



IX Oktoberfórum – PPGEQ

19, 20 e 21 de outubro de 2010

APROVEITAMENTO E/OU MODIFICAÇÃO DE MEMBRANAS DE OI DESCARTADAS DA INDÚSTRIA PARA O REÚSO DA PURGA DE TORRES DE RESFRIAMENTO

Débora Francesch da Rosa¹, Alan Ambrosi¹, Isabel Cristina Tessaro¹,

¹Laboratório de Separação por Membranas (LASEM)
Departamento de Engenharia Química, Universidade Federal do Rio Grande do Sul (UFRGS)
R. Eng. Luis Englert, s/n. Campus Central. CEP: 90040-040 - Porto Alegre - RS - BRASIL,
E-MAIL: débora_francesch@yahoo.com.br, {aambrosi,isabel}@enq.ufrgs.br

Resumo: O presente trabalho tem como objetivo estudar o aproveitamento de membranas de osmose inversa descartadas dos processos de desmineralização de águas. Plantas de osmose inversa utilizam membranas novas para produzir água desmineralizada. Após três a cinco anos de uso, as membranas são substituídas por novas, devido principalmente à redução do seu desempenho a níveis não adequados para a produção de água com as características desejadas. Este procedimento gera uma enorme quantidade de módulos rejeitados, ocasionando um problema ambiental. Aumentar o tempo de vida útil das membranas pela aplicação em outros processos pode auxiliar na redução da geração de efluentes. Técnicas de limpeza e de modificação das características estruturais e funcionais das membranas para uma nova utilização serão estudadas, além de técnicas de armazenamento e conservação das membranas que serão reutilizadas, pois o descarte muitas vezes não coincide com a imediata utilização das mesmas, sendo necessário prever um sistema de estocagem.

Palavras-chave: reuso de membranas, osmose inversa, planta piloto, modificação de membranas.

1. Introdução

A crescente escassez de água doce no planeta influencia a procura por métodos de recuperação e tratamento de água em escala cada vez maior. A idéia da utilização de energias renováveis é atraente e muitas pesquisas têm sido feita nesta área.

Processos de separação por membranas ganham destaque em diversas áreas industriais, pois reduzem consideravelmente o consumo de energia, em comparação com processos envolvendo separações térmicas. Nos últimos anos, cresce o interesse em pesquisas sobre limpeza e tipos de materiais usados em membranas, visando melhorar as características de fluxo e rejeição.

Este trabalho faz parte de um projeto que visa reutilizar membranas para recuperar a água e se possível os compostos presentes em correntes descartadas durante o processo. O objetivo específico deste trabalho é realizar testes com módulos espiral, que contêm membranas de OI, descartados do processo de desmineralização de águas para recuperar a corrente de purga de uma torre de resfriamento como água de reposição para esta mesma torre. Para atingir este objetivo será analisada a influência dos seguintes parâmetros: posição do módulo no vaso de pressão, sistema de pré-tratamento necessário, condições de limpeza e de conservação das membranas.

2. Revisão Bibliográfica

2.1. Processos de osmose inversa

O processo de osmose inversa (OI) é um método de separação muito utilizado na produção de água potável a partir de águas salobras e água do mar, e sua aplicação vem crescendo nos últimos anos devido às vantagens inerentes aos processos de separação com membranas. A capacidade das membranas de OI de rejeitar espécies inorgânicas tem generalizado seu uso no tratamento de várias fontes de água. As propriedades de transporte das membranas são de fundamental importância para o destino de sua aplicação. Essas propriedades compreendem o fluxo de permeado e a seletividade da membrana a um determinado componente presente na solução de alimentação.

Osmose inversa é um processo de separação de solutos de baixa massa molar como sais inorgânicos ou pequenas moléculas orgânicas. O processo ocorre no sentido inverso ao natural da osmose devido à aplicação de pressão na solução concentrada em contato com uma membrana semipermeável e seletiva a certos componentes da solução. Essa pressão deve ser maior que a pressão osmótica da solução concentrada para promover a difusão do solvente para o lado de menor concentração e restabelecer o equilíbrio. Como a solução permeia através da membrana, a solução de alimentação torna-se mais e mais concentrada. Há um limite para a quantidade de

solução que pode ser recuperada sem causar incrustações. Uma das desvantagens da osmose inversa é a suscetibilidade das membranas a incrustações, por exemplo, por sólidos suspensos, e pela baixa resistência química a compostos oxidantes, como cloro, dióxido de cloro, entre outros (SCHNEIDER e TSUTIYA, 2001).

Os principais componentes do sistema de OI incluem: módulos de membranas, bombas de alta pressão e dispositivos de recuperação de energia, quando necessários. Dois fatores importantes precisam ser controlados em um sistema de OI: propriedades da membrana e salinidade da solução de alimentação (CHARCOSSET, 2009).

O custo total para tratamentos de água com tecnologia de OI tem sido até recentemente, um fator limitante para a aplicação desses sistemas. Atualmente, novas membranas de OI com diferentes características de separação e baixos custos de produção têm sido desenvolvidas e estão disponíveis no mercado.

Assim, membranas de OI adquiriram vantagens econômicas significativas em relação aos processos térmicos, tornando-se uma alternativa competitiva, tais como:

- menor energia necessária;
- redução de capital e de custos operacionais com a planta, devido ao desenvolvimento de novos módulos com alta rejeição;
- custos com manutenção significativamente mais baixos;
- espaço reduzido e menor impacto ambiental (VOROS et al., 1997).

2.2. Membranas de osmose inversa

Membranas são sensíveis a diferentes tipos de poluição: sólidos particulados, metais precipitados, matéria orgânica, hidrocarbonetos, etc.

Um dos fenômenos provocados pela presença desses componentes é a polarização por concentração. Toda vez que os componentes de uma solução permeiam seletivamente através de uma membrana, ocorre um aumento de concentração do soluto com menor permeabilidade na interface membrana/solução de alimentação. Na condição de regime estabelecido, o arraste por convecção dos solutos em direção a superfície da membrana é igual a fluxo difusivo destes para o seio da solução.

Entre as principais conseqüências do aumento de concentração dos solutos próximo à superfície da membrana está o aumento da pressão osmótica da solução nesta região, o que diminui a força motriz e o fluxo do solvente. A maior concentração de soluto também favorece seu transporte através da membrana, contribuindo para redução da seletividade do processo (VARGAS, 2006).

A presença desses componentes, após um período prolongado de funcionamento, produz um fenômeno conhecido como *fouling*. O *fouling* caracteriza-se pela formação de depósitos indesejáveis na superfície da membrana, interferindo no fluxo de permeado. Os tipos mais comuns de *fouling* são: depósitos inorgânicos (*scaling*), adsorção de moléculas orgânicas (orgânico), deposição de partículas (coloidal), adesão e crescimento microbiano (*biofouling*).

Monitorar o desempenho do sistema de membranas é importante para garantir seu funcionamento e tempo de vida útil. Características da corrente de alimentação, condições operacionais do sistema e pré-tratamentos têm grande influência, uma vez que a limpeza freqüente degrada a estrutura da membrana.

Alguns parâmetros indicam a necessidade de limpeza do sistema, como retenção de soluto e fluxo de permeado. Existem três tipos de limpezas em membranas:

- limpeza física: para remoção das impurezas visíveis;
- limpeza química: para remoção de depósitos e incrustações;
- limpeza biológica: para remoção de microrganismos.

O agente de limpeza deve ser escolhido de acordo com alguns critérios, como por exemplo, caracterização do depósito, grau de limpeza exigido pelo equipamento, material de construção do sistema, tempo disponível para realização da limpeza, cuidados necessários no descarte das soluções de limpezas, etc.

Agentes como o ácido cítrico são usados na remoção de agentes incrustantes na membrana. Já 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 (AMBROSI E TESSARO, 2008).

É comum considerar que a membrana está limpa quando o fluxo original é restabelecido. Esta condição nem sempre é possível, pois pode ocorrer uma redução irreversível no fluxo, até que se atinja um valor estável.

2.3. Caracterização e modificação de membranas

Para a reutilização de membranas em outras etapas do processo é necessário caracterizá-las. Esta etapa é importante para obtenção dos parâmetros que influenciam em suas características, bem como dos mecanismos que regem o transporte.

As membranas de osmose inversa são caracterizadas, geralmente, em função de dois parâmetros: o fluxo de permeado e a retenção salina. 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:

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

sendo C_p a concentração do soluto no permeado e C_c , a concentração do soluto na alimentação. O fluxo de permeado pode ser obtido através da determinação do tempo de permeação de determinado volume de alimentação em relação à área de membrana.

Atualmente, várias técnicas para modificar a estrutura da camada seletiva da membrana estão disponíveis. Podem variar desde adsorção física, decomposição térmica, tratamentos com agentes químicos, como permanganato de potássio até inserção de grupos laterais através de polimerização da superfície da membrana (COSTA, 2009).

Tais técnicas objetivam reduzir a formação de *fouling*, alterações do caráter hidrofílico, da rejeição, da permeabilidade, da polaridade, da rugosidade, etc.

2.4. Reúso de membranas

As membranas utilizadas em plantas de dessalinização precisam ser substituídas depois de algum tempo, que varia de 3 a 5 anos. Assim, um estoque de membranas utilizadas acumula-se ao longo dos anos, transformando-se em passivos ambientais.

Como alternativa, estuda-se a possibilidade de recuperar essas membranas e reutilizá-las em outras etapas da planta, onde a qualidade necessária da corrente de interesse é menor (RODRÍGUEZ *et al.*, 2002).

A reutilização das membranas de OI como filtros, por exemplo, exige uma fase preliminar: a camada seletiva da membrana deve ser alterada, pois quando estas membranas são utilizadas para filtração, devem permitir um fluxo elevado e alta passagem de sais, mas precisam manter uma elevada eficiência de separação de sólidos em suspensão.

A reutilização de membranas no tratamento de efluentes urbanos tem aumentado significativamente nos últimos 10 anos. A principal aplicação é na filtragem de efluentes no final do estágio terciário (VEZA e GONZALEZ, 2003).

3. Metodologia

Neste estudo serão realizados testes com módulos industriais de membranas em uma unidade piloto. Uma fotografia da unidade piloto que será utilizada nos experimentos está apresentada na Figura 1.



Figura 1: Vista frontal da unidade piloto de osmose inversa, onde (I) rotâmetro da alimentação, (II) microprocessador, (III) rotâmetro do reciclo, (IV) rotâmetro do concentrado, (V) microprocessador, (VI) filtro de areia e (VII) bomba de captação da torre.

A planta piloto de osmose inversa localiza-se na área de Utilidades da empresa junto à descarga da bomba 48-B-01F (purga da torre de resfriamento). O sistema é

composto por: filtro de areia para remoção de sólidos em suspensão e impurezas mais grosseiras, sistema de dosagem de agente redutor para reduzir o teor de cloro livre da água, sistema de dosagem de anti-incrustante para minimizar a formação de depósitos sobre a membrana e vasos de filtros cartucho para proteção da membrana.

Detalhadamente o sistema é composto por:

- membrana modelo 8040 – ACM 1 – TSA;
- carrinho, base da planta;
- válvulas para controle de vazão;
- rotâmetros;
- medidores de vazão;
- mangueiras para fluxo de água;
- coletores para concentrado, permeado e alimentação.

Pretende-se desenvolver uma ou mais técnicas para o reúso das membranas, visando diferentes aplicações. A posição do módulo em relação ao vaso de pressão será estudada, bem como a influência da conservação das membranas em solução após serem retiradas do sistema de OI.

O estudo da influência da posição das membranas dentro do vaso de pressão é importante. A corrente de alimentação, inicialmente, contém mais impurezas e à medida que escoar ao longo do vaso de pressão tem sua concentração aumentada devido à permeação. Assim, os primeiros módulos são mais suscetíveis ao *fouling* (devido à presença das impurezas), e os últimos ao *scaling* (devido à diminuição da solubilidade dos sais presentes). A Figura 2 ilustra a nomenclatura utilizada para identificação da posição (M_{ij}) do módulo analisado, sendo i o número do estágio e j a posição da membrana no vaso de pressão.

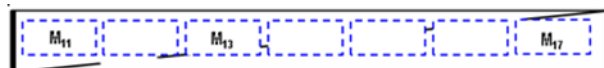


Figura 2: Nomenclatura utilizada para identificação posição dos módulos de membranas em relação ao vaso de pressão.

A caracterização das membranas será feita com água filtrada para observação de fluxo de permeado e retenção salina, passando por um sistema de pré-tratamento para minimizar incrustações.

Os testes que serão realizados seguirão as seguintes etapas:

- caracterização das membranas em relação ao fluxo permeado e à retenção salina;
- adequação dos procedimentos de limpeza testados no equipamento de bancada;
- modificação das características estruturais e funcionais das membranas em escala piloto seguida de caracterização;
- testes com a corrente de purga das torres de resfriamento;
- com base nos resultados obtidos, poderá ser realizada uma adequação do pré tratamento necessário para o tratamento da purga das torres de resfriamento.

Para os testes de caracterização das correntes de purga das torres de resfriamento o objetivo é oferecer tratamento à água da purga para reutilizá-la como água clarificada, retornando para a torre.

Na Tabela 1 estão apresentados os testes programados para este estudo. Os seis testes apresentados envolvem diferentes condições iniciais das membranas: seca ou conservada em solução; além de diferentes condições de pré tratamento e de limpeza. Varia-se, por exemplo, a concentração e tipo de produto químico usado na limpeza, além da posição de cada membrana.

Tabela 1. Tabela descritiva dos experimentos a serem realizados, contendo as condições de operação, especificação e duração dos testes.

Testes	Condições de Operação	Especificação	Seqüência do Teste
Teste 01	Membrana conservada em solução	Posição M ₁₁ ou M ₁₂	1) Caracterização da membrana - 2 dias
	Pré-Tratamento	Filtro de Areia	2) Teste com efluente - 20 dias
	Produtos Químicos	Filtro de Cartucho PP Bissulfito - 5ppm na alimentação	3) Caracterização da membrana - 2 dias 4) Limpeza química - 2 dias
	Limpeza Química	Tripol 9013 - 12ppm na alimentação - 35% Ácido Cítrico 2%	5) Caracterização da membrana - 2 dias 6) Teste com efluente - 20 dias
Teste 02	Membrana conservada em solução	Posição M ₁₆ ou M ₁₇	1) Caracterização da membrana - 2 dias
	Pré-Tratamento	Filtro de Areia	2) Teste com efluente - 20 dias
	Produtos Químicos	Filtro de Cartucho PP Bissulfito - 5ppm na alimentação	3) Caracterização da membrana - 2 dias 4) Limpeza química - 2 dias
	Limpeza Química	Tripol 9013 - 12ppm na alimentação - 35% Ácido Cítrico 2%	5) Caracterização da membrana - 2 dias 6) Teste com efluente - 20 dias
Teste 03	Membrana conservada em solução	Posição igual a do 1º ou 2º teste	1) Caracterização da membrana - 2 dias
	Pré-Tratamento	Filtro de Areia	2) Teste com efluente - 20 dias
	Produtos Químicos	Filtro de Cartucho PP Bissulfito - 3 ou 4 ppm na alimentação	3) Caracterização da membrana - 2 dias 4) Limpeza química - 2 dias
	Limpeza Química	Tripol 9013 - 12ppm na alimentação - 35% Ácido Cítrico 2%	5) Caracterização da membrana - 2 dias 6) Teste com efluente - 20 dias
Teste 04	Membrana seca	Posição M _{ij}	1) Caracterização da membrana - 2 dias
	Pré-Tratamento	Filtro de Areia	2) Teste com efluente - 20 dias
	Produtos Químicos	Filtro de Cartucho PP Bissulfito - concentração ideal observada testes anteriores	3) Caracterização da membrana - 2 dias 4) Limpeza química - 2 dias
	Limpeza Química	Tripol 9013 - 12ppm na alimentação - 35% Ácido Cítrico 2%	5) Caracterização da membrana - 2 dias 6) Teste com efluente - 20 dias
Teste 05	Membrana conservada em solução	Posição M _{ij}	1) Caracterização da membrana - 2 dias
	Pré-Tratamento	Filtro de Areia	2) Teste com efluente - 20 dias
	Produtos Químicos	Filtro de Cartucho PP Bissulfito - concentração ideal observada testes anteriores	3) Caracterização da membrana - 2 dias 4) Limpeza química - 2 dias
	Limpeza Química	Tripol 9013 - 12ppm na alimentação - 35% Tratamento químico diferenciado	5) Caracterização da membrana - 2 dias 6) Teste com efluente - 20 dias
Teste 06	Membrana conservada em solução	Posição M _{ij}	1) Caracterização da membrana - 2 dias
	Pré-Tratamento	Filtro de Areia	2) Teste com efluente - 20 dias
	Produtos Químicos	Filtro de Cartucho PP Bissulfito - concentração ideal observada testes anteriores	3) Caracterização da membrana - 2 dias 4) Limpeza química - 2 dias
	Limpeza Química	Tripol - mais apropriado para alta sílica Ácido Cítrico 2%	5) Caracterização da membrana - 2 dias 6) Teste com efluente - 20 dias 7) Caracterização (para todos os testes)

4. Considerações Finais

Experimentos realizados anteriormente por Wenzel (2010), na mesma planta industrial em questão, demonstraram que o efluente causa rápida diminuição do fluxo de permeado, sendo reversível após limpeza química, porém não retornando ao estado inicial (possível incrustação por sílica). Vitt (2007) analisou a possibilidade do reaproveitamento das correntes para o reúso de água. Após análises físico-químicas, conclui que sete das oito correntes analisadas são próprias para reúso como água clarificada; sendo que o projeto é economicamente viável.

Através do estudo em questão espera-se a minimização do problema ambiental gerado pelo descarte das membranas de osmose inversa, aumentando, desta forma, o ciclo de vida das membranas. Além, do desenvolvimento de uma ou mais técnicas para o reaproveitamento das membranas descartadas do processo de desmineralização de águas.

Avaliando as possibilidades de tratamento de correntes de processo e efluentes com as membranas descartadas, deseja-se um aumento da eficiência dos possíveis processos envolvidos: indústria de petróleo, petroquímica, têxtil, curtumes, indústria de papel e celulose, entre outras.

Como, na maioria das indústrias, toda a água utilizada deve ser captada e tratada para a utilização no processo, a redução dos volumes de água utilizados reduz a quantidade de água a ser tratada tanto na captação quanto na unidade de tratamento de efluentes. Diminuindo a quantidade de água utilizada no processo, espera-se um aumento da rentabilidade e diminuição do impacto ambiental da unidade de produção.

5. Referências

AMBROSI, A.; TESSARO, C. I. Caracterização e modificação de membranas de osmose inversa para reutilização no tratamento de efluentes. In: *CONGRESSO BRASILEIRO DE ENGENHARIA QUÍMICA*, 17, 2008, Recife, Anais.

CHARCOSSET, C. A review of membrane processes

and renewable energies. *Desalination*, v. 245, p. 214-231, 2009.

COSTA, M., C. A. Desenvolvimento de membranas de osmose inversa resistentes à deposição de matéria orgânica e bioincrustações. *Tese de Doutorado*, UFRJ, Rio de Janeiro, RJ, Brasil, 2009.

RODRÍGUEZ, J. J.; JIMÉNEZ, V., TRUJILLO, O.; VEZA, J. M. Reuse of reverse osmosis membranes in advanced wastewater treatment. *Desalination*, v. 150, p. 219-225, 2002.

SCHNEIDER, R. P.; TSUTIYA, M. T. Membranas filtrantes para o tratamento de água, esgoto e água de reúso. *ABES*, p. 234, 2001.

VARGAS, G. M. R. Fibras ocas compostas com acamada seletiva hidrofílica para osmose inversa e nanofiltração. *Tese de doutorado*, UFRJ, Rio de Janeiro, RJ, Brasil, 2006.

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

VITT, P. C. Estudo da minimização na geração de efluentes inorgânicos com reúso em cascata e de efluentes tratados com membranas usadas de osmose inversa. *Dissertação de mestrado*, UFRS, Porto Alegre, RS, Brasil, 2007.

VOROS, N. G.; MAROULIS, Z. B.; KOURIS, D. M. Short-cut structural design of reverse osmosis desalination plants. *Journal of Membrane Science*, v.127, p. 47-68, 1997.

WENZEL, C. T. Planta de operação de osmose inversa para reúso de efluente inorgânico e reaproveitamento de membranas. *Dissertação de mestrado*, UFRGS, Porto Alegre, Brasil, 2010.