

CARACTERIZAÇÃO E MODIFICAÇÃO DE MEMBRANAS DESCARTADAS DE OSMOSE INVERSA PARA REUTILIZAÇÃO NO TRATAMENTO DE EFLUENTES

Alan Ambrosi¹, Isabel Cristina Tessaro¹

¹ Laboratório de Separação por Membranas

Departamento de Engenharia Química, Universidade Federal do Rio Grande do Sul (UFRGS)
Rua Engenheiro Luis Englert, s/n. Campus Central. CEP: 90040-040 - Porto Alegre - RS – BRASIL
E-mail: alan.ambrosi@gmail.com

RESUMO - Este trabalho propõe o estudo do comportamento de membranas usadas provenientes de sistemas de Osmose Inversa após promover modificações com agentes oxidantes e de limpeza. O objetivo dos testes foi apresentar uma metodologia para o tratamento dessas membranas, que poderia levar à sua reutilização aumentando, desta forma, o seu ciclo de vida útil. As amostras de membranas foram expostas a uma solução de permanganato de potássio que promoveu a modificação da camada seletiva. O comportamento das membranas foi avaliado através de medidas de retenção salina e fluxo permeado de água pura. Os resultados demonstraram que o permanganato de potássio é um agente eficiente, pois, o fluxo permeado aumentou em 20% do valor inicial, mesmo que a retenção salina tenha sido reduzida em 50% do valor inicial. Percebeu-se também que a utilização do ácido cítrico como agente de limpeza após as oxidações torna o processo mais eficaz, elevando ainda mais o fluxo de permeado e diminuindo a redução de retenção salina.

PALAVRAS CHAVE: reutilização de membranas, osmose inversa, modificação de membranas.

ABSTRACT – This paper describes some experiments performed with old demineralization reverse osmosis (RO) membranes modified with oxidizers and cleaning agents. The objective of the tests was to present a methodology to treat these membranes properly in order to make them reusable, increasing, in this way, their life-cycle. The membranes samples were exposed to potassium permanganate solutions which have promoted changes in the selective layer. The membranes performance was evaluated by measuring salt retention and pure water permeate flux. The results have demonstrated that potassium permanganate is an efficient agent because even with a salt retention decrease there was an increase in the permeate flux of about 20% from its initial value. It was also observed that by using citric acid as cleaning agent after the oxidation experiments the process became more effective, increasing even more the permeate flux and diminishing the lost of salt retention.

1. INTRODUÇÃO

A utilização de sistemas de Osmose Inversa (OI) está claramente presente nos dias atuais para dessalinização, desmineralização, tratamento de efluentes e reúso de águas. Zhang *et al* (2008) relatam que a OI tem sido usada nos últimos 20-30 anos para produção de água potável a partir de fontes de águas salobras e águas marinhas. Dependendo das condições de alimentação, tipo de membrana e outras condições de operação do processo, o desempenho da membrana é afetado, apresentando diminuições no fluxo de permeado e também na retenção dos sais ao longo do tempo. Os principais fatores que afetam o desempenho das membranas de osmose inversa são a polarização por concentração e o “fouling” (“biofouling” e precipitação de sais).

Para que o sistema de osmose inversa apresente um desempenho satisfatório é necessário que a corrente de alimentação seja tratada de modo adequado. A eficácia do sistema de pré-tratamento está diretamente relacionada à frequência das limpezas químicas e ao tempo de vida útil das membranas. As condições de limpeza também contribuem para o desgaste das membranas. A vida útil média das membranas utilizadas no processo de desmineralização pode variar de três até cinco e em alguns casos chegar até sete anos, após este período necessitam ser trocadas por novas. Este descarte das membranas como resíduo sólido gera um problema ambiental.

Segundo Rodríguez (2002), seria possível reaproveitar as membranas descartadas, submetendo-as a um tratamento químico de forma a alterar ou remover a camada seletiva da membrana. Elas seriam utilizadas como filtros para a redução de material suspenso do efluente após o tratamento

primário de águas para dessalinização. Veza (2003) descreve que a reutilização de membranas para uma segunda aplicação, “de menor qualidade” traria benefícios não só para a área ambiental, pela redução da geração de resíduo sólido, mas também econômica, pois haveria menor necessidade de compra de filtros novos.

Portanto, a mudança das características da membrana possibilita sua reutilização no tratamento de diferentes correntes de processo, pré-tratamento para sistemas de OI e tratamento de efluentes.

Vários pesquisadores estudaram os efeitos de degradação dos agentes utilizados nos sistemas de pré-tratamento da OI, na limpeza das membranas, ou ainda realizaram estudos de degradação proposital nas membranas usadas: Silva *et al.* (2006) estudaram o efeito de soluções de monoclóraminas; Rodriguez *et al.* (2002), Iborra *et al.* (1996) e Kang *et al.* (2007) estudaram o efeito de hipoclorito de sódio, hidróxido de sódio, peróxido de hidrogênio e permanganato de potássio; Tessaro *et al.* (2005) estudaram o efeito de hipoclorito de sódio em associação com laurel sulfato de sódio e os efeitos catalíticos do Ferro e Alumínio na oxidação de membranas de OI.

Neste trabalho, foi proposta a modificação da camada seletiva de membranas de poliamida de OI descartadas do processo de desmineralização de águas utilizando soluções diluídas de permanganato de potássio como oxidante.

No trabalho realizado por Rodriguez *et al.* (2002) o permanganato de potássio foi considerado o reagente mais eficiente na oxidação, quando comparado com peróxido de hidrogênio, hipoclorito de sódio e dodecil sulfato de sódio.

As condições de tratamento se basearam em dados de literatura e foram adaptadas neste

trabalho. A utilização de uma solução de limpeza com ácido cítrico após as oxidações também foi estudada. A eficiência da limpeza depende do tipo de agente utilizado, sua concentração, tempo de contato e também das condições operacionais (Madaenia *et al.*, 2001; Amoudi *et al.*, 2007). No estudo, esses fatores foram definidos com base nos procedimentos empregados na indústria a fim de facilitar uma possível aplicação.

2. EXPERIMENTAL

2.1 Membranas

As membranas utilizadas nos experimentos foram retiradas de módulos de membranas em espiral fabricados pela Hydranautics do tipo LFC3-D. As membranas são compostas, apresentam uma fina camada seletiva de poliamida suportada por outra camada de polissulfona, toleram pH de 3 a 10, temperatura máxima de 45°C e concentração máxima de cloro igual a 0,1 ppm. A rejeição salina da membrana nova é de 99,7%.

Vale ressaltar que as membranas utilizadas neste trabalho apresentavam 3 anos de uso em uma planta industrial de desmineralização de águas.

2.2 Equipamento

Os experimentos foram conduzidos em uma unidade de bancada conforme mostra a Figura 1, constituída por um tanque de alimentação, um banho termostático, uma bomba de engrenagem, pré-filtro de cartucho de polipropileno, termopar do tipo J com indicador digital de precisão de 0,1°C, manômetros tipo Bourdon e um módulo para membrana plana com área efetiva de 60 cm².

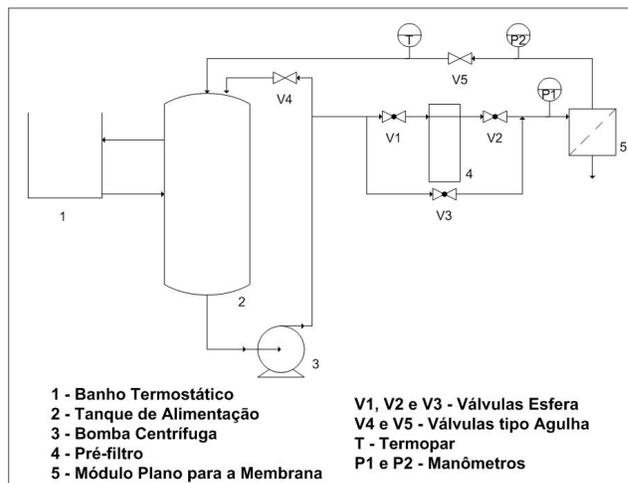


Figura 1: Esquema do sistema de bancada

2.3 Produtos Químicos

Agentes de modificação

- * bissulfito de sódio (NaHSO₃) da Nuclear;
- * permanganato de potássio (KMnO₄) fabricado pela Nuclear.

Agentes de limpeza

- * ácido cítrico (C₆H₈O₇) da Synth;
- * hidróxido de amônio (NH₄OH) da Quimibrás.

Solução padrão

- * cloreto de sódio (NaCl) da Synth.

2.4 Procedimento experimental

Os procedimentos experimentais foram divididos em etapas, facilitando, desta forma, o acompanhamento das modificações ocorridas nas membranas. As condições de operação variaram a cada etapa, sendo mantidos constantes a temperatura de 25,5°C e a vazão de alimentação de 240 L h⁻¹.

Caracterização da membrana

A condição inicial de cada membrana foi analisada, através da caracterização em relação ao fluxo permeado de água destilada e à retenção salina, com solução 2000ppm de NaCl nas pressões transmembranas de 4, 6 e 8bar.

A retenção salina é a dada pela razão entre a concentração de soluto retida pela membrana e a concentração de soluto na alimentação, segundo a equação (1).

$$R(\%) = \left(1 - \frac{C_p}{C_c}\right) \cdot 100 \quad (1)$$

Onde C_p é a concentração do soluto no permeado e C_c , a concentração do soluto na alimentação.

A concentração salina da solução foi determinada através de medidas de condutividade elétrica num condutivímetro modelo DIGIMED DM-30, e pelo uso de uma equação obtida da curva de calibração para soluções de NaCl na faixa de concentrações dos experimentos.

O fluxo permeado de água destilada foi obtido através da determinação do tempo que se permeava determinado volume de água em relação à área de membrana.

Tratamento com bissulfito de sódio

O bissulfito de sódio é utilizado na conservação das membranas contra o ataque de microorganismos e, também, para a remoção do cloro livre excedente na alimentação de sistemas de OI. Nos experimentos, o tratamento da membrana com o produto antes da oxidação facilita a ação do agente oxidante.

A solução de bissulfito de sódio a 1% foi recirculada no sistema durante uma hora na pressão transmembrana de 4bar.

Tratamento com Permanganato de potássio

O permanganato de potássio promove a modificação da estrutura da membrana, afetando principalmente a camada seletiva. A concentração da solução foi de 2000ppm de $KMnO_4$, em uma pressão transmembrana de 4 bar por duas horas. Como o permanganato de potássio é um agente de fácil redução, a concentração da solução foi controlada através de espectrofotometria seguindo procedimentos da literatura (Clesceri *et al.* 1998). A medida era feita a cada 30 minutos. Três etapas de oxidação foram feitas para cada experimento.

Limpeza química com ácido cítrico

A limpeza com ácido cítrico serve para remover agentes incrustantes (sais) da membrana. Foi realizada na pressão transmembrana de 1bar por quinze minutos com uma solução 1,7% de ácido cítrico em pH elevado a 4,0 com hidróxido de amônio. Três etapas de limpeza química foram feitas para o segundo experimento.

Após cada etapa de tratamento faziam-se limpezas com água destilada. O desempenho da membrana com as modificações foi avaliado comparando-se os valores de fluxo permeado de água pura e de retenção salina antes e após cada tratamento feito sobre a membrana.

3. RESULTADOS E DISCUSSÃO

Com o objetivo de encontrar uma metodologia para o tratamento das membranas, os experimentos foram modificados de acordo com as necessidades ou resultados obtidos. Além disso, as amostras não se encontravam nas mesmas condições, pois eram provenientes de diferentes partes dos módulos espirais originais e apresentavam respostas diferentes aos mesmos testes. Porém, todos eles foram feitos em duplicata e a maioria seguiu o mesmo

comportamento. Neste trabalho, serão apresentados os resultados de um teste sem (experimento 1) e outro com (experimento 2) os tratamentos com ácido cítrico, realizados após as oxidações.

Para facilitar a compreensão dos resultados, as Figuras 2 a 6 trazem as informações do fluxo permeado e da retenção salina somente para a pressão de 6bar, excluindo a de 4 e 8bar, por possuírem o mesmo comportamento. A nomenclatura utilizada para cada uma das etapas descritas é:

- In: inicial;
- Bs: após tratamento com bissulfito de sódio;
- Ox I a VI: após tratamento com permanganato de potássio das etapas 1 a 6;
- Ch I a V: após limpeza química das etapas 1 a 5.

No primeiro experimento, esperava-se um aumento do fluxo permeado e uma queda drástica na retenção salina, devido à modificação (remoção) da camada seletiva da membrana pelo permanganato de potássio. No entanto, o aumento do fluxo ocorreu somente após a primeira oxidação conforme resultados de fluxo apresentados na Figura 2, decaindo com a segunda e terceira. O fluxo final obtido, ainda foi maior que o inicial em torno de 20%. A retenção salina teve um decréscimo de 25 a 50% após os três tratamentos conforme pode ser visualizado na Figura 3. Estes resultados sugerem que o permanganato de potássio promoveu um dano físico à camada de poliamida da membrana. Mesmo com retenção salina baixa essas membranas ainda podem ser utilizadas para retenção de macromoléculas presentes em correntes de processo e/ou efluentes.

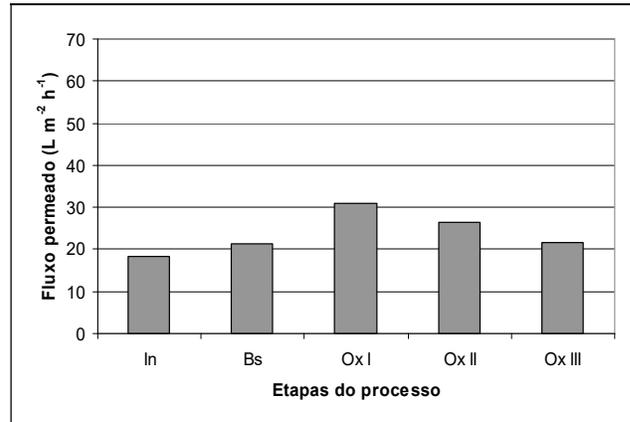


Figura 2: Fluxo permeado de água de acordo com as etapas do experimento 1.

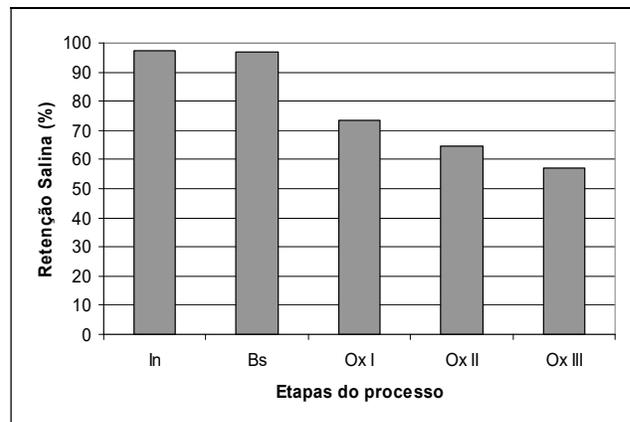


Figura 3: Retenção salina de acordo com as etapas do experimento 1.

A explicação para a redução no fluxo permeado foi encontrada após retirar as amostras testadas do módulo plano, pois se percebeu a presença de uma camada de cor amarelada sobre a camada seletiva da membrana, acreditando-se que fosse a deposição de óxido de manganês proveniente do tratamento com permanganato de potássio. Esta camada de óxido de manganês estaria funcionando como uma nova barreira à passagem da água. Bangxiao Cai *et al.* (2000) usa o óxido de manganês na formação de uma membrana dinâmica a partir de uma solução de permanganato de potássio, que é depositado sobre um tubo poroso sinterizado de PE. Enquanto a membrana dinâmica é formada, o

fluxo permeado vai diminuindo e a pressão de operação aumenta continuamente.

Devido a isto, adotou-se então um novo procedimento para contornar o problema, utilizando uma solução de limpeza (ácido cítrico) após o tratamento oxidativo. Os resultados desse novo experimento são analisados na seqüência.

A utilização da solução de limpeza solucionou o problema da deposição de óxido de manganês no experimento 2, pois de acordo com a Figura 4, houve um aumento de aproximadamente 135% no fluxo permeado e não havia mais a camada amarelada após retirar a membrana. A retenção salina, de acordo com a Figura 5, diminuiu em torno de 20% após a primeira oxidação, mas aumentou nas etapas seguintes, estabilizando-se em 15% de queda após todas as etapas.

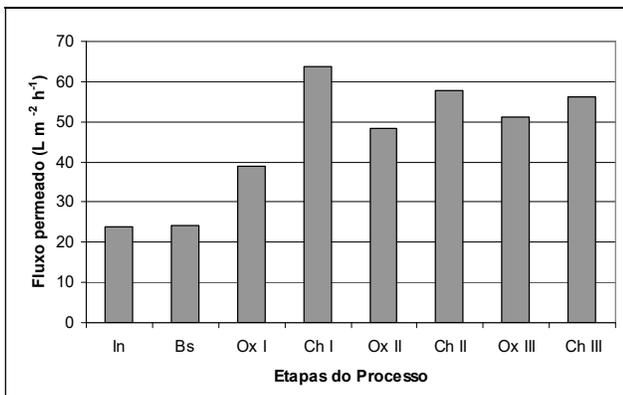


Figura 4: Fluxo permeado de água de acordo com as etapas do experimento 2

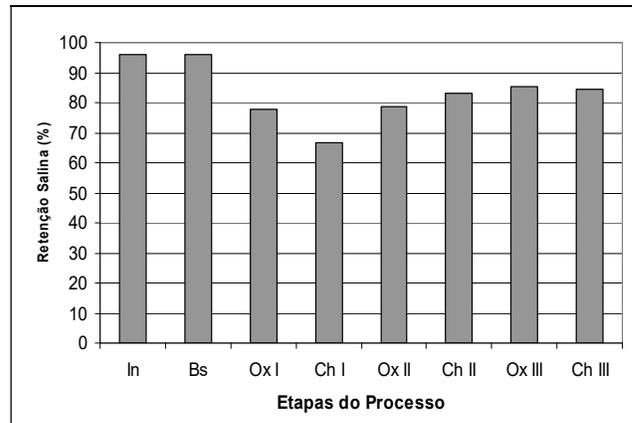


Figura 5: Retenção salina de acordo com as etapas do experimento 2.

Para verificar a estabilidade dos tratamentos sobre as membranas outro experimento com um total de seis oxidações foi desenvolvido. Como pode ser observado na Figura 6, após a terceira oxidação não houve mais mudanças significativas no fluxo e na retenção salina. Os resultados são preliminares, pois não garantem que a membrana manterá sua estabilidade ao utilizá-la em algum tipo de tratamento, visto que as interações membrana-solução podem influenciar de modo significativo os resultados de fluxo e retenção.

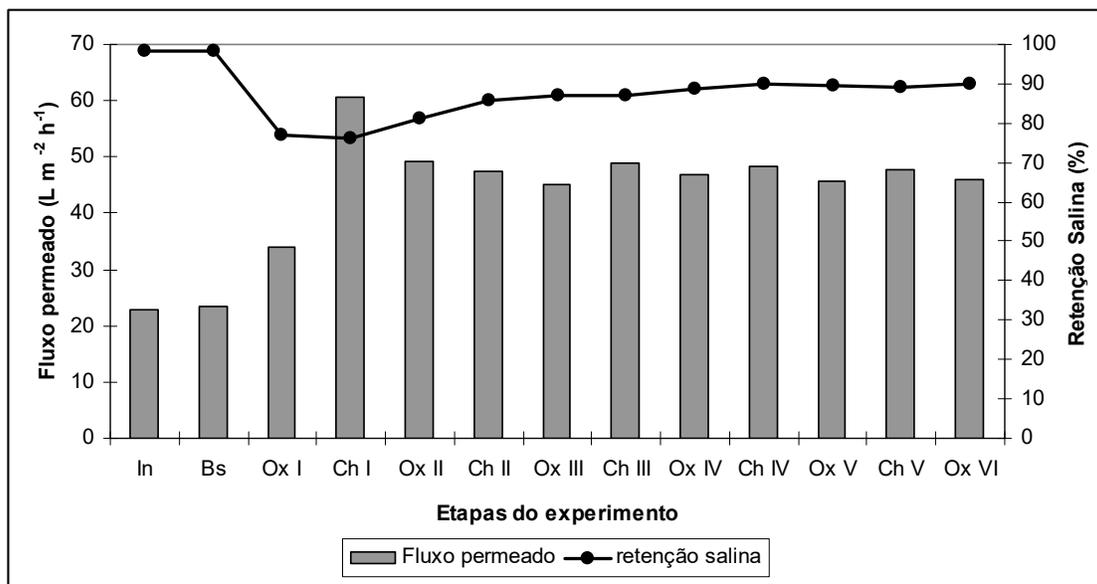


Figura 6: Teste de estabilidade

4. CONCLUSÕES

O objetivo principal deste trabalho era encontrar um método para o tratamento de membranas de osmose inversa usadas para que elas possam ser reutilizadas no tratamento de diferentes correntes de processo, pré-tratamento para sistemas de OI e tratamento de efluentes. Os testes demonstraram que é possível obter diversas características de membranas, dependendo da técnica utilizada.

O permanganato de potássio mostrou-se um agente eficiente para modificar (degradar) a camada seletiva da membrana, permitindo obter um elevado fluxo à custa de uma diminuição da retenção salina. Porém, com a ajuda do agente de limpeza ácido cítrico, foi possível obter valores de fluxo ainda maiores e quedas da retenção salina menores.

Os resultados obtidos neste trabalho são preliminares e estudos envolvendo o reúso da solução de permanganato de potássio devem ser realizados, bem como experimentos com outros agentes oxidantes, especialmente os mais comumente utilizados em processos industriais.

5. REFERÊNCIAS

- AMOUDI, A. A., LOVITT, R. W., Fouling strategies and the cleaning system of NF membranes and factors affecting cleaning efficiency, *Journal of Membrane Science* 303, p. 4–28, 2007.
- CAI, B., YE, H., YU, L., Preparation and separation performance of a dynamically formed MnO_2 membrane, *Desalination* 128, p. 247-256, 2000.
- CLESCERI, S. L., GREENBERG, E. A., EASTON, D. A., Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater, *American Public Health Association, Washington, NW*, 20th Edition, p. 4-154, 155, 1998.
- IBORRA, M. I., LORA, J., ALCAINA, M. I., ARNAL, J. M., Effect of oxidation agents on reverse osmosis membrane performance to brackish water desalination, *Desalination* 108, p. 83-89, 1996.
- KANG, G. D., GAO, C. J., CHEN, W. D., JIE, X. M., Study on hypochlorite degradation of aromatic

polyamide reverse osmosis membrane, Journal of Membrane Science 300 (2007)165–171.

MADAENIA, S. S., MOHAMAMDIB, T., MOGHADAMB, M. K., Chemical cleaning of reverse osmosis membranes, *Desalination* 134 , p. 77–82, 2001.

RODRIGUEZ, J. J., JIMHEZ V., TRUJILLO, O. VEZA, J. M., Reuse of reverse osmosis membranes in advanced wastewater treatment, *Desalination* 150, p. 219 – 225, 2002.

SILVA, M. K. TESSARO, I. C., WADA, K., Investigation of oxidative degradation of polyamide reverse osmosis membranes by monochloramine solutions, *Journal of Membrane Science* 282, p. 375–382, 2006.

TESSARO, I. C., SILVA, J. B. A., WADA, K., Investigation of some aspects related with the degradation of polyamide membranes: aqueous chlorine oxidation catalyzed by aluminum and Sodium Laurel Sulfate oxidation during cleaning, *Desalination* 181, p. 275-282, 2005.

VEZA, J. M., RODRIGUEZ, J. J., Second use for old reverse osmosis membranes: wastewater treatment, *Desalination* 157, p. 65-72, 2003.

ZHANG, J., ZENG, H., YE, C., CHEN, L., YAN, X., Pilot test of UF pretreatment prior to RO for cooling tower blowdown reuse of power plant, *Desalination* 222, p. 9–16, 2008.