

UTILIZAÇÃO DE MEMBRANAS NA REMOÇÃO DE ARSÊNIO EM ÁGUAS PARA CONSUMO HUMANO

António A.L.S. DUARTE⁽¹⁾; Sara L.C. OLIVEIRA⁽²⁾; Teresa AMORIM⁽³⁾

RESUMO

A presença de arsénio nas origens de água para consumo humano é um problema que tem suscitado, a nível mundial, uma preocupação crescente em termos de saúde pública, face às conclusões de vários estudos epidemiológicos que vieram confirmar a potencial acção cancerígena do arsénio nas águas destinadas a consumo humano. Sendo a remoção do arsénio a opção mais frequente para se obter uma água segura para consumo humano, torna-se pertinente o incremento de investigação aplicada visando o desenvolvimento de tecnologias inovadoras de remoção de arsénio, mais eficientes e sustentáveis, nomeadamente para sistemas de abastecimento a pequenos e médios aglomerados populacionais.

A utilização de membranas apresenta-se como uma tecnologia promissora na remoção de arsénio em relação às convencionais, dado evitar quer a adição de reagentes químicos, quer a oxidação prévia do arsenito. Todavia, será necessário desenvolver métodos de remoção alternativos à usual utilização da osmose inversa, que, geralmente, apresenta elevados custos de tratamento, insustentáveis para pequenos sistemas de abastecimento. Assim, pretende-se, neste trabalho, avaliar, através da realização de ensaios laboratoriais, as eficiências de remoção de arsénio por ultrafiltração, microfiltração e oxidação solar, em função da variação dos parâmetros considerados mais relevantes, tendo-se obtido, em condições adequadas, eficiências de remoção superiores a 90%.

PALAVRAS-CHAVE: microfiltração; oxidação solar; remoção de arsénio; tratamento da água de abastecimento; ultrafiltração.

¹ Doutor em Eng.^a Civil, Professor Auxiliar do Departamento de Engenharia Civil da Universidade do Minho, Campus de Gualtar, 4710-057 Braga, aduarte@civil.uminho.pt, +351 253 604728

² Mestranda em Engenharia Civil da Universidade do Minho, a44512@alunos.uminho.pt

³ Doutora em Engenharia Química, Professora Associada com Agregação do Departamento de Engenharia Têxtil, Universidade do Minho, Campus de Azurém, 4800 Guimarães mtamorim@det.uminho.pt.

1 INTRODUÇÃO

A presença de arsénio nas águas naturais pode ter ocorrer naturalmente ou resultar de actividades antropogénicas, surgindo, de um modo geral, com maiores concentrações em águas com origem subterrânea (Correia, 2008).

A contaminação das águas para consumo humano tem graves impactos na saúde, tais como, lesões cutâneas (Figura 1), doenças cardiovasculares e hematológicas e perturbações neurológicas quando as populações estão sujeitas a uma exposição ou ingestão prolongada de concentrações elevadas de arsénio (Duarte *et al.*, 2009a). Vários estudos epidemiológicos recentemente efectuados têm vindo a confirmar que o envenenamento por arsénio tem efeitos cancerígenos e mutanogénicos.



Figura 1. Lesões cutâneas originadas pela ingestão prolongada de arsénio por via hídrica

O arsénio surge como um dos principais contaminantes das águas para consumo humano, a nível mundial, levando a OMS as entidades legisladoras a definir normas de qualidade cada vez mais restritivas para a salvaguarda da saúde pública (diminuindo o respectivo valor paramétrico de 50 para 10 ppb), face à elevada toxicidade deste constituinte. Como consequência desta alteração legislativa, definição várias captações destinadas ao abastecimento público de água tiveram de ser desactivadas e várias Estações de Tratamento de Água (ETA) existentes necessitaram de uma reformulação significativa do seu esquema ou capacidade de tratamento (Duarte *et al.*, 2009b).

O principal objectivo deste trabalho é o de avaliar as eficiências da utilização da microfiltração e ultrafiltração, como tecnologias emergentes de remoção de arsénio em sistemas de abastecimento público de água, à escala laboratorial. As eficiências foram avaliadas em função da variação dos factores considerados mais relevantes para essas eficiências, tais como, o gradiente de pressões, a concentração inicial de arsénio na água, a temperatura, o *pH*, a concentração de ferro e/ou o rácio *Fe:As*.

2 TECNOLOGIAS DE REMOÇÃO DE ARSÊNIO

As tecnologias de remoção de arsênio devem ter em consideração vários critérios técnicos básicos, tais como a aptidão de fornecer sistemas flexíveis com a capacidade de produzir água em quantidades adequadas ao longo das diferentes estações do ano, ter capacidade de adaptação a eventuais alterações climáticas, não causar qualquer efeito adverso ao ambiente e prover uma água com a qualidade física-química e microbiológica legalmente exigida (Duarte *et al.*, 2009b).

A presença de concentrações elevadas de arsênio em águas para consumo humano deve ser sujeita a uma análise realizada em duas fases distintas: averiguar a viabilidade de se encontrar uma nova origem de água com a qualidade adequada; não sendo essa uma alternativa viável, deve então proceder-se à instalação de técnicas de remoção de arsênio eficazes e sustentáveis (Garelick *et al.*, 2005).

Actualmente, as tecnologias convencionais mais utilizadas na remoção de arsênio têm por base princípios físico-químicos, tais a coagulação, seguida de filtração, e o amaciamento por adição de cal, apresentando geralmente eficiências inferiores a 90%. Uma vez que estes processos nem sempre são suficientes na redução das concentrações de arsênio nas águas para consumo humano, houve necessidade de se desenvolverem tecnologias mais avançadas, tais como a permuta iónica, a adsorção com carbonatos de alumínio e a utilização de processos de separação física, por membranas, sendo a mais usual a osmose inversa (Johnston e Heijnen, 2002).

A maior parte das técnicas mencionadas apresentam algumas limitações na sua utilização em ETA. As principais falhas são: a necessidade de adição de produtos químicos à água, necessidade de tratamentos complementares, a produção de grandes volumes de lamas com elevada quantidade de arsênio e por vezes custos de instalação e operação elevados. As técnicas de remoção de arsênio (e outros metais pesados) por membranas constituem uma área de investigação em grande desenvolvimento, apresentando as vantagens de não necessitar de adição de produtos químicos e de se obterem excelentes eficiências de remoção. Porém, os elevados custos unitários destes processos de tratamento tornam praticamente insustentável a sua aplicação em sistemas de abastecimento de água a pequenos aglomerados, muito frequentes em zonas rurais (Duarte *et al.*, 2009a).

Várias tecnologias emergentes estão a ser desenvolvidas apresentando eficiências de remoção muito satisfatórias, quer por adaptação de técnicas convencionais (modificação ou aplicação de outros materiais absorventes e/ou introdução de novos agentes de oxidação química do arsenito), quer pelo desenvolvimento de novos processos biológicos.

Neste trabalho foram estudados dois processos de separação, utilizando membranas: a microfiltração e a ultrafiltração, apresentando-se no Quadro 1 as principais características e condições de operação de cada um deles. A microfiltração pode ser aplicada em processos de esterilização bacteriana, de clarificação de vinho e cerveja, na concentração de células, na oxigenação do sangue e na remoção de sólidos em suspensão fina (incluindo bactérias). A ultrafiltração é usualmente utilizada na concentração de proteínas, na recuperação de pigmentos/óleos, na remoção de partículas coloidais, pirogénios e iões metálicos.

Quadro 1. Características do processo de separação por membranas (microfiltração e ultrafiltração)

Processo de separação	Força motriz	Material retido	Material não retido
Microfiltração (MF)	Variação de pressão (0,5 a 2 atm)	Material em suspensão fina e bactérias com massa molar superior a 500 kDa (0,01 mm)	Água e sólidos dissolvidos
Ultrafiltração (UF)	Variação de pressão (1 a 7 atm)	Partículas coloidais e macromoléculas com massa molar superior a 5 kDa	Água e sais solúveis de baixa massa molar

O modo de operação das duas membranas é semelhante, consistindo em fazer passar a água através das membranas por acção dum gradiente de pressão. O processo de microfiltração tem como principal vantagem, em relação ao da ultrafiltração, a redução significativa nos respectivos custos de operação (energia e material filtrante).

3 METODOLOGIA DOS ENSAIOS LABORATORIAIS

A instalação laboratorial utilizada neste trabalho de investigação foi disponibilizada pelo Departamento de Engenharia Têxtil da Universidade do Minho, tendo como equipamento principal uma célula descontínua pressurizada e dotada de agitação magnética, com uma capacidade útil de 325 mL (Figura 2). Esta célula (do tipo Amicon – Millipore, modelo 8400) foi concebida para funcionar com membranas de 76 mm de diâmetro e possibilita a agitação contínua da água ao longo do processo de filtração, através duma placa de agitação.



Figura 2. Instalação laboratorial utilizada no processo de separação por membranas

Na célula foram introduzidas três tipos de membranas de polietersulfona: uma de microfiltração (PAN/PVC 30) e duas de ultrafiltração (PM 10 e PM 30). Para remover materiais e/ou possíveis substâncias que possam encontrar-se na superfície ou no interior dos poros da membrana e para a determinação da respectiva permeabilidade hidráulica procedeu-se á indispensável lavagem inicial dos filtros. Todos os ensaios laboratoriais foram realizados mantendo as mesmas condições de operação e adoptando os mesmos procedimentos. As amostras guardadas para posterior análise foram sujeitas à leitura do valor do pH e da condutividade. Caso de as condições de ensaio fossem alteradas, as membranas passavam a ser sujeitas a uma lavagem química, à temperatura ambiente.

Os ensaios de filtração efectuados foram realizados à temperatura de 22° C e com uma agitação constante com velocidade de rotação de 100 rpm, aplicando pressões entre 0,5 e 3 bar, com incrementos de 0,5 bar. Para cada um desses valores da pressão, procedeu-se à determinação da variação de fluxo de permeado ao longo do tempo, através da recolha de amostras de 50 em 50 mL e da medição dos tempos de filtração, correspondentes a cada um destes intervalos. Para uma possível comparação das eficiências da ultrafiltração e microfiltração foi realizado um ensaio sujeito a uma filtração prévia da água, com filtro de 0,45 mm (Figura 3).



Figura 3. Processo de filtração prévia e aspecto final do filtro utilizado

A água utilizada nos ensaios laboratoriais estava contaminada por arsénio e foi recolhida, numa captação subterrânea localizada na freguesia de Arões, concelho de Fafe, pertencente à empresa *Águas do Ave, S.A.*, antes de ser submetida a qualquer tratamento. Ao longo de todo o trabalho de investigação foi necessário proceder a três recolhas de água bruta, cujas características (relevantes para este trabalho) estão sintetizadas no Quadro 3.

Quadro 3. Características da água bruta utilizada nos ensaios laboratoriais

Data da recolha	Características da água bruta			
	pH	Condutividade	[Fe] (mg/L)	[As] (ppb)
22.04.2010	6,33	106,9	0	13
31.05.2010	6,82	137,9	0	15
08.07.2010	6,14	218,0	0	9,5

Os reagentes utilizados nestes ensaios laboratoriais foram: o As_2O_5 , adicionado à água bruta para aumentar o valor da concentração inicial de arsénio; o $Fe_2(SO_4)_3$, para obtenção de diferentes valores do rácio Fe/As na água bruta (15:1, 20:1, 40:1, 80:1 e 200:1); ácido acético, para diminuição do valor de pH até 5; hidróxido de sódio (Na OH, a 0,1 mol/L), para aumento do valor do pH até 8,5; e ácido nítrico para a conveniente preservação das amostras recolhidas até à sua análise para determinação da concentração final de arsénio, após a utilização das membranas. Essa determinação foi efectuada, recorrendo a espectrofotometria por absorção atómica (EAA), por geração de hidretos (Figura 4).

Para a gama de valores da concentração inicial de arsénio na água bruta utilizada nestes ensaios, não se verificou uma influência sensível deste parâmetro na eficiência de remoção de arsénio utilizando o processo de separação por membranas.

Em laboratório, foram também realizados ensaios de oxidação solar (Figura 5), de acordo com as recomendações do processo SORAS (Wegelin *et al.*, 2000). Os reagentes utilizados neste procedimento foram o ácido cítrico monohidratado (pa), o dióxido de titânio (TiO_2P_{25}), e sulfato férrico ($Fe_2(SO_4)_3$) e sumo de limão. As amostras recolhidas foram igualmente analisadas recorrendo a EAA por geração de hidretos.

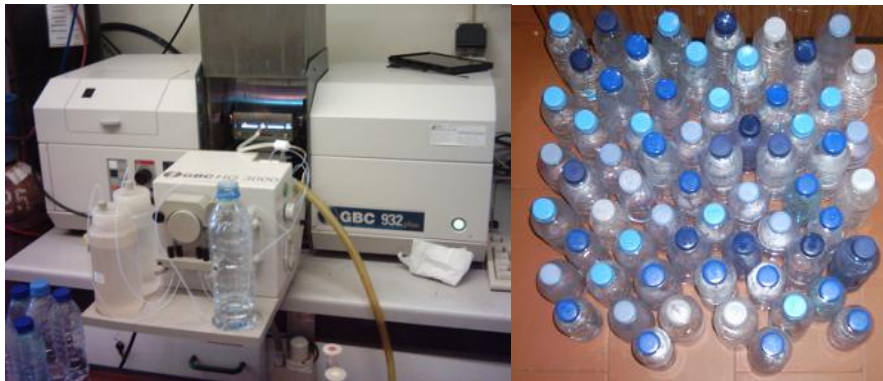


Figura 4. Análise das amostras num espectrofotómetro de absorção atómica, por geração de hidretos



Figura 5. Ensaio de oxidação solar e pormenor do resíduo retido após um ensaio

4 RESULTADOS

4.1 Efeito da variação da pressão de ensaio

Analisando os valores do Quadro 4 é possível verificar-se que as eficiências de remoção de arsénio foram mais elevadas para os valores de 1,5 bar (p1) e 2,5 bar (p3). Todavia, este efeito deve-se, unicamente, ao facto de a célula ser cheia de água duas vezes, uma na pressão p1 e outra na pressão p3.

Quadro 2. Eficiências de remoção de As (%) para um valor da concentração inicial de 15 ppb

Processo		Pressão	p1	p2	p3	p4	
UF	Sem Fe	UF1	0	0	0	4	
		UF2	5	4	1	2	
	Com Fe	UF2	57	49	58	48	
			Tempo de exposição	t1	t2	t3	t4
Oxidação solar (sem UF)	Sem Fe	S	16		1	7	
		S	11		9	13	
	Com Fe	C			7	9	
		L	10		4	8	

Assim, concluiu-se que a pressão de ensaio não teve uma influência relevante nos valores obtidos para a eficiência de remoção. Por isso, foi decidido adoptar, nos ensaios seguintes, uma pressão (constante) de 3 bar, pois permite diminuir significativamente o tempo de filtração (duração do ensaio).

Nestes ensaios iniciais foi ainda possível observar que a adição de ferro à água bruta aumenta consideravelmente as eficiências de remoção de arsénio. Este fenómeno pode ser explicado devido a formação de macromoléculas que reagem com o arsénio, levando a um aumento da sua retenção nas membranas. Foram ainda testados vários tempos de exposição solar (t1 a t4), tendo sido medida a respectiva intensidade de radiação.

4.2 Efeito da variação do pH

O valor de pH exerce um papel fundamental na eficácia da remoção de arsénio das águas, uma vez que influencia a distribuição das espécies de arsénio, a tendência do arsénio para a adsorção de ferro e a formação de partículas de ferro.

Da análise dos resultados das medições efectuadas, que se apresentam (após correcção) no Quadro 5, constata-se que as melhores eficiências de remoção de arsénio ocorreram para os valores mais baixos do pH. Para o valor de 8,5 do pH, os resultados obtidos revelam uma eficiência de remoção muito baixa, pelo que esses valores já não constam dos resultados apresentados no Quadro 6, relativos ao efeito do valor do pH nas eficiências de remoção de arsénio por utilização de membranas.

Quadro 5. Concentrações finais de arsênio medidas em amostras com diferentes pH

Amostra	[As] (µg/L) (medido)	Desvio padrão da medição	[As] (µg/L) (corrigido)
A	8,017	6,96	5,8
B	1,160	4,85	0,6
C	17,603	5,42	12,0
D	9,121	8,75	6,2
E	2,932	7,56	1,5
F	1,990	(elevado)	1,1
G	18,005	7,89	12,3

Quadro 6. Eficiências de remoção de As (%) em função do valor do pH, para a concentração inicial de 15 ppb (rácios de Fe/As de 40:1 e 80:1)

Processo	Retenção	Pressão	pH = 5		pH entre 6 e 7	
UF	10 kDa	p4	62	96	21	59
MF	300 kDa	p2	90	93	19	

4.3 Efeito da variação do *rácio Fe:As*

Da análise dos resultados apresentados no Quadro 7, verifica-se que os melhores valores das eficiências de remoção de arsênio ocorreram para os maiores valores *dos rácios Fe:As* (80:1, 100:1 e 200:1).

Quadro 7. Concentrações finais de arsênio medidas em amostras com diferentes *rácios Fe:As*

Amostra	[As] (µg/L) (medido)	Desvio padrão da medição	[As] (µg/L) (corrigido)
1	8,017	6,96	5,8
2	1,160	4,85	0,6
3	3,084	15,97	1,6
4	1,658	(elevado)	0,8
5	0,502	(elevado)	0,3
6	1,763	19,39	0,9
7	2,932	7,56	1,5
8	1,990	(elevado)	1,1
9	2,402	(elevado)	1,2
10	0,419	(elevado)	0,2

Assim, para uma dada concentração inicial de arsênio na água bruta, a diminuição da percentagem de remoção de arsênio (Quadro 8) para as concentrações mais baixas de ferro pode dever-se à carência de ferro para a adsorção adequada de arsênio ou à redução da capacidade de oxidação do ferro necessária para converter o arsenito em arsenato

Quadro 8. Eficiências de remoção de As (%) em função do rácio Fe:As, para uma concentração inicial de 15 ppb (valores de pH = 5)

Processo	Retenção	Pressão	40/1	80/1	100/1	200/1
UF	10 kDa	p4	62	96	88	94
UF	30 kDa	p4			98	93
MF	300 kDa	p2	90	93	90	98

A realização de uma filtração prévia da água bruta revelou-se eficaz na melhoria das eficiências de remoção de arsénio, mesmo sem a utilização posterior de membranas verificando-se uma remoção superior a 60%, para o rácio As:Fe de 80:1

4.4 Condições ideais de aplicação das tecnologias em análise

Após a análise dos resultados globais obtidos em função da variação dos valores dos factores seleccionados como mais relevantes quanto á sua influência na eficiência de remoção de arsénio pelas tecnologias aplicadas neste estudo, foi possível elaborar o Quadro 9 que pretende evidenciar as condições ideais de aplicação de cada uma dessas tecnologias.

A utilização da membrana de ultrafiltração (PM 10) apresenta excelentes valores de eficiência de remoção de arsénio. No entanto, as membranas utilizadas na microfiltração e ultrafiltração (PM 30) também conduziram a resultados bastante satisfatórios, havendo, desta forma a possibilidade da escolha das membranas mais apropriadas ao tratamento pretendido, com a vantagem de uma eventual redução de custos significativa quando aplicada à escala real.

Quadro 9. Eficiências de remoção de As (%) das várias tecnologias utilizadas (com adição de ferro e uma pressão de ensaio de 3 bar)

Tecnologia	Condições ideais	Remoção de As (%)
Microfiltração	pH = 5 Rácio <i>Fe:As</i> = 40:1 ou 80:1	90 - 93
	pH de 6 a 7 Rácio <i>Fe:As</i> = 200:1	98
Ultrafiltração (PM 10)	pH de 5 Rácio <i>Fe:As</i> = 80:1	96
	pH de 6 a 7 Rácio <i>Fe:As</i> = 200:1	94
Ultrafiltração (PM 30)	pH de 6 a 7 Rácio <i>Fe:As</i> = 200:1	93
	pH de 6 a 7 Rácio <i>Fe:As</i> = 80:1	88
	com pré-filtração(0,45 mm)	
Pré-tratamento (filtração prévia)	pH entre 6 e 7 Rácio <i>Fe:As</i> = 80:1 Filtros 0,45 mm	60

5 CONCLUSÕES

Da análise dos resultados obtidos neste trabalho de investigação sobre a eficiência de remoção de arsénio pela utilização de membranas pode concluir-se que:

- A eficiência não é sensível à variação da pressão de ensaio. Conclusão semelhante já tinha sido obtida noutros trabalhos de investigação sobre micro e nanofiltração (Caniyilmaz, 2005; Lazarova, 2009);
- A eficiência aumenta para valores do pH inferiores a 7;
- No caso da microfiltração, a diminuição do valor do pH faz com que a mesma eficiência de remoção possa ser obtida com menores valores do rácio *Fe:As*. Além disso, os resultados parecem indicar que a remoção de arsenito é mais sensível aos valores do pH;
- Para um dado valor do pH, o aumento do rácio *Fe:As* favorece o aumento da eficiência de remoção de arsénio;
- A utilização da membrana de ultrafiltração (PM 10) apresenta excelentes valores de eficiência de remoção de arsénio. No entanto, as membranas utilizadas na microfiltração e ultrafiltração (PM 30) também conduziram a resultados bastante satisfatórios.

As águas utilizadas neste estudo não apresentavam valores de ferro, pelo que foi necessário adicionar esse constituinte em laboratório. No entanto este fenómeno normalmente não se verifica em águas subterrâneas, podendo obter-se as eficiências de remoção desejadas apenas com o ferro já existente na água bruta.

A metodologia utilizada de recorrer à realização de experiências piloto em laboratório revela-se adequada à necessária optimização dos processos e respectivas condições de aplicação, de modo a reduzir os custos de implementação das tecnologias de tratamento à escala real e a aumentar a probabilidade de sucesso das soluções preconizadas em função das características da água bruta a tratar.

SIMBOLOGIA

OMS – Organização Mundial de Saúde
C – Citrato
L – Sumo de limão
S – Oxidação solar
UF – Ultrafiltração
UF1 – Ultrafiltração com membrana com biofilme
UF2 – Ultrafiltração com membrana limpa
MF – Microfiltração
SORAS – Solar Oxidation and Removal of Arsenic

kDa – quilodalton
mol/L – molaridade
ppb – partes por bilião
rpm – rotações por minuto

AGRADECIMENTOS

Agradece-se às Águas do Ave, SA, em especial à Eng.^a Lara Castro, ao Departamento de Eng.^a Têxtil da Universidade do Minho, ao Prof. Doutor Rui Boaventura (FEUP) e à Eng.^a Liliana Pereira (FEUP) os seus preciosos contributos, que tornaram possível o desenvolvimento deste trabalho de investigação.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- Correia, C. S. H. (2008). Contribuição para a Análise da Presença de Arsénio em Aguas de abastecimento e sua remoção por precipitação química. Tese de mestrado em Engenharia do Ambiente - perfil sanitária, Universidade Nova de Lisboa, Faculdade de ciências e tecnologia.
- Duarte, A.A.L.S., Cardoso, S.J.A., Alçada, A.J. (2009a). Emerging and innovative techniques for arsenic removal applied to a small water supply system. *Sustainability Journal*, Ed. MDPI-Multidisciplinary Digital Publishing Institute, Basileia, Suíça, 1 (4), pp. 1288-1307.

- Duarte, A.A.L.S., Cardoso, S.J.A., Alçada, A.J. (2009b). Remoção de Arsénio em Sistemas de Abastecimento de Água. Um caso de Estudo. *Águas & Resíduos*, **9**, pp. 28-37.
- Garelick, H.; Dybowska, A.; Valsami-Jones, E.; Priest, N.D.(2005). Remediation technologies for arsenic contaminated drinking waters. *J Soils & Sediments*, **5**, (3), pp. 182-190.
- Johnston, R., Heijnen, H. (2002). *Safe water technology for arsenic removal*. Disponível em: <<http://www.unu.edu/env/Arsenic/Han.pdf>>.
- Wegelin, M., Getcher, D., Hug, S., Mahmud, A. (2000). SORAS – a simple arsenic removal process. Em *Water, Sanitation and Hygiene: Challenges of the millennium*, 26th WEDC Conference.
- Caniyilmaz, S. (2005). *Arsenic Removal from Groundwater by Fe-Mn Oxidation and Microfiltration*. MSc Thesis, University of Pittsburgh, USA.
- Lazarova, Z. (2009). Removal of Arsenic from Drinking Water by Nanofiltration. METEAU, Austrian Research Centers GmbH – ARC Department WATER.