

I-175 - REABILITAÇÃO DE ÁGUAS SUBTERRÂNEAS CONTAMINADAS POR URÂNIO PARA O ABASTECIMENTO HUMANO USANDO MEMBRANAS RECICLADAS DE NANOFITLRAÇÃO

Victor Rezende Moreira

Engenheiro Químico pela Pontifícia Universidade Católica de Minas Gerais. Mestre e Doutor em Saneamento, Meio Ambiente e Recursos Hídricos pela Universidade Federal de Minas Gerais. Professor adjunto do Departamento de Engenharia Sanitária e Ambiental da Universidade Federal de Minas Gerais.

Míriam Cristina Santos Amaral⁽¹⁾

Engenheira Química pela Universidade Federal de Minas Gerais. Mestre e Doutora em Saneamento, Meio Ambiente e Recursos Hídricos pela Universidade Federal de Minas Gerais. Professora associada do Departamento de Engenharia Sanitária e Ambiental da Universidade Federal de Minas Gerais.

Endereço⁽¹⁾: Av. Antônio Carlos, 6627 – Escola de Engenharia, Bloco 1 – 4° andar, sala 4629. Pampulha, Belo Horizonte – Minas Gerais – Brasil. CEP: 31270-010. E-mail: miriam@desa.ufmg.br; mcsamaral@yahoo.com

RESUMO

Este estudo aborda a preocupação com a contaminação de águas subterrâneas por urânio em comunidades remotas, onde o acesso a fontes alternativas de água potável é limitado. Investigou-se o potencial de membranas recicladas de osmose reversa para tratar essa contaminação, visando fornecer uma solução economicamente viável e tecnicamente exequível. As membranas recicladas foram obtidas a partir de módulos de osmose reversa no final de sua vida útil e foram submetidas a um processo de reciclagem por tratamento oxidativo com hipoclorito de sódio. Foram comparadas duas membranas recicladas (NF-1 e NF-2) em termos de permeabilidade, rejeição de salinidade e remoção de urânio. Os resultados demonstraram que a NF-1 teve uma operação estável com uma taxa de recuperação de até 90%, enquanto a NF-2 apresentou uma rápida queda no fluxo após uma taxa de recuperação de 50%, exigindo protocolos de limpeza periódicos. No entanto, apenas a NF-2 foi capaz de produzir um permeado dentro dos requisitos para água potável, especialmente em termos de concentração de urânio. Conclui-se que as membranas recicladas NF-2 seriam a tecnologia mais apropriada para a remoção de urânio das águas subterrâneas, garantindo sua segurança para o abastecimento humano. Recomenda-se investigações futuras para validar o uso dessas membranas em cenários reais, com foco na utilização da energia potencial gravitacional da água, e no desenvolvimento de procedimentos de limpeza alinhados com os desafios apresentados por áreas remotas.

PALAVRAS-CHAVE: Contaminação Hídrica, Descontaminação por Urânio, Água Potável, Tratamento Descentralizado.

INTRODUÇÃO

Comunidades remotas dependem fortemente de fontes subterrâneas para o abastecimento de água potável devido ao acesso limitado a outras fontes. Globalmente, 3 bilhões de pessoas utilizam a água subterrânea como sua principal fonte de consumo [1]. No entanto, a poluição generalizada resultou na diminuição de sua qualidade e quantidade, sendo um dos contaminantes o urânio [1]. A crosta terrestre possui uma concentração média de urânio de 2,8 µg/g, encontrado principalmente em rochas magmáticas ácidas e minerais acessórios como uraninita, monazita e zircão [2]. Consequentemente, a composição geológica de uma área emerge como fator-chave para compreender a presença natural de urânio na água subterrânea. Apesar de ser um composto natural, sua presença na água subterrânea pode intensificada por atividades antropogênicas. Por ser um elemento altamente tóxico [3], a presença de urânio na água potável contaminada incorre em sérios riscos à saúde. Portanto, soluções economicamente viáveis e tecnicamente exequíveis para tratar água subterrânea contaminada por urânio são necessárias para garantir o fornecimento de água potável segura.



Uma alternativa para esse fim é o uso de processos de separação por membrana, reconhecidos por sua robustez e capacidade de fornecer água potável segura. Por muitos anos, a demanda por eletricidade para promoção da força motriz representou um impedimento para a aplicação de processos de membrana em regiões isoladas, mas a oportunidade de trabalhar com membranas impulsionadas pela gravidade, independentes de redes elétricas, abriu novas possibilidades para sua aplicação.

Um exemplo de um processo de membrana é a nanofiltração, que pode ser obtida através da reciclagem de membranas de osmose inversa no final de sua vida útil [4] e acionadas por energia potencial gravitacional. O procedimento de reciclagem degrada parcialmente a camada densa da membrana, geralmente composta de poliamida, expondo o suporte e a camada porosa composta de polissulfona [5]. Como resultado, as membranas recicladas são menos restritivas e mais porosas do que as de osmose reversa.

O presente estudo teve como objetivo reciclar membranas de osmose reversa no final de sua vida útil, visando a obtenção de membranas de nanofiltração. Isso representa a reutilização de membranas que atingiram o fim de sua vida útil devido à incrustação, formação de depósitos, degradação química e/ou física. Após o processo de reciclagem, as membranas foram validadas para o tratamento de água subterrânea, com a intenção de utilizá-las em regiões isoladas e remotas.

MATERIAIS E MÉTODOS

Foram coletadas amostras de água em um poço tubular perfurado no Gneiss Souza Noschese, localizado no Brasil. O poço tinha 150m de profundidade e possuía um fluxo de água de 20m³/h. Como outras fontes subterrâneas, a água apresentava urânio associado a fontes naturais. O metal provavelmente se originou de veios ricos em urânio encontrados em rochas graníticas, rochas metamórficas, areias monazíticas e depósitos de fosfato [6], bem como em rochas pegmatíticas e veios preenchidos por processos hidrotermais [7].

As membranas de osmose reversa no final de sua vida útil (Dupont® FilmTec TW30-1812-50HR, 0,5 m²), anteriormente usadas em sistemas de purificação de água da torneira, foram expostas a uma solução de hipoclorito de sódio (10 vol.% ou ~110.000 ppm; pH 11) à temperatura ambiente e diferentes intensidades de contato (55.000 – 440.000 ppm.h; tempo de exposição 0,5 – 4h). A microscopia eletrônica de varredura (MEV) acoplada à espectroscopia de raios-X por dispersão de energia (EDS) foi utilizada para caracterizar a camada de incrustação.

A permeabilidade do módulo de osmose reversa no final de sua vida útil foi medida a uma pressão transmembranar de 4 – 10 bar e uma vazão de alimentação de 2,4 L/min. Para as membranas recicladas, foi aplicada uma pressão transmembranar de 0,2 – 4 bar, na mesma vazão. Água deionizada foi usada em todos os testes de permeabilidade. O valor de permeabilidade foi determinado examinando a inclinação de uma linha reta que correlacionava os resultados de fluxo com a pressão aplicada. A rejeição de salinidade foi medida em triplicata para uma solução de NaCl (2,0 g/L), a 15 bar, taxa de recuperação fixa de 15% e vazão de alimentação de 2,4 L/min. A configuração em escala de laboratório para esses testes é mostrada na Figura 1.

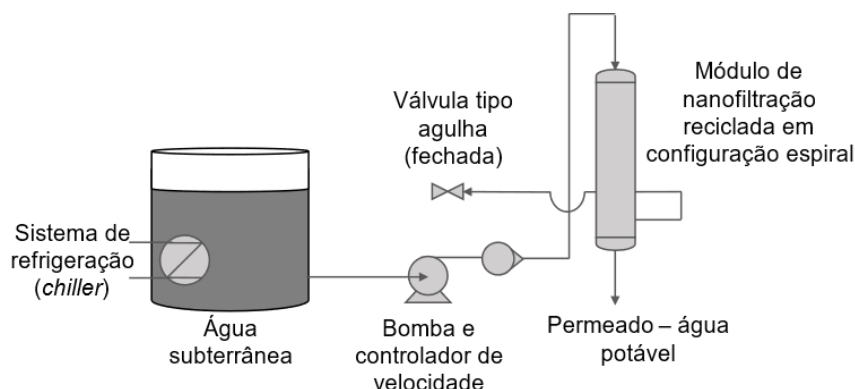


Figura 1: Representação do sistema em escala de laboratório utilizado durante os ensaios experimentais

Para os testes de filtração de água subterrânea, foram utilizados 2L da amostra. A diferença de pressão e o modo de filtração foram definidos considerando que ambos os módulos seriam adequados para aplicações pontuais. Isso correspondeu a uma pressão de 0,5 bar e um modo de filtração sem fluxo de retorno. A pressão corresponde ao valor médio observado em um estudo anterior que monitorou um processo de ultrafiltração no ponto de uso. Isso resultou da diferença na energia potencial gravitacional entre o reservatório de água e o módulo de membrana [8].

RESULTADOS

Foram reciclados dois módulos distintos para obter membranas com características diferentes. No primeiro módulo (NF-1), a permeabilidade inicial era de 4,53 L/m²h.bar, chegando a 57,6 L/m²h.bar com quatro horas de exposição (intensidade de contato: 440.000 ppm.h). Um aumento na permeabilidade também foi observado no segundo módulo, variando de 3,69 L/m²h.bar para 26,5 L/m²h.bar, com duas horas de exposição (intensidade de contato: 220.000 ppm.h). O segundo módulo (NF-2) apresentou uma rejeição de NaCl maior, atingindo 78,6%, enquanto o primeiro teve uma rejeição de NaCl de 8,3%.

O desempenho do NF-1 manteve-se estável, com um fluxo médio de permeado de 21,4 ± 0,3 L/m²h. Por outro lado, o NF-2 teve uma rápida redução no fluxo após a taxa de recuperação atingir 50%. Inicialmente, o fluxo de permeado do NF-2 era de 10,3 L/m²h, chegando a 4,9 L/m²h a uma taxa de recuperação de 90%. A Figura 2 exhibe a concentração de urânio em ambos os permeados em diferentes taxas de recuperação. Os testes foram realizados com água subterrânea com uma concentração inicial de urânio de 0,056 mg/L

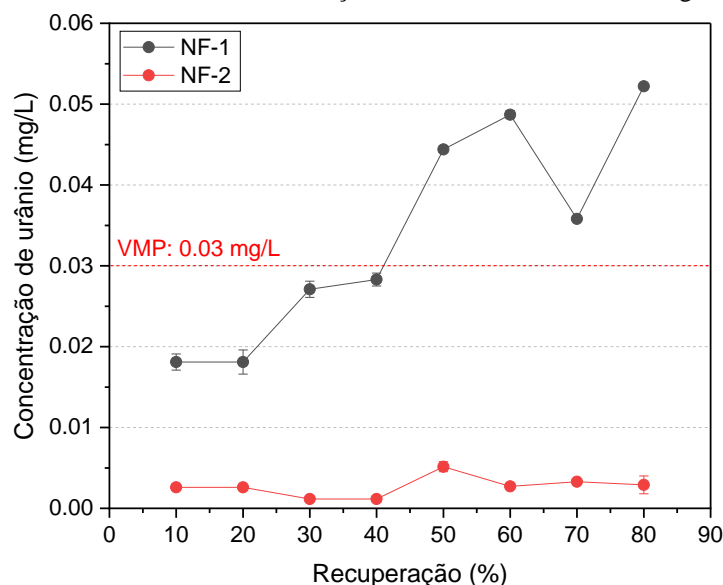


Figura 2: Concentração de urânio nos permeados de NF-1 e NF-2 em diferentes taxas de recuperação do permeado.

A incrustação foi observada por meio de microscopia eletrônica de varredura, e as imagens estão apresentadas na Figura 3. Devido à maior taxa de incrustação e à maior eficiência de rejeição, a camada superior do NF-2 foi analisada quanto à sua composição química (Figura 4).

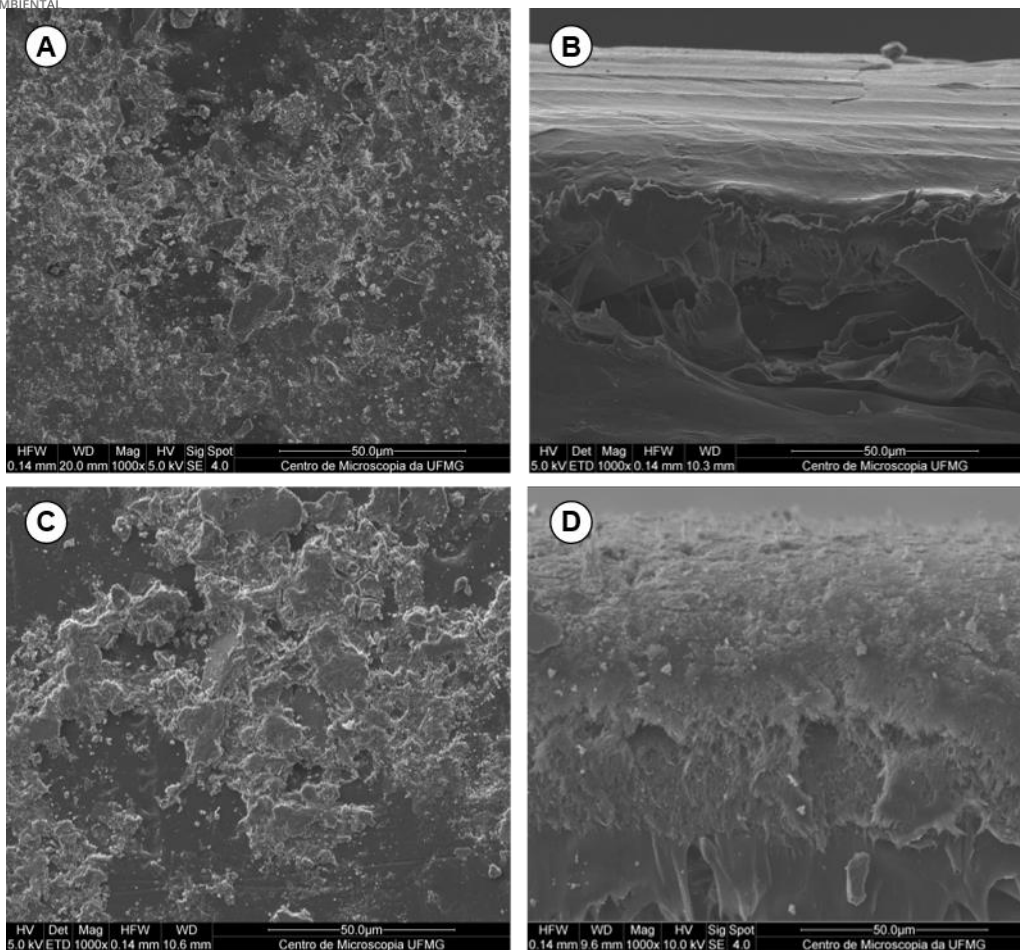


Figura 3: Imagens obtidas das membranas (a, b) NF-1 e (c, d) NF-2 evidenciando a camada de incrustação formada após os ensaios.

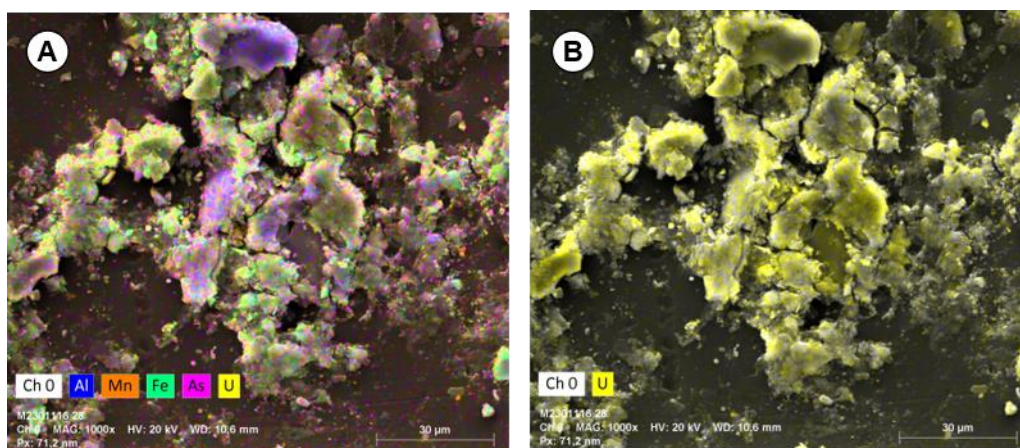


Figura 4: (a) Mapa elemental EDS para membranas incrustadas NF-2, com (b) destaque para o conteúdo de urânio na camada de incrustação.



Com base nos resultados obtidos, o primeiro módulo (NF-1) tenderia a se comportar como membranas de ultrafiltração. A exposição mais longa ao agente oxidante resultou em uma maior degradação da membrana de osmose reversa, levando a uma permeabilidade maior e menor rejeição. Devido aos menores tamanhos de poro, observado indiretamente por sua permeabilidade e rejeição salina, a NF-2 estaria mais propensa a incrustação e decaimento de fluxo, já que partículas, colóides e matéria orgânica (em proporções menores) na água subterrânea podem se acumular em sua superfície ou dentro de seus poros.

O urânio permaneceu abaixo do nível máximo permitido para água potável (0,03 mg/L) até uma taxa de recuperação de 40% para a NF-1. Após esse ponto, as concentrações de urânio ultrapassaram os valores limite (Figura 2). À medida que a taxa de recuperação aumenta, o contaminante tende a se acumular perto ou na superfície da membrana, criando um gradiente de concentração através da membrana. Como resultado, o urânio começa a difundir para o lado do permeado, contornando a membrana. Na NF-2, o contaminante permaneceu abaixo do nível máximo mesmo em taxas de recuperação mais altas. Em termos de rejeição, este módulo se aproxima das expectativas de membranas de nanofiltração.

Shen & Schäfer [9] discutiram anteriormente o mecanismo relacionado à remoção de urânio por nanofiltração. Primeiro, é um processo que rejeita poluentes com base em seu tamanho, reconhecido por sua capacidade de rejeitar íons di-, tri- e polivalentes. Como complemento, outros dois mecanismos conhecidos como repulsão eletrostática e o efeito Donnan contribuiriam para as altas taxas de remoção observadas. Por fim, pode haver a adsorção de urânio na superfície da membrana, que foi menos pronunciada para a NF-1 (<0,001 mgU/m²membrana), mas contribuiu mais significativamente para o NF-2 (0,18 mgU/m²membrana). A hipótese derivada de um balanço de massa e considera a taxa de recuperação e os valores de concentração de todas as correntes.

Na camada de incrustação (Figura 3 e Figura 4a), ferro, arsênio, manganês, alumínio e urânio foram os mais recorrentes. Conforme mostrado na Figura 4a, eles ocorreram principalmente sobre os depósitos formados sobre a membrana, que atuou como uma camada dinâmica para a retenção desses contaminantes. Como complemento, a Figura 4b demonstra especificamente a contribuição do NF-2 para a remoção de urânio.

CONCLUSÕES

As águas subterrâneas representam uma fonte importante de água, especialmente em regiões remotas e comunidades isoladas. Garantir a qualidade da água potável é, portanto, uma das formas de assegurar água limpa para todos. Este estudo comparou dois tipos de membranas recicladas para o tratamento de águas subterrâneas contaminadas com urânio. As membranas foram obtidas a partir de módulos de osmose reversa no final de sua vida útil e foram recicladas por meio de um tratamento oxidativo com hipoclorito de sódio. A NF-1 foi menos propensa a incrustação e teve uma operação estável com uma taxa de recuperação de até 90%. Em contraste, as membranas NF-2 apresentaram uma rápida queda no fluxo após uma taxa de recuperação de 50% e exigiriam protocolos de limpeza periódicos para manter sua produtividade. Apesar disso, apenas as membranas NF-2 foram capazes de produzir um permeado dentro dos requisitos para água potável, especialmente em termos de urânio. Dito isso, as membranas recicladas NF-2 seriam a tecnologia mais apropriada para a remoção de urânio das águas subterrâneas, garantindo sua segurança quando destinadas ao abastecimento humano. Para aumentar a relevância prática dessas descobertas, incentiva-se investigações futuras para validar o uso de membranas recicladas em cenários do mundo real, com ênfase especial na utilização da energia potencial gravitacional da água. Além disso, é crucial considerar e desenvolver procedimentos de limpeza que estejam alinhados com os desafios únicos apresentados por áreas remotas.

AGRADECIMENTOS

Esta pesquisa foi financiada pela Pró-reitoria de Extensão da Universidade Federal de Minas Gerais (PROEX – UFMG), Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior (CAPES), pelo Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico (CNPq) e pela Fundação de Amparo à Pesquisa do Estado de Minas Gerais (FAPEMIG).



REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- [1] T. P. Gandhi, P. V. Sampath, and S. M. Maliyekkal, “A critical review of uranium contamination in groundwater: Treatment and sludge disposal,” *Science of The Total Environment*, vol. 825, p. 153947, Jun. 2022, doi: 10.1016/j.scitotenv.2022.153947.
- [2] V. Balaram, A. Rani, and D. P. S. Rathore, “Uranium in groundwater in parts of India and world: A comprehensive review of sources, impact to the environment and human health, analytical techniques, and mitigation technologies,” *Geosystems and Geoenvironment*, vol. 1, no. 2, p. 100043, May 2022, doi: 10.1016/j.geogeo.2022.100043.
- [3] V. Balaram, A. Rani, and D. P. S. Rathore, “Uranium in groundwater in parts of India and world: A comprehensive review of sources, impact to the environment and human health, analytical techniques, and mitigation technologies,” *Geosystems and Geoenvironment*, vol. 1, no. 2, p. 100043, May 2022, doi: 10.1016/j.geogeo.2022.100043.
- [4] W. Pronk et al., “Gravity-driven membrane filtration for water and wastewater treatment: A review,” *Water Res*, vol. 149, pp. 553–565, Feb. 2019, doi: 10.1016/j.watres.2018.11.062.
- [5] E. Coutinho de Paula, J. C. L. Gomes, and M. C. S. Amaral, “Recycling of end-of-life reverse osmosis membranes by oxidative treatment: a technical evaluation,” *Water Science and Technology*, vol. 76, no. 3, pp. 605–622, Jul. 2017, doi: 10.2166/wst.2017.238.
- [6] A. de O. Ferreira, “Evaluation of natural radioactivity in some granitic rocks from the state of Paraná and its use in civil construction (Avaliação da radioatividade natural em algumas rochas graníticas do estado do Paraná e sua utilização na construção civil),” Universidade de São Paulo, São Paulo (Brazil), 2013.
- [7] C. Klein and B. Dutrow, *Manual de Ciência dos Minerais*, 23rd ed., vol. 1. São Paulo (Brazil): Bookman, 2013.
- [8] V. R. Moreira, Y. A. R. Lebron, L. V. de S. Santos, and M. C. S. Amaral, “Low-cost recycled end-of-life reverse osmosis membranes for water treatment at the point-of-use,” *J Clean Prod*, vol. 362, p. 132495, Aug. 2022, doi: 10.1016/j.jclepro.2022.132495.
- [9] J. Shen and A. Schäfer, “Removal of fluoride and uranium by nanofiltration and reverse osmosis: A review,” *Chemosphere*, vol. 117, pp. 679–691, Dec. 2014, doi: 10.1016/j.chemosphere.2014.09.090.