O PAPEL vol. 78, num. 3, pp. 69 - 75 MAR 2017

MÉTODO QUÍMICO DE REJUVENESCIMENTO DE MEMBRANAS DE OSMOSE REVERSA

Autores*: Pedro H. B. Moreira[1] e Antonio R. P. Carvalho[2]

[1]Engenheiro químico;
[2]Diretor técnico – Kurita do Brasil Ltda. – Brasil

Artigo Técnico premiado ABTCP 2016

RESUMO

A elevada frequência de troca de membranas está entre os principais pontos que inviabilizam a utilização de sistemas de Osmose Reversa (OR) para a remoção de sais de correntes aquosas, visto o alto custo unitário associado aos elementos filtrantes. O trabalho em questão apresentará produto e metodologia inovadores já aplicados atualmente com sucesso em sistemas de dessalinização na Ásia, capazes de prolongar a vida útil de membranas de poliamida que tenham perdido a capacidade de rejeição de sais devido a problemas de degradação química resultante, por exemplo, do contato das membranas com cloro livre ou mesmo por conta da alta quantidade de limpezas químicas sofridas durante sua operação.

Palavras-chave: Osmose Reversa; Rejuvenescimento; Membranas; Aumento do Tempo de Campanha; Aumento da Taxa de Rejeição.

INTRODUÇÃO

Sistemas de Osmose Reversa (OR) baseiam-se na utilização de membranas semipermeáveis, usualmente de poliamida, para filtração de correntes aquosas sob elevada pressão, de forma que haja a remoção dos sais existentes.

Devido ao cenário de degradação dos corpos hídricos no Brasil, aliado à intensificação do processo de industrialização e ao aumento da demanda das indústrias por água de melhor qualidade, o setor industrial brasileiro tem adotado maciçamente sistemas de OR como meio prático de purificação de correntes aquosas de pior qualidade, de forma a permitir a adequação de suas características físico-químicas para utilização em diversas atividades industriais.

Entre os processos de filtração mais adotados para tratamento de água, os sistemas de OR são aqueles de maior capacidade de remoção de impurezas, segundo mostra a Figura 1.

Conforme apontado na figura acima, a OR é o único processo de filtração capaz de remover com elevada eficiência todo o espectro de íons metálicos, soluções salinas e compostos orgânicos. Sua utilização, portanto, faz sentido em aplicações críticas nas quais é essencial a obtenção de água com elevado grau de pureza, como, por exemplo, para geração de vapor em sistemas de elevada pressão.

Justamente pelo fato de os equipamentos de OR estarem associados a processos críticos dentro das unidades industriais, nas quais se exige qualidade de água superior, sua baixa taxa de rejeição de sais pode levar a uma significativa perda de eficiência operacional da planta fabril como um todo, o que certamente acarretará sensíveis prejuízos à fábrica.

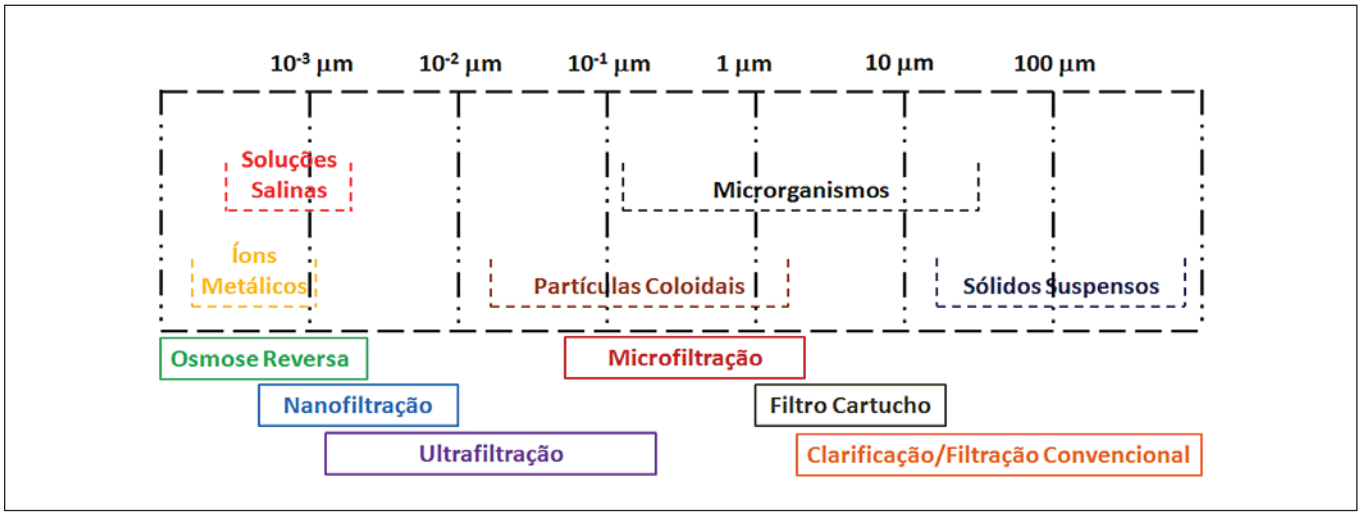

Figura 1. Processos mais usuais de filtração

Autor correspondente: Antonio Ricardo Pereira de Carvalho. KURITA DO BRASIL
Avenida Japão, 1800. Artur Nogueira. 13.160-000. Brasil. Phone: +55-19-3827-8388. antonio@kurita.com.br

O PAPEL vol. 78, num. 3, pp. 69 - 75 MAR 2017

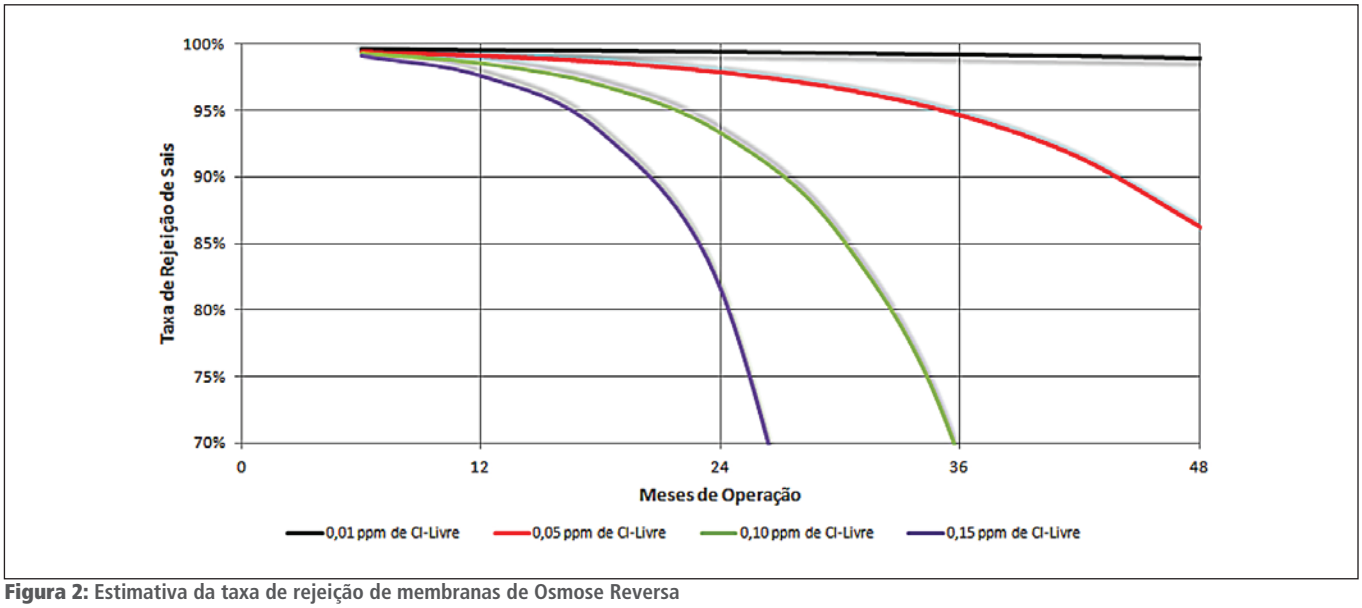

Figura 2: Estimativa da taxa de rejeição de membranas de Osmose Reversa

Normalmente, as membranas de OR têm vida útil de três a cinco anos, embora haja sempre o risco de se deteriorarem e acabarem com sua campanha sensivelmente encurtada.

O gráfico (figura 2) baseia-se em avaliações empíricas que estimam a taxa de rejeição de sais de membranas de OR ao longo do tempo, levando-se em conta diferentes concentrações de cloro livre na entrada do sistema.

Como normalmente os bancos de OR provenientes de corpos hídricos superficiais ou de reúso têm água de alimentação clorada em seu pré-tratamento, é impraticável a obtenção de residuais nulos de cloro livre em tais correntes, uma vez que a reação entre os agentes redutores e o Cl-Livre dificilmente leva à remoção total dos compostos clorados, mesmo com a dosagem em excesso de sequestrantes de cloro. Da mesma forma, tampouco os filtros de carvão são capazes de remover completamente o cloro presente em correntes aquosas.

Além disso, nos casos em que é dosado bissulfito de sódio (SBS) para a remoção de cloro da corrente de alimentação dos sistemas de OR que operam com membranas de poliamida, deve-se atentar ao fato de que a dosagem excessiva de tal agente redutor pode ocasionar a oxidação das membranas de poliamida quando na corrente aquosa a ser tratada houver a presença de cobalto, ainda que em pequenas concentrações desse metal pesado.

A redução do cloro aplicado no pré-tratamento de sistemas de dessalinização de água por membranas para controle do residual de cloro livre não é uma boa saída para o problema, pois tal ação certamente resultaria no aumento do potencial microbiológico da água na entrada desses sistemas, podendo elevar a frequência de limpezas químicas alcalinas e causando, portanto, a deterioração das membranas de poliamida de forma semelhante à ação de agentes oxidantes.

Pela dificuldade da inibição completa do cloro livre em correntes aquosas, os fabricantes de membranas de Osmose Reversa usualmente recomendam controle do teor de cloro livre abaixo de 0,05 ppm na entrada desses sistemas.

Pela Figura 2, apresentada acima, é possível observar que, seguindo a orientação dos fabricantes de membranas para o controle de cloro livre em 0,05 ppm, a taxa de rejeição de sais dos sistemas de OR estará próxima a 95% em apenas três anos de operação, o que pode ocasionar prejuízos consideráveis às plantas produtivas por conta da baixa qualidade do permeado produzido, principalmente nos casos de leito misto para polimento da corrente de permeado, visto que a campanha de tais equipamentos será reduzida significativamente e implicará custos elevados relacionados à regeneração das resinas de troca iônica.

Salienta-se que, mesmo que o residual de cloro esteja adequado na entrada dos sistemas de OR, caso haja elevada frequência de limpezas químicas alcalinas por conta de descontrole no tratamento químico aplicado, as membranas também perderão gradativamente sua capacidade de regeneração.

Quando os controles operacionais realizados em sistemas de OR são adequados, com eficiente tratamento químico aplicado, de certa forma é possível para o gestor industrial lançar mão de um planejamento de troca dos elementos filtrantes sem a necessidade de manutenção de um grande estoque de segurança e, normalmente, compensar o custo associado às substituições das membranas com o benefício relativo à excelente qualidade de água produzida.

Por outro lado, nas situações de inadequada operação de sistemas de OR, a substituição das membranas existentes pode ocorrer em um período de tempo bastante curto e de forma não programada, causando sérios problemas orçamentários com a compra de novas membranas e, eventualmente, de operação para as plantas indus-

O PAPEL vol. 78, num. 3, pp. 69 - 75 MAR 2017

Tabela 1. Problemas para plantas com membranas degradadas

Situação 1 - Sem Estoque de Membranas	Situação 2 - Com Estoque de Membranas
Operação com qualidade inadequada de per-meado, causando problemas nos equipamentos abastecidos por tal água.	Alto custo relativo (capital imobilizado) à manutenção de estoque de membranas para garantir a troca imediata dos elementos filtrantes.
Caso haja a presença de leito misto para poli- mento de permeado, há o incremento dos custos de operação devido à queda da campanha das resinas em virtude da produção de permeado com maior salinidade por parte dos sistemas de Osmose Reversa.	
Elevado custo imediato para a substituição das membranas, comprometendo o orçamento planejado.	

triais, no caso de uma fábrica que não trabalha com grande estoque de elementos filtrantes para pronto uso.

A Tabela 1 descreve as duas situações citadas.

Conforme apontado por Nakamura[1], quase 18% das membranas de poliamida operam com algum grau de deterioração, ou seja, a qualidade da água que produzem é mais baixa do que o projetado para os seus sistemas.

Um resumo das principais causas de problemas em sistemas de Osmose Reversa que comprometem a vida útil das membranas é apresentado a seguir:

Conforme indicado na figura abaixo, publicada no *IDA Journal of Desalination*, cerca de 42% dos defeitos de membranas de OR estão ligados a agentes químicos, sendo 24% com relação à elevada periodicidade de limpezas químicas alcalinas e 18% à oxidação das membranas de poliamida pelo contato com agentes oxidantes.

É sabido que a realização excessiva de limpezas químicas (em especial as alcalinas), o próprio envelhecimento das membranas e o contato com cloro livre atacam os grupos amida das cadeias poliméricas da malha filtrante e geram microfuros em sua estrutura, favorecendo assim a passagem de sais e, portanto, reduzindo a taxa de rejeição do sistema de OR. As reações da figura 4 apresentam um mecanismo proposto para a ação do cloro livre em membranas de poliamida:

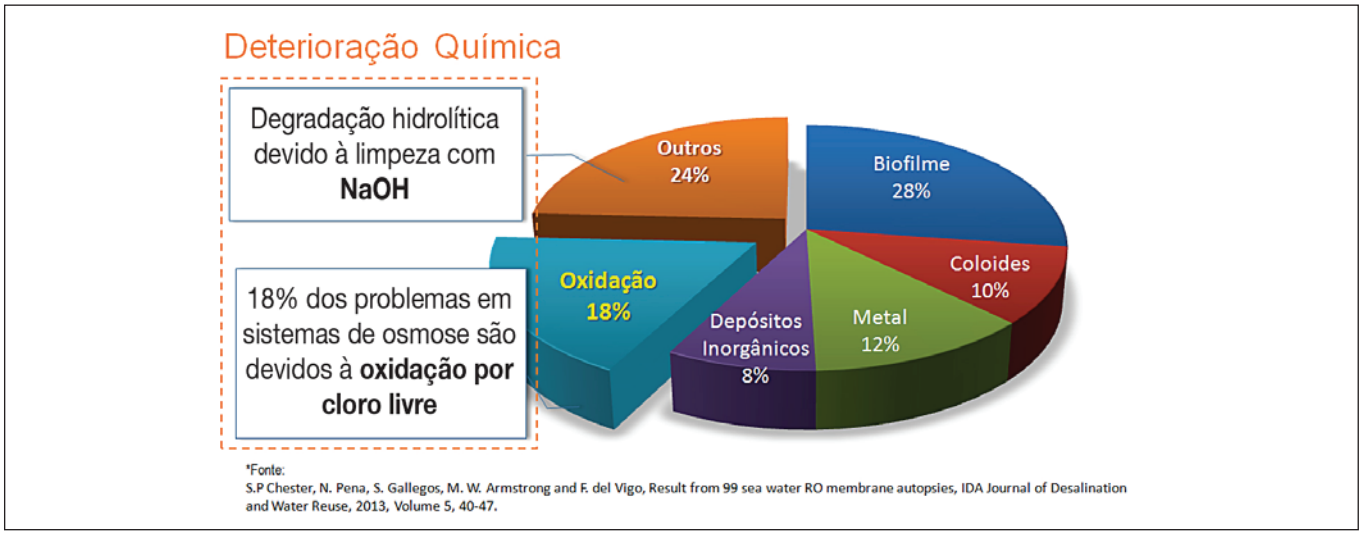

Figura 3: Causas principais das trocas de membranas

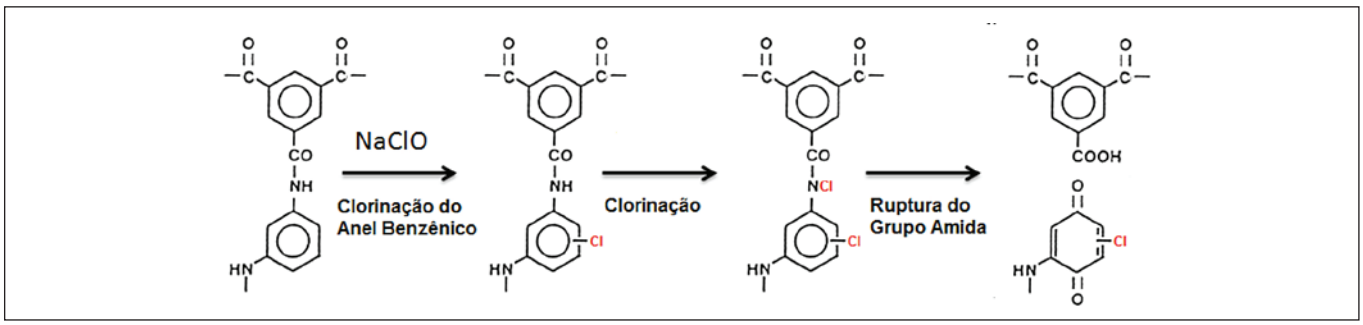

Figura 4: Processo de degradação de membranas pela ação de cloro livre

O PAPEL vol. 78, num. 3, pp. 69 - 75 MAR 2017

A Kurita Water Industries desenvolveu um tratamento – aqui denominado "RC" – calcado na aplicação de bases químicas que se prendem aos radicais hidroxila e permitem o fechamento dos microfuros existentes, sem que, com isso, a membrana perca seu fluxo usual de permeado. Adicionalmente pode haver elevação da capacidade de rejeição de sais dos elementos filtrantes degradados para algo em torno de 96%, contra 97%-99% da taxa de rejeição de sais de membranas novas.

O procedimento consiste na aplicação de três diferentes produtos:

- RC 01: amina de baixo peso molecular, tendo como função reagir com os radicais hidroxila formados quando do rompimento dos grupos amida existentes nas membranas de PA;
- RC 02: polímero que tem como objetivo adsorver-se ao produto aplicado anteriormente e, efetivamente, fechar os microfuros das membranas;
- RC 03: polímero de alto peso molecular que visa prender firmemente os outros dois produtos aplicados no tratamento realizado.

A figura abaixo ilustra a atuação de cada produto.

Vale destacar que o produto químico RC 03 perde sua aderência em valores de pH acima de 8,0. Assim, como o produto em questão é o responsável por manter os produtos RC 01 e RC 02 fixados na superfície das membranas, o tratamento aqui descrito perde sua efetividade após cada limpeza alcalina realizada, devendo o rejuvenescimento ser repetido quando da efetivação de limpezas das membranas com pH elevado.

Como a solução de rejuvenescimento deve ser descartada após a circulação do último produto adicionado ao tratamento (RC 03), é importante ressaltar que a filial europeia da Kurita solicitou a caracterização ecológica desse tratamento à Agência Ambiental Alemã, sendo classificado como seguro para descartes de volumes da solução de até 34 m³.

Normalmente, os sistemas de OR de grande porte têm tanque de CIP com volume de 10 m³. O descarte direto da solução de rejuvenescimento em corpos hídricos, portanto, é seguro para um volume até três vezes maior do que o projetado para o procedimento proposto.

O presente trabalho irá apresentar um estudo de caso de aplicação do tratamento de rejuvenescimento ao longo de três anos em uma planta de OR no Japão, apontando os ganhos obtidos, os quais podem ser replicados para todas as unidades de papel e celulose dotadas de sistemas de Osmose Reversa para a dessalinização de fontes de água.

MÉTODO DE AVALIAÇÃO DA EFICIÊNCIA DO PROCEDIMENTO

O procedimento de rejuvenescimento pode ser avaliado pelo aumento da taxa de rejeição de sais e pela manutenção do resultado obtido mesmo com a operação normal dos sistemas de OR, além do fluxo de permeado após o tratamento.

Os três pontos expostos são vitais para o procedimento, visto que, após o rejuvenescimento, é importante que as membranas possam rejeitar adequadamente os sais da corrente a ser tratada, não percam o efeito obtido quando do retorno das condições normais de operação do sistema e apresentem fluxo adequado de permeado, uma vez que os sistemas de OR devem atender às necessidades das plantas para as quais há suprimento de água.

Taxa de Rejeição de Sais

Membranas de Osmose Reversa com algum tipo de deterioração apresentam menor taxa de rejeição de sais, visto que os microfuros presentes permitem a passagem de íons da corrente de rejeito para o permeado.

O tratamento de rejuvenescimento visa, justamente, mitigar a presença dos furos microscópi-cos e, assim, aumentar a capacidade dos elementos filtrantes de reter os sais existentes na corrente a ser tratada.

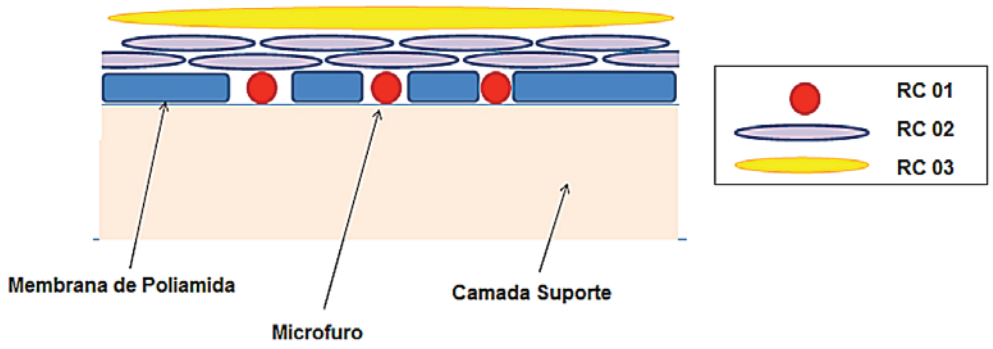

Figura 5: Funcionalidade de cada produto do tratamento

O PAPEL vol. 78, num. 3, pp. 69 - 75 MAR 2017

Como o tratamento proposto é baseado em ligações químicas entre os produtos aplicados e os grupos carboxila gerados a partir da quebra das poliamidas, que compõem as membranas, a recuperação da capacidade de rejeição de sais dos elementos não é integral, ou seja, apesar de haver melhora na retenção de íons, a taxa de rejeição das membranas observada após o procedimento de rejuvenescimento é ligeiramente inferior à de membranas novas, ficando em torno de 96%.

Posto isso, a avaliação do procedimento realizado deve levar em conta as limitações existentes para o rejuvenescimento, no qual a obtenção de taxas de rejeição de sais maiores ou iguais a 96% indica o sucesso do tratamento.

Manutenção do Desempenho de Rejuvenescimento

Tão importante quanto a melhora da taxa de rejeição obtida após o rejuvenescimento é a manutenção desse desempenho quando o sistema de OR é posto para operar normalmente.

No passado, foram pesquisadas outras metodologias de recuperação da taxa de rejeição de membranas, porém verificou-se que não conseguiam manter o desempenho obtido com o procedimento, pois os produtos aplicados não suportavam os agentes químicos dosados no tratamento de sistemas de Osmose Reversa para evitar deposições orgânicas/inorgânicas e tampouco eram resistentes à salinidade da corrente a ser tratada nem à vazão e à pressão inerentes à operação dos sistemas de OR.

Os produtos desenvolvidos pelo tratamento da Kurita apresentam como única restrição os elevados valores de pH e, portanto, não resistem a limpezas químicas alcalinas ou a eventuais acertos de pH para valores acima de 8,0 na corrente de alimentação da OR.

Assim, pode-se considerar que um bem-sucedido procedimento de rejuvenescimento é aquele que mantém o desempenho de rejeição de sais até a realização de uma limpeza alcalina.

Fluxo de Permeado

Uma das grandes vantagens do tratamento desenvolvido pela Kurita consiste no fato de que os produtos aplicados para o rejuvenescimento das membranas não interferem no fluxo de permeado produzido.

Tal característica é essencial para viabilizar a adoção do procedimento de rejuvenescimento, uma vez que sistemas de OR com alta taxa de rejeição de sais, mas baixo fluxo de permeado, podem comprometer a operação de plantas industriais devido à insuficiência de água para os mais diversos fins.

Considera-se que um procedimento bem realizado deve atingir fluxo de permeado próximo a 1,0 m/d, valor usual para membranas novas.

Descrição do Cenário

As ações se deram em uma planta que utilizava sistema de Osmose Reversa para tratamento de efluente, visando à reutilização da água produzida no processo.

Devido às características do efluente, no qual se encontrava cobre e cobalto, e à aplicação de metabissulfito de sódio para a remoção de cloro livre, houve grande ataque às membranas de poliamida instaladas no sistema de OR, com rápida degradação das membranas, que requeriam troca com frequência anual.

O tratamento químico aplicado garantia uma operação constante durante três meses, período após o qual se devia proceder a limpezas químicas.

Os dados operacionais do sistema estão apontados abaixo na Tabela 2:

Tabela 2. Dados operacionais do sistema OR

Parâmetro	Valor
Temperatura de Operação	25 a 30 °C
Pressão de Alimentação	15 bar
Vazão de Alimentação	25 m^3/h
Total de Membranas	50
Taxa de Recuperação	75 a 80%
Rejeição de Sais com Membranas Novas	97%
Rejeição de Sais – 1 ano de Operação	94,3% – Antes de CIP 90,8% – Após CIP
Fluxo da Membranas	0,35 m/d – Antes de CIP 2,76 m/d – Após CIP

É importante destacar o comportamento da taxa de rejeição de sais e fluxo de permeado das membranas após um ano de operação, algo típico de membranas com problemas de degradação.

Quando os elementos filtrantes têm microfuros, muitas vezes ficam cobertos por depósitos, o que impede a queda brusca da taxa de rejeição de sais, porém leva a grandes problemas no fluxo de permeado.

Devido à baixa produção de permeado em sistemas com membranas colmatadas, limpezas químicas são realizadas para restaurar a capacidade de permeação das membranas de OR. Como consequência, ocorre piora da qualidade do permeado produzido após a remoção das deposições, visto que, nessa condição, os microfuros ficam expostos.

Devido ao histórico de rápida degradação dos elementos filtrantes e à necessidade de se manter uma taxa de rejeição de sais próxima a 97%, a planta em questão optou pela aplicação dos produtos RC.

Como os produtos aplicados no rejuvenescimento são sensíveis a

O PAPEL vol. 78, num. 3, pp. 69 - 75 MAR 2017

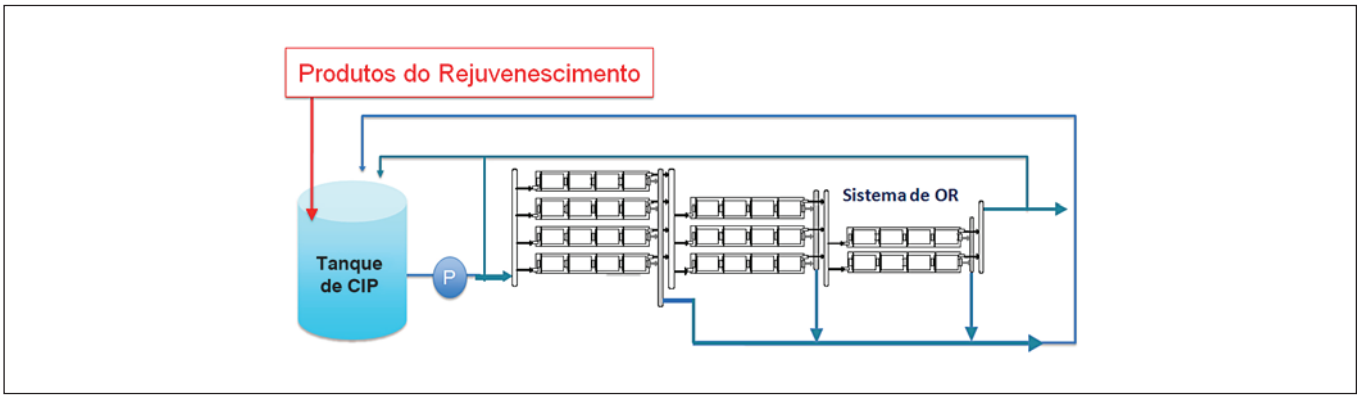

Figura 6: Esquema de aplicação do tratamento de rejuvenescimento

pH alcalino, já se previa que o efeito do procedimento duraria apenas até a realização de limpezas alcalinas, ou seja, levando-se em conta o histórico de limpezas químicas do sistema em questão, já se esperava a necessidade de repetição de tal tratamento a cada três meses.

A Figura 6 ilustra a realização do tratamento de rejuvenescimento.

Conforme indicado, os produtos RC são dosados no tanque de CIP e recirculados no sistema de OR sob específicas condições de controle.

Anteriormente ao rejuvenescimento foram realizadas limpezas químicas alcalina e ácida para garantir que as superfícies das membranas não apresentassem material depositado, o que poderia levar à perda de fluxo de permeado após a passagem dos produtos RC.

RESULTADOS E DISCUSSÃO

O procedimento RC elevou a taxa de rejeição de sais logo após as limpezas químicas para valores médios acima de 96% ao longo dos três anos de aplicação do tratamento, possibilitando também a manutenção de fluxo de permeado similar ao de membranas novas.

Devido ao resultado positivo observado com o tratamento RC e à realidade de degradação das membranas existentes para o sistema em questão, o procedimento RC foi repetido ao longo três anos, havendo, no total, a realização de 12 operações de rejuvenescimento.

Ao final dos três anos de repetição do rejuvenescimento, enfim, as membranas de OR foram trocadas. A vida útil das mesmas teve, portanto, elevação de 300%.

A tabela abaixo resume os resultados obtidos com a aplicação do tratamento RC.

Tabela 3. Principais resultados obtidos com o tratamento RC

Parâmetros	Antes de RC	Após RC
Intervalo entre Limpezas Químicas	3 meses	3 meses
Taxa de Rejeição de Sais*	90,8%	96,2%
Fluxo de Permeado por Membrana*	2,76 m/d	1,28 m/d
Membranas Trocadas em 3 anos	150 Peças	50
Realização de RC em 3 anos	--	12

*Valores após a realização de CIP

O gráfico abaixo indica o perfil típico da rejeição de sais e fluxo de permeado do sistema para as condições sem RC e com RC:

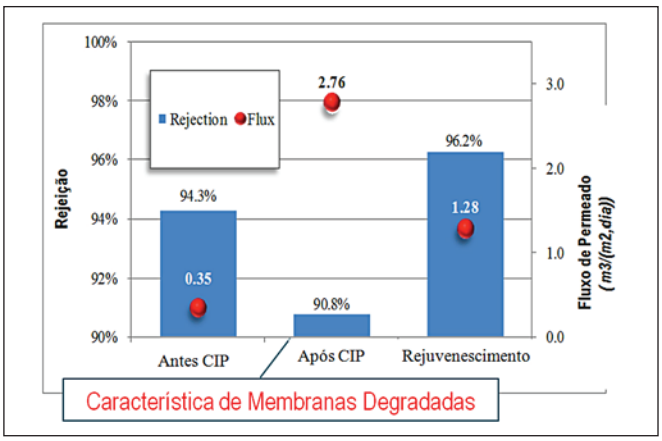

Figura 7: Comportamento da rejeição de sais e fluxo de permeado do sistema

O gráfico abaixo mostra que o efeito de rejuvenescimento das membranas se manteve o mesmo após o sistema ter entrado em operação, ou seja, os produtos aplicados são resistentes à presença de sais, à operação com pressão elevada e ao contato com produtos químicos:

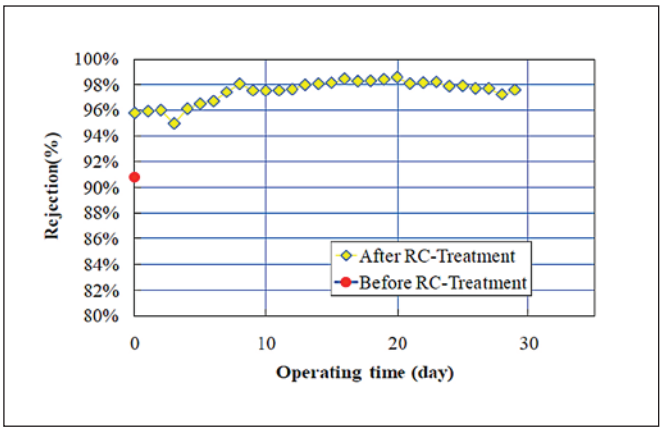

Figura 8: Durabilidade do efeito de rejuvenescimento

O PAPEL vol. 78, num. 3, pp. 69 - 75 MAR 2017

Por fim, com relação à avaliação econômica, levando-se em conta que 12 procedimentos de rejuvenescimento foram realizados ao longo de três anos e que houve a economia de 100 membranas durante esse período, calculou-se, para a situação estudada, uma redução global da ordem de 60% nos custos envolvidos, conforme gráfico abaixo:

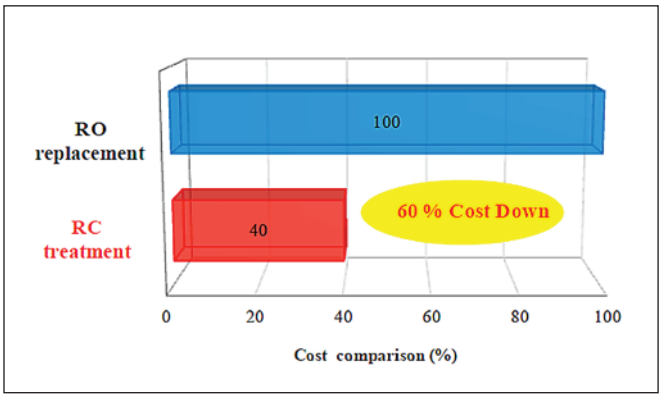

Figura 9: Redução global de custo com o tratamento RC

CONCLUSÕES

Para o caso estudado, o procedimento RC possibilitou a extensão da vida útil dos elementos filtrantes em 300%, levando, também, ao aumento da taxa de rejeição de sais de 90,8% para 96,2%.

Ao mesmo tempo, os produtos aplicados mantiveram um fluxo adequado de permeado, não tornando, portanto, o sistema de OR um gargalo para a produção.

De forma geral, o tratamento de rejuvenescimento de membranas aparece como uma alternativa viável para redução de custos em sistemas que sofrem com substituições constantes dos elementos filtrantes, uma vez que a troca das membranas pode ser postergada por alguns anos. Assim, mesmo com as limitações do tratamento proposto, o qual deve ser repetido após toda limpeza alcalina, há significativa redução de custos, devido ao elevado valor agregado a cada membrana de OR.

Adicionalmente, o tratamento RC provê uma melhora imediata na qualidade do permeado produzido, evitando, assim, a operação com água que contenha sais em excesso nos casos em que não é mantido um estoque de membranas de OR para pronta substituição. ■

REFERÊNCIAS

1. Nakamura, T., Kawakatsu, T., Hayakawa, K., Katsumi, M., Matoba, Y., Kazuki, I. "Innovative Chemicals for Deteriorated RO Membranes", IDA Congress (2015).
2. S.P Chester, N. Pena, S. Gallegos, M. W. Armstrong and F. del Vigo, Result from 99 sea water RO membrane autopsies, IDA Journal of Desalination and Water Reuse, 2013, Volume 5, 40-47.
3. Trabalhos técnicos internos da Kurita Water Industries, não publicados.
4. Trabalhos técnicos internos da Kurita do Brasil, não publicados.

Artigos Técnicos Premiados
do ABTCP 2016

A Revista *O Papel* informa que já publicou este ano os seguintes Artigos Técnicos premiados no **ABTCP 2016 – 49º Congresso Internacional de Celulose e Papel:**

Edição de Janeiro/2017 (O PAPEL vol. 78, num. 1, pp. 82 - 89)
- **HIGH PERFORMANCE COATINGS CONTAINING UP TO 100% OF CALCIUM CARBONATE**

Edição de Fevereiro/2017 (O PAPEL vol. 78, num. 2, pp. 75 - 81)
- **CARACTERIZAÇÃO QUÍMICA DA MADEIRA DE *EUCALYPTUS BENTHAMII* POR MEIO DE ESPECTROSCOPIA NIR**

> Parabéns a todos os autores dos artigos e suas empresas! <