

297 – RECICLAGEM DE UMA MEMBRANA DE OSMOSE INVERSA PARA UTILIZAÇÃO EM PROCESSOS DE ULTRAFILTRAÇÃO

Guilherme Pinheiro Drumond

Engenheiro Químico pela Pontifícia Universidade Católica de Minas Gerais. Mestrando em Saneamento, Meio Ambiente e Recursos Hídricos pela Universidade Federal de Minas Gerais.

Fernanda Scoralick Gontijo

Estudante de Engenharia Sanitária e Ambiental na Universidade Federal de Minas Gerais.

Lucilaine Valéria de Souza Santos

Química pela Universidade Federal de Minas Gerais. Mestre e Doutora em Saneamento, Meio Ambiente e Recursos Hídricos pela Universidade Federal de Minas Gerais. Pós Doutoranda do Programa de Pós Graduação em Tecnologia de Produtos e Processos do Centro Federal de Educação Tecnológica de Minas Gerais.

Luzia Sergina de França Neta

Engenheira Química pela Universidade Federal do Rio Grande do Norte. Mestre e Doutora em Engenharia Química pela Universidade Federal do Rio de Janeiro. Professora associada do Centro Federal de Educação Tecnológica 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. Amazonas, 7727 – Programa de Pós-Graduação em Tecnologia de Produtos e Processos, (CEFET – MG) - Gameleira, Belo Horizonte – Minas Gerais – Brasil. CEP: 30150-000. E-mail: lucilainevaleria@yahoo.com.br

RESUMO

O processo de separação por membranas é uma tecnologia em ascensão para a remediação dos sintomas da escassez hídrica. A tecnologia é reconhecida por sua alta eficiência no tratamento de água para sua potabilização, entretanto a incrustação das membranas impacta no seu tempo de vida útil. Essa limitação, conseqüentemente, aumenta o número de módulos direcionados para aterros sanitários. O projeto tem como objetivo produzir membranas de ultrafiltração, através da reciclagem de membranas de osmose inversa em final de tempo de vida útil. Os resultados demonstraram que após a limpeza das membranas com ácido cítrico e hidróxido de sódio, a incrustação presente na superfície da membrana facilitaram a identificação da camada de poliamida (PA) na análise de infravermelho com transformada de Fourier (FTIR). Além disso, a análise de FTIR demonstrou que a reciclagem da membrana promoveu a exposição da camada suporte e a redução da camada de PA. Os testes de permeabilidade e rejeição salina comprovaram a aproximação das características da membrana para um processo equivalente ao de ultrafiltração.

PALAVRAS-CHAVE: Membranas recicladas, Osmose inversa, Ultrafiltração, Caracterização, FTIR.

INTRODUÇÃO

A escassez hídrica, segundo a Agência Nacional de Águas (ANA), é caracterizada pela inadequação entre a demanda crescente por água e a disponibilidade limitada desse recurso essencial. Este fenômeno, frequentemente agravado por fatores como o aumento populacional, mudanças climáticas e práticas inadequadas de gestão de recursos hídricos, tem repercussões significativas nas esferas socioeconômica e ambiental [1,2].



A escassez hídrica pode não ser atrelada diretamente ao volume disponível, já que um corpo hídrico pode ter volume suficiente para suprir uma população, entretanto seu estado pode inviabilizar sua utilização [3]. Nessa perspectiva destacam-se os processos de separação por membranas devido a sua robustez e capacidade de tratar águas em diferentes qualidades a depender dos usos previstos [4,5].

Tecnologias como osmose inversa, ultrafiltração e nanofiltração têm demonstrado eficácia notável na remoção de impurezas, microrganismos e poluentes, elevando a qualidade da água tratada. A aplicação prática dessas tecnologias não apenas viabiliza o fornecimento de água potável para consumo humano, mas também se estende a setores industriais, desempenhando um papel crucial na preservação dos recursos hídricos e na mitigação dos impactos da escassez.

No contexto da gestão integrada de recursos hídricos, as iniciativas governamentais desempenham um papel crucial, e um exemplo notável que utilizam da tecnologia de membranas são o Programa Água Doce (PAD). O PAD destaca-se como uma iniciativa voltada para regiões semiáridas, visando à dessalinização da água subterrânea para torná-la potável [6].

O aumento exponencial da demanda por tecnologias de membranas no tratamento de água representa um avanço significativo na busca por soluções eficazes para a escassez hídrica. No entanto, esse aumento na adoção de tecnologias que utilizam membranas está diretamente ligado ao desafio crescente do descarte adequado desses materiais. À medida que a demanda por tratamento de água com membranas continua a crescer, surge a necessidade de abordar questões relacionadas ao descarte responsável desses componentes e viabilizar a reciclagem destes materiais com o objetivo de desenvolver métodos eficazes para reutilizar e reintegrar esses componentes no ciclo de produção [7].

Nesse sentido, o trabalho objetiva desenvolver membranas recicladas de ultrafiltração. Para isso, o projeto visa desenvolver e caracterizar etapas de limpeza e reciclagem de uma membrana de osmose inversa em final de vida útil, avaliando seu potencial para ser utilizada em processos de ultrafiltração, através da análise de sua superfície e validando as mudanças de permeabilidade e rejeição salina.

MATERIAIS E MÉTODOS

As membranas de osmose inversa (PB1) que foram recicladas foram obtidas através de parceria estabelecidas com o Programa Água Doce, programa responsável pelo tratamento de águas salobras, coletadas no estado da Paraíba. São membranas compostas pelas camadas suporte de polissulfona (PSf) e camada densa de poliamida (PA).

A limpeza das membranas foi realizada em duas etapas, sendo elas alcalina e ácida, e foi realizada de acordo com a metodologia proposta por De Paula e Amaral [8]. Para a realização da limpeza alcalina foi utilizada solução de hidróxido de sódio 0,1% m/v. Para isso a membrana permaneceu imersa na solução de hidróxido de sódio por 13 horas. Já a limpeza ácida foi realizada utilizando uma solução de ácido cítrico 0,2% m/v por igual período.

Para o início do processo de reciclagem a reciclagem da membrana foi umedecida com solução de etanol 50% v/v por 15 minutos. A reciclagem da membrana foi realizada através da oxidação da membrana por uma solução de hipoclorito de sódio comercial, entre 9 e 12% em uma intensidade de contato de 300.000 ppm.h. Houve a padronização de cloro livre pela titulação com tiosulfato de sódio, o valor encontrado foi convertido em partes por milhão e então utilizado na razão com a intensidade necessária para determinar o tempo necessário para a reciclagem da membrana. Para cada etapa do processo foram coletadas amostras da membrana para caracterização pela espectroscopia de infravermelho (FTIR) na faixa de 4000-400 cm^{-1} .

Para verificação da efetividade do processo de reciclagem foram avaliadas a permeabilidade e a rejeição salina da membrana e para isso foram utilizadas uma unidade contendo bomba, rotâmetro, barômetro, módulo de membranas e o sistema de resfriamento. Para os ensaios de permeabilidade foram utilizadas pressões nas faixas

de 8-12 bar para a membrana PB1 e de 1-2 bar para a membrana reciclada (PB1R) e vazões de 4,8 L/min para a membrana reciclada e de 2,4 L/min para a de osmose inversa. Nas duas membranas utilizou-se 2 L de água destilada em um sistema de recirculação completa. Inicialmente a membrana foi compactada na maior pressão de operação por 30 min, além disso foram utilizados 10 min entre a mudança de pressão, feita após o volume de coleta ser constante em 3 amostras sequenciais, para estabilização do sistema.

As membranas passaram pelos ensaios de rejeição salina após a execução dos testes de permeabilidade. Para os ensaios preparou-se 3 L de solução 2 g/L de cloreto de sódio e executou-se a leitura em um condutivímetro. As pressões de operação utilizadas foram de 15 bar para a PB1 e 2 bar para a PB1R. A curva de calibração foi feita com uma faixa de concentrações de 0 a 2,2 g/L. Os 300 mL de permeado analisados foram coletados após o descarte do primeiro litro.

RESULTADOS

Para a oxidação, o tempo calculado foi de cerca de 5 horas, para que fosse equivalente a intensidade de contato requerida. Os testes de permeabilidade e rejeição salina permitiram a obtenção de informações das membranas PB1 e PB1R, assim como demonstrado na Tabela 1.

Tabela 1- Tabela de rejeição salina e permeabilidade das membranas de osmose inversa (PB1) e recicladas (PB1R).

MEMBRANAS	REJEIÇÃO SALINA (%)	PERMEABILIDADE (L/m ² .h.bar)
PB1	99,73	1,25
PB1R	4,91	35,62

Inicialmente, é observável através da Tabela 1 que rejeição salina entre a membrana PB1 e PB1R caiu drasticamente. Além disso, houve um aumento do valor de permeabilidade da membrana reciclada quando comparada com a de osmose inversa. Souza-Caves et al. [9] demonstraram que a membrana em final de tempo de vida possui valores de rejeição salina próximas de 93%, a membrana estudada possuiu um valor mais próximo ao que foi simulado por Seibel et al. [10]. Os dados de permeabilidade dos dois trabalhos demonstravam que a faixa próxima ao encontrado nos testes com a membrana PB1 era representada pela quarta e quinta limpeza com hipoclorito 2000 ppm.h, demonstrando um melhor desempenho da PB1.

Para a membrana reciclada, os valores de rejeição salina entraram em concordância com García-Pacheco et al. [11], com valores abaixo de 5%. Além disso, a permeabilidade possui valores próximos de 35 L/m².h.bar, representando também a ideia de que a reciclagem foi efetuada corretamente e possibilitando o desenvolvimento de membranas com características de ultrafiltração.

A análise de infravermelho, apresentada na Figura 2, foi realizada em amostras de membrana após cada etapa. A Figura 2a representa a membrana PB1, sem a execução de nenhuma limpeza, já a Figura 2b representa a membrana após a limpeza alcalina, com hidróxido de sódio, e foi nomeada como PB1-LAl. A Figura 2c representa as características da membrana após a limpeza alcalina e ácida, com ácido cítrico, nomeada como PB1-LAc. A Figura 2d representa a última etapa da limpeza e oxidação, considerando esta como a PB1R.

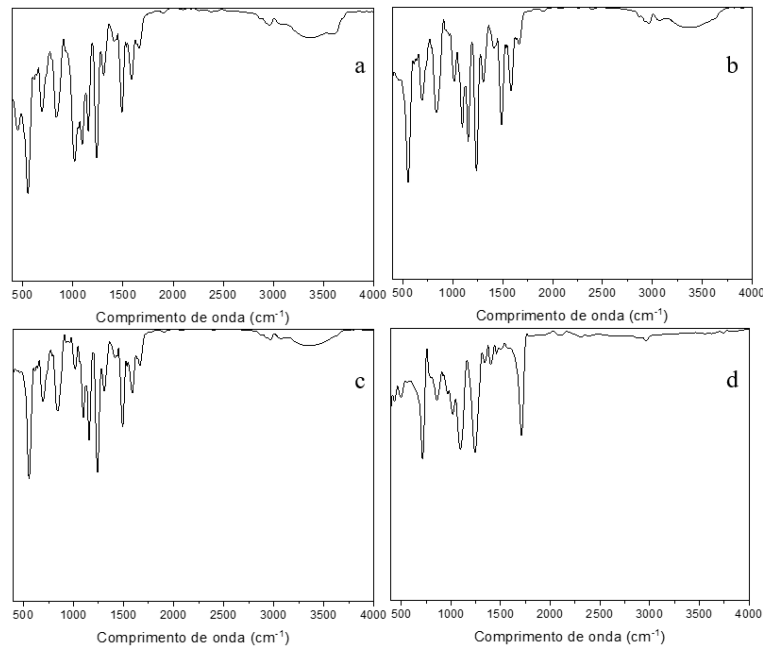


Figura 2- FTIR das membranas de osmose inversa (a), após a limpeza alcalina (b), após a limpeza ácida (c) e após a oxidação (d).

Para as amostras de FTIR, a Figura 2 representa a análise em cada etapa de limpeza e da oxidação da membrana. A partir da membrana PB1, representada na Figura 2a, é possível observar que não possui bandas definidas, devido a contaminações e impurezas na membrana. Já nas membranas PB1-LAl e PB1-LAc, representadas pelas Figura 2b e Figura 2c, é possível observar uma definição melhor das bandas e uma diminuição nos ruídos que possivelmente representavam as impurezas da membrana, removidas pelas limpezas alcalina e ácida.

Em relação a composição da membrana limpa e reciclada, Modi et al. [12] apresentam a análise de composição e bandas características para cada uma. Analisando primeiramente a membrana de osmose inversa, na Figura 2c é possível observar a banda de 1648 cm^{-1} , que representa a ligação C=O presente na PA. Além dessa, a ligação C-N e a presença de amida são comprovadas pelas bandas 1546 e 786 cm^{-1} , respectivamente. Em seguida, é possível identificar na Figura 2d bandas que representam o anel de benzeno, 1586 - 1400 cm^{-1} , a sulfona, 1152 cm^{-1} , e a ligação C-O, 1324 e 1239 cm^{-1} , todas essas características da estrutura de PSf. A análise de infravermelho demonstra que a presença de PA diminui entre a PB1-LAc e a PB1R, além de sinais representando a PSf. Tal fato evidencia a oxidação efetiva da camada densa da membrana.

CONCLUSÃO

A reciclagem de membranas de osmose inversas, obtidas no Programa Água Doce, foram limpas e oxidadas com a intenção de gerar membranas de ultrafiltração. Os ensaios de permeabilidade permitiram observar que a reciclagem das membranas tornou a membrana PB1R mais permeável, indicando que a camada densa de poliamida foi retirada. Os testes de rejeição salina permitiram observar a queda da remoção de cloreto de sódio entre a membrana PB1 e a membrana reciclada, demonstrando que os poros da membrana foram expostos, reduzindo sua eficiência no tratamento de íons monovalentes.

A análise de infravermelho possibilitou monitorar as etapas de limpeza e o grau de impurezas na membrana e a retirada de camada densa após a oxidação da membrana. Quando comparada a membrana PB1 com as amostras após a limpeza, é possível observar que as bandas se tornam menos sobrepostas, o que leva ao fato de que a limpeza ser efetiva para a remoção de impurezas advindas da incrustação da membrana. Já em relação a oxidação da membrana, a presença de poliamida nas análises de FTIR exibiram a transição de bandas que representam a



poliamida e ao final da oxidação a presença de polissulfona foi mais evidente. Essa transição de ligações e compostos identificados podem levar a ideia de que a oxidação da membrana promoveu a remoção da camada densa de PA e expôs a estrutura porosa de PSf, tornando as características da membrana mais próximas de uma membrana de ultrafiltração.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- JACOBI, P.R.; EMPINOTTI, V.L.; SCHMIDT, L. *Water Scarcity and Human Rights*. Ambiente & Sociedade, v. 19, n. 1. Mar. 2016.
- ANA, Agência Nacional de Águas. Oficina sobre Escassez Hídrica e Racionamento Preventivo: A necessária integração entre as políticas de recursos hídricos e de saneamento básico. Distrito Federal: Ministério do Meio Ambiente. Nov. 2017
- CASTRO, A.L.A. et al. Escassez hídrica. Ambientes aquáticos demanda hídrica escassez hídrica qualidade da água aumento do consumo humano de água. 1. ed. Brasília: Instituto Brasileiro de Informação em Ciência e Tecnologia (Ibict). v. 1. p. 90–120. 2019.
- LÓPEZ, J. et al. *Application of nanofiltration for acidic waters containing rare earth elements: Influence of transition elements, acidity and membrane stability*. *Desalination*, v. 430, p. 33–44. Mar. 2018.
- SALIM, S.H.; AL-ANBARI, R.H.; HAIDER, A.J. *Polymeric Membrane with Nanomaterial's for Water Purification: A Review*. *IOP Conference Series: Earth and Environmental Science*, v. 779, n. 1, p. 012103, jun. 2021.
- BRASIL. Programa Água Doce. Disponível em: <<https://www.gov.br/mdr/pt-br/assuntos/seguranca-hidrica/programa-agua-doce>>. Acesso em: 29 dez. 2023.
- DE PAULA, E.C.; GOMES, J.C.L.; AMARAL, M.C.S. *Recycling of end-of-life reverse osmosis membranes by oxidative treatment: a technical evaluation*. *Water Science and Technology*, v. 76, n. 3, p. 605–622. Jul. 2017.
- DE PAULA, E.C; AMARAL, M.C.S. *Environmental and economic evaluation of end-of-life reverse osmosis membranes recycling by means of chemical conversion*. *Journal of Cleaner Production*, v. 194, p. 85–93. Set. 2018.
- SOUZA-CHAVES, B.M. et al. *Extending the life of water reuse reverse osmosis membranes using chlorination*. *Journal of Membrane Science*, v. 642, p. 119897, fev. 2022.
- SEIBEL, F.I. et al. *End-of-life reverse osmosis membranes: Recycle procedure and its applications for the treatment of brackish and surface water*. *Journal of Applied Research in Water and Wastewater*, v. 8, n. 1, p. 77–87, jun. 2021.
- GARCÍA-PACHECO, Raquel et al. *Novel housing designs for nanofiltration and ultrafiltration gravity-driven recycled membrane-based systems*. *Science of The Total Environment*, v. 767, p. 144181, maio 2021.
- MODI, R. et al. *Tailor. Made Thin Film Composite Membranes: Potentiality Towards Removal of Hydroquinone from Water*. *Journal of Polymers and the Environment*, v. 25, n. 4, p. 1140–1146, dez. 2017.