

603 - DESEMPENHO DE MEMBRANAS RECICLADAS DE ULTRAFILTRAÇÃO NA REMOÇÃO DE ARSÊNIO

Guilherme Otávio Rosa e Silva ⁽¹⁾

Engenheiro Químico pela Pontifícia Universidade Católica de Minas Gerais. Mestrando no Programa de Pós-graduação em Saneamento, Meio Ambiente e Recursos Hídricos (PPGSMARH) da Universidade Federal de Minas Gerais (UFMG).

Carolina Rodrigues dos Santos ⁽²⁾

Engenheira Civil pela Pontifícia Universidade Católica de Minas Gerais. Mestre e Doutoranda pelo Programa de Pós-graduação em Saneamento, Meio Ambiente e Recursos Hídricos (PPGSMARH) da Universidade Federal de Minas Gerais (UFMG).

Lucilaine Valéria de Souza Santos ⁽³⁾

Engenheira Química pela Universidade Federal de Minas Gerais (UFMG). Mestre e Doutora pelo Programa de Pós-graduação em Saneamento, Meio Ambiente e Recursos Hídricos (PPGSMARH) da UFMG. Pós Doutoranda do Programa de Pós-graduação em Tecnologia de Produtos e Processos do Centro Federal de Educação Tecnológica de Minas Gerais (CEFET/MG).

Eduardo Coutinho de Paula ⁽⁴⁾

Engenheiro Químico pela Escola de Engenharia Mauá. Mestre em Meio Ambiente e Recursos Hídricos pela Universidade Federal de Itajubá. Doutor pelo Programa de Pós-graduação em Saneamento, Meio Ambiente e Recursos Hídricos (PPGSMARH) da Universidade Federal de Minas Gerais (UFMG). Professor no Departamento de Engenharia Sanitária e Ambiental (DESA) da UFMG.

Miriam Cristina Santos Amaral ⁽⁵⁾

Engenheira Química pela Universidade Federal de Minas Gerais (UFMG). Mestre e Doutora pelo Programa de Pós-graduação em Saneamento, Meio Ambiente e Recursos Hídricos (PPGSMARH) da UFMG. Professora associada do Departamento de Engenharia Sanitária e Ambiental (DESA) da UFMG.

Endereço⁽¹⁾: Av. Pres. Antônio Carlos, 6627 – Pampulha - Belo Horizonte - MG, CEP: 31270-901 – Brasil – Tel.: (31) 992152211 – e-mail: gui2512@gmail.com

RESUMO

No atual cenário de crescente escassez hídrica, agravada pelo aumento do consumo de água por parte da indústria e da agropecuária e pela poluição direta de recursos hídricos, as tecnologias de tratamento de água vêm recebendo atenção especial, principalmente quanto à remoção de poluentes tóxicos. Nesse sentido, destacam-se os processos de separação por membranas (PSMs), que devido à alta eficiência de retenção de poluentes, podem garantir a produção de um permeado com elevada qualidade, inclusive para fins potáveis. Apesar da redução do preço de mercado das membranas nos últimos anos, os custos ainda podem limitar a sua aplicação em relação às tecnologias convencionais. Além disso, as membranas possuem um tempo de vida útil limitada (de 5 a 8 anos), gerando um grande volume de resíduos inertes quando descartadas. Uma estratégia que vem sendo aplicada a membranas de osmose inversa (OI) em final de ciclo é a sua reciclagem, que pode ser realizada por meio de oxidação química da sua camada seletiva, mantendo apenas a camada suporte, a qual pode funcionar como uma membrana de ultrafiltração (UF). Dessa forma, o presente trabalho avaliou a eficiência de membranas de UF obtidas a partir da reciclagem de membranas de OI para remoção de arsênio de amostras de água superficial. Também foram realizados testes de adsorção com carvão ativado granular para efeito comparativo. Para isso, membranas de OI foram inicialmente submetidas a processos de limpeza química, seguida de oxidação com o uso de hipoclorito de sódio (NaClO) a 300.000 ppm.h. O fluxo médio de permeado da membrana reciclada foi de 64,1 L/m².h, enquanto a retenção de As(V) atingiu 73%, valor próximo à remoção de As por adsorção (75%). O resultado indica que as membranas recicladas têm potencial para competir com outras tecnologias no tratamento ou pós-tratamento de água superficial para remoção de As.

PALAVRAS-CHAVE: Reciclagem de membranas, osmose inversa, metais, água superficial, impactos ambientais.

INTRODUÇÃO

Os problemas associados ao abastecimento e escassez de água já afetam diversos países, devido ao uso consuntivo e não sustentável desse recurso. Além disso, a poluição dos recursos hídricos vem dificultando o acesso à água de qualidade e tornando as tecnologias avançadas de tratamento de água cada vez mais necessárias. Os processos de coagulação-floculação, sedimentação e filtros de areia, convencionalmente empregados em estações de tratamento de água, podem ser ineficazes na remoção de diversos poluentes tóxicos, como os metais (GREGOR, 2001). Tais limitações tornaram-se evidentes no estudo realizado por Moreira et al. (2021a), o qual relata que 38% das amostras de água tratada de modo convencional apresentaram concentrações superiores ao padrão de arsênio (As), além de todas as amostras estarem em desconformidade quanto à concentração de manganês (Mn) residual.

Sabe-se que os metais presentes em águas superficiais contaminadas podem causar impactos negativos à saúde humana, como efeitos carcinogênicos, insuficiência cardíaca, cirrose, hipertensão e aumento do fígado (ADELOJU; KHAN; PATTI, 2021). Nesse sentido, para garantir um abastecimento seguro, é preciso que a água atenda a determinados padrões de potabilidade, sobretudo quanto ao teor de metais e metalóides.

Desta forma, como alternativa aos processos convencionais, destacam-se os processos de separação por membranas (PSMs). As membranas atuam como retenção física e desempenham um papel fundamental na redução dos níveis de contaminantes, garantindo a produção de um permeado com elevada qualidade (BAKER, 2012). No entanto, apesar da redução de preço das membranas no mercado nos últimos anos, os custos podem limitar a aplicação dos PSMs. As membranas comerciais de ultrafiltração (UF) podem apresentar um custo de US\$ 25,13 por m², que somado ao seu custo de reposição anual poderia representar um investimento de US\$ 1.176 por unidade (COUTINHO DE PAULA e AMARAL, 2018).

Além disso, a quantidade mundial de membranas de osmose inversa (OI) descartadas anualmente em aterros sanitários atingiu 16.500 toneladas em 2018 (MORADI et al., 2019), demonstrando claramente a magnitude do desafio para a próxima década. Assim, uma das estratégias que vem sendo adotada é a utilização de membranas recicladas, que além dos menores custos também tem ganhos ambientais relacionados ao reaproveitamento de uma membrana que outrora seria destinada a aterros sanitários.

OBJETIVOS

Avaliar a eficiência de membranas de ultrafiltração recicladas a partir de membranas de osmose inversa, em final de ciclo de vida, no tratamento de água superficial contaminada com arsênio.

MATERIAIS E MÉTODOS

As membranas de OI descartadas foram obtidas em uma refinaria de petróleo, na qual foram utilizadas em testes piloto para tratamento secundário de efluentes para produção de água de reuso. Para realizar a reciclagem das membranas de OI descartadas, seguiu-se os procedimentos propostos por Coutinho de Paula e Amaral (2018): limpeza das membranas em solução de HCl a 0,2% em imersão por 16 horas; limpeza das membranas em solução de NaOH a 0,5% em imersão por 16 horas; oxidação química das membranas em hipoclorito de sódio a 300.000 ppm.h; e umectação dos poros das membranas em solução de etanol 50% durante 15 minutos. A concentração de cloro ativo no hipoclorito de sódio foi determinada por meio da Norma da Associação Brasileira de Normas Técnicas NBR-9425 - Hipoclorito de Sódio - Determinação de Cloro Ativo (ABNT, 2004).

As membranas recicladas foram testadas quanto à permeabilidade com aplicação de pressão nos valores de 4 bar, 2 bar e 1 bar, respectivamente, com vazão de 2,4 L/min em regime laminar. Durante os testes, foi feito o controle da temperatura e medição dos fluxos. O fluxo normalizado foi calculado a partir da metodologia descrita por Baker (2012), enquanto a permeabilidade foi calculada a partir do coeficiente angular da reta obtida pela regressão linear dos dados de fluxo de permeado normalizados em função da pressão aplicada.

Para avaliar a eficiência das membranas quanto à remoção de As(V), foi utilizada como alimentação amostra de água coletada do Rio das Velhas, localizado no estado de Minas Gerais, fortificada com

Arsenito de Sódio (AsNaO_2) na concentração de 0,2 mg/L. Os ensaios tiveram duração de 8 horas, pressão aplicada de 1 bar e temperatura de 25 °C. O aparato experimental contou com uma unidade de filtração, tanque de alimentação, tanque de permeado, termômetro digital, rotâmetros, manômetros e as membranas recicladas. A remoção de As(V) da água tratada foi avaliada seguindo a metodologia de Dhar et al. (2004). O efluente também foi avaliado quanto à concentração de sólidos suspensos, cor e turbidez, segundo o *Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater* (APHA, 2017).

Para fins de comparação, o carvão ativado granular (CAG) também foi utilizado para tratamento da água em estudo com As(V). O teste com CAG foi realizado em Jar Test com velocidade de agitação igual a 180 rpm, alimentação com pH médio de 6,1 e temperatura média de 24,5 °C, utilizando uma concentração de CAG de 24 g/L.

RESULTADOS

As membranas de OI em final de ciclo de vida foram caracterizadas quanto à permeabilidade em água e apresentaram 0,4 L/m².h.bar. Após a reciclagem das membranas de OI, as membranas apresentaram permeabilidade média à água de 45 L/m².h.bar, compatíveis a membranas de UF. A Figura 1 mostra a determinação gráfica dos valores de permeabilidade hidráulica para as membranas de OI descartadas e para as membranas recicladas de UF, com os respectivos coeficientes de correlação (R^2).

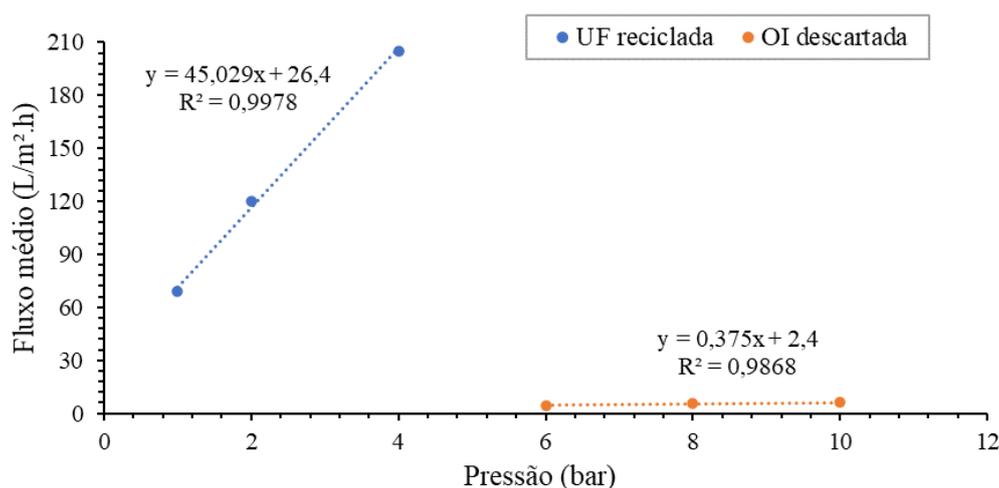


Figura 1: Determinação gráfica dos valores de permeabilidade hidráulica para as membranas de OI descartadas e de UF recicladas.

Durante o teste de tratamento da água de estudo para avaliação da remoção de As(V), as membranas recicladas de UF tiveram um fluxo médio de permeado de 64,1 L/m².h.bar. O fluxo ao longo do período de operação está demonstrado na Figura 2. É possível notar que houve um leve decaimento no fluxo ao longo da operação, e a partir de 400 min, o fluxo estabilizou-se na faixa de 59,5 L/m².h.bar.

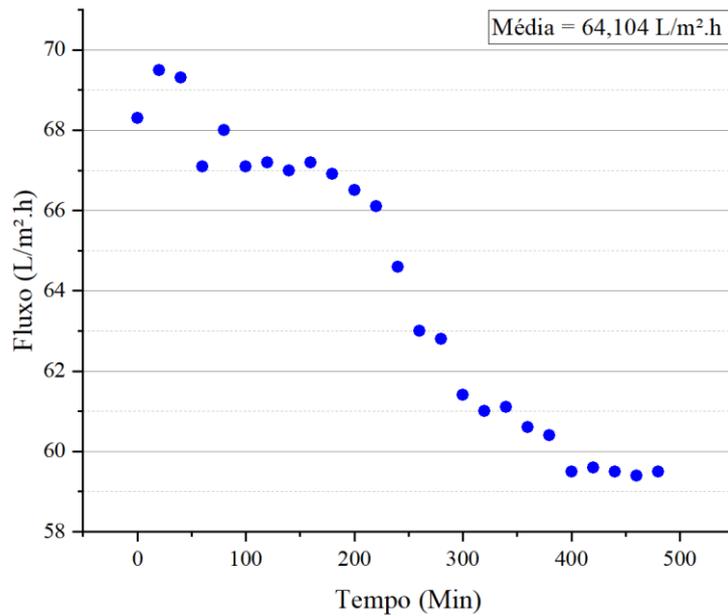


Figura 2: Fluxo de permeado para a membrana de UF reciclada tratando água superficial com As.

A retenção de As(V) pelas membranas de UF atingiu 73% ao final da operação, valor próximo à remoção de As(V) por adsorção em CAG (75%) (Figura 3). Isso indica que as membranas recicladas tem potencial para competir com outras tecnologias no tratamento ou pós-tratamento de água superficial com a presença de As. Da mesma forma, as membranas foram eficientes na remoção de turbidez, sólidos suspensos e cor, com valores médios de 99,4%, 100% e 98,9%, respectivamente.

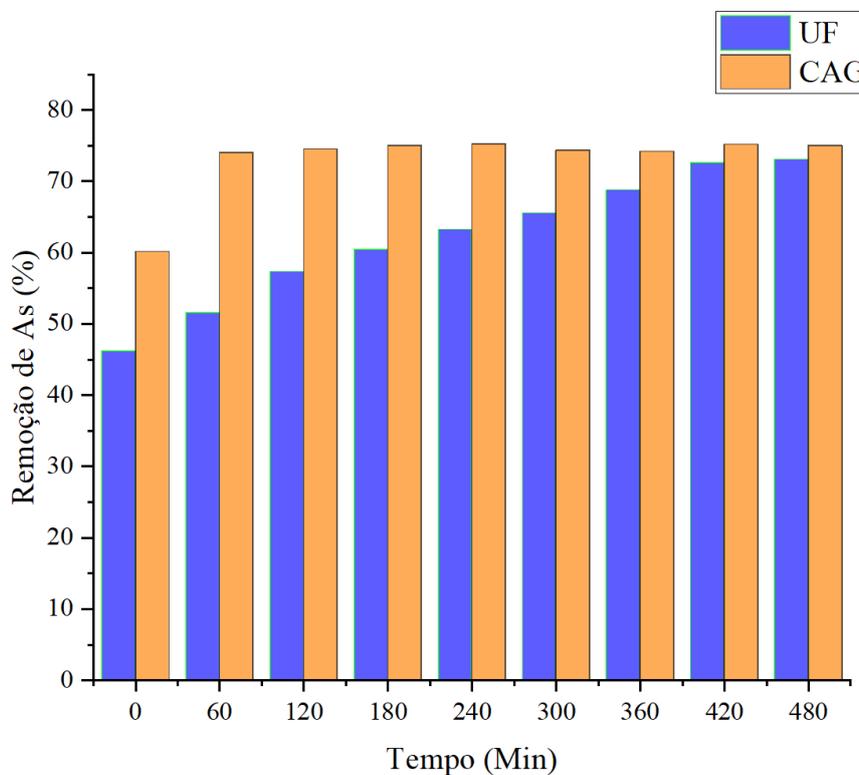


Figura 3: Remoção de As(V) pelas membranas de UF recicladas e por CAG.

ANÁLISE DOS RESULTADOS

A permeabilidade das membranas de OI descartadas foi baixa, conforme esperado, principalmente devido à incrustação da membrana e ao ressecamento da matriz polimérica, uma vez que essas membranas concedidas pela empresa parceira se encontravam indevidamente armazenadas. Isso mostra a importância da limpeza química e do reumedecimento dos poros dessas membranas no processo de reciclagem (COUTINHO DE PAULA e AMARAL, 2018). Em contrapartida, as membranas recicladas apresentaram alta permeabilidade, que se enquadra na faixa observada para membranas comerciais de UF.

O fluxo de permeado das membranas recicladas foi compatível com os valores encontrados por outros autores para membranas de UF aplicadas ao tratamento de água (MOREIRA et al., 2021b). Em períodos maiores de operação, o decaimento do fluxo pode ser mais expressivo em decorrência da polarização da concentração e da incrustação, o que torna necessária a limpeza das membranas. Por exemplo, Ferrer et al. (2016) utilizou membranas de UF em larga escala para tratamento de água de rio durante dois anos, e observou que em períodos de inverno há uma maior concentração de sólidos dissolvidos, e conseqüentemente, uma redução de 57% no fluxo de permeado em decorrência da incrustação, assim demandando os procedimentos de limpeza física e química das membranas.

Conforme resultados experimentais, a remoção de As(V) pela membrana reciclada foi compatível com as tecnologias convencionais de tratamento de água. Rathi e Kumar (2021) mostraram que a remoção de As(V) por coagulação-floculação pode variar entre 70 e 100%. No entanto, o método de coagulação-floculação gera subprodutos que podem ser uma fonte secundária de contaminação por arsênio (RATHI e KUMAR, 2021). A remoção de arsênio pela membrana reciclada apresentou valor próximo ao encontrado pela utilização de adsorção com CAG, o que mostra a competitividade das membranas para tratamento ou pós-tratamento de águas superficiais contaminadas com As. Ainda, o carvão ativado pode promover diversos impactos ambientais desde a etapa de fabricação até a sua disposição ao final do ciclo de vida (DOS SANTOS et al., 2022). Por outro lado, a reciclagem das membranas traz benefícios ambientais, reduzindo a demanda por produção de membranas novas de UF e mitigando as dificuldades relacionadas à geração e disposição de membranas de OI em fim de vida.

CONCLUSÕES

As membranas de UF obtidas a partir da reciclagem de membranas de OI em final de ciclo de vida aplicadas ao tratamento de água superficial apresentaram desempenho satisfatório na remoção de As (73%), turbidez (99,4%), cor (98,9%) e sólidos suspensos (100%). Isso mostra o potencial de aplicação dessas membranas, principalmente para pós-tratamento de água contaminada com As. Em adição, a utilização das membranas recicladas é viabilizada pelos benefícios ambientais e econômicos relacionados, uma vez que há o retorno de membranas em fim de vida para o ciclo de produção.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

1. ABNT. NBR-9425 - Hipoclorito de Sódio - Determinação de Cloro Ativo, Rio de Janeiro, 2004.
2. ADELOJU, S. B.; KHAN, S.; PATTI, A. F. *Arsenic Contamination of Groundwater and Its Implications for Drinking Water Quality and Human Health in Under-Developed Countries and Remote Communities-A Review. Appl. Sci.*, v. 11, n. 4, p. 1926, 2021.
3. APHA, *Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater*, 23rd ed., AWWA, WPCF, New York, 2017.
4. BAKER, R. W., 2012. *Membrane technology and applications*. John Wiley & Sons, Third Edition.
5. COUTINHO DE PAULA, E.; AMARAL, M. C. S. *Environmental and economic evaluation of end-of-life reverse osmosis membranes recycling by means of chemical conversion. J. Clean. Prod.*, v. 194, p. 85–93, set. 2018.
6. DHAR, R. K.; ZHENG, Y.; RUBENSTONE, J.; VAN GEEN, A. *A rapid colorimetric method for measuring arsenic concentrations in groundwater. Analytica Chimica Acta*, v. 526, p. 203–209, 2004.
7. DOS SANTOS, C. R.; LEBRON, Y. A. R.; MOREIRA, V. R.; KOCH, K.; AMARAL, M. C. S. *Biodegradability, environmental risk assessment and ecological footprint in wastewater technologies for pharmaceutically active compounds removal. Bioresour. Technol.*, v. 343, p. 126150. 2022.

8. FERRER, O.; DEKKER, R.; MESA, J.; MARTÍN-ALONSO, J.; CORTINA, J. L.; GIBERT, O. *Micro-coagulation effects on direct ultrafiltration of challenging raw river water. J. Chem. Technol. Biotechnol.*, 2016.
9. GREGOR, J. *Arsenic removal during conventional aluminium-based drinking-water treatment. Water Res.*, v. 35, p. 1659-1664, 2001.
10. MORADI, M. R.; PIHLAJAMÄKI, A.; HESAMPOUR, M.; AHLGREN, J.; MÄNTTÄRI, M. *End-of-life RO membranes recycling: Reuse as NF membranes by polyelectrolyte layer-by-layer deposition. J. Membr. Sci.*, v. 584, p. 300–308, 2019.
11. MOREIRA, V. R.; LEBRON, Y. A. R.; SANTOS, L. V.S.; AMARAL, M. C. S. *Dead-end ultrafiltration as a cost-effective strategy for improving arsenic removal from high turbidity waters in conventional drinking water facilities. J. Chem. Eng.*, v. 417, p. 128132, 2021a.
12. MOREIRA, V. R.; LEBRON, Y. A. R.; COUTINHO DE PAULA, E.; SANTOS, L. V.S.; Amaral, M. C. S. *Recycled reverse osmosis membrane combined with pre-oxidation for improved arsenic removal from high turbidity waters and retrofit of conventional drinking water treatment process. J. Clean. Prod.*, 2021b.
13. RATHI, B. S.; KUMAR, P. S. *A review on sources, identification and treatment strategies for the removal of toxic Arsenic from water system. J. Hazard. Mater.*, v. 418, p. 126299, 2021.