

II-409 - INFLUÊNCIA DO USO DE AGENTE DE LIMPEZA NA VIDA ÚTIL DE MEMBRANAS POLIMÉRICAS DE POLIETILENO CLORADO EMPREGADAS EM BRM

Paula Rocha da Costa⁽¹⁾

Técnica em Química pelo Centro Federal de Educação Tecnológica de Minas Gerais. Graduanda em Biomedicina pela Universidade Federal de Minas Gerais.

Aline Ribeiro Alkmim

Engenheira Química pela UFMG. Especialista e mestranda em Saneamento, Meio Ambiente e Recursos Hídricos pela UFMG.

Míriam Cristina Santos Amaral

Engenheira Química pela UFMG. Mestre e Doutora em Saneamento, Meio Ambiente e Recursos Hídricos pela UFMG. Professora adjunta do Departamento de Engenharia Sanitária e Ambiental da UFMG.

Luzia Sergina de França Neta

Engenheira Química pela Universidade Federal do Rio Grande do Norte, Mestre e Doutora em Engenharia Química pelo Instituto Alberto Luiz Coimbra de Pós-Graduação e Pesquisa de Engenharia - COPPE/UFRJ. Profª do Departamento de Química - CEFET-MG.

Mariana Machado de Oliveira Carvalho

Engenheira Química pela UFMG

Endereço⁽¹⁾: Avenida Antônio Carlos, 6627, Escola de Engenharia, Bloco 2, sala 4544 - Pampulha - Belo Horizonte - MG - CEP: 31270-901 - Brasil - Tel: (31) 3409-1714 - e-mail: paula_costa91@yahoo.com.br

RESUMO

O principal limitante do uso de biorreatores com membranas (BRM) é a formação de incrustação nos poros da membrana a qual ocorre com o tempo de operação do biorreator. Diante dessa limitação, diversos estudos vêm sendo desenvolvidos para minimizar tal efeito. Dentre estes estudos pode-se citar a melhoria na composição das membranas, condição operacional e limpeza química das mesmas. A limpeza química é considerada como um procedimento eficiente para recuperação da permeabilidade hidráulica inicial da membrana, ou seja, atua diretamente na remoção de compostos responsáveis pela incrustação em sua superfície. Afim de determinar-se a influência do uso de agentes químicos na vida útil de membranas poliméricas, realizou-se um estudo no qual submeteu-se membranas poliméricas a 15 ciclos de limpeza com ácidos cítrico ou oxálico mais hipoclorito de sódio. Para verificar alterações na membrana, determinou-se a permeabilidade hidráulica após cada limpeza e realizou-se análises de microscopia eletrônica de varredura (MEV) e ensaios de degradação térmica (TGA) nas membranas após as limpezas 1, 7, 10 e 15. Com os resultados verificou-se que os agentes químicos provocam uma modificação na estrutura polimérica de membrana, mas essa não altera sua resistência térmica em quinze ciclos de limpezas.

PALAVRAS-CHAVE: Limpeza de Membranas, Membranas Poliméricas, BRM, Vida Útil de Membranas.

INTRODUÇÃO

Os sistemas de biorreatores com membranas (BRM) são constituídos pela combinação de um processo biológico de lodos ativados e uma separação líquido/sólido utilizando membranas poliméricas. Atualmente os BRM são empregados no tratamento de efluentes industriais, esgoto doméstico, lixiviado de aterro sanitários, entre outros. A principal desvantagem no uso desta tecnologia está relacionada à possibilidade de incrustações de componentes presentes no líquido reacional que interagem com a superfície da membrana reduzindo, dessa forma, o fluxo permeado através da mesma. Diante dessa limitação, diversos estudos vêm sendo desenvolvidos para minimizar tal efeito que é inerente aos processos de separação por membranas. Dentre estes estudos pode-se citar a melhoria na composição das membranas, condição operacional e limpeza química das mesmas. A limpeza química é considerada como um procedimento eficiente para recuperação da permeabilidade hidráulica inicial da membrana, ou seja, atua diretamente na remoção de compostos responsáveis pela incrustação em sua superfície. Entretanto, esses agentes químicos também são responsáveis pela modificação das características da superfície da membrana atuando diretamente em sua vida útil (WANG et al, 2010, HAJIBABANIA & LE-

CLECH 2011). Dentre as categorias de agente químicos de limpeza pode-se citar os cáusticos, oxidantes, desinfetantes, ácidos, quelantes e agentes tensoativos. Os agentes oxidantes, como hipoclorito de sódio ou peróxido de hidrogênio, são utilizados para remoção dos compostos orgânicos e agentes ácidos, como ácido cítrico e oxálico, para remoção de componentes inorgânicos (JUDD, 2006).

A utilização desses agentes resulta a princípio na remoção da incrustação presente sobre a superfície da membrana. Entretanto, a exposição da membrana a esses agentes de limpeza, seja devido à concentração ou ao tempo de exposição, poderá resultar na modificação das características superficiais tornando-a mais hidrofóbica e desta forma tornando-a propensa a incrustação. Além da modificação das características superficiais, a membrana também poderá apresentar uma diminuição de sua resistência mecânica.

Diante desse contexto, o presente trabalho tem como objetivo investigar o efeito do uso de agentes de limpeza na vida útil de membranas planas de polietileno clorado empregadas em BRM na configuração de placa e quadro. Avaliou-se o impacto do uso de ácidos orgânicos (ácido cítrico e oxálico) e oxidantes (hipoclorito de sódio) na vida útil da membrana. Os resultados obtidos foram avaliados em termos da permeabilidade da membrana, microscopia de varredura (MEV) e ensaios de degradação térmica (TGA).

MATERIAIS E MÉTODOS

A seguir serão apresentadas as metodologias utilizadas nos ensaios experimentais realizados para a determinação do impacto dos agentes de limpeza na vida útil da membrana.

Ensaio de vida útil

Para realização dos ensaios foram utilizadas membranas poliméricas planas compostas por polietileno clorado com tamanho de poro de aproximadamente 0,4µm e isentas de incrustação. As membranas foram separadas em quatro pares. Cada par foi submetido a uma lavagem, sendo uma das membranas submetidas à medição da permeabilidade e outra destinada à remoção de uma amostra após cada lavagem para as análises de MEV e TGA.

Os pares de membranas I e III foram submetidos à lavagem com ácido cítrico e os pares das membranas II e IV à lavagem com ácido oxálico. A sequência de exposição ao agente químico era constituída por lavagem com ácido seguida de lavagem com hipoclorito. Esta sequência de limpeza foi determinada a partir de dados preliminares obtidos em estudo anterior (CARVALHO *et al.*, 2012). Inicialmente os pares de membrana foram imersos no ácido (cítrico ou oxálico) a um pH 2,5 por um intervalo de tempo de duas horas. Após essa primeira lavagem com ácido, deixou-se a membrana imersa em solução 5.000 ppm de hipoclorito de sódio por mais duas horas. A permeabilidade da membrana foi verificada antes e após cada procedimento de exposição ao agente de limpeza. Os ciclos de lavagem com ácido e hipoclorito foram repetidos 15 vezes. Após cada ensaio as membranas eram conservadas em solução de glutaraldeído 2,5% sob refrigeração para evitar a contaminação microbiológica.

Permeabilidade hidráulica da membrana

Os testes de permeabilidade hidráulica foram realizados após a compactação da membrana de microfiltração. A compactação é descrita como a deformação mecânica irreversível da camada porosa da membrana, quando a mesma é submetida a um determinado gradiente de pressão. A compactação inicial da membrana garante que as variações ocorridas ao longo da determinação da permeabilidade hidráulica da membrana após a exposição aos agentes químicos de limpeza dependerão apenas das modificações sofridas pelo polímero ao agente de limpeza e não à sua deformação mecânica.

Os valores obtidos para o fluxo permeado foram expressos em L/h*m², e estes foram representados graficamente em função da diferença de pressão utilizada. Os pontos obtidos foram linearizados e o coeficiente angular da reta descreve a permeabilidade hidráulica da membrana, expresso em L/h*m²*bar.

Análise por microscopia de varredura (MEV)

A utilização da microscopia de varredura permite uma caracterização da morfologia das membranas de microfiltração. Para a aplicação deste método de caracterização a amostra deverá ser preservada através de um recobrimento visando à manutenção de sua estrutura morfológica.

As amostras de microscopia foram realizadas no Centro de Microscopia UFMG, mediante uso de microscópio eletrônico de varredura modelo JEOL JSM-6360LV sob alto vácuo. As amostras foram recobertas por uma fina camada de ouro de aproximadamente 30nm utilizando um metalizador BALTEC modelo MED020.

Análise por degradação térmica (TGA)

As membranas poliméricas foram submetidas à análise de degradação térmica após a 1ª, 7ª, 10ª e 15ª exposição aos agentes de limpeza. Os termogramas foram obtidos utilizando-se um analisador termogravimétrico da Perkin-Elmer, modelo TGA 7. Aproximadamente 5 mg de amostra foi colocada em uma célula de platina e submetida a aquecimento de 10°C.min-1, sob atmosfera de nitrogênio, no intervalo de temperatura de 25 a 1.000°C. Neste ensaio pretende-se acompanhar a perda de massa das amostras com a temperatura visando avaliar as mudanças ocorridas na degradação térmica na membrana após a exposição aos agentes de limpeza.

RESULTADOS

Permeabilidade hidráulica da membrana

As membranas poliméricas foram submetidas a uma sequência de 15 lavagens utilizando o ácido oxálico ou ácido cítrico seguido do hipoclorito. O comportamento dessa exposição aos agentes de limpeza foi monitorado a partir da determinação da permeabilidade hidráulica da membrana para a membrana nova e após cada etapa de lavagem. Os resultados obtidos nestes primeiros ensaios são apresentados na Figura 1.

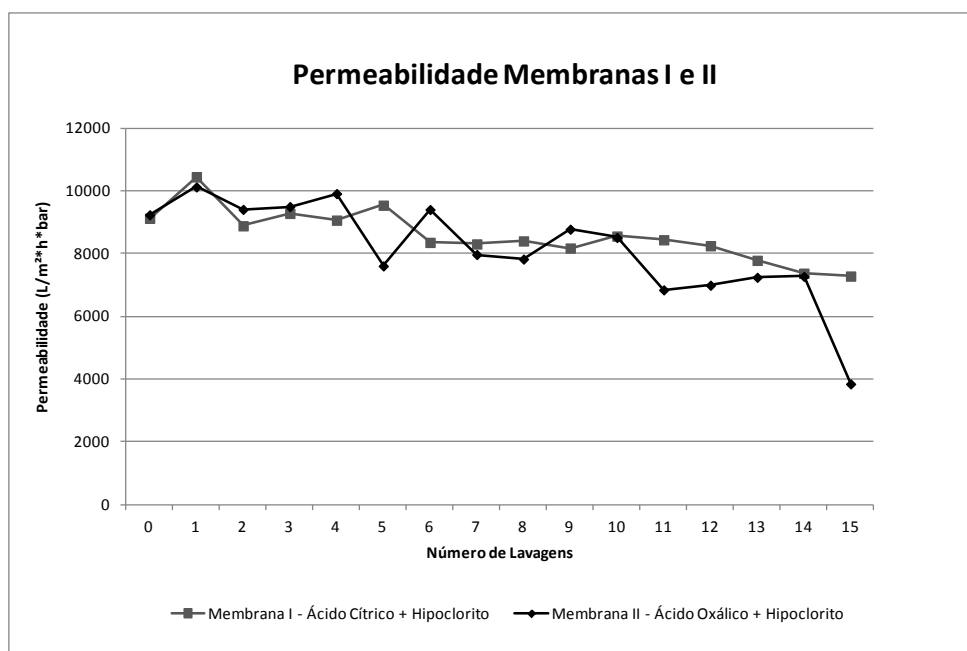


Figura 1 - Permeabilidade das membranas I e II.

De acordo com o monitoramento da permeabilidade ao longo das 15 sequências de lavagem, pode-se observar que a permeabilidade das membranas expostas aos agentes de limpeza não apresentou variações significativas durante as quatro primeiras lavagens. Os valores da permeabilidade hidráulica mantiveram-se, inicialmente, em torno de 9.000 L/h.m².bar até a quarta lavagem tanto para o ácido oxálico quanto o cítrico. Após a quinta lavagem observa-se uma redução nos valores da permeabilidade ao longo de todas as etapas de lavagem, resultando em uma perda total de 20,22% e 58,4% da permeabilidade nas membranas I e II, respectivamente.

Este comportamento pode ser relacionado à modificação na estrutura polimérica de membrana corroborando com os estudos realizados por WANG et al, 2010.

Análise da superfície da membrana

A seguir serão apresentadas as micrografias para as lavagens da membrana plana, denominada de membrana I, em que foi realizada a sequência de limpeza utilizando a limpeza com ácido cítrico e hipoclorito. A membrana denominada de membrana II foi submetida à limpeza com ácido oxálico e hipoclorito. O tempo de exposição aos agentes de limpeza foi semelhante ao descrito anteriormente. As Figuras 2 e 3 apresentam as imagens da microscopia de superfície após a primeira, sétima e décima quinta lavagens para a membrana I e após a primeira, sétima, décima e décima quinta lavagens para a membrana II em um aumento de 200 vezes e seguido dos valores de permeabilidade.

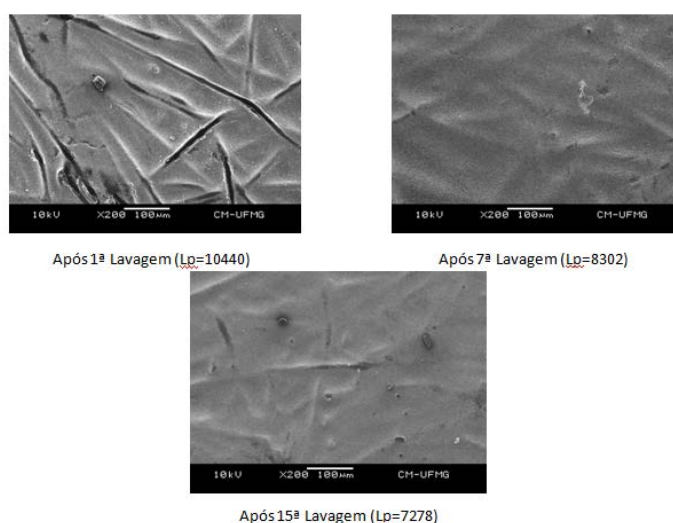


Figura 2 - Imagem de MEV da membrana nova após limpeza com ácido cítrico e hipoclorito. Aumento de 200 vezes.

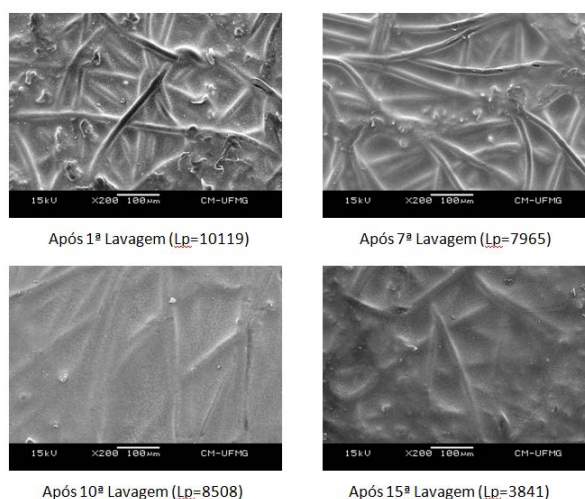


Figura 3 - Imagem de MEV da membrana nova após limpeza com ácido oxálico e hipoclorito. Aumento de 200 vezes

Observa-se, a partir das análises de microscopia, que tanto na membrana I quanto na membrana II as fibras que compõem o suporte para receber a camada polimérica torna-se cada vez menos visível a cada lavagem indicando uma modificação na superfície das membranas expostas aos agentes de limpeza, reforçando a hipótese levantada de que a redução da permeabilidade, à medida que são realizadas as limpezas químicas, pode estar associada a alterações na superfície da membrana, sendo resultado da interação do material da membrana com o agente de limpeza.

Para uma melhor complementação destes resultados relativos à modificação polimérica na superfície da membrana realizou-se análises complementares utilizando análise de degradação térmica (TGA). Os resultados obtidos encontram-se na Figura 4.

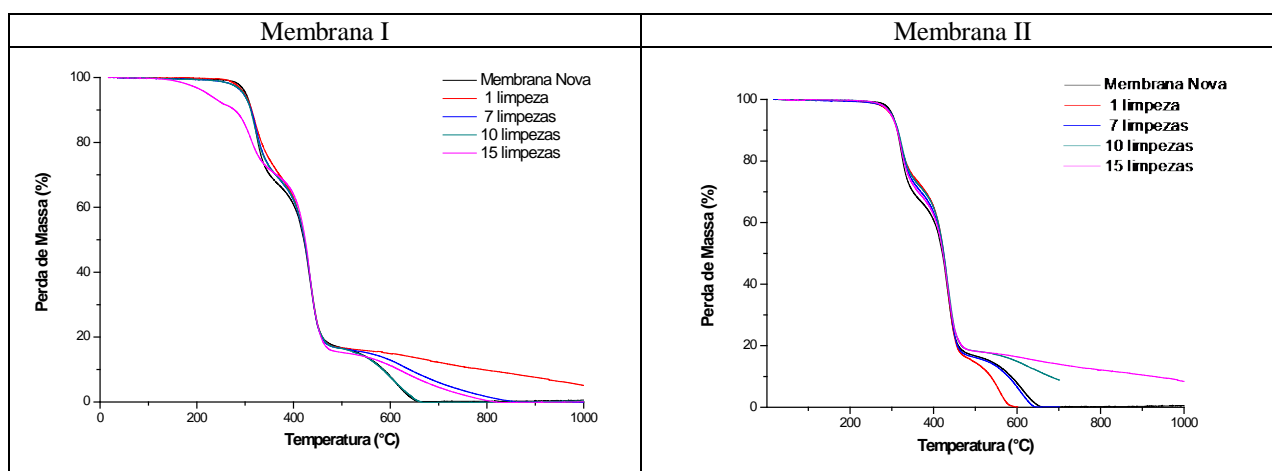


Figura 4 - Análise de Degradação Térmica (TGA) das membranas submetidas à limpezas químicas.

Observando-se a degradação térmica, verifica-se não haver diferenças significativas no comportamento de perda de massa entre as limpezas das membranas nem entre as duas membranas analisadas. Dessa forma, pode-se inferir que tanto a limpeza com ácido cítrico quanto a com ácido oxálico seguida da limpeza com hipoclorito de sódio não alteram significativamente a resistência térmica da membrana durante quinze limpezas, provavelmente os agentes químicos provocam uma modificação na estrutura polimérica de membrana, mas essa não altera sua resistência térmica.

CONCLUSÕES

Com a observação dos resultados obtidos nesse estudo verifica-se que os agentes químicos utilizados na limpeza das membranas causaram uma alteração na superfície das mesmas, como pôde ser observado nas análises de microscopia eletrônica de varredura, bem como uma diminuição da permeabilidade hidráulica. No entanto não verificou-se alteração na resistência térmica. Dessa forma, pode-se sugerir que os agentes químicos provocam uma modificação na estrutura polimérica de membrana, mas essa não altera sua resistência térmica em quinze ciclos de limpezas.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

1. CARVALHO, M. M. O.; EUGÊNIO, T. F. A. L.; ALKMIM A. R., COSTA, P., AMARAL, M. C. S., L. S. FRANÇA NETA, CERQUEIRA, A.C., TORRES, A.P.; AND SANTIAGO, V.M.J . Optimization Of Membrane Cleaning Process in Membrane Bioreactors (MBR) Treating Refinery Wastewater. IWA Regional Conference on Membrane Technology 2012. Anais. Buenos Aires,AR, 2012.
2. HAJIBABANIA, S.; LE-CLECH, P. Ageing of porous membranes in water and wastewater treatment. In: Chemeca 2011 Engineering a Better World: Sydney Hilton Hotel, NSW, Australia, 18-21 September 2011.COSTA, E. R. H. Metodologia para o uso combinado de polímeros naturais como auxiliares de coagulação. XVII CONGRESSO DE ENGENHARIA SANITÁRIA. 1993. Anais. Natal RN,1993.
3. JUDD, S. The MBR Book: Principles and Applications of Membrane Bioreactors. In: Water and Wastewater Treatment . Great Britain: Elsevier.
4. WANG, P.; WANG, Z.; WU, Z.; ZHOU, Q.; YANG, D. Effect of hypochlorite cleaning on the physiochemical characteristics of polyvinylidene fluoride membranes. In: Chemical Engineering Journal 162 p. 1050–1056. 2010.