valores mínimos exigidos.

Na pressão utilizada de 5 bar, seria possível aumentar o FRV desde que um maior volume de esgoto fosse filtrado, contudo, seria necessário um tempo maior para concluir o processo. Para o caso da membrana de NF não seria um problema, já que possui poros mais abertos que a OI e para filtrar os 75 litros foi necessário um tempo de 2 horas. No entanto, para a membrana de OI, que possui permeabilidade hidráulica menor, o tempo de filtração é mais demorado, em torno de 5 horas, e por isso não foi possível realizar esse teste, sendo uma recomendação para futuros trabalhos.

É importante ressaltar que o volume total de filtração é limitado pela queda de fluxo com o tempo, que é inversamente proporcional à concentração da alimentação. Assim, mesmo com a intenção de concentrar ainda mais, chega um momento em que o fluxo tende a zero e não é mais possível executar a filtração.

Quando membranas filtrantes são operadas no modo de recirculação do concentrado para o tanque de alimentação, o fluxo do permeado cai linearmente à medida que o FRV aumenta, já que a resistência provocada pelo aumento da pressão osmótica da solução impede a passagem de líquido na membrana.

Rosa (2014) utilizou membrana de OI para concentrar solução de nitrato de cálcio proveniente de água de lavagem de indústria de fertilizante, a fim determinar o máximo FRV. Os resultados de fluxo de permeado também diminuíram linearmente com o aumento do FRV, devido à elevação da pressão osmótica da solução. O autor

conclui que, devido a linearização dos dados, não houve evidência de incrustação da membrana.

Tendo como resultado dos experimentos de concentração um volume de esgoto 15 vezes menor que o inicial (FRV), esperava-se que a concentração dos íons acompanhasse a mesma relação e estivessem 15 vezes mais concentrados. Contudo, quando consideramos que quanto mais concentrado estiver o esgoto tratado na alimentação maior é a quantidade de íons que são perdidos junto com o permeado, entendemos que a quantidade de íons que se acumulam no concentrado diminui à medida que o FCV aumenta.

A garantia de eficiência do fabricante das membranas deste estudo é de 97% na NF para íons multivalentes e de 99,5% na OI para os íons monovalentes, ou seja, não há garantia de qualidade do permeado independente da alimentação. Dessa forma, os valores de aumento das concentrações dos íons nos concentrados das duas membranas, em torno de 6, fica justificado, já que se subentende que houve concentração de íons no permeado.

Corroboram com essa discussão os resultados das análises químicas do permeado. Ao final dos experimentos, a concentração de íons no permeado aumentou em média 4 vezes quando comparada com as concentrações iniciais em que o sistema operou sem a recirculação do concentrado. Dessa forma, confirmamos a influência da concentração da alimentação na qualidade final do permeado e a premissa de que os íons que teoricamente deveriam se acumular no concentrado, foram acumulados no permeado.

A perda de qualidade do permeado com o tempo de concentração pode ser um fator limitante do processo de recirculação, dependendo da utilização desejada do permeado produzido. Quanto maior for o FCV atingido, maior será a concentração dos íons no permeado e mais restrito será o seu uso. Um exemplo é o uso de membranas de NF e OI para remoção de íons que conferem dureza e salinidade em águas/sgotos para posterior uso em indústrias que requerem qualidade mais restritiva. Se o permeado for advindo de processo em que haja concentração da alimentação, dependendo das concentrações finais dos íons, talvez esse permeado não possa ser utilizado para esse fim e sim para usos que exigem qualidade menos restritiva.

Em relação ao concentrado, era esperado que o aumento dos íons monovalentes fosse maior na membrana de OI, já que ela é capaz de remover essa classe de íons, entretanto, houve um comportamento inesperado para a variável

bicarbonato, que teve maior aumento na membrana de NF, e para o potássio, que teve aumento igual nas duas membranas. Para os íons multivalentes, não houve diferença estatística no aumento entre as membranas, uma vez que a NF e OI são capazes de remover esses íons.

Quanto ao aumento das concentrações dos íons no permeado, foi inesperado o comportamento dos íons cálcio, magnésio e ortofosfato terem diminuído de concentração ao invés de aumentarem, como nos demais íons, na membrana de OI. Além disso, era esperado que o aumento dos íons monovalentes fosse maior na membrana de NF já que ela não os remove e com isso houvesse maior acumulação no permeado. Contudo, os aumentos foram estatisticamente iguais nas duas membranas, com exceção do cloreto e dos outros três íons acima comentados.

Uma explicação para esses fatos é a eficiência de remoção da membrana de OI, principalmente, ter ficado um pouco abaixo do esperado (entre 90 e 99%) e ter se igualado às eficiências da membrana de NF. Isso ocasionou, conforme discutido, uma igualdade de aumento das concentrações de alguns íons no permeado e concentrado, não havendo diferença de aumento entre as membranas.

A correlação positiva significativa entre a condutividade elétrica da alimentação e do permeado nas membranas de NF ($R = 0,968$) e OI ($R = 0,978$), confirma que a qualidade do permeado depende da alimentação e fecha a discussão referente aos aumentos das concentrações dos íons estudados tanto no permeado quanto no concentrado.

Após experimentos de concentração nas membranas de NF e OI, os concentrados não atingiram as concentrações mínimas para que um fertilizante possa ser aplicado no solo e, por isso, em termos comerciais, não podem substituir ou competir com os fertilizantes produzidos quimicamente. Devido a isso, as concentrações de nutrientes presentes não ficam invalidadas, e, por isso, esses concentrados podem ser utilizados como fertilizante para cultivo hidropônico ou solução para pronto uso, já que para esses casos as concentrações mínimas exigidas são livres pois dependem do fabricante.

A pressão utilizada limitou o alcance da concentração desejada, pois à medida que a alimentação era concentrada, a pressão aplicada era insuficiente devido ao aumento da pressão osmótica da solução, impedindo a passagem de fluxo pela membrana e limitando o processo de filtração. Assim, seria necessário aplicar uma

pressão maior para permitir que um maior volume de esgoto fosse filtrado afim de obter um maior FRV e conseqüentemente maiores concentrações de nutrientes.

O fato das alimentações terem sido diferentes para as duas membranas em cada coleta dificultou a real comparação entre as concentrações dos íons nos concentrados da NF e OI. Assim, valores mais elevados na NF não indicam que essa membrana concentrou mais que a OI. Para melhor análise, se faz necessária a verificação do aumento da concentração em cada nutriente para de fato comparar os concentrados. Para o NPK, magnésio e cloro, o processo de filtração com OI sempre teve maior poder de concentração, assim, o valor mais elevado de magnésio na NF resultou de uma alimentação mais concentrada que a da OI. Para os demais nutrientes, não foi possível realizar análise da alimentação, mas acredita-se que seguido a mesma tendência.

Apesar de haver diferença estatística entre os concentrados, em termos de aumento de concentração, é razoável inferir que a OI concentra a mais que a NF uma quantidade pequena, evidenciando que a NF pode ser utilizada como primeira opção, já que os custos de operação e manutenção dessa membrana é menor e, portanto, mais atraente.

Em termos nutricionais, percebe-se que os concentrados não são balanceados, já que os micronutrientes atingiram uma porcentagem menor dos teores mínimos quando comparado com os macronutrientes. Para melhor evidenciar o potencial desses concentrados como fertilizantes, seria necessário um estudo mais detalhado comparando as necessidades nutricionais de culturas específicas com o conteúdo dos concentrados.

6 CONCLUSÕES

- 1) O esgoto anaeróbico ultrafiltrado concentrado pelas membranas de NF e OI, não atende aos teores mínimos de nutrientes para ser considerado fertilizante líquido para aplicação no solo, de acordo com a Instrução Normativa nº 5 do MAPA, podendo ser aproveitado para hidroponia ou solução para pronto uso;
- 2) A membrana de OI recuperou mais nutrientes que a NF. Contudo é mais conveniente utilizar a NF, pois concentra menos salinidade, e tem menor custo;
- 3) Os concentrados de esgoto anaeróbico tratado não são balanceados em termos nutricionais; uma vez que há maior concentração de macronutrientes do que alguns micronutrientes;

- 4) A recirculação do concentrado para a alimentação influencia na qualidade e no fluxo do permeado;
- 5) O fator de redução volumétrica encontrado no valor 15 foi limitado pela pressão aplicada às membranas e pelo aumento da pressão osmótica da solução;
- 6) O aumento das concentrações dos íons no concentrado não acompanha o fator de redução volumétrica.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- ANDRADE, L. H.; MENDES, F. D. S.; ESPÍNDOLA, J. C.; HERCULANO, M. A.; AMARAL, M. C. S.; LANGE, L. C.; MACHADO, M. Nanofiltration as a post-treatment to membrane bioreactor effluent for dairy wastewater reuse. **Procedia Engineering**, v.44, p.1956-1960, 2012.
- ALMEIDA, O. A. **Qualidade da Água de Irrigação**. Cruz das Almas: Embrapa Mandioca e Fruticultura, 2010. 227p.
- BRASIL. Instrução normativa nº 5, Anexo I, 23 de fevereiro de 2007. Dispõe sobre as definições e normas sobre as especificações e as garantias, as tolerâncias, o registro, a embalagem e a rotulagem dos fertilizantes minerais, destinados à agricultura, do Ministério de Estado da Agricultura, Pecuária e Abastecimento. **Diário Oficial da União**, 01/03/2007, Brasília, 2007
- CHAMON, R. P. **Pós-tratamento de lixiviado de aterro industrial pelo processo de osmose inversa: estudo de caso**. Dissertação (Mestrado em Engenharia de Recursos Hídricos e Ambiental – Universidade Federal do Paraná, Curitiba, 2011.
- CHELME-AYALA, P.; SMITH, D. W.; EL-DIN, M. G. Membrane concentrate management options: a comprehensive critical review. **Journal of Environmental Engineering and Science**, v.8, n.3, p.326-339, 2013.
- CIANCI, F. C.; SILVA, F. F. M.; CABRAL, L. M. C.; MATTA, V. M.; Clarificação e concentração de suco de caju por processos com membranas. **Ciênc. Tecnol. Aliment.**, v.25, n.3, p.579-583, 2005.
- CORDELL, D.; DRANGERT, J.; WHITE, S. The story of phosphorus: Global food security and food for thought. **Global Environmental Change**, v.19, p.292–305, 2009.
- DAWSON, C. J.; HILTON, J. Fertiliser availability in a resource-limited world: Production and recycling of nitrogen and phosphorus. **Food Policy**, v.36, p.S14-S22, 2011.
- DIALYNAS, E.; DIAMADOPOULOS, E. Integration of a membrane bioreactor coupled with reverse osmosis for advanced treatment of municipal wastewater. **Desalination**, v.238, p.302-311, 2009.
- FIELD, R. W. et al. **Critical flux concept for microfiltration fouling**. Journal of Membrane Science, v. 100, p. 259-272, 1995.
- FU, G; CAI, T; LI, Y. Concentration of ammoniacal nitrogen in effluent from wet scrubbers using reverse osmosis membrane. **Biosystems Engineering**, v. 109, p. 235-240, 2011.
- GOMES, M. T. M. S; EÇA, K. S; VIOTTO, L. A. Concentração da vinhaça por microfiltração seguida de nanofiltração com membranas. **Pesq. Agropec. Bras**, v. 46, n. 6, p. 633-638, 2011.
- HABERT, A.C.; BORGES, C.P.; NOBREGA, R. **Escola Piloto em Engenharia Química: Processos de separação com membranas**. Instituto Alberto Luiz Coimbra

de Pós Graduação e Pesquisa de Engenharia (COPPE) – Universidade Federal do Rio de Janeiro - UFRJ, 2006.

HÄYRYNEN, K; PONGRÁCZ, E; VÄISÄNEN, V; PAP, N; MÄNTTÄRI, M; LANGWALDT, J; KEISKI, R. L. Concentration of ammonium and nitrate from mine water by reverse osmosis and nanofiltration. **Desalination**, v. 240, p. 280-289, 2009.

JÖNSSON, H. *et al.* **Evaluating the effects of nutrient reuse on use of nonrenewable resources.** 4th International Water Congress, Marrakech, Morocco, 2004.

MCCARTY, P.L.; BAE, J.; KIM, J. Domestic wastewater treatment as a net energy producer – can this be achieved? **Environ. Sci. Technol**, v.45, p.7100–7106, 2011.

MELO, H. N. S.; PIFER, R. C.; ANDRADE NETO, C. O.; GIRARD, L.; MARQUES JUNIOR, J. Utilização de nutrientes de esgoto tratado em hidroponia. In: MOTA, S. B.; VON SPERLING, M. (Org.). **Nutrientes de esgoto sanitário: utilização e remoção.** Rio de Janeiro: ABES, 2009.

MICKLEY, M. P. E. **Review of concentrate management options.** Ground water report 363, technical papers, case studies and desalination technology resources, The Future of Desalination in Texas, vol. II., Texas Water Development Board, 2004.

MIERZWA, J. C.; SILVA, M. C. C.; RODRIGUES, L. D. B.; HESPANHOL, I. Tratamento de água para abastecimento público por ultrafiltração: avaliação comparativa através dos custos diretos de implantação e operação com os sistemas convencional e convencional com carvão ativado. **Engenharia Sanitária e Ambiental**, v.13, n.1, p.78-87, 2008.

MOHAMED, A. M. O.; MARAQA, M.; AL HANDHALY, J. Impact of land disposal of reject brine from desalination plants on soil and groundwater. **Desalination**, v.182, p.411-433, 2005.

MOHAMMAD, A. W.; TEOW, Y. H.; ANG, W. L.; CHUNG, Y. T.; OATLEY-RADCLIFFE, D. L.; HILAL, N. Nanofiltration membranes review: Recent advances and future prospects. **Desalination**, v.356, p.226-254, 2015.

PÉREZ-CONZÁLEZ, A.; URTIAGA, A. M.; IBÁÑEZ, R.; ORTIZ, I. State of the art and review on the treatment technologies of water reverse osmosis concentrates. **Water Research**, v46, p.267-283, 2012.

PIVELI, R. P; FILHO, B. C.; MONTES, C. R; NASCIMENTO, C. W. A.; MOTA, S.; MARQUES JUNIOR, J.; OLIVEIRA, O.; STEFANUTTI, R.; BOTELHO, S. Utilização de Esgoto Tratado na Agricultura: aporte de água e nutrientes. In: MOTA, S. B.; VON SPERLING, M. (Org.). **Nutrientes de esgoto sanitário: utilização e remoção.** Rio de Janeiro: ABES, 2009.

REISS, C. R.; VERGARA, B. A. (2003). Demineralization concentrate management in the St. Johns River water management district, Florida. **In Membrane Technology Conference Proceedings**, 2–5 March 2003, Atlanta, Georgia. American Water Works Association, Denver, Colo.

ROSA, R. J. G. Estudo da Aplicação de Osmose Inversa ao Tratamento de Efluentes Líquidos de um Complexo Fabril de Adubos Azotados. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química e Bioquímica) – Universidade Nova de Lisboa, Lisboa, 2014.

SCHNEIDER, R. P.; TSUTIYA, M. T. **Membranas filtrantes para o tratamento de água, esgoto e água de reúso**. 1ª ed. São Paulo: Associação Brasileira de Engenharia Sanitária. 234p, 2001.

SCHÜTTE, T.; NIEWERSCH, C.; WINTGENS, T.; YÜCE, S. Phosphorus recovery from sewage sludge by nanofiltration in diafiltration mode. **Journal of Membrane Science**, v.480, p.74-82, 2015.

SILVA, L. P. A.; ANDRADE NETO, C. O.; FERREIRA, L. C. S. **Remoção e aproveitamento de fósforo e nitrogênio de esgotos em membrana de nanofiltração e osmose inversa**. XXXIV Congresso Interamericano de Ingeniería Sanitaria y Ambiental. Anais... Monterrey, 2014.

SIPOLI, C. C.; BARROS, S. T. D. Concentração do suco de maracujá por osmose inversa. **Revista Brasileira de Produtos Agroindustriais**, v.13, n.2, p.187-195, 2011.

SUBTIL, E. L., HESPANHOL, I., MIERZWA, J. C.; Biorreatores com membranas submersas (BRMs): alternativa promissora para o tratamento de esgotos sanitários para reúso. **Ambiente & Água**, v.8, n.3, 2013.

TCHOBANOGLOUS G, BURTON FL AND STENSEL HD (2003) **Wastewater engineering: treatment and reuse**, 4th ed. Metcalf & Eddy, Inc., McGraw-Hill, New York.

VAN DER BRUGGEN, B.; VANDECASTEELE, C.; VAN GESTEL, T.; DOYEN, W.; LEYSEN, R. A Review of Pressure-Driven Membrane Processes in Wastewater Treatment and Drinking Water Production. **Environmental Progress**, v.22, n.1, p.46-56, 2003a.

VAN DER BRUGGEN, B.; LEJON, L.; VANDECASTEELE, C. Reuse, Treatment, and Discharge of the Concentrate of Pressure-Driven Membrane Processes. **Environmental Science & Technology**, v.37, n.17, p.3733-3738, 2003b.

Zhang, T. C. *et al.* **Membrane technology and environmental applications**. American Society of Civil Engineers: Virginia, 2012. 731p.

XU, P.; CATH, T. Y.; ROBERTSON, A. P.; REINHARD, M.; LECKIE, J. O.; DREWES, J. E. Critical Review of Desalination Concentrate Management, Treatment and Beneficial Use. **Environmental Engineering Science**, v.30, n.8, 2013.