



UNIVERSIDADE DO ESTADO DO RIO DE JANEIRO
FACULDADE DE ENGENHARIA
DEPARTAMENTO DE ENGENHARIA SANITÁRIA E DO MEIO AMBIENTE



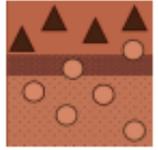
TÓPICOS ESPECIAIS: PROCESSOS DE SEPARAÇÃO POR MEMBRANAS NO TRATAMENTO DE EFLUENTES E REÚSO

Iº Seminário

Alunas: Thaís Barbosa Serpa Alves e Adriana Brasil Vargas

Professor: Ronei de Almeida, D.Sc.

Rio de Janeiro, RJ
23 de maio de 2024



Article

Landfill Leachate Treatment by Using Second-Hand Reverse Osmosis Membranes: Long-Term Case Study in a Full-Scale Operating Facility

Raquel García-Pacheco ^{1,2,*}, Albert Galizia ¹ , Sergi Toribio ¹, Jordi Gabarró ³, Serena Molina ² ,
Junkal Landaburu-Aguirre ² , Francisco Molina ⁴, Gaetan Blandin ¹ , Hèctor Monclús ¹ ,
Ignasi Rodríguez-Roda ¹ and Joaquim Comas ^{1,5} 

[https://doi.org/10.3390/](https://doi.org/10.3390/membranes12111170)

[membranes12111170](https://doi.org/10.3390/membranes12111170)

Academic Editor: Marek Gryta

Received: 28 October 2022

Accepted: 17 November 2022

Published: 21 November 2022

¹ LEQUIA, Institute of the Environment, University of Girona, Carrer Maria Aurèlia Capmany 69, 17003 Girona, Spain

² IMDEA Water Institute, Avenida Punto Com, 2, 28805 Madrid, Spain

³ TELWE S.A., Camprodon 49, 17240 Llagostera, Spain

⁴ Grupo Sacyr, Sacyr Sadyt Industrial, Molina de Segura 8, 30007 Murcia, Spain

⁵ Catalan Institute for Water Research (ICRA-CERCA), Emili Grahit 101, 17003 Girona, Spain

* Correspondence: raquel.garcia@udg.edu or raquel.gpacheco@gmail.com; Tel.: +34-687-99-19-03

Estrutura do Artigo

- ▶ Introdução
- ▶ Objetivo
- ▶ Materiais e Métodos
- ▶ Resultados e Discussão
- ▶ Conclusões

Introdução

■ Lixiviado

- Líquidos de origem externa, da água gerada no processo de decomposição dos resíduos orgânicos e da umidade inicial dos resíduos.
- Composição variável e heterogênea, contendo poluentes, como matéria orgânica, nitrogênio amoniacal, sais inorgânicos e metais pesados.
- Efluente potencialmente tóxico associado à contaminação de águas subterrâneas e superficiais



DBO₅ E DQO elevados, alta concentração de nitrogênio amoniacal, alcalinidade e cloretos.

Introdução

■ Tratamento de Lixiviado

- Nova legislação e regulamentos impedem o lançamento desse efluente em redes coletoras de esgotos sanitários.
- Padrões restritos de lançamento e redução no volume de efluente tratado descartado impõe a utilização de tecnologias avançadas de tratamento.
- Uso de Membranas de Osmose Inversa (MOI) = mais eficiente para tratar lixiviado (redução de 70-85% do volume) e pode chegar a 95% de redução se combinado com nanofiltração (NF).

Tratamento atualmente utiliza membranas espirais, embora apresentem diversas desvantagens devido ao seu design e mecanismo de separação.

Desvantagens: Custo inicial alto, limitação da pressão e temperatura de operação, requer mão de obra qualificada para operação e monitoramento constante e realização de limpezas químicas periódicas.

Tratamento de Lixiviado

Utiliza < 200 MOI



Custo: 15 EUR/m³ a 40 EUR/m³

Custo de reposição: 500 ~ 1000 EUR /módulo de MOI espiral

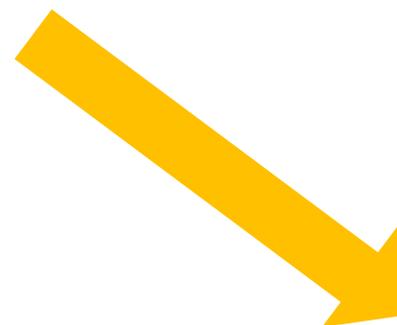


Geração de membranas de OI como resíduos a serem descartados em aterros após o final de sua vida útil. (Custo do descarte < 10EUR)

Dessalinização

Utiliza >> 200 MOI

Devido à complexidade do lixiviado a vida útil de até no máximo 3 anos



PROBLEMA

Objetivo

Demonstrar a eficácia de reutilização de MOI* para tratamento de lixiviado de aterro sanitário em operações de longo prazo e em escala real inserindo no mercado práticas de economia circular.

* Membranas de 2ª mão oriundas de Planta de Dessalinização.

Metodologia

1. Seleção de MOI em final de vida útil em uma estação de dessalinização de água marinha e sua regeneração;
2. Reutilização da MOI regenerada para o tratamento de Lixiviado em escala de laboratório;
3. Reutilização da MOI regenerada em escala real com utilização a longo prazo.

Membranas utilizadas:

Membrana espiral de Poliamida (PA) em módulos de 8” da LG e Toray utilizadas previamente em estação de dessalinização de água do mar na Espanha.

Todas as membranas selecionadas foram testadas em laboratório utilizando água salina para verificação do fluxo de permeado.

I. Foram selecionadas 12 membranas identificadas de acordo com marca e modelo, danos físicos no final de vida útil e tipo de utilização.

Internal Code	Membrane Brand and Model	Physical External Damage at the End of the First Life	Sorting (BW Pilot Test)	Regeneration (Lab * and Pilot ** Scale)	Reuse Test. LFL Lab Scale	Reuse Test. LFL in Industry	Autopsy
M1	LG Chem's LGSW440GR (41 m ²)	X	X	X *	X		X
M2			X	X **		X	
M3			X	X **			
M4			X	X **		X	X
M5			X	X		X	X
M6			X	X		X	
M7			X	X		X	
M8			X	X		X	
M9			X	X		X	
M10	TORAY TM820M 400 (37 m ²)	X	X	X **	X		X
M11			X				
M12			X	X **			

Seleção das Membranas em Fim de Vida Útil

- Membranas drenadas por 1h e pesadas ao final do processo.
- As membranas foram caracterizadas através de filtração de água salobra oriunda da planta de dessalinização de *Cuevas del Almanzora* gerenciada pela empresa *Sacyr Sadyt*.
- Utilização de REMaPP app para tomada de decisão quanto ao destino das membranas coletadas: (i) reutilização na Ol; (ii) regeneração e reutilização na Ol; (iii) reciclagem como NF; (iv) reciclagem como UF; (v) descarte para incineração ou aterro sanitário.

Processo de regeneração de Membranas

- Exposição à solução química (NaClO) com concentração, pH e tempo de exposição controlados para eliminação de *fouling* e otimização do desempenho.
 - Das 6 membranas regeneradas, 5 foram utilizadas em escala piloto. E uma, por ter apresentado dano físico, foi encaminhada para testes em escala laboratorial para avaliação (MI);
 - A MI foi enviada para autópsia após o término dos testes.

Reuso de Membranas para Tratamento de Lixiviados

❖ TESTES DE LABORATÓRIO

- Utilização de sistema de fluxo cruzado (paralelo à membrana) para avaliar o desempenho de 3 amostras de membrana:
 - MI no final de vida útil;
 - MI e MIO regeneradas .
- Objetivos: avaliar a produção de permeado e a qualidade do efluente tratado segundo requisitos industriais.
 - O teste foi realizado utilizando lixiviado ultrafiltrado em sistema de membrana de 84cm^2 (pré-tratado), operado em temperatura ambiente a 45bar de pressão transmembrana por 1h antes da coleta do permeado para análise qualitativa e desempenho.

Reuso de Membranas para Tratamento de Lixiviados



❖ ESCALA REAL – TESTE LONGO PRAZO

- Testes conduzidos por 27 meses.
 - A unidade de tratamento de lixiviados escolhida está localizada na Catalunha/ES, gerenciada pela empresa TELWESA. O aterro sanitário onde a planta está localizada recebe resíduos não perigosos.
 - O sistema de tratamento consiste em um biorreator de membrana de fluxo cruzado da Wehrle-Werk (Biomembrat[®]) que permite remoção de N-NH₃ pelos processos de nitrificação e desnitrificação em temperatura de trabalho acima de 40°C com capacidade de tratamento de 50m³/dia.
 - O permeado ultrafiltrado da planta é coletado em um reservatório e dependendo de sua qualidade e o uso requerido, pode ser filtrado novamente em filtro de carvão ativado ou enviado diretamente para o sistema de MOI.
 - H₂SO₄ e anticrustrante são adicionado antes do processo de OI.

Reuso de Membranas para Tratamento de Lixiviados

Modulo 8" diâmetro SWC5 LD-4040, Hydranautics
Membrana LSGW440GR

❖ ESCALA REAL – TESTE LONGO PRAZO

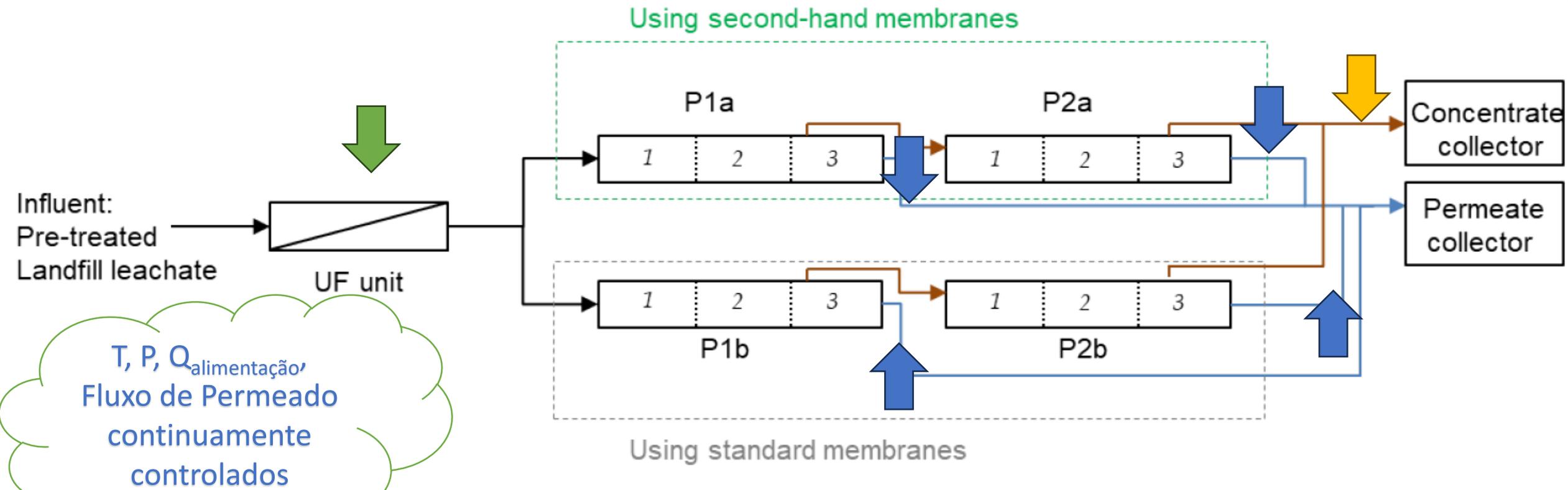


Figure 1. RO LFL treatment plant with one unique step.

Desempenho das Membranas

❖ Cálculo do Desempenho

$$J = \frac{Q_p}{S} \quad (1)$$

$$TMP = \frac{P_f + P_c}{2} - P_p \quad (2)$$

$$\%R = \left(1 - \frac{C_p}{C_f} \right) \quad (3)$$

$$\%Recovery = \frac{Q_p}{Q_f} \cdot 100 \quad (4)$$

Onde:

J – Fluxo de Permeado (L/m².h)

Q_p – Vazão de Permeado (L/h)

Q_f – Vazão de alimentação (L/h)

S – Área de Superfície da Membrana (m²)

TMP – Pressão Transmembrana (bar)

P_f – Pressão da entrada

P_c – Pressão da saída

P_p – P_{atm} considerada zero bar

R – Coeficiente de rejeição

C_f – Concentração da alimentação

C_p – Concentração do permeado

Recovery - Recuperação

Análises de Qualidade da Água

- As análises de água foram efetuadas com a utilização de diversos equipamentos para a determinação de rejeição de íons e compostos orgânicos. Os resultados foram introduzidos na equação (3) %Rejeição.
- ❖ Análises na Planta Piloto de Testes com Água Salina e Planta Teste Piloto escala de laboratório
 - Compostos iônicos – medidos no Cromatógrafo 861 *Advanced* e Processador de Amostras 838
 - Carbono Orgânico Total- TOC-V CSH Shimadzu (UNE-EM 1484:1998)
- ❖ Análises na Planta de Escala Real
 - Os dados históricos obtidos por **pHmetro**, Condutivímetro e espectrometria para DQO, NO_4^- e N-NH_3 .
 - DBO_5 foi analisada via teste de respirometria (APHA, 5210B).

Análise Estatística dos Dados Operacionais

- Os dados foram analisados através do software R para avaliar as diferenças entre os quatro tipos de operação no período de 2019-2022.

1º período – Operação convencional – Membranas comerciais

2º período – Operação Não Convencional – Reuso de membrana regenerada no vaso de pressão P1a – mês 0 – corresponde a 25% do sistema

3º período – Operação Não Convencional – Reuso de membrana regenerada nos vasos P1a e P2a – mês 1 – Corresponde a 50% do sistema

4º período – Operação Não Convencional - Reuso de membrana regenerada em apenas 1 vaso – Mês 10 - Corresponde a 25% do sistema (sem identificar o vaso)

Resultados da Análise Estatística dos Dados Operacionais

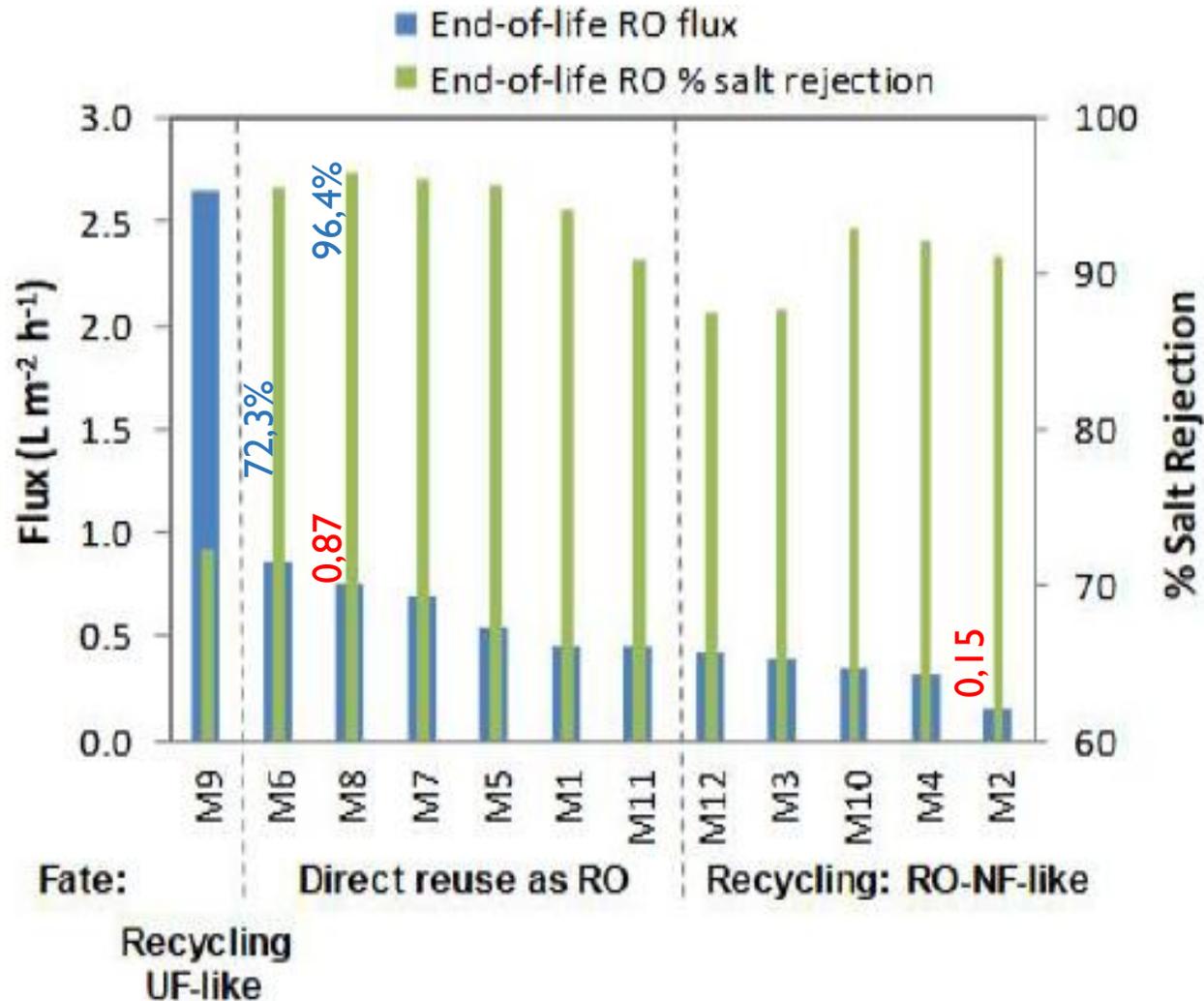
- O percentual de recuperação, Equação (4), foi selecionado para comparar esses períodos operacionais.
- A normalidade dos dados e a comparação das variâncias foi feita através de Teste Kolmogorov-Smirnov (KS) e teste F respectivamente.
- As diferenças estatísticas entre os valores médios de cada período também foram comparadas.

Autópsia da Membrana

- As membranas M1 (LGSW440GR) e M10 (TORAY TMM 400) foram escolhidas para análise de laboratório por apresentarem defeitos físicos. Foi realizada uma autópsia do módulo de membrana com a retirada de um molde de membrana (1 folha).
- O exame objetivou caracterizar o processo de *fouling* ANTES e DEPOIS do processo de regeneração.
- As membranas M4 e M5 foram analisadas para verificar o processo de *fouling* devido a alimentação do sistema com lixiviado filtrado (determinar se o *fouling* é orgânico ou inorgânico)
- A morfologia da superfície das membranas foi analisada com microscopia eletrônica de varredura.

Resultados e Discussão

❖ Seleção das Membranas em Final de Vida Útil



Membranas em final de vida útil apresentam J e R menores que membranas novas.
J=31,7 L/m².h e R > 99,7% (LG)
J=29,8 L/m².h e R > 99,5% (Torai)

O índice de rejeição a sal foi calculado usando os dados de condutividade.

Premissas de escolha: $J > 0,46 \text{ L/m}^2 \cdot \text{h}$ e $R > 90\%$ foram selecionadas para reuso direto sem tratamento prévio. (M5, M6, M7, M8 e M11)

As demais foram regeneradas.

M9 apresentou $J > 0,46 \text{ L/m}^2 \cdot \text{h}$ porém, o $R < 72,3\%$ e por isso foi descartado seu uso para Ol e foi reutilizada para UF.

M1 e M10 apresentaram danos físicos e por isso foram enviadas ao laboratório. (permeado da M10 amarela)

❖ Caracterização das Membranas Regeneradas M2, M3, M4 e M12

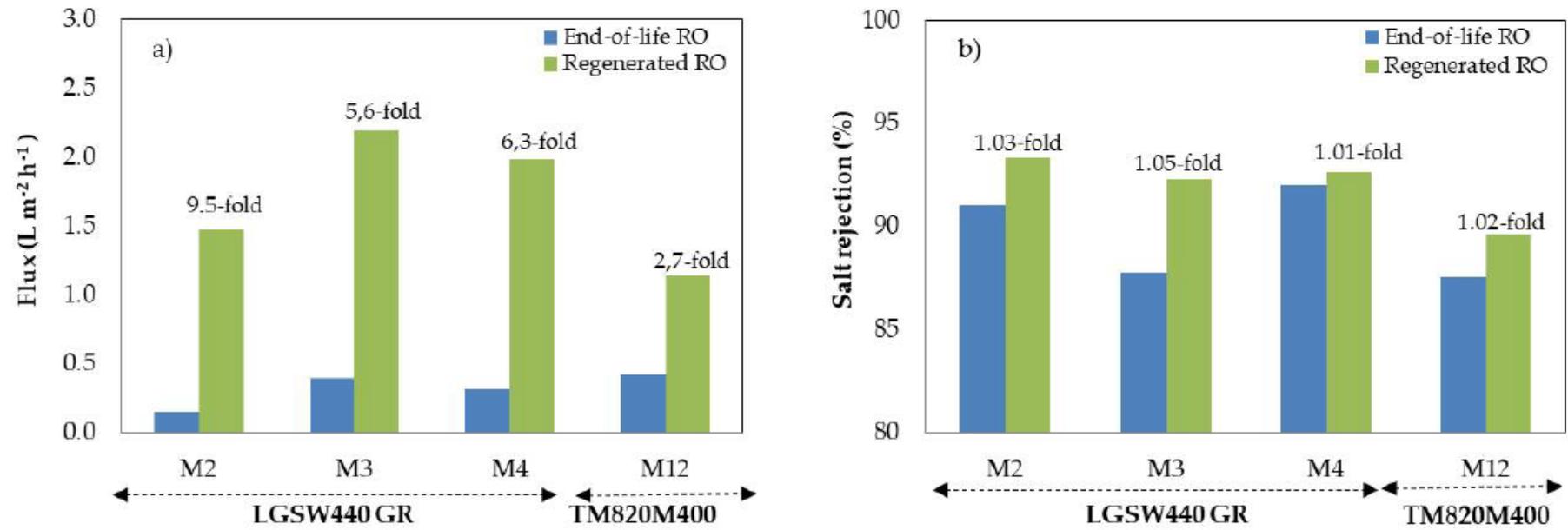


Figure 3. Flux (a) and rejection coefficients (b) of RO membranes before (end-of-life) and after (regenerated) being exposed to the regenerating solution.

A solução de regeneração elimina o processo de *fouling* resultando na maior permeabilidade (maior J).

Além disso, a hidroflicidade da superfície da membrana aumentou acarretando em menor resistência de passagem da água através da membrana.

Resultados dos Testes de Laboratório

Membrane	Standard RO Used in the Industrial Facility (2016–2019) *	M1 RO- End-of-Life	M1 Regenerated RO	M10 Regenerated RO
MQ water permeate flux (L h ⁻¹ m ⁻²)	NA	72.27 ± 6.97 (45 bar)	115.03 ± 7.41 (45 bar)	201.36 ± 15.38 (45 bar)
Landfill leachate permeate flux (L h ⁻¹ m ⁻²)	1.51 ± 0.25 (47 ± 5 bar)	32.66 ± 0.62 (45 bar)	46.38 ± 0.45 (45 bar)	64.29 ± 1.04 (45 bar)
Landfill leachate permeability (L h ⁻¹ m ⁻² bar ⁻¹)	0.03 ± 0.01	0.73 ± 0.01	1.03 ± 0.01	1.43 ± 0.02
Rejection coefficients (%)				
Conductivity	95.5 ± 2.0	98.9	98.6	98.1
COD	97.9 ± 0.6	99.6	99.5	99.8
BOD5	95.8 **	NA	98.0	NA
TOC	NA	99.4	99.3	99.8
TC	NA	99.3	99.2	99.3
IC	NA	99.0	99.0	98.7
F ⁻	NA	99.1	98.8	99.1
Cl ⁻	95.7 ± 3.2	99.1	98.9	98.4
N-NO ₂ ⁻	N.A	98.3	97.8	93.4
N-NO ₃ ⁻²	84.1 ± 5.1	98.2	97.6	92.3
PO ₄ ⁻³	NA	97.6	97.6	97.6
SO ₄ ⁻²	99.2 **	99.5	99.4	99.8
Na ⁺	NA	99.2	99.0	98.6
N-NH ₄ ⁺	58.7 ± 15.9	NA	97.9	98.4
K ⁺	NA	99.1	99.0	98.8
Ca ⁺²	NA	99.4	99.4	99.8
Mg ⁺²	NA	99.4	99.5	99.9
Color	No	No	No	Yes

* Data generously facilitate by TELWESA company for 2016–2019 period. ** Data from a punctual sample (July 2019). NA, Data not available.

A tabela mostra o fluxo de permeado, permeabilidade e coeficiente de rejeição das membranas quando tratadas com lixiviado pré-filtrado, comparando com os dados de rejeição da unidade industrial obtidos no período de 2016-2019 e uma amostra pontual de Julho/2019.

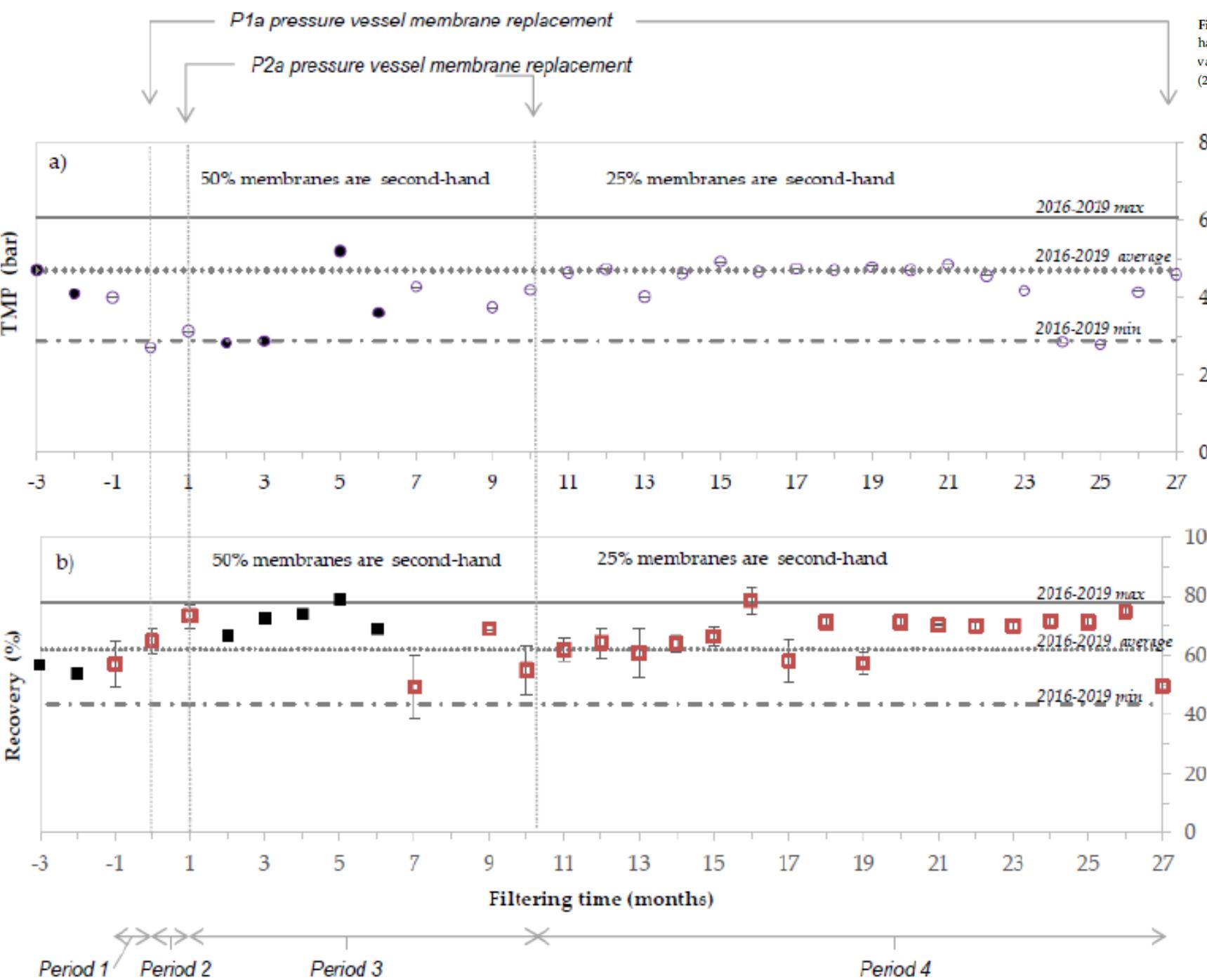


Figure 4. TMP (a) and recovery percentage (b) comparison between the period operating with second-hand membranes (monthly dots and squares, respectively) and the maximum, average and minimum values detected during 4 years of operation (in horizontal lines) with standard RO membranes (2016–2019).

A produção aumentou de 62% para 71% e a pressão de trabalho diminuiu de 47 para 35 bar, durante 9 meses com membranas de segunda mão utilizadas em 6 módulos.

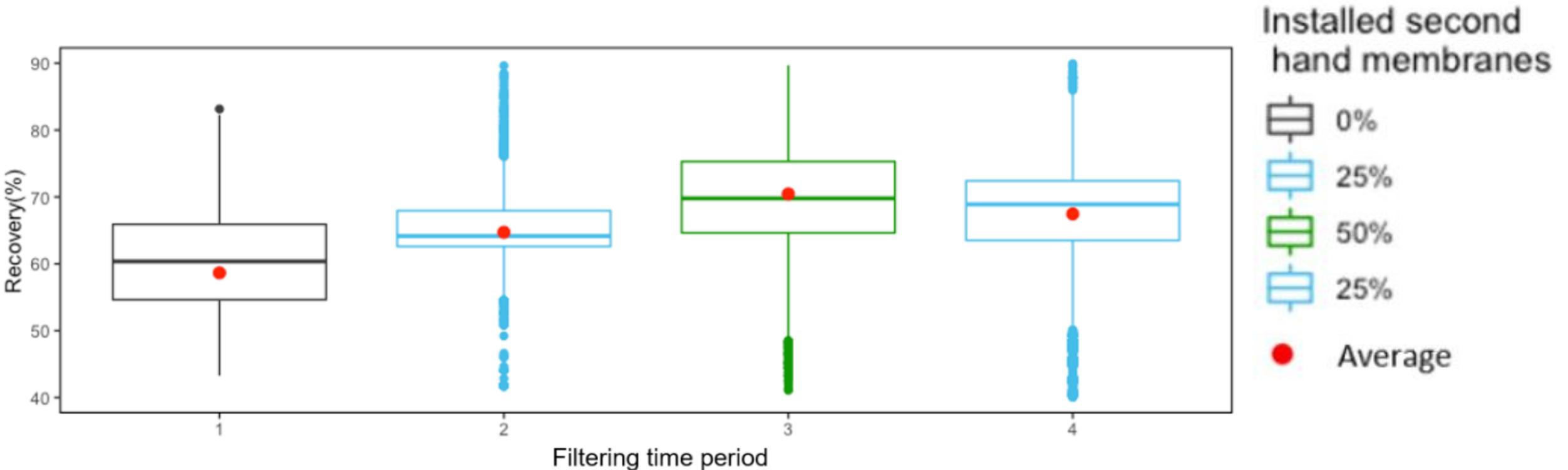
O uso de membranas de segunda mão não impactou o processo negativamente.

2 fatores podem ter contribuídos:

a) A condutividade da alimentação era 36,15 mS/m e depois caiu para 24,4mS/m;

b) As membranas de segunda mão se comportaram como se fossem novas de acordo com o operador.

❖ Resultados Estatísticos



A mediana e a média apresentaram diferenças significativas entre os períodos.

Apresentaram os maiores valores na configuração de processo onde havia 50% de uso de membranas de segunda mão.

Control of Quality of Permeate

Parameter	Discharge Water Quality Limits According to Spanish Law [36]	Month 0–Month 27 (12 Water Samples)						Month 1–Month 10 (6 Water Samples)						Month 10 (08 September 2020) Punctual Analysis	
		Second-Hand SWRO-(P1a) End-of-Life			Standard SWRO (P1b)			Second-Hand SWRO-(P2a) Regenerated			Standard SWRO (P2b)			Second-Hand SWRO-(P2a) Regenerated	Standard SWRO (P2b)
pH	6–9	5	±	1	6	±	1	6	±	1	6	±	1	N.A	N.A
Conductivity (μS/cm)	5000	524	±	221	680	±	338	2795	±	852	2852	±	948	N.A	N.A
COD (ppm)	1600	65	±	65	67	±	66	132	±	130	133	±	113	384	301
DBO ₅ (ppm)	1000	168	±	120	145	±	107	196	±	87	177	±	83	205	197
TOC (ppm)	N.A	9	±	19	11	±	21	63	±	55	57	±	78	146	121
N-NH ₄ (ppm)	60	17	±	22	21	±	29	51	±	61	52	±	51	<D.V	<D.V
N-NO ₂ (ppm)	N.A	17	±	39	15	±	34	<D.V			<D.V			<D.V	<D.V
N-NO ₃ (ppm)	50	5	±	14	7	±	16	3	±	4	2	±	3	9	8
Cl ⁻ (ppm)	N.A	127	±	148	110	±	92	724	±	413	672	±	380	1519	1357
SO ₄ (ppm)	N.A	2	±	3	2	±	2	45	±	50	40	±	45	120	100
Na (ppm)	N.A	56	±	24	70	±	21	627	±	264	575	±	244	1101	981
K (ppm)	N.A	38	±	19	40	±	15	269	±	99	254	±	86	447	399

N.A. = Data not available. D.V: detectable value.

❖ Autópsia de Membranas



Avaliação visual e analítica:

M4 – 10 meses de tratamento de lixiviado

M5 – 27 meses de tratamento de lixiviado

Efeito de *fouling* mais significativo na M5 do que M4.

Análise ICP – Na, K, Mg, Ca, S, Fe, Al, Sn, Ti.

Serve para identificar que sais influenciam mais no processo de *fouling* inorgânico.

❖ Resultados da Análise ICP das Membranas M4 e M5

Table 8. Dry membrane fouling weight, TGA and ICP result analysis for two membranes that were operating under industrial conditions in an LFL treatment facility.

Internal Code	Membrane Description	Dry Membrane Fouling Weight ($\text{g}\cdot\text{cm}^{-2}$)	TGA	ICP Analysis (g/kg)
M4	Regenerated membrane after 10 months treating LFL. Placed in the last position of the second step (P2a pressure vessel)	7.0	Inorganic: 67.0% Organic: 33.0%	<ul style="list-style-type: none"> ■ K ■ Al ■ Sn ■ Na ■ Ca ■ S ■ Fe ■ Ti ■ Mg ■ P
M5	End-of-life membrane (directly reused) after 27 months treating LFL. Placed in the first position of the first step (P1a pressure vessel)	37.0	Inorganic: 59.5% Organic: 40.5%	<ul style="list-style-type: none"> ■ K ■ Al ■ Sn ■ Na ■ Ca ■ S ■ Fe ■ Ti ■ Mg ■ P

❖ Autópsia de Membranas

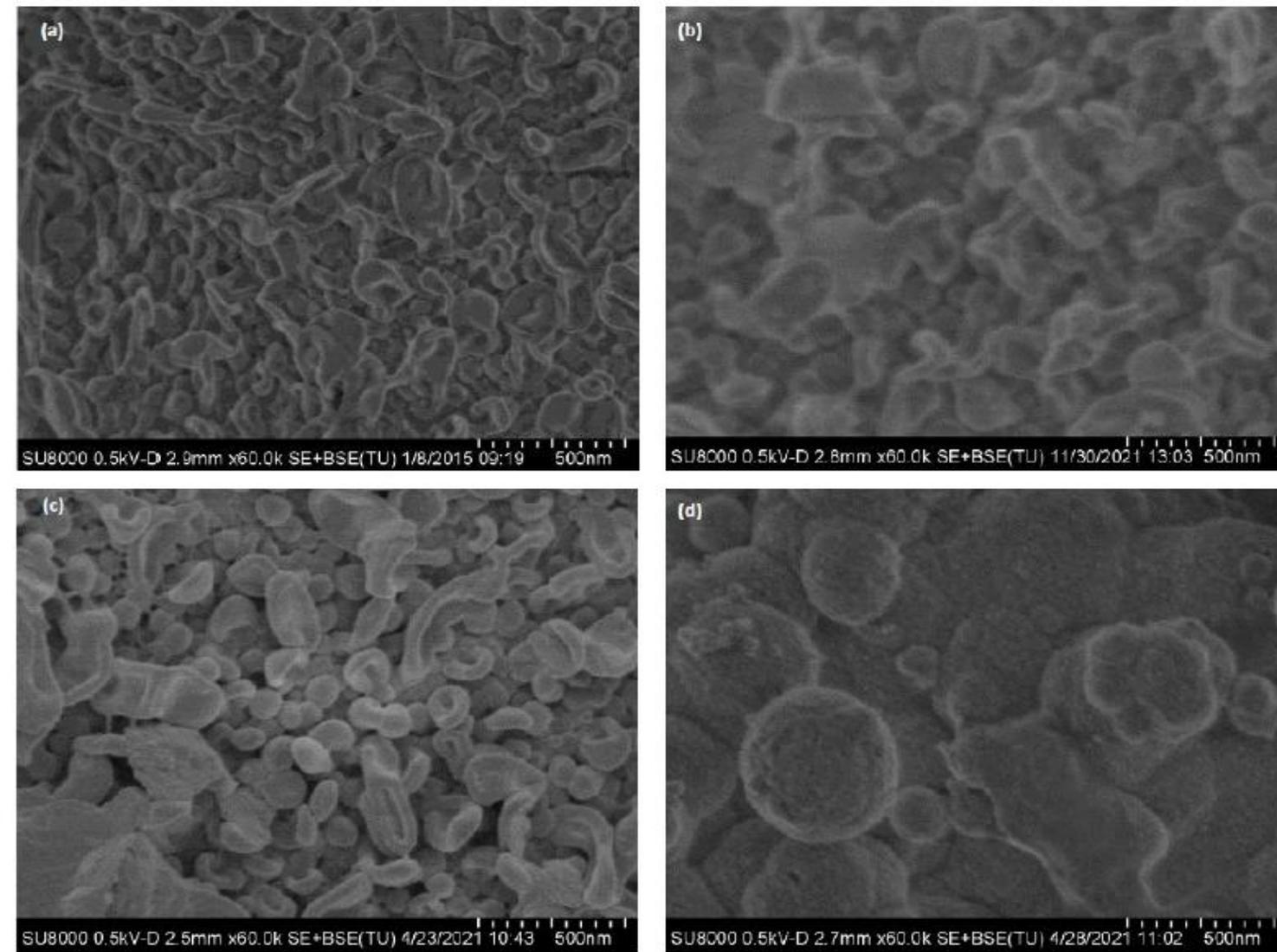


Figure 7. SEM images of (a) non-used PA RO membrane (TM720-400, Toray), (b) M1 end-of-life RO membrane; (c) M1 regenerated RO at laboratory scale (d) fouled-regenerated membrane (M4) after having been treating LFL during 10 months.

Imagem do microscópio eletrônico para:

- (a) M nova padrão;
- (b) M1 em final de vida útil;
- (c) M1 regenerada em laboratório;
- (d) M4 após 10 meses de operação.

Como esperado, a morfologia das amostras de M1 fim de vida (b) e M1 regenerada (c) foi semelhante à superfície intocada de MOI (a), indicando que a membrana de OI de final de vida da instalação de dessalinização não apresentou alto nível de incrustação.

A morfologia da membrana regenerada M4 (d), porém incrustada, foi bastante diferente, pois a incrustação cobriu a superfície principal. A análise de morfologia da amostra da membrana M5 não foi realizada devido ao alto nível de incrustação identificado na autópsia.

Espectroscopia

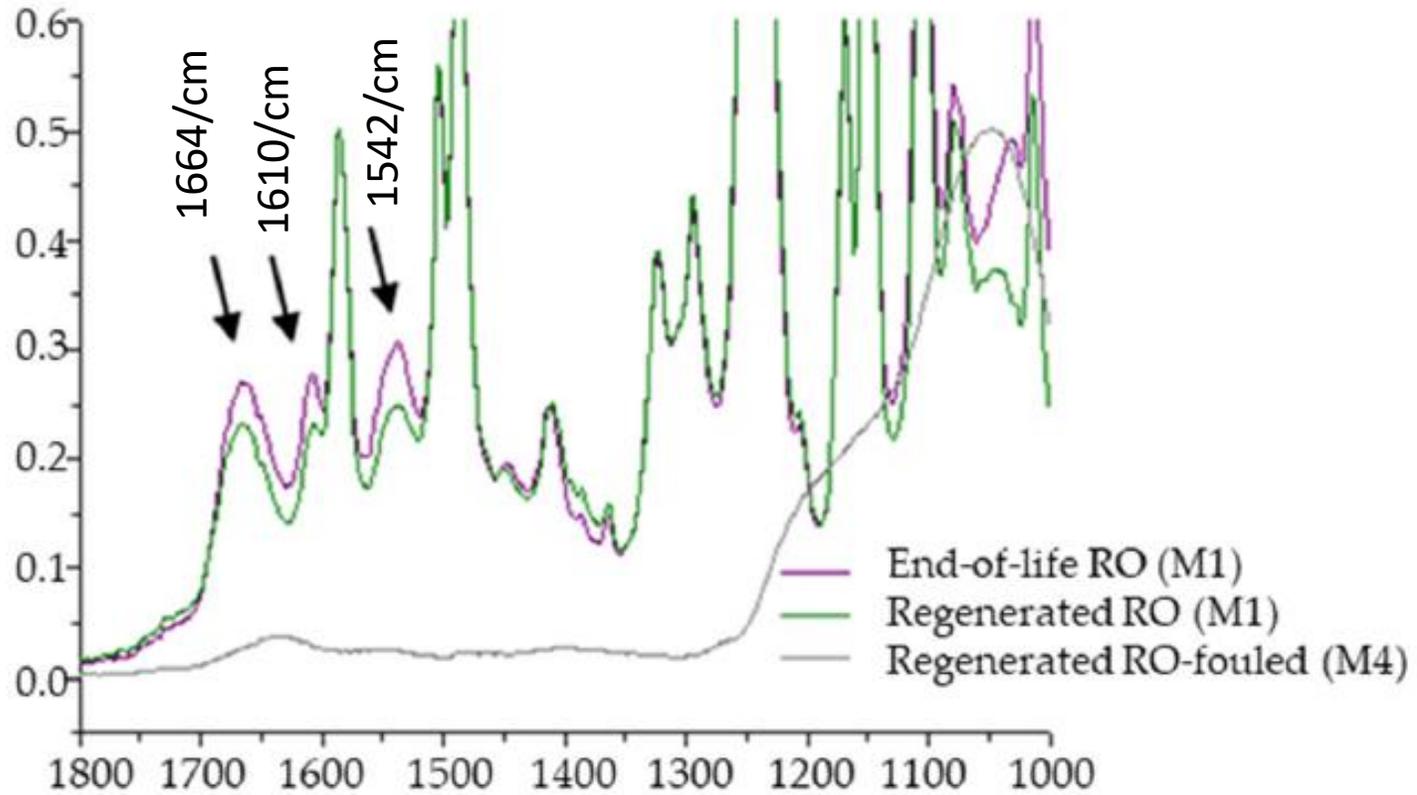


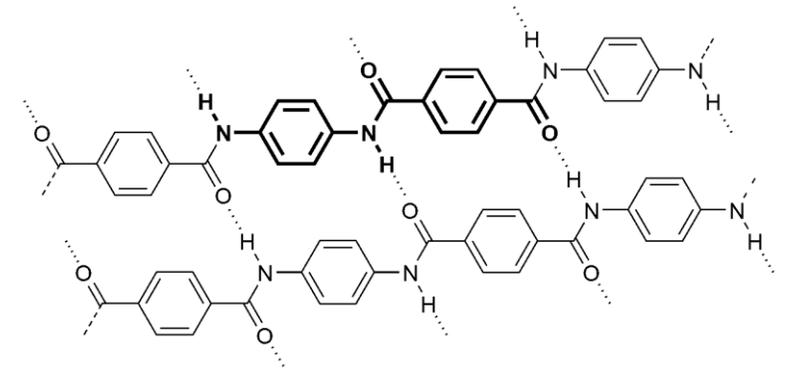
Figure 8. ATR-FTIR spectra for LGSW440 GR membrane end-of-life RO membrane: M1 end-of-life, M1 regenerated and M4 regenerated but fouled after treating LFL (peaks indicated with arrows correspond to the PA signals).

A baixa degradação da camada de poliamida foi investigada através de exame de espectroscopia (ATR-FTIR).

O gráfico da figura 8 mostra os resultados encontrados para as três amostras.

M1 mostram picos usuais de amidos.

M4 não apresenta picos típicos de poliamida devido ao processo de fouling.



Conclusões

- ✓ O reuso direto e o reuso de membranas regeneradas são uma alternativa viável para estender a vida útil de membranas de osmose inversa.
- ✓ A caracterização da membrana da escala piloto demonstrou que a escolha apropriada é recomendada para evitar a variabilidade de desempenho durante a segunda vida de membranas em reutilização.
- ✓ Todas as membranas expostas à solução de regeneração apresentaram melhora no fluxo de permeado quando comparado com o fluxo original sem comprometer a capacidade de rejeição.
- ✓ As membranas do modelo LG SW440GR (LG) tiveram sua adequação para reutilização no tratamento de lixiviado confirmada em laboratório e no modelo real de operação (27 meses).

Conclusões

- ✓ Tanto a membrana de OI em fim de vida quanto a membrana de OI regenerada tiveram eficiência semelhante às membranas de OI comerciais já utilizadas na instalação.
- ✓ A cor do permeado, bem como DQO, COT e SO_4 são parâmetros que podem ser utilizados para detectar falha de membrana.
- ✓ Normalmente, as novas membranas de OI que tratam a lixiviado duram de 12 a 36 meses. O trabalho demonstrou uma segunda vida razoável (de 10 a 27 meses) para membranas de OI descartadas na indústria de dessalinização.
- ✓ Espera-se que a indústria de tratamento de lixiviados se interessem em reutilizar membranas em segunda mão, introduzindo uma prática de economia circular em seu processo.
- ✓ Membranas de segunda mão devem ser validadas em outras substituições de alta taxa processos, comprovando outros segmentos potenciais da ampla gama de aplicações de RO.

OBRIGADA!

Thaís Barbosa Serpa Alves e Adriana Brasil Vargas