



## TÍTULO: REMOÇÃO DE NITRATO POR TROCA DE ÍONS UTILIZANDO RESINA SELETIVA: UM ESTUDO DE IMPACTO DOS ÍONS COMPETITIVOS

**Gabriela Araújo Fragoso** – e-mail [gabrielafragoso.ufpa@hotmail.com](mailto:gabrielafragoso.ufpa@hotmail.com)  
Universidade Federal do Pará, Faculdade de Engenharia Sanitária e Ambiental  
Travessa Angustura, 2919  
66093-040 – Belém – Pará

**Fábio Paiva da Silva** – e-mail [f.paivadasilva@yahoo.com.br](mailto:f.paivadasilva@yahoo.com.br)  
Universidade Federal do Pará, Faculdade de Engenharia Sanitária e Ambiental

**Ananda Cristina Fróes Alves** – e-mail [ananda.froes.alves@gmail.com](mailto:ananda.froes.alves@gmail.com)  
Universidade Federal do Pará, Faculdade de Engenharia Sanitária e Ambiental

**Jéssica Cristina Conte da Silva** – e-mail [jessicacris07@hotmail.com](mailto:jessicacris07@hotmail.com)  
Universidade Federal do Pará, Faculdade de Engenharia Sanitária e Ambiental

**Brenda Gonçalves Piteira Carvalho** – e-mail [brendapiteira@gmail.com](mailto:brendapiteira@gmail.com)  
Universidade Federal do Pará, Faculdade de Engenharia Sanitária e Ambiental

**Resumo:** O nitrato ( $\text{NO}_3^-$ ) é um contaminante inorgânico, que normalmente ocorre em aquíferos de zonas suburbanas e rurais (BAIRD; CANN, 2011).  $\text{NO}_3^-$  é considerado perigoso para saúde humana podendo causar vômito, aborto espontâneo, diabetes e etc (Li et al., 2012). Sendo assim, o Ministério da Saúde determina que a concentração de nitrato em águas doces deve ser no máximo de 10 mg/L como nitrogênio (Brasil, 2015). A principal fonte de contaminação por nitrato são os fertilizantes usados na agricultura (U.S. EPA, 2015). As resinas de troca iônica promovem a remoção de contaminantes da água a partir da troca dos íons do contaminantes por íons presentes na resina. O presente trabalho teve como objetivo analisar a diferença de remoção de nitrato entre dois tipos diferentes de efluentes, utilizando o mesmo tipo de resina seletiva, a fim de avaliar o impacto dos íons competitivos no tratamento. O primeiro efluente teve a presença de íons competitivos, para isso foi utilizado água coletada na torneira, e no segundo foi utilizado água destilada. Ambos efluentes foram contaminados com a mesma concentração de nitrato, aproximadamente, 70 mg/L. Após todos os testes, foi concluído que a resina com água destilada poluída com nitrato obteve uma maior porcentagem de remoção, cerca de 645,05 mg de  $\text{NO}_3^-$  de 13,81 L de efluente. Enquanto, apenas 339,62 mg/L de  $\text{NO}_3^-$  foram removidos de 9,85 L de efluente. A porcentagem de utilização da coluna de resina foi de 60,20% para água destilada e 34,99% para a água da torneira.

**Palavras-chave:** Remoção, Nitrato, Íons, Resina, Água.



## NITRATE REMOVAL BY ION EXCHANGE USING SELECTIVE RESINE: A STUDY OF COMPETITIVE IONS EFFECT

**Abstract:** Nitrate ( $\text{NO}_3^-$ ) is a inorganic contaminant that usually occurs at sub urban and rural aquifers (BAIRD; CANN, 2011).  $\text{NO}_3^-$  is considered really dangerous for human's health, which can cause vomit, miscarriage and diabetes (Li et al., 2012). Therefore, the Health Ministry determine maximum level of nitrate fresh water should be 10 mg/L as N (Brasil, 2015). The main source of contamination by nitrate is the fertilizers used at agriculture (U.S. EPA, 2015). Ion exchange resins act at removal of contaminants from exchange between contaminant's ions and resin's ions. This paper aims to analyze the difference between two different influent nitrate removal, using the same type of selective resin, in order to evaluate the effect of competitive ions at the water treatment. The first effluent had competitive ions, from tap water and the second one was used DI. Both influents were contaminated with 70 mg/L. After running all test, it can be concluded that the resin with DI water had better removal percentage, around 645,05 mg of  $\text{NO}_3^-$  from 13,81 L, while just 339,62 mg/L of  $\text{NO}_3^-$  were removed from 9,85 L of influent. The percentage of column utilization of resin was 60,20% for DI water and 34,99% of tap water.

**Keywords:** removal, nitrate, ions, resin, water

### 1. INTRODUÇÃO

Grandes concentrações de nitrato ( $\text{NO}_3^-$ ) podem ser verificadas tanto em águas superficiais quanto em águas subterrâneas devido ao despejo inadequado de efluentes domésticos e industriais, assim como o uso intenso de fertilizantes na agricultura. Portanto, este contaminante inorgânico pode estar presente em zonas urbanas e rurais e é um dos principais contaminantes das fontes de água para consumo humano (JENSEN *et al.*, 2012).

A ingestão excessiva de nitrato pode causar muitos efeitos negativos na saúde humana, como dores de cabeça, vômitos, diabetes, aborto espontâneo, câncer no sistema digestivo devido à formação potencial de compostos carcinogênicos N-nitrosos, além do risco mais preocupante, a metahemoglobina, também conhecida como “síndrome do bebê azul” (BAIRD; CANN, 2011).

No que diz respeito ao padrão de potabilidade para o nitrato, o valor máximo estipulado permissível (VMP) é de 10 mg/L (BRASIL, 2011). Entretanto, de acordo com Madison e Brunett (1985), águas subterrâneas com concentração de nitrato superior a 3 mg/L já indica contaminação e concentração superior a 1 mg/L já evidencia influência de atividade humana (Dubrovsky *et al.*, 2010). Visto que o nitrato é um ion estável e muito solúvel, ele não é facilmente removido por processos de tratamento convencionais, como coagulação, precipitação e filtração. Portanto, faz-se necessário desenvolver tecnologias adicionais para a remoção do nitrato.

De acordo com Jensen *et al.* (2012), as opções de tratamento para remoção de nitrato são, basicamente, a troca de ions, a osmose reversa e a eletrodialise. A troca de ions é o método de tratamento mais utilizado na remoção do nitrato. Neste processo, o nitrato presente na água contaminada entra em contato com um leito de troca de ions (resina), no qual o nitrato será fixado e o composto aniônico da resina será liberado. Este método é o mais recomendado para pequenas ou médias contaminações de nitrato, assim como para remoção de contaminantes como arsênio e cromo. O tratamento por troca de ions não é indicado caso haja concentrações extremamente altas de nitrato, devido à grande quantidade de resíduo gerada.

A osmose reversa é a segunda opção mais utilizada para remoção de nitrato. Neste caso, após o pré-tratamento, a água residual passa, sob pressão, por uma membrana semi-permável que retém o nitrato e outros contaminantes. Apesar de poder ser utilizada tanto no tratamento de águas



residuais urbanas quanto industriais, existem aspectos que devem ser considerados no que diz respeito aos métodos de pré-tratamento, ao alto consumo de energia e à destinação adequada do resíduo gerado.

Já a eletrodialise, é um procedimento que consiste na passagem de corrente elétrica por uma série de membranas de troca de ânions e cátions que capturam o nitrato e outros íons. Mesmo não sendo uma das tecnologias mais adotadas atualmente, vem sendo cada vez mais utilizada devido à vantagem de produzir menos resíduos e consumir menos produtos químicos e energia elétrica. Suas principais desvantagens são a complexidade operacional, o tratamento do resíduo gerado e a necessidade de haver um pré-tratamento muito eficiente caso a água possua partículas de diâmetro muito pequeno.

O avanço tecnológico tem permitido resultados mais eficientes na remoção de nitrato através da troca de íons. Uma destas vantagens é o uso de resinas seletivas de nitrato durante o tratamento. De acordo com Arda *et al* (2006), a presença de outros contaminantes, até mesmo em pequenas quantidades, pode interferir na capacidade de remoção do nitrato, portanto, faz-se necessária a utilização de resinas seletivas para atingir maior nível de remoção de nitrato e diminuir a seletividade por íons competitivos. Estas resinas têm afinidade com íons na seguinte ordem:  $\text{NO}_3 > \text{SO}_4 > \text{Cl} > \text{HCO}_3$ , portanto, a efetividade da resina pode ser influenciada pela presença estes íons competitivos (JENSEN *et al*, 2012). O objetivo deste trabalho é estudar de que forma o sulfato ( $\text{SO}_4$ ) interfere na capacidade de remoção do nitrato da água, utilizando a resina seletiva SIR-100, uma resina base aniônica forte.

## 2. METODOLOGIA

A Tabela 1 lista os materiais utilizados durante os experimentos do trabalho.

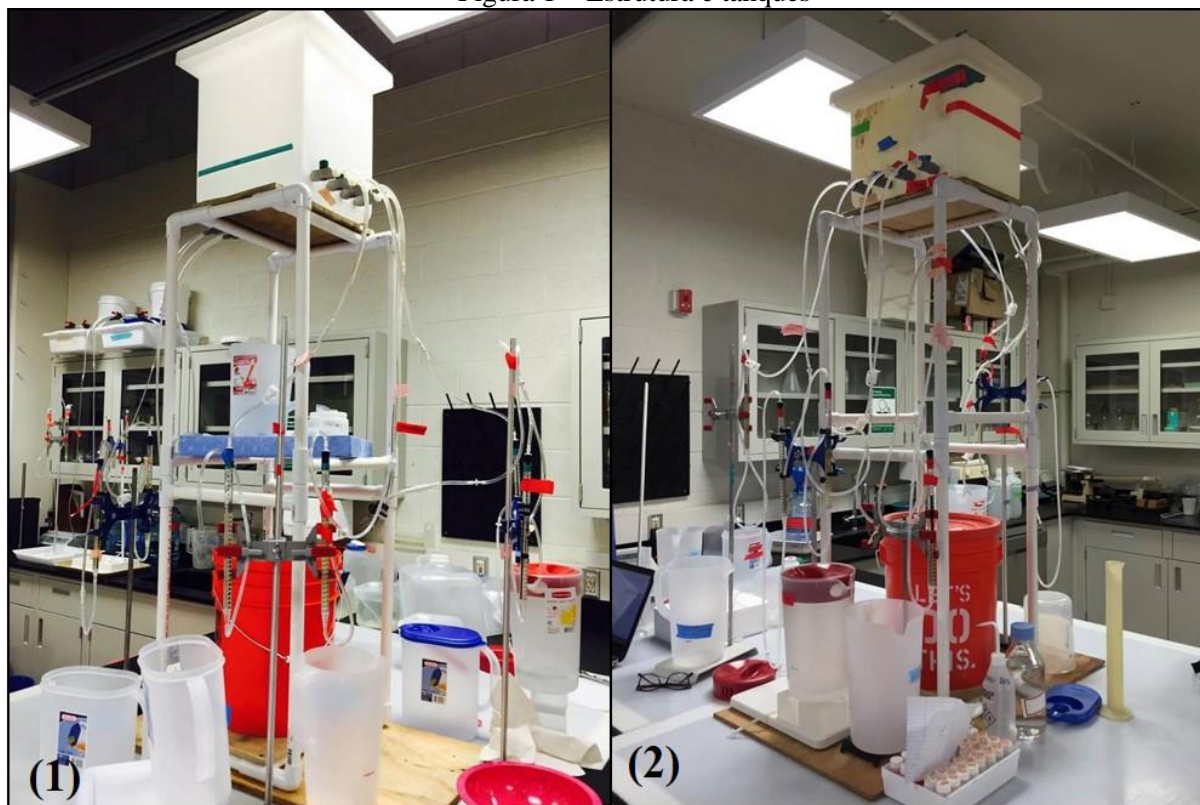
Tabela 1- Lista de materiais utilizados

Equipamentos	Quantidade (un.)	Especificações
Cilindro graduado	2	500 mL
Pipeta graduada	1	25 mL
Pera	1	com 3 vias
Bureta graduada	2	25 mL
Pipeta automática	2	5 mL/1000 µL
Pisseta	1	500 mL
Suporte universal	2	-
Algodão	-	-
Registro de gaveta soldável	2	32 mm
Container	2	8 L
Solução de nitrato	1	70 mg/L
Resina SIR-110	-	0,9 meq/L
espectrofotômetro	1	Hach DR/3000
Tubos de ensaio	20	-
Bolinhas de silicone	-	-
Mangueira transparente flexível	-	3 m
Tubo de PVC	2	20 mm
Joelho de PVC	8	20 mm
Tê de PVC	4	20 mm

Pinça de mohr	2	60 mm
---------------	---	-------

Primeiramente, duas estruturas, de tubos PVC, foram construídas para comportar os containers que funcionavam de tanque de alimentação. Cada estrutura comportou um container com, aproximadamente, seis litros de efluente. O primeiro container continha água destilada poluída com nitrato. Para abastecer o segundo container, foi coletado água da torneira e posteriormente poluída com nitrato. A Figura 1 mostra a configuração dos dois tanques.

Figura 1 – Estrutura e tanques

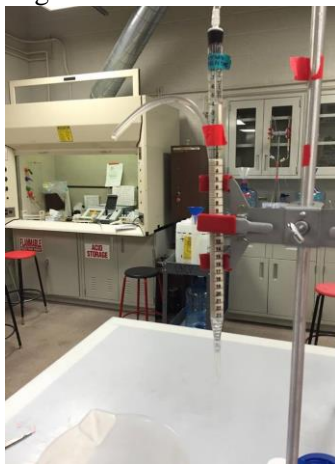


- (1) Estrutura com o container 1 contendo água destilada
- (2) Estrutura com o container 2 contendo água da torneira

Como ilustrado na Figura 1, mangueiras transparentes foram conectadas aos tanques a fim de alimentar as colunas de resina. Em seguida, em duas buretas foram colocados 20 mL de resina SIR-110, que funcionou como coluna de tratamento, onde o efluente passou e depois foi coletado em jarras. Após montar uma coluna de resina para cada tanque, foram ajustadas as vazões para cada coluna com o auxílio de um cilindro graduado e um cronômetro. A vazão do tanque com água destilada foi ajustada para, aproximadamente, 10 ml/min. Para o tanque com água da torneira, foi ajustada uma vazão em torno de 11 ml/min. A Figura 2 mostra a coluna com a resina de troca iônica.



Figura 2 – Coluna de resina



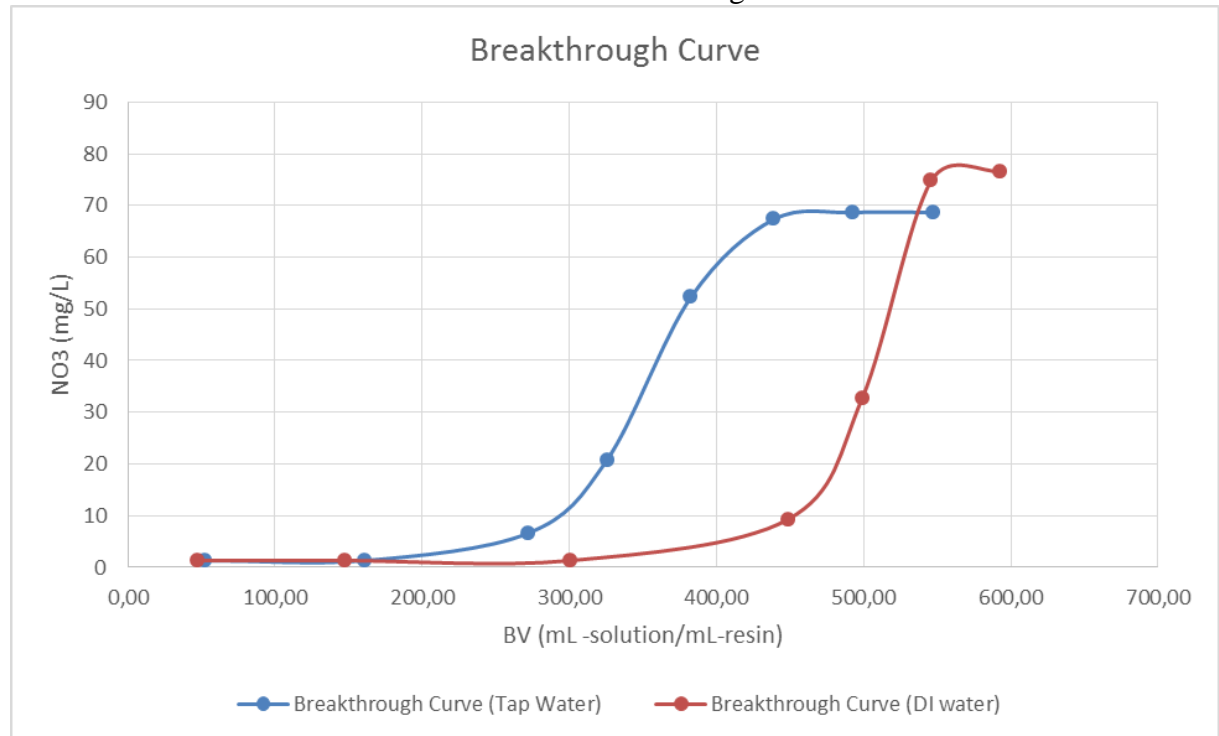
Após ajustar as vazões, os registros localizados nos tanques foram abertos e os efluentes foram transportados para as suas respectivas colunas. Além disso, foram coletadas amostras de cada tanque para analisar a concentração de  $\text{NO}_3^-$  nos efluentes. Com o auxílio de jarras, a cada um litro de efluente tratado, foram coletadas amostras de, aproximadamente, 15 mL para analisar a concentração final de nitrato e assim conhecer a remoção.

Para a análise de nitrato, foram usados um conjunto de reagentes para determinação de nitrato pelo método Hach 10020 (*Test 'n Tube<sup>TM</sup> Vials*). Em tubos de ensaio era adicionado um mL de amostra e reagente. Em seguida, os tubos de ensaio eram inseridos no espectrofotometro, onde se obtinha a leitura direta da concentração de nitrogênio na amostra. O processo de coleta e análise se repetiu até que as concentrações finais de nitrato começaram a se manter, aproximadamente, a mesma. Neste ponto, foi considerado que a capacidade da resina foi esgotada e o experimento interrompido.

### 3. RESULTADOS E DISCUSSÕES

Depois de seis dias de experimento em ambas as colunas, a quantidade de nitrato removido de 13,81 litros de água destilada foi de 645,05 mg, enquanto em 9,85 litros de água da torneira foram obtidos 339,62 mg de nitrato. Teoricamente, as duas resinas tem a mesma capacidade de remoção de nitrato, considerando que elas são a mesma resina seletiva. Entretanto, como foi mencionada anteriormente, na presença de íons competitivos, a resina possui sua eficiência de remoção reduzida, mesmo se a resina for seletiva. Os principais íons competitivos presentes na água de torneira são o sulfato e o bicarbonato, responsáveis pela redução na eficiência na coluna de água da torneira. Isso é comprovado na curva breakthrough produzida pelos dados coletados no laboratório. O gráfico 1 mostra como a resina da água da torneira alcança o seu ponto de breakthrough mais rápido do que a resina da água destilada.

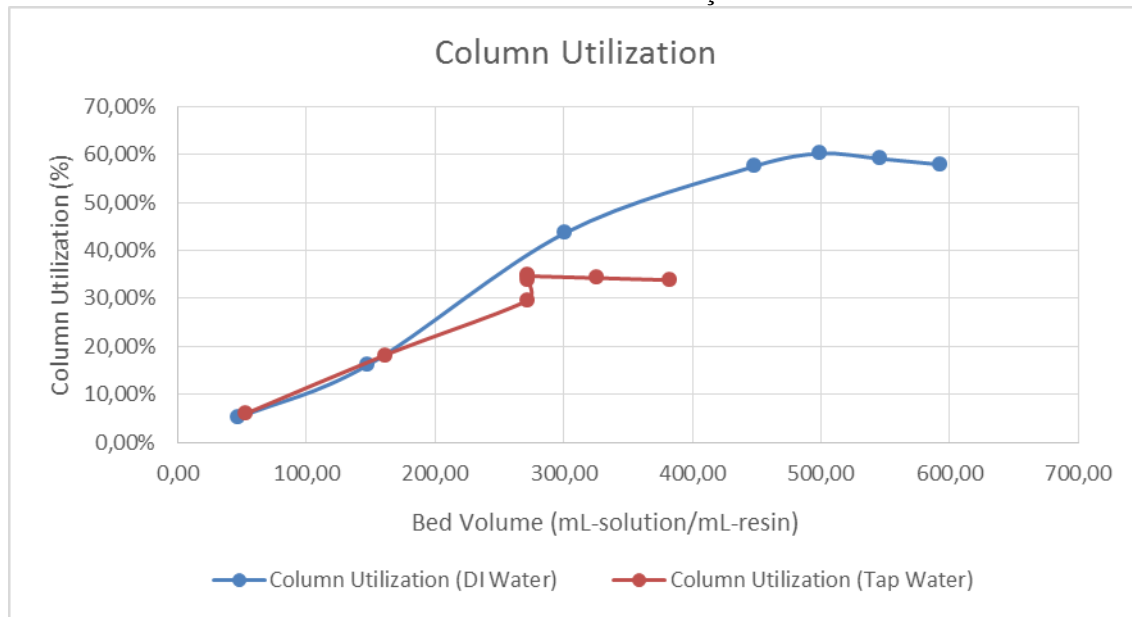
Gráfico 1 – Curva Breakthrough



Depois da realização do teste e atingir o break point, o percentual de utilização da coluna com água destilada foi de 60,20% e a com água da torneira foi de 34,99%. O gráfico 2 apresenta o percentual de utilização de ambas colunas. Uma possível explicação para a redução da utilização das colunas foi que, durante o experimento, as colunas ficaram secas, criando bolhas de ar, que foram responsáveis pela redução da capacidade de redução da resina. Conseqüentemente, a utilização da coluna também se reduz.

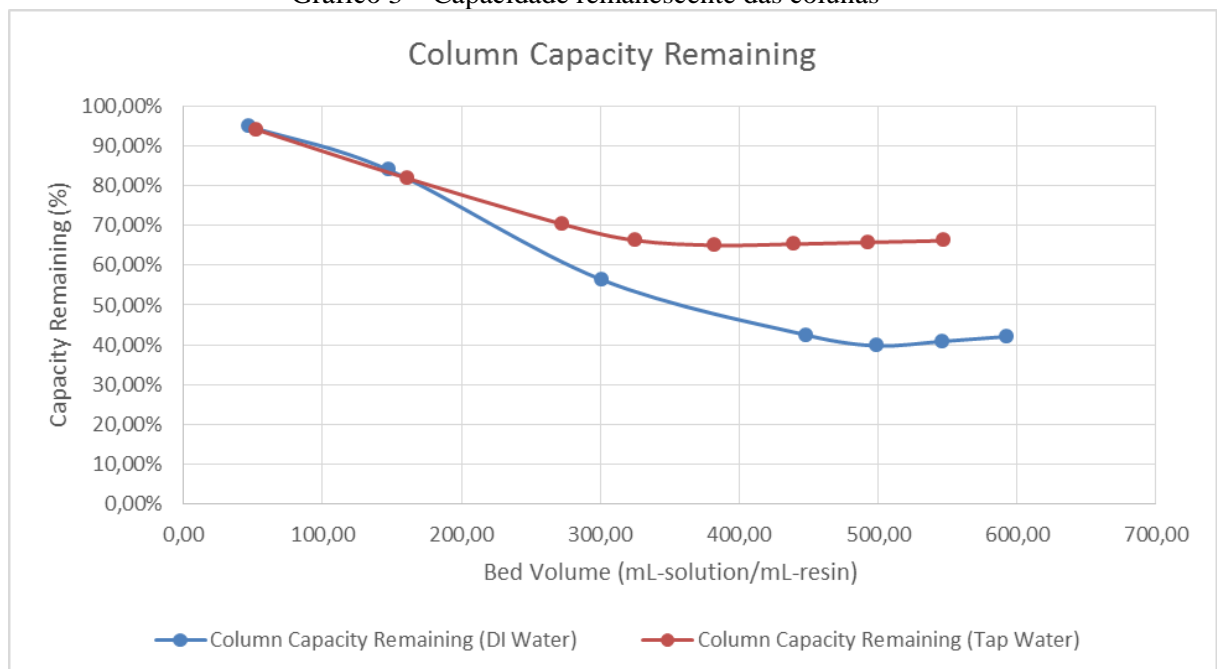
Outro problema encarado durante o experimento foram as diferentes concentrações de nitrato no afluente, já que diferentes pessoas faziam as soluções para preencher o tanque. Portanto, a concentração real de nitrato do tanque é desconhecida, pois não foi possível medir todo o tempo a concentração para reduzir os gastos de material (frascos de teste de nitrato). Foi considerada apenas a primeira concentração de nitrato afluente medida no começo do experimento. Em resumo, se fosse possível medir todas as concentrações do afluente os resultados do percentual de utilização das colunas seriam diferentes.

Gráfico 2 – Curva de utilização das colunas



A coluna de utilização de água destilada foi maior do que a com água de torneira, já que a remoção de nitrato da água destilada foi quase o dobro da água da torneira. Portanto, a coluna de água destilada foi mais usada do que a de água da torneira. O gráfico 3 apresenta a capacidade remanescente das colunas. Nesse gráfico, é possível observar o quanto restou de capacidade da resina depois no final do experimento. Como mencionado anteriormente, a coluna com água destilada teve maior remoção e, conseqüentemente, essa coluna teve menor capacidade sobrando, se comparado a resina da coluna de água da torneira.

Gráfico 3 – Capacidade remanescente das colunas





Considerando as características das resinas SIR-110 e o nível máximo de contaminante, o custo do tratamento foi calculado para remover nitrato de 1 MGD de água. Foi considerado 70 mg/L de nitrato no afluente e no efluente concentração de 35 mg/L. Foi suposto que a concentração de nitrato no efluente abaixo da concentração requerida pela Agência de proteção ambiental do Estado Unidos da América (44 mg/L – NO<sub>3</sub>), por razões de segurança. Também foi considerado vazão de 10 mL/min. A massa de resina necessária para tratar a quantidade de água mencionada anteriormente é de 8458,19 lbs e o preço da resina vendida pela Resintech é de \$75/lb. Portanto, o custo final de resina para tratar 1 MGD foi de \$ 634.364,05.

Em resumo, a coluna de água destilada teve melhor remoção do que a coluna de água da torneira. A coluna de água destilada teve 2 mL a mais de resina se comparada com a outra coluna, já que ocorreram problemas na transferência da resina para a bureta e isso influenciou a remoção. Entretanto, mesmo com a mesma quantidade de resina, os grupos que trabalharam com a resina obtiveram melhor remoção na coluna de água destilada.

Por exemplo, um dos grupos que trabalharam com a resina SIR-110 com o mesmo volume em ambas as colunas e, mesmo assim, eles ainda obtiveram melhor remoção na coluna de água destilada em comparação com a coluna com água destilada. Sendo assim, é possível afirmar que as resinas seletivas tem sua eficiência de remoção reduzida quando existem íons competitivos presentes na água.

Depois de alcançar o break point em ambas as resinas, remoções negativas foram detectadas em ambas as colunas. Isso é resultado do lançamento de nitrato pela resina, já que a resina estava saturada. Nesse momento, as concentrações de nitrato no efluente são maiores do que a do afluente. Isso influenciou nos resultados de utilização da coluna e na capacidade remanescente. Foi possível verificar que sem os valores negativos, a coluna de utilização seria maior e a capacidade remanescente seria menor do que a detectada.

#### 4. CONCLUSÕES

O nitrato é realmente perigoso para a saúde humana. Esse íon pode causar problemas de saúde, como vômito e infecções do trato respiratório. Por esse motivo, a remoção de nitrato da água é muito importante. A agência de proteção ambiental dos Estados Unidos regula o nível máximo de contaminante para nitrato em 10 mg/L como N. A troca de íons foi o método escolhido para remover o nitrato da água usando uma resina seletiva (SIR-110). Essas resinas foram projetadas para remover todo nitrato presente na no afluente. É sabido que a água pode conter vários tipos de íons diferentes, como o sulfato e bicarbonato. Esses íons são considerados íons competitivos e pode interferir na remoção de nitrato, mesmo em pequenas concentrações.

Posteriormente, duas colunas com diferentes tipos de água (água destilada e água da torneira) foram testadas para verificar a influencia dos íons competitivos na remoção de nitrato. Depois de todos os testes, a coluna com água destilada apresentou melhor remoção se comparado com água da torneira, removendo 645,05 mg de nitrato de quase 14 litros de água. A utilização da coluna de água destilada foi de 60,20% e na coluna de água de torneira foi de 34,99%.

Além disso, a capacidade remanescente de remoção na coluna de água destilada foi de 39,80% e da coluna de água de torneira foi de 65,01%. A maior eficiência detectada foi na coluna de água destilada é comprovada pela curva breakthrough produzida baseada nos dados coletados.

#### REFERÊNCIAS

ARDA, M., KABAY, N., SAMATYA, S., YÜKSEL, Ü., & YÜKSEL, M.. **Removal of Nitrate from aqueous solution by nitrate selective ion exchange resins.** Science Direct Journal, 1207, 1206-1214. Retrieved from <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S1381514806000629>. 2006





BANSIWAL, A., BINIWALE, R., CHAKRABARTI, T., KARMAKAR, S., MILMILE, S., & PANDE, J. **Equilibrium isotherm and kinetic modeling of the adsorption of nitrates by anion exchange Indion NSSR resin.** Science Direct Journal, 40, 38-44. Retrieved from [http://ac.els-cdn.com/S0011916411002335/1-s2.0-S0011916411002335-main.pdf?\\_tid=164833c6-6cc7-11e5-84b7-00000aacb362&acdnat=1444203983\\_4b7adc1719cd97b5fa49b5a1ec6eb43e](http://ac.els-cdn.com/S0011916411002335/1-s2.0-S0011916411002335-main.pdf?_tid=164833c6-6cc7-11e5-84b7-00000aacb362&acdnat=1444203983_4b7adc1719cd97b5fa49b5a1ec6eb43e). 2011

ILLINOIS DEPARTMENT OF PUBLIC HEALTH. **Commonly found substances in drinking water and available treatment.** Retrieved from <http://www.idph.state.il.us/envhealth/pdf/DrinkingWater.pdf>. 2015

JENSEN, V.B., DARBY, J.L., SEIDEL, C. & GORMAN, C. **Drinking Water Treatment for Nitrate. Technical Report 6 in:** Addressing Nitrate in California's Drinking Water with a Focus on Tulare Lake Basin and Salinas Valley Groundwater. Report for the State Water Resources Control Board Report to the Legislature. Center for Watershed Sciences, University of California, Davis. 2012

LI, A., MUELLER, S., SONG, H., & ZHOU, Y. **Selective removal of nitrate from water by a macroporous strong basic anion exchange resin.** Science Direct Journal, 53, 53-60. 2012.

N. OZTURK, T.E. BEKTAS, **Nitrate removal from aqueous solution by adsorption onto various materials,** J. Hazard. Mater. B112 (2004) 155–162

US ENVIRONMENTAL PROTECTION AGENCY. **Sulfate in Drinking Water.** Retrieved from <http://water.epa.gov/drink/contaminants/unregulated/sulfate.cfm>. 2015

**Selectivity coefficient.** (n.d.). Retrieved October 7, 2015, from <http://www.horiba.com/us/en/application/material-property-characterization/water-analysis/water-quality-electrochemistry-instrumentation/the-story-of-ph-and-water-quality/the-basis-of-ion/selectivity-coefficient/>  
“Handbook on Electrochemistry,” 4th ed., Electrochemical Society of Japan, Maruzen, 1985, p. 209

US ENVIRONMENTAL PROTECTION AGENCY. **Basic Information about Nitrate in Drinking Water.** Retrieved from <http://water.epa.gov/drink/contaminants/unregulated/sulfate.cfm>. 2015.