

II-069 - CARACTERIZAÇÃO FÍSICO-QUÍMICA DE MEMBRANAS DE OSMOSE INVERSA INCRUSTADAS APÓS O EMPREGO EM TRATAMENTOS DE ÁGUAS PARA CALDEIRAS

Eduardo Coutinho de Paula⁽¹⁾

Engenheiro Químico pela Escola de Engenharia Mauá, São Paulo. Mestre em Meio Ambiente e Recursos Hídricos pela Universidade Federal de Itajubá. Doutor em Saneamento, Meio Ambiente e Recursos Hídricos pela Escola de Engenharia da Universidade Federal de Minas Gerais. Professor do Departamento de Engenharia Sanitária e Ambiental (DESA/UFMG).

Míriam Cristina Santos Amaral⁽²⁾

Engenheira Química. Mestre e Doutora em Saneamento, Meio Ambiente e Recursos Hídricos pela Escola de Engenharia da Universidade Federal de Minas Gerais. Professora do Departamento de Engenharia Sanitária e Ambiental (DESA/UFMG).

Endereço⁽¹⁾: Av. Antonio Carlos 6.627, Bloco 1 - Sala 4618 - Pampulha – Belo Horizonte – MG - CEP: 31270-901 - Brasil - Tel: +55 (31) 3409-3630 - e-mail: ecoutinho@desa.ufmg.br.

RESUMO

A membrana polimérica de filme fino de osmose inversa tornou-se a tecnologia mais difundida para a desmineralização e dessalinização da água nas últimas décadas. Apesar de vários méritos, a membrana de osmose inversa é suscetível a incrustações, resultando em problemas operacionais e possível perda de qualidade do produto. As incrustações de módulos espirais industriais de osmose inversa empregados em sistemas de tratamento de água para caldeira foram investigadas, utilizando técnicas avançadas de caracterização. Foram estudadas membranas de mesmo fabricante e de duas procedências em termos de aplicação. A membrana I foi usada durante 1 ano e a membrana II foi usada durante 3 anos, alimentadas, respectivamente, com água de reúso e com água de rio. As superfícies das amostras das membranas incrustadas foram analisadas e comparadas a uma amostra de membrana nova, em termos de morfologia, rugosidade e composição química elementar. Verificou-se que a extensão da incrustação era desigual na superfície da membrana. Os autores apresentam os resultados de autópsias e de testes de limpeza das membranas em laboratório.

PALAVRAS-CHAVE: Membrana osmose inversa, Incrustações, Autópsia, Limpeza química.

INTRODUÇÃO

A membrana polimérica de filme fino de osmose inversa (OI) tornou-se a tecnologia mais difundida para a desmineralização e dessalinização da água nas últimas décadas. Um desafio de toda aplicação de membranas de OI é a formação de incrustações, que leva a uma perda de desempenho de fluxo da membrana ao longo do tempo e, conseqüentemente, a custos operacionais mais elevados causados pelo aumento do consumo de energia de pressurização, além de possível perda de qualidade do produto. Razões típicas para a incrustação são: a precipitação de sais pouco solúveis devido ao excesso do limite de solubilidade; a deposição de partículas não dissolvidas trazidas pela corrente de alimentação na superfície da membrana (incrustação coloidal e particulada) e a formação de biofilme na superfície da membrana por crescimento bacteriano (bioincrustação) (KANG, CAO, 2012; KOLK et al., 2012).

A autópsia de membranas é uma técnica destrutiva que fornece uma visão ampla da condição dos módulos da membrana. No processo de autópsia, as membranas são cortadas e suas superfícies são cientificamente examinadas. Análises físico-químicas e microbiológicas determinam os tipos de incrustação presentes e seus efeitos no desempenho da membrana. A autópsia de membranas é uma ferramenta que vem sendo usada de modo crescente em todo o mundo, inclusive no Brasil, para maior compreensão do fenômeno de incrustação de membranas, possibilitando adequação de pré-tratamento da corrente de alimentação, em caráter preventivo, bem como de ajustes nos procedimentos de limpeza química da membrana, em caráter corretivo e de manutenção do desempenho dos sistemas com membranas.

A Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) é uma técnica usada para analisar a estrutura morfológica da

superfície e/ou da seção transversal de membranas, de grande importância para a compreensão do desempenho de uma membrana, presença de incrustações e alterações na camada seletiva da membrana. A Espectroscopia de Energia Dispersiva de Raios-X (EDS - *Energy Dispersive X-Ray Spectroscopy*) é normalmente acoplada ao MEV e permite obter informações sobre variações da química elementar de amostras de membranas. Com a Microscopia de Força Atômica (AFM - *Atomic Force Microscope*), é possível gerar ao mesmo tempo imagens topográficas bidimensionais (2D) e tridimensionais (3D) de alta resolução para análise de morfologia, além das propriedades físicas da superfície de uma amostra, como a rugosidade e a porosidade, por exemplo, para relacioná-las com as propriedades da membrana. Outras técnicas, como Espectroscopia de Absorção no Infravermelho com Transformada de Fourier (FTIR - *Fourier Transform Infrared Spectrometer*) e Espectroscopia de Fotoelétrons de Raios-X (XPS - *X-Ray Photoelectron Spectroscopy*) podem ser usadas quando as técnicas mais básicas deixam de revelar a causa do problema (ZHOU et al., 2014).

Entre outros autores, Chester et al. (2013) destacaram o conceito de limpeza preventiva e a importância da autópsia da membrana para identificar as incrustações e melhorar o método de limpeza. A autópsia invariavelmente identifica a melhor limpeza técnica possível.

OBJETIVO

Investigar as incrustações de módulos espirais industriais de osmose inversa empregados em sistemas de tratamentos de dois tipos de água para caldeiras, utilizando técnicas avançadas de caracterização físico-química.

MATERIAIS E MÉTODOS

As principais informações sobre as membranas avaliadas estão reunidas na Tabela 1.

Tabela 1: Informações sobre as membranas avaliadas

Membranas (BW30 Filmtec)	Processo de Aplicação	Tipo de efluente	Tempo de Operação	Tempo aproximado de descarte antes da caracterização
Membrana I	Água para caldeiras	Água de reúso	1 ano	3 meses
Membrana II	Água para caldeiras	Água de rio	3 anos	4 meses

Após retirados da operação nas duas empresas, os módulos de membranas foram imediatamente enviados ao fabricante, sendo, na sequência, separadas amostras e encaminhadas para nossos laboratórios. As superfícies das amostras das membranas incrustadas foram analisadas e comparadas a uma amostra de membrana comercial nova, em termos de morfologia, rugosidade e composição química elementar.

A preparação básica de amostras de membranas densas de poliamida aromática para as análises de caracterização selecionadas, requer a completa secagem, natural, pelo período mínimo de 24 h em temperatura ambiente. A preparação das amostras para análise por MEV, após secagem, consiste na fixação de uma pequena amostra de membrana (~0,5 por 0,5 cm) em porta amostra próprio e recobrimento. Na presente análise, foi aplicada uma fina camada de ouro-paládio como material condutor (5 nm), por metalização em equipamento Bal-Tec MED 020 Coating System. As membranas foram analisadas em alto vácuo e contaram com o Microscópio Eletrônico de Varredura - Quanta 200 FEI. Para as análises químicas elementares por EDS, o estudo contou com o EDS Bruker XFlach Detector 5010, resolução 123eV a partir de mapas químicos composicionais das amostras de membranas. As imagens de AFM da superfície das membranas foram obtidas em um microscópio Asylum Research MFP-3D-AS, utilizando sonda Olympus AC 160TS no modo de contato intermitente. Foram obtidas imagens em áreas de 0,25 µm² e tratadas no *software* Igorpro do AFM, seguido das medidas de rugosidade em triplicata. Todas as análises foram realizadas no Centro de Microscopia da universidade.

Os testes de laboratório também avaliaram a eficiência dos procedimentos de limpeza, empregando os agentes mais usuais para limpeza química de membranas de OI, a citar, soluções HCl a 0,2% (pH 1,5), ácido cítrico 0,1% (pH 4) e NaOH 0,1% (pH 12), isoladamente e combinados, tanto em imersão por 15–16 horas, como em recirculação durante 30 min, no caso da limpeza alcalina.

RESULTADOS E DISCUSSÕES

As amostras de membranas I revelaram uma boa recuperação de permeabilidade após os procedimentos de limpeza convencionais. Conforme comumente reportado na literatura e indicado pelos fabricantes, a combinação da limpeza com NaOH e HCl demonstrou ótimo efeito para a membrana avaliada. Mas o mesmo não ocorreu com as amostras de membranas II. Para a membrana II, a ausência de uma recuperação expressiva da permeabilidade, mediante os procedimentos de limpeza convencionais, sugeriu que a situação não se referia, necessariamente, à falta de eficiência das limpezas químicas, ou a um caso de incrustação irreversível, mas que as amostras descartadas requeriam um pré-tratamento adequado. Seguiu-se para a adoção de uma técnica de reumedecimento da membrana com mistura 50% (v/v) de etanol-água em imersão durante 10 a 15 minutos, tal como relatado na literatura (COUTINHO DE PAULA et al., 2017).

As micrografias de MEV, as imagens de AFM topográficas 3D e as medidas de RMS da superfície das membranas de OI obtidas em áreas aleatórias das amostras são apresentadas na Figura 1.

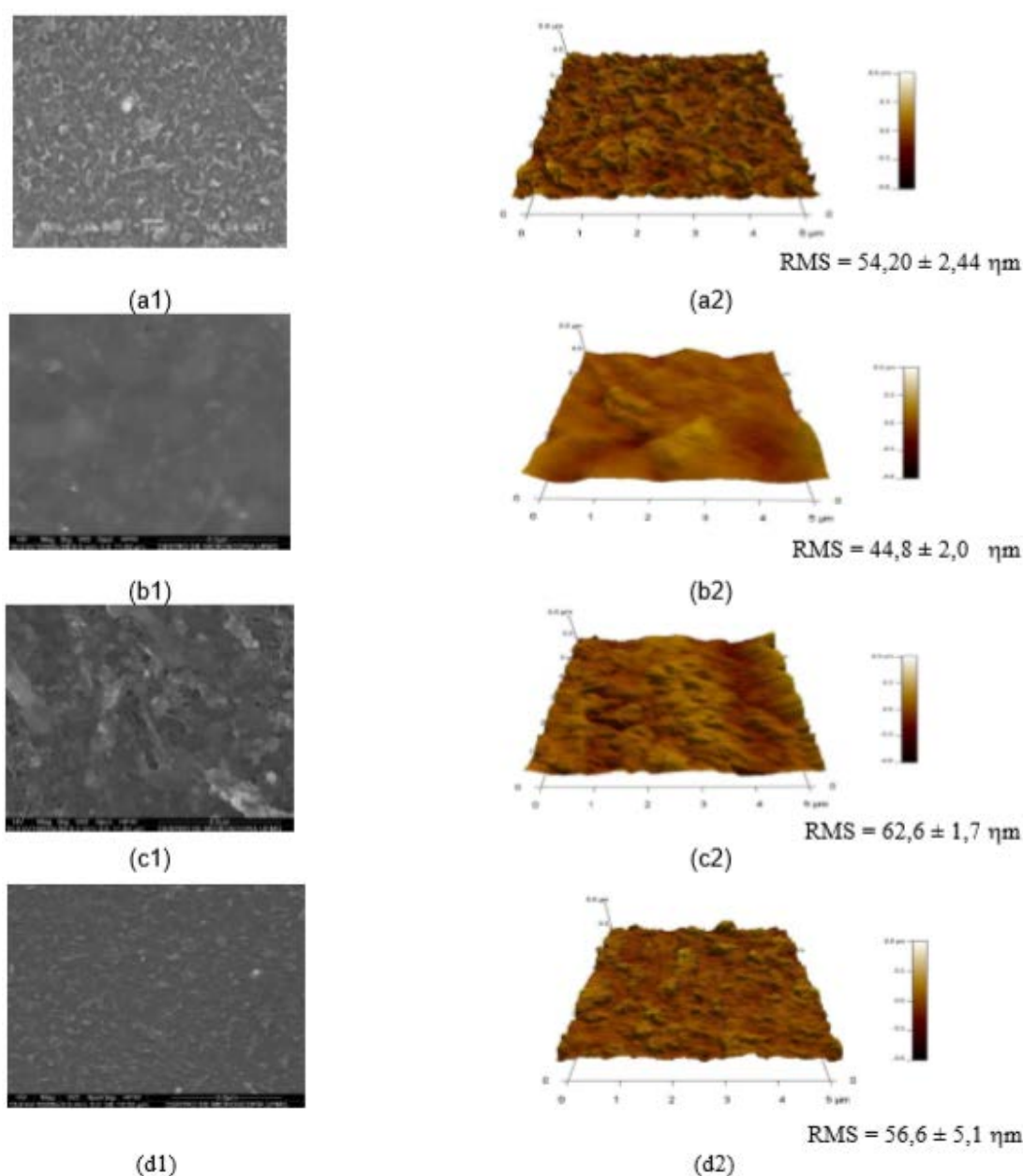


Figura 1: Micrografias MEV com aumento de 10.000X (à esquerda) e imagens AFM (à direita) da superfície de amostras membranas de OI, sendo: BW30 nova (a), Membrana I (b), Membrana II (c) e membrana após limpeza química convencional (d).

A micrografia de MEV da membrana BW30 nova (a1) é típica de membranas de OI de poliamida aromática, na qual a camada seletiva é formada sobre a camada de uma membrana porosa no processo de fabricação por polimerização interfacial. A morfologia observada apresenta regiões claras, que identificam os “cumes”, e as regiões escuras que são depressões ou “vales” (DONOSE *et al.*, 2013; ZHOU *et al.*, 2014). Ela aparece com características de morfologia e distribuição homogênea.

Por outro lado, principalmente por meio das imagens topográficas de AFM, pode-se perceber que a superfície da membrana I (b2) apresenta uma superfície com aparência mais lisa em relação às outras, na qual se destacam ondulações. Isso sugere que os vales mais profundos foram preenchidos com materiais incrustantes. Por fim, pode-se observar também que a topografia e a rugosidade da amostra da membrana após a limpeza química se tornaram bastante próxima às imagens obtidas para a membrana nova (a1). Isso indica que os procedimentos adotados de limpeza química foram eficientes, nesse caso, para remoção das incrustações.

Com base nos recursos da AFM, a magnitude do principal parâmetro de rugosidade superficial (Raiz quadrática média de rugosidade - RMS) da análise estatística obtida pela média de valores em triplicata também foi calculada. Conforme mostrado na Figura 1, a rugosidade RMS da superfície da membrana após a limpeza química foi similar à nova, respectivamente $56,6 \pm 5,1$ nm e $54,20 \pm 2,44$ nm. A membrana I apresentou média de rugosidade superficial RMS em valores inferiores aos anteriores. Curiosamente, entre todos os resultados, a amostra de membrana II mostrou uma rugosidade superior às demais, que pode ser atribuído à natureza rugosa do próprio material incrustante, conforme imagens obtidas por MEV e AFM.

Tang *et al.* (2009), que avaliaram a rugosidade RMS da membrana BW30 nova, mediram o valor de $68,3 \pm 12,5$ nm, enquanto Zhou *et al.* (2014) indicaram 55,0 nm, nas mesmas condições. Portanto, as medidas de RMS obtidas no presente estudo estão condizentes ao reportado na literatura.

Os espectros EDS obtidos por meio de mapas químicos composicionais são apresentados na Figura 2.

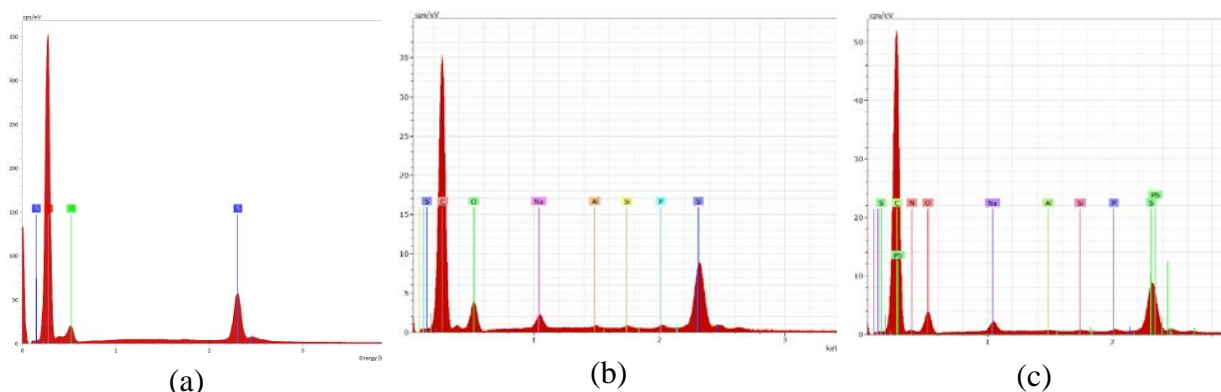


Figura 2: Espectros EDS com análise química elementar qualitativa por mapa químico das amostras de membranas de OI, sendo: BW30 nova (a), Membrana I (b), Membrana II (c).

As análises de EDS, auxiliam a identificar contaminantes químicos, como a deposição de sais inorgânicos na membrana. Os espectros mostraram as intensidades dos picos (qualitativamente) dos elementos que compõem a membrana polimérica, que consiste principalmente de carbono (C), oxigênio (O) e enxofre (S), além de outros elementos. Todos os elementos identificados (silício, sódio, alumínio, magnésio e fósforo, respectivamente, Si, Na, Al, Mg e P) são, certamente, resultantes do uso prévio das membranas dos processos de tratamento de água, sendo identificado chumbo (Pb) na membrana II. A presença de Si e Mg costuma indicar necessidade de melhoria no pré-tratamento.

Os espectros de EDS das amostras após limpeza química (não mostrados) indicaram a presença apenas dos elementos C, O e S, sugerindo a boa eficiência do procedimento de limpeza química selecionado ao final, que constou na imersão em solução 0,1% NaOH (pH 12) e 0,2% HCl (pH 1,5), sendo 15 horas cada estágio.

Os resultados de desempenho de permeabilidade em água das membranas avaliadas I e II, após a limpeza química são mostrados na Tabela 2.

Tabela 2: Síntese dos resultados de desempenho das amostras de membranas comparados ao especificado pelo fabricante

Modelo	BW30		
Material	Membrana de filme fino em poliamida aromática		
	Membrana Virgem (valores especificados) (DOW, 2012)	Membrana I (valores experimentais)	Membrana II (valores experimentais)
Permeabilidade ($L \cdot h^{-1} \cdot m^{-2} \cdot bar^{-1}$)	$2,82 \pm 15\%$ ^b	2,8 ^a 2,7 ^b	3,3 ^a 2,9 ^b
Média de rejeição (% NaCl)	99,5	$95,4 \pm 0,4$	$94,8 \pm 0,7$

^a resultados obtidos para água destilada

^b resultados obtidos para solução de NaCl a $2,0 \text{ g} \cdot L^{-1}$

Pela Tabela 2, os resultados de desempenho de permeabilidade em água das membranas avaliadas, após a limpeza química convencional, confirmam a boa recuperação de fluxo de permeado, em consequência da remoção das incrustações. É possível observar que nos ensaios com a solução de NaCl ocorreu uma pequena diminuição de permeabilidade das amostras em relação à permeabilidade com água destilada. A água salobra apresenta maior pressão osmótica, quando comparada à água destilada, portanto essa redução de permeabilidade era esperada.

Pode-se concluir que, embora as limpezas químicas convencionais e o pré-tratamento de reumidificação com a mistura 50% (v/v) etanol-água tenham sido bastante eficientes na recuperação de permeabilidade das Membranas I e II, os desempenhos de rejeição salina das membranas não foram recuperados aos níveis exigidos para processos de desmineralização e dessalinização. Isso evidencia que as propriedades seletivas, altamente restritivas, das membranas foram comprometidas pelas incrustações.

CONCLUSÃO

O estudo apresentou os resultados de caracterização de desempenho e de propriedades físico-químicas das membranas de OI. De um modo geral, os resultados obtidos estão coerentes, havendo uma associação entre os desempenhos de permeabilidade e as propriedades físicas das membranas. Destacou-se o uso da mistura etanol-água, como pré-tratamento de reumedecimento das membranas, proporcionando a satisfatória recuperação do fluxo de permeado. Contudo, os resultados dos testes de rejeição salina evidenciaram a perda das propriedades seletivas das membranas I e II, revelando que as incrustações comprometeram a camada de poliamida aromática.

As imagens obtidas pelas análises de MEV e AFM são consistentes entre si e possibilitaram uma interpretação com nível adequado de detalhamento e observações. Verificou-se que a extensão da incrustação era desigual na superfície de cada membrana. A membrana I, alimentada com água de reúso, apresentou incrustação mais intensa que a membrana II.

Por fim, há pleno entendimento de que não existe um protocolo de limpeza química que atenda, universalmente, a todos os casos de incrustação de membranas poliméricas. Por isso, a literatura e a prática recomendam a autópsia de membranas, com o objetivo de identificar as incrustações presentes, possibilitando uma adequação de pré-tratamento da corrente de alimentação, em caráter preventivo, bem como de ajustes nos procedimentos de limpeza química da membrana, em caráter corretivo e de manutenção do desempenho esperado dos sistemas com membranas de OI.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

1. COUTINHO DE PAULA, E.; 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*, 76(3) 605-622, 2017.
2. CHESTERS, S.P.; ARMSTRONG, M.W.; FAZEL, M.; WILSON, R.; GOLDING, D.A. RO Membrane cleaning, past, present, future – Innovations for improving RO plant operating efficiency. In: *The International Desalination Association World Congress on Desalination and Water Reuse*. Tianjin, China, 2013.
3. DONOSE BC, SUKUMAR S, PIDOU M, POUSSADE Y, KELLER J, GERNJAK W. Effect of pH on the ageing of reverse osmosis membranes upon exposure to hypochlorite. *Desalination*, v. 309, p. 97–105, 2013.
4. KANG G-D, CAO Y-M. Development of antifouling reverse osmosis membranes for water treatment: A review. *Water Research*, v. 46, p. 584-600, 2012.
5. KOLK C, HATER W, KEMPKEN N. Cleaning of reverse osmosis membranes. In: *Conference Desalination for the Environment Clean Water and Energy*. Asociación Española de Desalación y Reutilización. Barcelona, Spain, 2012.
6. TANG, C.Y.; KWON Y-N.; LECKIE, J.O. Effect of membrane chemistry and coating layer on physiochemical properties of thin film composite polyamide RO and NF membranes II: Membrane physiochemical properties and their dependence on polyamide and coating layers. *Desalination*, v. 242, p. 168–82, 2009
7. ZHOU C, YE D, JIA H, YU S, LIU M, GAO C. Surface mineralization of commercial thin-film composite polyamide membrane by depositing barium sulfate for improved reverse osmosis performance and antifouling property. *Desalination*, v. 351, p. 228-235, 2014.