

# **AValiação DO IMPACTO DE LIMPEZA QUÍMICA NA VIDA ÚTIL DE MEMBRANAS POLIMÉRICAS UTILIZADAS EM BIORRETORES COM MEMBRANAS**

P. R. da COSTA<sup>1</sup>, A. R. ALKMIM<sup>1</sup>, L. S. FRANÇA NETA<sup>2</sup>, A. C. CERQUEIRA<sup>3</sup>, V. M. J. SANTIAGO<sup>3</sup> e M. C. S. AMARAL<sup>1</sup>.

<sup>1</sup> Universidade Federal de Minas Gerais, Departamento de Engenharia Sanitária e Ambiental

<sup>2</sup> Centro Federal de Educação Tecnológica de Minas Gerais, Departamento de Química

<sup>3</sup> Centro de pesquisa e desenvolvimento da Petrobrás - CENPES

E-mail para contato: miriam@desa.ufmg.br

**RESUMO** – A limpeza química é considerada como um procedimento eficiente para remoção de incrustação e recuperação da permeabilidade hidráulica da membrana em biorreatores (BRM). Entretanto a limpeza química, dependendo das condições empregadas e da frequência, também são responsáveis pela modificação das características da superfície da membrana atuando diretamente em sua vida útil. Dessa maneira, o presente estudo buscou investigar a influência dos agentes, sequência e temperatura de limpeza na recuperação da permeabilidade e na vida útil das membranas. Para verificar alterações na membrana, determinou-se a permeabilidade hidráulica após cada limpeza, totalizando 38 ciclos de limpeza e realizou-se análises de microscopia eletrônica de varredura, espectroscopia de infravermelho, e ensaios de degradação térmica. Dentre as condições testadas, o uso do ácido oxálico/hipoclorito de sódio apresentou o melhor resultado, resultando em uma menor alteração na estrutura da membrana polimérica, e no caso de incrustações mais severas o aumento da temperatura de limpeza para 40° C garante um melhor desempenho da limpeza sem comprometimento da integridade da membrana.

## **1. INTRODUÇÃO**

Os sistemas de biorreatores com membranas (BRM) são constituídos pela combinação de um processo biológico e uma separação líquido/sólido realizada por meio de filtração utilizando membranas. Os BRMs representam uma importante opção de tecnologia para a reutilização de águas residuais, sendo compacto e capaz de atingir os mais altos padrões de qualidade de efluentes para reuso. A principal desvantagem da aplicação de BRM é a possibilidade de incrustações, que reduzem o fluxo permeado através da membrana e exigem que a pressão operacional através dessa se eleve com o tempo, para que a produtividade de filtração seja mantida. Esse aumento acarreta em maiores custos para manutenção do fluxo permeado, além de causar danos ao elemento filtrante.

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 agentes químicos de limpeza podem-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 (AYALA *et al.* 2011).

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 hidráulica da membrana, microscopia eletrônica de varredura (MEV), ensaios de degradação térmica (TGA) e análise por espectroscopia de infravermelho (FTIR).

## 2. MATERIAIS E MÉTODOS

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

O par de membranas I foi submetido à limpeza com ácido cítrico seguida da limpeza com hipoclorito de sódio. Os pares de membranas II e III sofreram limpeza com ácido oxálico seguida da limpeza com hipoclorito de sódio, porém na membrana III o processo de limpeza foi realizado à 40°C. A sequência de limpeza (ácido seguida de oxidante (hipoclorito de sódio)) foi determinada a partir de dados preliminares obtidos em estudo anterior. Inicialmente os pares de membrana foram imersos no ácido (cítrico ou oxálico) pH 2,5 por duas horas. Após essa primeira limpeza com ácido, deixou-se a membrana imersa em solução 5.000 ppm de hipoclorito de sódio por mais duas horas. Foram realizados 38 ciclos de lavagens nas membranas I e II e 35 ciclos na membrana III.

## 2.1. 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  $L/h \cdot m^2$ , 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  $L/h \cdot m^2 \cdot bar$ .

## 2.2. Análise por Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)

A utilização da microscopia de eletrônica 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.

## 2.3. Análise por Degradação Térmica (TGA)

As membranas poliméricas foram submetidas à análise de degradação térmica após a 1ª, 7ª, 10ª, 15ª, 20ª, 25ª, 30ª e 35ª 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  $10^\circ C \cdot min^{-1}$ , sob atmosfera de nitrogênio, no intervalo de temperatura de 25 a  $1.000^\circ C$ . Neste ensaio pretendeu-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.

## 2.4. Análise de FTIR

Os ensaios foram realizados no equipamento de Infravermelho da marca Shimadzu, modelo: IR-prestigio-21, no modulo de ATR. As amostras foram analisadas, por exposição direta da amostra comprimida à radiação no modulo ATR, na faixa de 400 a  $4000 \text{ cm}^{-1}$ , em resolução de 4.0. As leituras foram realizadas em absorbância.

## 3. RESULTADOS E DISCUSSÃO

As membranas poliméricas I e II foram submetidas a uma sequência de 38 lavagens utilizando o ácido cítrico e ácido oxálico respectivamente, seguido do hipoclorito de sódio. A membrana III foi submetida a uma sequência de 35 lavagens utilizando o ácido oxálico seguido do hipoclorito a 40°C. O comportamento desta 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 limpeza. Os resultados obtidos nestes primeiros ensaios são apresentados na Figura 1.

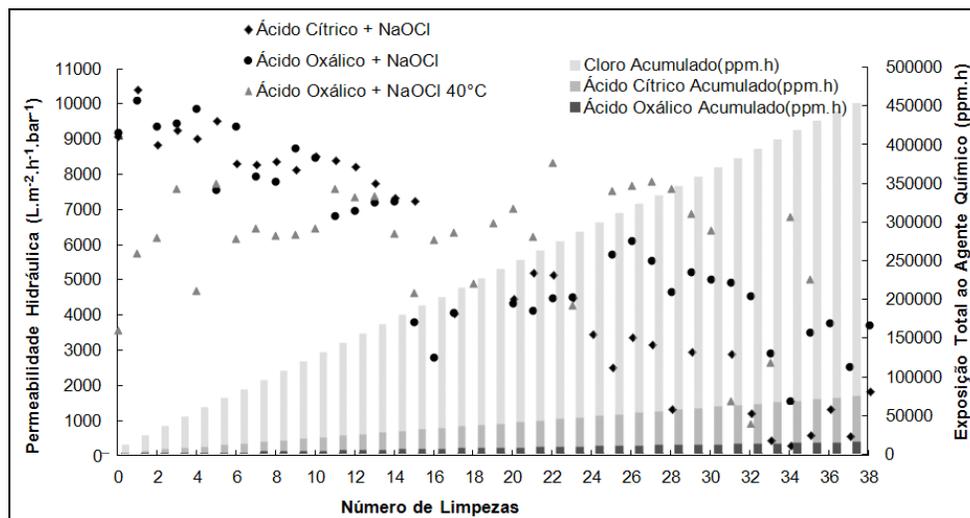


Figura 1 - Permeabilidade hidráulica das membranas (I-II-III) em função do número de procedimentos de limpeza e o tempo de exposição a agentes químicos

De acordo com o monitoramento da permeabilidade das membranas I e II pode-se observar que a permeabilidade das membranas expostas aos agentes de limpeza não obteve variações relevantes durante as primeiras lavagens. No entanto, após a 15ª limpeza verifica-se uma expressiva redução da permeabilidade. Esse comportamento pode ser relacionado à modificação na estrutura polimérica da membrana, corroborando com os estudos realizados por WANG *et al.* (2010). Pode-se notar que a membrana I apresentou uma perda de permeabilidade de 79%, enquanto na membrana II houve uma diminuição de 59% da permeabilidade, sugerindo que o uso de ácido oxálico na limpeza das membranas tem um menor impacto na vida útil das membranas do que o ácido cítrico, em relação à permeabilidade hidráulica. Entretanto, quando a membrana III foi submetida à limpeza com ácido oxálico e hipoclorito a 40°C observou-se uma menor variação na permeabilidade da membrana ao longo dos 35 ciclo de limpeza. Esse resultado pode estar relacionado à perda de cloro ativo na solução de hipoclorito e menor potencial de interação de ácido oxálico na superfície da membrana devido ao aumento da temperatura, interagindo com menor intensidade sobre essa e resultando em uma menor modificação da estrutura superficial da membrana polimérica.

As Figura 2 e Figura 3 apresentam as imagens da microscopia de superfície após a 1<sup>a</sup>, 7<sup>a</sup>, 15<sup>a</sup>, 20<sup>a</sup>, 30<sup>a</sup> e 35<sup>a</sup> lavagens para as membranas I e II em um aumento de 200 vezes e seguido dos valores de permeabilidade. Na Figura 4 observam-se as imagens da microscopia de superfície após a 1<sup>a</sup>, 7<sup>a</sup>, 15<sup>a</sup>, 20<sup>a</sup> e 30<sup>a</sup> lavagens para a membrana III em um 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 tornam-se cada vez menos visíveis a cada limpeza. Esse comportamento indica 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. A membrana III, no entanto, apresentou uma menor alteração da sua superfície, o que condiz com os resultados de permeabilidade.

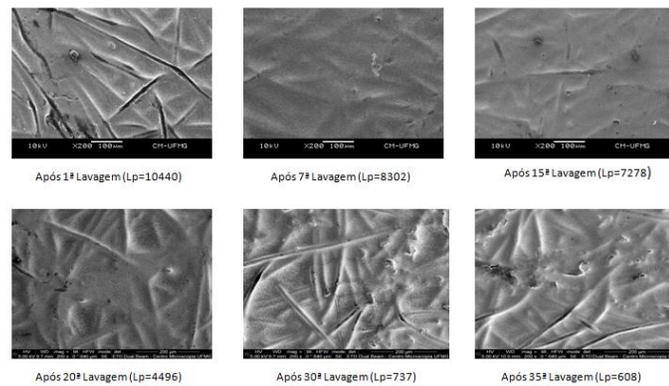


Figura 2 - Imagem de MEV da membrana I (Aumento de 200 vezes)

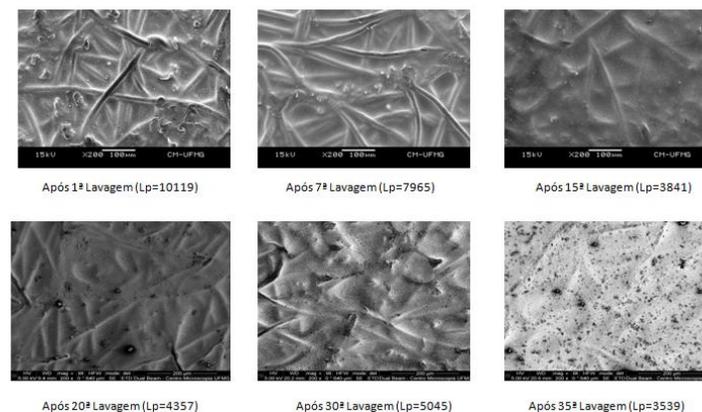


Figura 3 - Imagem de MEV da membrana II (Aumento de 200 vezes)

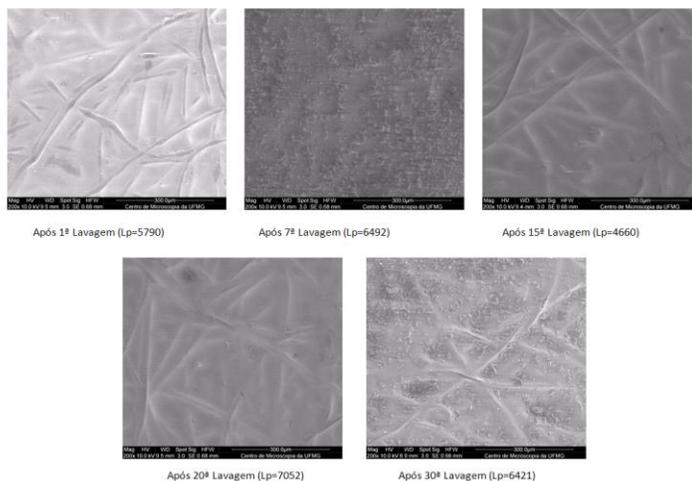


Figura 4 - Imagem de MEV da membrana III (Aumento de 200 vezes)

Para uma melhor complementação destes resultados relativos à modificação polimérica na superfície da membrana foram realizadas análises complementares utilizando análise de degradação térmica (TGA). De uma forma geral, o perfil de decomposição das membranas I e II apresentou alteração entre as limpezas, principalmente após 500° C, porém a massa residual nessa temperatura representa material inorgânico, provavelmente resíduos dos agentes de limpeza ou algum contaminante da água utilizada na limpeza. Dessa forma essa variação não representa alteração na estrutura polimérica da membrana, não sendo representativa para a avaliação da vida útil.

As análises de FTIR foram realizadas para identificar possíveis modificações nos grupos funcionais que compõe a superfície da membrana. A Figura 5 apresentam os espectros obtidos para as membranas I, II e III . Alguns destes espectros são característicos das membranas de polietileno clorado (PEC), enquanto que os outros são característicos dos agentes de limpeza ou aditivos. A membrana de PEC mostra picos de ligação C-H e ligação C-Cl. As ligações C-Cl aparecem em 660 e 609 (cm<sup>-1</sup>). O pico de metileno aparece como uma banda larga em 1263 (cm<sup>-1</sup>). O pico de metileno se estende de 2.929 a 2.856 (cm<sup>-1</sup>), podendo-se observar a presença do mesmo 1.460 (cm<sup>-1</sup>).

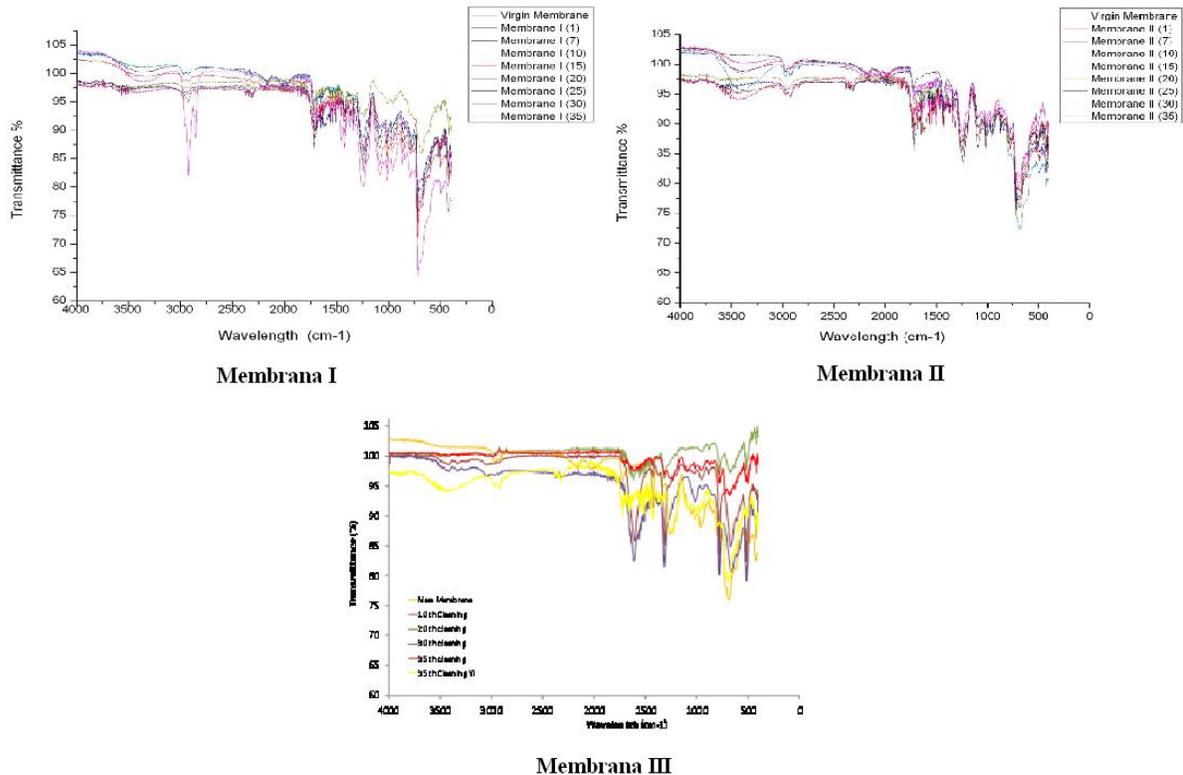


Figura 5 - Espectro obtido na análise de FTIR da membrana I, II e III.

O pico observado a  $1.729\text{ cm}^{-1}$  representa um grupo carbonila ( $\text{C}=\text{O}$ ), que pode ser atribuído a polivinilpirrolidona (PVP), o que indica que a PVP foi usada como um aditivo na presente membrana para melhoria da hidrofiliicidade da mesma. Pode-se observar uma redução do PVP na membrana limpa com o ácido cítrico e o hipoclorito. A redução PVP provavelmente favoreceu uma diminuição da permeabilidade para as membranas I e II.

As bandas de adsorção de infravermelho em  $3430\text{ cm}^{-1}$  e em  $1766\text{ cm}^{-1}$  surge depois limpeza química, e desapareceu após o procedimento da 10<sup>a</sup> limpeza, e apareceu novamente após o procedimento de limpeza 30 e 35 com ácido oxálico. Estas duas bandas são imputados a alongamento vibrações de OH e  $\text{C}=\text{S}$  grupos, respectivamente, que podem ser associados a adsorção de ácido cítrico ou ácido oxálico. A adsorção do ácido cítrico e oxálico na superfície da membrana também foi comprovada pelo aumento das bandas de absorção de infravermelho em  $2870 \sim 2950\text{ cm}^{-1}$  e  $1080\text{ cm}^{-1}$ , que foram atribuídos a alifáticos vibrações CH e CC alongamento, respectivamente. Estes resultados confirmam os resultados de MEV, uma vez que foi observado alterações redução na exposição das fibras utilizadas como material que possa estar relacionada com a adsorção cítrico e ácido oxálico de apoio. Já no caso da membrana submetida à limpeza com ácido oxálico a exposição das fibras retorna após a 20<sup>a</sup> limpeza e é reduzida novamente a partir da 30<sup>a</sup> limpeza o que está de acordo com os resultados de FTIR.

A adsorção de ácido cítrico e oxálico pode reduzir o tamanho dos poros da membrana, o que também pode causar diminuição de permeabilidade. Portanto, a redução da permeabilidade da membrana pode ser associada a redução da concentração de PVP e da adsorção de ácidos cítrico e oxálico na superfície da membrana. A menor redução da permeabilidade notado na membrana submetida a limpeza com ácido oxálico pode ser associada à adsorção de ácido oxálico na superfície da membrana, haja vista que nenhuma redução significativa PVP foi notada.

#### **4. CONCLUSÕES**

Baseado nos resultados obtidos nesse estudo, pode-se afirmar que a exposição aos agentes químicos levam à redução da permeabilidade hidráulica da membrana, seja pela adsorção dos ácidos avaliados ou pela oxidação do material polimérico e/ou aditivos usados na fabricação da membrana. A limpeza química da membrana com ácido cítrico resultou na maior perda de permeabilidade em relação ao ácido oxálico mostrando a importância da seleção criteriosa do agente químico. O ácido cítrico tem sido mais empregado em limpezas químicas para remoção de inorgânico em MBR. Entretanto a sua substituição pelo ácido oxálico resulta na maior vida útil da membrana e até mesmo no maior desempenho na remoção de incrustação. Desta forma, o uso do ácido oxálico/hipoclorito de sódio apresentou um melhor desempenho, apresentando uma menor alteração na estrutura da membrana polimérica. No caso de incrustações mais severas o aumento da temperatura de limpeza para 40° C garante uma melhor remoção da mesma sem comprometer a integridade da membrana

#### **5. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS**

AYALA, D. F.; FERRE, V.; JUDD, S. J. Membrane life estimation in full-scale immersed membrane bioreactors. *Journal of Membrane Science*, 378, pp. 95-100. August 2011.

HAJIBABANIA, S.; LE-CLECH, P. Ageing of porous membranes in water and wastewater treatment. *Chemeca 2011 Engineering a Better World*: Sydney Hilton Hotel, NSW, Australia, 18-21 September 2011.

JUDD, S. *The MBR Book: Principles and Applications of Membrane Bioreactors in Water and Wastewater Treatment*. Great Britain: Elsevier, 2006.

WANG, P.; WANG, Z.; WU, Z.; ZHOU, Q.; YANG, D. Effect of hypochlorite cleaning on the physiochemical characteristics of polyvinylidene fluoride membranes. *Chemical Engineering Journal* 162 p. 1050–1056. 2010.