



ESTUDO DO ESCOAMENTO BIFÁSICO E PROCEDIMENTOS DE
LIMPEZAS PERIÓDICOS NO DESEMPENHO DE PROCESSOS DE
NANOFILTRAÇÃO NO TRATAMENTO DE LIXIVIADO DE ATERRO
SANITÁRIO

Yuri Gomes Leite e Silva

Dissertação de Mestrado apresentada ao Programa de Pós-graduação em Engenharia Química, COPPE, da Universidade Federal do Rio de Janeiro, como parte dos requisitos necessários à obtenção do título de Mestre em Engenharia Química.

Orientadores: Cristiano Piacsek Borges

Dilson da Costa Maia Filho

Rio de Janeiro
Setembro de 2023

ESTUDO DO ESCOAMENTO BIFÁSICO E PROCEDIMENTOS DE LIMPEZAS
PERIÓDICOS NO DESEMPENHO DE PROCESSOS DE NANOFILTRAÇÃO NO
TRATAMENTO DE LIXIVIADO DE ATERRO SANITÁRIO

Yuri Gomes Leite e Silva

DISSERTAÇÃO SUBMETIDA AO CORPO DOCENTE DO INSTITUTO ALBERTO
LUIZ COIMBRA DE PÓS-GRADUAÇÃO E PESQUISA DE ENGENHARIA (COPPE)
DA UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO DE JANEIRO COMO PARTE DOS
REQUISITOS NECESSÁRIOS PARA A OBTENÇÃO DO GRAU DE MESTRE EM
CIÊNCIAS EM ENGENHARIA QUÍMICA.

Examinada por:

Prof. Cristiano Piacsek Borges, D.Sc.

D.Sc. Dilson da Costa Maia Filho

Prof^ª. Juacyara Carbonelli Campos, D.Sc.

Prof^ª. Miriam Cristina Santos Amaral, D.Sc.

RIO DE JANEIRO, RJ - BRASIL

SETEMBRO DE 2023

E Silva, Yuri Gomes Leite

Estudo do Escoamento Bifásico e Procedimentos de Limpezas Periódicos no Desempenho de Processos de Nanofiltração no Tratamento de Lixiviado de Aterro Sanitário / Yuri Gomes Leite e Silva. – Rio de Janeiro: UFRJ/COPPE, 2023.

XIII, 120 p.: il.; 29,7 cm.

Orientadores: Cristiano Piacsek Borges

Dilson da Costa Maia Filho

Dissertação (mestrado) – UFRJ/ COPPE/ Programa de Engenharia Química, 2023.

Referências Bibliográficas: p. 110-120.

1. Lixiviado. 2. Nanofiltração 3. Escoamento Bifásico. I. Borges, Cristiano Piacsek *et al.* II. Universidade Federal do Rio de Janeiro, COPPE, Programa de Engenharia Química. III. Título.

“A oportunidade é um atleta com rabo de cavalo pra frente, se você não segurar quando ele passa, depois não consegue mais alcançar.”

Borges, Cristiano.

AGRADECIMENTOS

Gostaria de agradecer à minha família pelo apoio de sempre e pela compreensão em relação aos diversos momentos nos quais tive que me ausentar por conta do mestrado.

Gostaria de agradecer à PAM Membranas Seletivas e toda sua equipe, que eram todo o suporte para o desenvolvimento deste projeto, financiando a pesquisa. Ao Nity e ao Filipe pelo apoio e ajuda nos momentos de dificuldade. Ao Cristiano e Dilson pela orientação, sempre se mostrando solícitos para tirar todas as dúvidas e me estimular a pensar fora da caixa. Não poderia deixar de agradecer ao Igor e ao Felipe, pela ajuda na condução dos testes.

Á todos os amigos dos laboratórios do PAM pela parceria ao longo desses anos de curso, principalmente à Amanda, Bruno, Aline e Renan, pessoas estas que eu recorria quando tinha dúvidas sobre alguma análise.

Ao Núcleo de Microscopia Eletrônica da COPPE da Universidade Federal do Rio de Janeiro (UFRJ), Rio de Janeiro, Brasil, pelo apoio com o uso dos seus equipamentos.

Ao Instituto SENAI de Inovação em Biossintéticos e Fibras – SENAI/CETIQT pelo suporte com as análises de potencial Zeta. Ao Leandro que ajudou a viabilizar a realização das análises e a Ana pelo esforço para realizar todas as análises neste tempo.

Ao Laboratório de Tratamento de Águas e Reuso de Efluentes – LABTARE (EQ/UFRJ), principalmente à Deborah pelo suporte com as análises realizadas.

Ao Laboratório de Modificação e Caracterização de Superfícies – LabAFM (METALMAT/COPPE/UFRJ) e à professora Renata Simão e ao Heleno pela realização das análises e ajuda na interpretação dos dados, se mostrando sempre disponível para ajudar com o que fosse necessário.

Um agradecimento especial ao Flávio da oficina do CT e à sua esposa Keke, que nos deixaram durante o período de execução desse estudo, vocês sempre farão bastante falta. O Flávio foi fundamental para elaboração do projeto e construção do módulo de membranas utilizado, não só deste trabalho, mas de diversos outros realizados pelo PAM, e a Keke foi a pessoa que eu recorria quando precisava falar com o Flávio.

Ao Sydney da oficina do CCMN pela ajuda na recuperação do módulo danificado durante os procedimentos experimentais e pelas adaptações realizadas.

Aos meus colegas da turma de 2019 do PEQ e à todos aqueles que de certa forma participaram desse processo.

Resumo da Dissertação apresentada à COPPE/UFRJ como parte dos requisitos necessários para a obtenção do grau de Mestre em Ciências (M.Sc.)

ESTUDO DO ESCOAMENTO BIFÁSICO NO DESEMPENHO DE MÓDULOS DE NANOFILTRAÇÃO NO TRATAMENTO DE LIXIVIADO DE ATERRO SANITÁRIO.

Yuri Gomes Leite e Silva

Setembro/2023

Orientadores: Cristiano Piacsek Borges

Dilson da Costa Maia Filho

Programa: Engenharia Química

O tratamento de lixiviado de aterro sanitário tem sido um grande desafio devido à alta complexidade e variabilidade de sua composição. Neste sentido, a Nanofiltração (NF) tem se tornado uma alternativa eficiente para remoção de grande parte dos poluentes presentes. Entretanto, tal processo sofre com os efeitos das incrustações, que resultam em queda na eficiência do processo, aumento da frequência de limpeza, diminuição da vida útil das membranas e aumento dos custos operacionais. Este estudo avaliou como escoamento bifásico ar-líquido e a realização de procedimentos de *flush* periódicos afetariam o desempenho de processos de NF aplicados ao tratamento de lixiviado de aterro sanitário. Os resultados mostraram que a injeção de ar contínua ao longo da operação resultou em ganhos de até 15% na produção, obtendo os melhores resultados em velocidade de escoamento de ar de 0,50 m/s. Porém, foi observado que os custos com energia se sobrepõem aos ganhos obtidos na produção. Maiores velocidades de ar, embora tenham resultado no aumento do fluxo na primeira hora de teste, tendem a intensificar os efeitos das incrustações. Os procedimentos de *flush* e *flush* bifásico com água ou detergente alcalino a cada 30 minutos se mostraram ainda mais eficientes resultando em ganhos de até 30% na produção de permeado e recuperação superior a 90% no fluxo após cada procedimento. Análises de MEV, EDS, AFM e Potencial Zeta mostraram que houve variações significativas nas características superficiais das membranas. Procedimentos de *flush* realizados com água se mostraram mais vantajosos economicamente.

Abstract of Dissertation presented to COPPE/UFRJ as a partial fulfillment of the requirements for the degree of Master of Science (M.Sc.)

STUDY OF TWO-PHASE FLOW ON THE PERFORMANCE OF
NANOFILTRATION MODULES IN LANDFILL LEACHATE TREATMENT

Yuri Gomes Leite e Silva

September/2023

Advisor: Cristiano Piacsek Borges

Dilson da Costa Maia Filho

Department: Chemical Engineering

The treatment of landfill leachate is a significant challenge because of its high complexity and compositional variability. In this context, Nanofiltration (NF) is becoming an efficient alternative for the removal of a substantial portion of the pollutants present in leachate. However, this technique is affected by fouling, resulting in a decrease in process efficiency, increase in cleaning frequency, reduction in membrane lifespan, and higher operational costs, potentially making it unfeasible. This study aimed to evaluate the effects of two-phase air-liquid flow and periodic flush procedures on the performance of NF processes applied to landfill leachate treatment. The results showed that continuous air injection throughout the operation led to a production increase of up to 15%. The best results were achieved at an airflow velocity of 0.50 m/s. However, it was observed that energy costs exceeded production gains. Although it increased the permeate flow in the first hour of testing, higher air velocities intensified fouling effects. Flush and two-phase flush procedures using water or alkaline detergent every 30 minutes proved to be even more efficient. These procedures resulted in a permeate production increase of up to 30% and a flow recovery rate of over 90% after each test. Scanning Electron Microscopy (SEM), Energy Dispersive X-ray Spectroscopy (EDS), Atomic Force Microscopy (AFM), and Zeta Potential analyses revealed significant variations in the membrane surface characteristics. Water flush procedures have proven to be more economically advantageous.

SUMÁRIO

1.	Introdução.....	1
1.1.	Objetivos.....	3
1.1.1.	Objetivos Específicos.....	3
1.2.	Estrutura	4
2.	Revisão Bibliográfica.....	6
2.1.	Lixiviado de Aterro Sanitário.....	6
2.1.1.	Tecnologias utilizadas para o tratamento de lixiviado	9
2.2.	Processos de Separação por Membranas.....	12
2.2.1.	Nanofiltração.....	16
2.2.2.	Nanofiltração no Tratamento de Lixiviado.....	23
2.2.3.	Polarização da Concentração	26
2.2.4.	Incrustações e outros problemas operacionais.....	29
2.2.5.	Estratégias de Operação.....	36
3.	Materiais e Métodos.....	53
3.1.	Caracterização do Lixiviado	53
3.2.	Sistema de Testes	54
3.3.	Caracterização das membranas	57
3.4.	Influência da pressão de filtração na permeação do lixiviado e obtenção do fluxo limite.....	57
3.5.	Testes de Permeação	58
3.6.	Limpeza Química	59
3.7.	Caracterização da superfície das membranas	60
3.7.1.	Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV).....	60
3.7.2.	Espectroscopia de Energia Dispersiva (EDS).....	61
3.7.3.	Distribuição de Tamanho de Partículas.....	61
3.7.4.	Microscopia de Força Atômica (AFM):.....	61

3.7.5. Potencial Zeta	62
3.8. Análise de custo operacional	62
4. Resultados e Discussão	66
4.1. Caracterização do Lixiviado	66
4.2. Influência da pressão de filtração na permeação do lixiviado e obtenção do fluxo limite.....	68
4.3. Testes de permeação com injeção de ar contínua	69
4.4. Testes de Permeação com <i>flush</i> periódico	76
4.5. Extrapolação dos Dados para 24h de Operação	80
4.6. Caracterização da Superfície.....	84
4.6.1. MEV	85
4.6.2. EDS	88
4.6.3. AFM	92
4.6.4. Distribuição de Tamanho de Partículas.....	99
4.6.5. Potencial Zeta	99
4.7. Análise de Custos	101
5. Conclusão	105
6. Bibliografia	110

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 - Principais tecnologias utilizadas no tratamento de lixiviados de aterro sanitário. Fonte: HUPSEL, 2021.	9
Figura 2 - Parâmetros considerados na seleção do tratamento adequado para o lixiviado. Fonte: Adaptado de COSTA; ALFAIA; CAMPOS (2019).	10
Figura 3 – Representação dos principais tipos de membranas. Fonte: Adaptado de BAKER, 2012.	13
Figura 4 – Filtração frontal (a) e filtração tangencial (b). Fonte: HABERT; BORGES; NOBREGA, 2006.	14
Figura 5 - Representação esquemática de um módulo em espiral. Fonte: Adaptado de Zotti, 2019.	18
Figura 6 – Vasos conectados em série. Fonte: Elaboração própria.	18
Figura 7 - Vasos disposto em paralelo. Fonte: Elaboração própria.	19
Figura 8 – Arranjo em cascata cônica. Fonte: Elaboração própria.	20
Figura 9 – Configuração em duplo passo. Fonte: Elaboração própria.	20
Figura 10 – Representação esquemática do mecanismo de polarização da concentração. Fonte:HABERT; BORGES; NOBREGA, 2006.	27
Figura 11 –Efeito da pressão na formação da camada de Polarização. Fonte: Adaptado de BAKER, 2012.	28
Figura 12 – Variação do fluxo de permeado com o tempo em um processo com escoamento tangencial. Fonte: Adaptado de HABERT; BORGES; NOBREGA (2006).	29
Figura 13 – Fenômeno de adsorção de soluto (a) na superfície e (b) no poro da membrana. Fonte: Adaptado de SCHÄFER; FANE, 2021.	30
Figura 14 - Mecanismo de precipitação de substâncias inorgânicas. Fonte: SCHÄFER; FANE, 2021.	33
Figura 15 – Padrões de escoamento gás-líquido em canais horizontais e sua relação com as velocidades da fase gasosa (uG) e da fase líquida (uL) e relação gás/líquido (θ). Fonte: Adaptado de WIBISONO <i>et al.</i> (2014).	48
Figura 16 – Representação esquemática do movimento das fases líquida e gasosa no escoamento bifásico tipo slug. Fonte: Adaptado de CUI; CHANG; FANE, 2003.	49
Figura 17 – Fluxograma unidade de NF em escala de bancada.	54

Figura 18 – Fotografia do sistema de permeação em escala de bancada, onde: 1- Tanque de lixiviado; 2 tanque de flush; 3 – bomba; 4 módulo de permeação; 5 balança; 6 entrada de ar.	55
Figura 19 – Módulo de nanofiltração desenvolvido para o estudo.....	56
Figura 20 – Metodologia de cálculo do volume total produzido, onde: J_p é o fluxo de permeado; t é o tempo; a e b são constantes; V é o volume produzido; A é a área de permeação. Fonte: Elaboração própria.	64
Figura 21 – Aspecto visul do lixiviado utilizado nos testes de permeação.	67
Figura 22 – Comparativo do efeito da pressão na permeação de água destilada (solvente puro) e lixiviado.	68
Figura 23 – Variação do fluxo de permeado ao longo do teste com injeção contínua de ar a 0,25 m/s.....	70
Figura 24 – Decaimento do fluxo em relação ao fluxo inicial (J/J_0) ao longo do teste com injeção contínua de ar a 0,25 m/s.	70
Figura 25 – Variação do fluxo de permeado ao longo do teste com injeção contínua de ar a 0,50 m/s.....	71
Figura 26 – Decaimento do fluxo em relação ao fluxo inicial (J/J_0) ao longo do teste com injeção contínua de ar a 0,50 m/s.	71
Figura 27 – Variação do fluxo de permeado ao longo do teste com injeção contínua de ar a 0,50 m/s.....	72
Figura 28 – Decaimento do fluxo em relação ao fluxo inicial (J/J_0) ao longo do teste com injeção contínua de ar a 0,75 m/s.	72
Figura 29 – Aumento percentual do volume produzido acumulado nos ensaios com injeção de ar contínua.	73
Figura 30 – Aspecto visual da membrana após experimento padrão sem injeção de ar (a) e com a utilização do escoamento bifásico (b).	74
Figura 31 – Decaimento do fluxo nos testes realizados com flush periódico utilizando água como solução de flush, com e sem injeção de ar.	77
Figura 32 – Decaimento do fluxo nos testes realizados com flush periódico utilizando lixiviado bruto como solução de flush, com e sem injeção de ar.	78
Figura 33 – Decaimento do fluxo nos testes realizados com flush periódico utilizando detergente alcalino como solução de flush, com e sem injeção de ar.	79
Figura 34 – Comparativo geral da produtividade dos experimentos com injeção de ar contínua e flush periódicos com diferentes soluções.....	80

Figura 35 – Fluxo de permeado estimado para 24 horas de operação.....	83
Figura 36 – Fotomicrografia da superfície da membrana nova com ampliação de 500x (a) e 10000x (b).....	85
Figura 37 – Fotomicrografia da superfície da membrana após operação normal com ampliação de 500x (a) e 10000x (b).	86
Figura 38 – Fotomicrografia da superfície da membrana após flush com água com ampliação de 500x (a) e 10000x (b).	86
Figura 39 – Fotomicrografia da superfície da membrana após flush com água + ar com ampliação de 500x (a) e 10000x (b).	86
Figura 40 – Fotomicrografia da superfície da membrana após flush com detergente com ampliação de 500x (a) e 10000x (b).	87
Figura 41 – Fotomicrografia da superfície da membrana após flush com detergente e ar com ampliação de 500x (a) e 10000x (b).	87
Figura 42 – Espectrograma EDS da superfície da membrana Nano SW nova.....	89
Figura 43 – Espectrograma EDS da superfície da membrana após operação normal.	89
Figura 44 – Espectrograma EDS da superfície da membrana após operação com flush com água.....	89
Figura 45 – Espectrograma EDS da superfície da membrana após operação com flush com água e ar.....	90
Figura 46 – Espectrograma EDS da superfície da membrana após operação com flush com detergente.....	90
Figura 47 – Espectrograma EDS da superfície da membrana após operação com flush com detergente e ar.....	90
Figura 48 – Fotomicrografias da topografia da superfície das membranas utilizadas nos testes de permeação para uma área de 100 μm^2	93
Figura 49 – Relação entre o aumento percentual da produção após 2 horas de operação e a rugosidade média da superfície da membrana.	96
Figura 50 – Imagens de fase por AFM da superfície da membrana nova e das membranas após diferentes condições de operação com lixiviado.....	98
Figura 51 – Distribuição de tamanho de partículas de material retirado da superfície da membrana após permeação de lixiviado.....	99
Figura 52 – Avaliação do potencial Zeta da membranas de NF nova e após testes de permeação em pH 8,5.	100

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 – Principais características do lixiviado de acordo com o tempo de operação do aterro. Fonte: Adaptado de KURNIAWAN; LO; CHAN (2006).....	8
Tabela 2 – Principais características dos processos que utilizam a pressão como força motriz. Fonte: HUPSEL, 2021.	16
Tabela 3 - Comparação entre os processos de NF e OI na remoção dos principais contaminantes de lixiviado de aterro sanitário. Fonte: Adaptado SCHÄFER; FANE, 2021.	24
Tabela 4 – Mecanismo de degradação de membranas poliméricas pelo hipoclorito de sódio. Fonte: Adaptado de ANTONY; LESLIE (2011).	36
Tabela 5 - Agentes incrustantes e suas estratégias de controle. Fonte: Adaptado SCHÄFER; FANE (2021).	37
Tabela 6 – Métodos de pré-tratamento em módulos de NF. Fonte: Adaptado de SCHÄFER; FANE (2021).	40
Tabela 7 – Agentes químicos mais utilizados nos procedimentos de limpeza convencionais. Fonte: Adaptado de TORRES, 2015.	43
Tabela 8 – Principais características do módulo NANO SW de 8”, da Hydranautics.	57
Tabela 9 – Caracterização do lixiviado bruto utilizado no estudo. Amostras coletadas no período de 2021 à 2022.	66
Tabela 10 – Curvas obtidas a partir do volume instantâneo médio produzido.....	81
Tabela 11 – Equações obtidas para o cálculo do fluxo instantâneo para cada condição de teste.....	82
Tabela 12 – Rugosidade das membranas obtidas a partir das imagens de AFM.	94
Tabela 13 - Análise de custos das condições operacionais utilizadas.	102

1. Introdução

A geração de resíduos sólidos urbanos (RSU) vem aumentando significativamente a cada ano, estando diretamente relacionada ao aumento do consumo, avanço da urbanização e do inevitável crescimento populacional. Além disso, o avanço da COVID-19 em 2020 intensificou ainda mais a geração de resíduos. Segundo FELISARDO; DOS SANTOS (2021), o isolamento social levou a um aumento na procura por compras online, dos mais variados produtos, resultando na geração ainda maior de embalagens. Mesmo após a passagem do ápice da pandemia no Brasil e do retorno a chamada “vida normal” essa tendência vem se mantendo.

Todo esse resíduo gerado necessita de algum tipo de tratamento ou destinação, visto que seu descarte inadequado pode favorecer a proliferação de vetores de doenças, como insetos e ratos, além da geração de componentes tóxicos com grande capacidade de contaminação do solo e das águas.

Existem diversas formas de tratamento de RSU, sendo a disposição em aterros sanitários a mais aplicada em todo mundo. De acordo com a NBR 8419/1992, o aterro sanitário é uma técnica de disposição de resíduos sólidos urbanos no solo previamente impermeabilizado por mantas impermeabilizantes, de forma a evitar a contaminação do lençol freático e a dispersão de poluentes no meio ambiente, minimizando os impactos ambientais. Este método utiliza princípios de engenharia para confinar os resíduos sólidos na menor área possível e menor volume permissível, cobrindo-os com uma camada de terra na conclusão de cada jornada de trabalho, ou a intervalos menores.

Um dos maiores problemas decorrentes da utilização de aterros sanitários como destinação final de resíduos sólidos é a geração de um subproduto líquido denominado lixiviado. O lixiviado é resultado da umidade natural e da degradação da fração orgânica dos resíduos aterrados, além da percolação de água da chuva pelas células do aterro (HASAR *et al.*, 2009).

Nos aterros sanitários brasileiros, o tratamento biológico é comumente aplicado, uma vez que é uma abordagem simples e econômica e, por este fato, é a principal técnica utilizada em municípios pequenos (COSTA; ALFAIA; CAMPOS, 2019). Outras técnicas como o co-tratamento em estações de tratamento de esgoto também são empregadas. Contudo, é de conhecimento geral que, na maioria das situações, somente esta abordagem de tratamento não atende aos requisitos definidos pela legislação brasileira para o descarte

adequado de tal efluente. Além disso, segundo COSTA; ALFAIA; CAMPOS, (2019), o cenário atual da gestão de resíduos sólidos no Brasil mostra deficiências relacionadas ao monitoramento de aterros sanitários, havendo informações limitadas sobre o desempenho dos sistemas de tratamento de lixiviado.

O tratamento de lixiviado proveniente de aterro sanitário tem sido um grande desafio devido a sua alta complexidade e variabilidade de sua composição. Além disso, as legislações cada vez mais rigorosas impulsionaram a busca por novos processos de tratamento como alternativa ou complemento aos processos convencionais já existentes. Entre esses processos, destacam-se os Processos de Separação por Membranas, mais especificamente Microfiltração (MF), Ultrafiltração (UF), Nanofiltração (NF) e Osmose Inversa (OI), sendo capazes de remover grande parte destes poluentes. Tais processos já estão presentes em diversos aterros em operação no Brasil, principalmente a NF e OI.

Os processos de NF são capazes de remover partículas de baixa massa molar, como sais inorgânicos polivalentes e pequenas moléculas orgânicas, enquanto os processos de OI são capazes de remover quase que completamente todos os íons em solução. Já a MF e UF são utilizadas para remoção de pequenas partículas em suspensão, material coloidal, microrganismos e algumas moléculas orgânicas de alta massa molar, sendo utilizados como pré-tratamento para a Nanofiltração e Osmose Inversa ou em biorreatores com membranas (HUPSEL, 2021). Estes processos possuem como força motriz o diferencial de pressão aplicado à membrana, resultando em duas correntes, denominadas permeado e concentrado.

Embora os processos de separação por membranas supracitados sejam bastante eficientes para o tratamento de lixiviado, principalmente quando associados a outras tecnologias, estes sofrem com queda de vazão e qualidade da corrente permeada, além da necessidade de procedimentos de limpeza cada vez mais frequentes. Isto ocorre devido as chamadas incrustações ou *fouling* (HABERT; BORGES; NOBREGA, 2006).

As incrustações podem ser causadas por diversos fatores, ente eles: polarização da concentração, precipitação de sais e/ou compostos orgânicos na superfície das membranas e espaçadores dos módulos, acúmulo de sólidos em suspensão, entre outros. Apesar de ser bastante relevante em processos de separação por membranas no tratamento dos mais diversos efluentes, não é comum observar formação de biofilme em módulos de membranas utilizados para o tratamento de lixiviado, sendo seus efeitos poucos significativos se comparado aos demais fenômenos. As incrustações resultam em queda

na eficiência do processo, aumento da frequência de limpeza, diminuição da vida útil e, em casos extremos, resultando em perda total do módulo, aumentando os custos operacionais, podendo inviabilizar o processo.

Diversas alternativas são utilizadas para mitigar os efeitos das incrustações, que geralmente estão relacionadas ao pré-tratamento do efluente (processos de filtração para remoção de sólidos em suspensão, tratamento físico-químico, utilização de biocidas e antincrustantes), ao melhor controle dos parâmetros operacionais (pH, temperatura, velocidade do escoamento e recuperação) e aos mecanismos de limpeza utilizados. Alternativas menos convencionais relacionadas ao desenvolvimento de novas membranas e módulos também vêm ganhando destaque nos últimos anos, sendo alvo de diversos estudos ((SILVA; MICHEL; BORGES, 2012; GUIMARÃES *et al.*, 2015; THAMARAISELVAN *et al.* (2019); AHMAD *et al.*, 2022; YADAV *et al.*, 2022e diversos outros.).

A utilização do escoamento bifásico ar-líquido para operação e limpeza de membranas, embora ainda pouco estudada, pode se mostrar bastante eficiente no combate aos efeitos das incrustações. Espera-se que as bolhas geradas pelo escoamento bifásico criem instabilidades hidrodinâmicas nos canais de escoamento, gerando uma perturbação na camada de polarização da concentração, promovendo o arraste de material particulado e realizando a remoção de bioincrustações da superfície das membranas ou dos espaçadores da alimentação de módulos em espiral (WIBISONO *et al.*, 2015). Este processo é amplamente utilizado em módulos de MF e UF, principalmente em módulos submersos, porém ainda há poucos relatos de sua aplicação em módulos pressurizados.

1.1. Objetivos

Este trabalho tem como objetivo estudar os efeitos da utilização do escoamento bifásico ar-líquido e *flush* periódico em módulos de NF em espiral, no controle de incrustações aplicado ao tratamento de lixiviado de aterro sanitário.

1.1.1. Objetivos Específicos

- Avaliar como o escoamento bifásico ar-líquido durante a permeação de lixiviado de aterro sanitário pode afetar o comportamento do fluxo de permeado ao longo

do processo e sua produção, além de possíveis alterações das características superficiais das membranas.

- Avaliar a utilização de procedimentos de *flush* periódicos utilizando água, lixiviado bruto e detergente alcalino como solução de *flush*, assim como a influência do escoamento bifásico em tal processo, relacionando com possíveis alterações das características superficiais das membranas.
- Avaliar os custos envolvidos nos processos utilizados de forma a avaliar a aplicabilidade dos processos supracitados em uma planta industrial.

1.2. Estrutura

Esta dissertação está dividida em cinco capítulos. O presente capítulo apresentou uma introdução geral ao tema abordado, assim como os objetivos deste estudo. O Capítulo 2 apresenta uma revisão bibliográfica, iniciando pelas principais características do lixiviado de aterro sanitário, passando por sua geração, composição e processos de tratamento utilizados. É realizada uma abordagem geral dos processos de separação por membranas (PSM), sendo esta aprofundada para o processo de NF e sua aplicação no tratamento de lixiviado, assim como as dificuldades operacionais encontradas e estratégias de operação adotadas. O capítulo é finalizado com uma fundamentação teórica do escoamento bifásico em processos de permeação por membranas, suas principais características e apresentação dos principais trabalhos relacionados ao tema. A metodologia experimental utilizada neste trabalho é apresentada no Capítulo 3, com a descrição dos materiais, a metodologia das análises e as técnicas de caracterização. Os principais resultados obtidos e as discussões relacionadas a eles estão apresentados no Capítulo 4. As conclusões obtidas e sugestões para trabalhos futuros são apresentadas no Capítulo 5. Por fim, a bibliografia utilizada como base para elaboração deste estudo é apresentada no Capítulo 6.

1.3. Contribuições Científicas do Trabalho

O presente trabalho possui forte potencial de contribuição na área de membranas de NF aplicadas ao tratamento de lixiviado de aterro sanitário. Assim, as principais contribuições científicas decorrente do estudo são apresentadas abaixo, porém, não se limitando a estas.

- Compreensão da influência das condições hidrodinâmicas na redução de incrustações superficiais.
- Estabelecimento de procedimentos para recuperação do desempenho das membranas e aumento da produtividade do processo.
- Entendimento do efeito das condições de operação e limpeza sobre as propriedades superficiais da membrana e sua correlação com as características das espécies presentes no lixiviado de aterro sanitário.
- Avaliação da influência do desempenho da membrana na produtividade do processo e na redução do custo de tratamento do lixiviado de aterro.

2. Revisão Bibliográfica

2.1. Lixiviado de Aterro Sanitário

O lixiviado é o principal subproduto da disposição de resíduos sólidos urbanos em aterros sanitários. Segundo MÜLLER *et al.* (2015), este é caracterizado como um líquido escuro de composição extremamente complexa e variável com características recalcitrantes.

Este efluente é resultado da umidade natural e da degradação da fração orgânica dos resíduos aterrados, além da percolação de água da chuva pelas células do aterro. Sua produção começa com a introdução de resíduos úmidos na área de descarte e continua por várias décadas após o fechamento do aterro (HASAR *et al.*, 2009). O volume gerado está diretamente relacionado à fatores como precipitação, evapotranspiração, escoamento superficial, infiltração, intrusão de água subterrânea no aterro e nas características e grau de compactação do resíduo (EL-FADEL *et al.*, 2002; RENOUE *et al.*, 2008).

A composição do lixiviado de aterro sanitário depende das condições ambientais (clima, temperatura e época do ano, por exemplo), densidade pluviométrica, da idade do aterro, qualidade e quantidade de resíduos ali depositados, dos processos biológicos e químicos ocorridos durante o descarte e da taxa de percolação de água através dos resíduos no aterro (HASAR *et al.*, 2009), além das características populacionais da área na qual o aterro está localizado. De forma geral, o lixiviado é caracterizado pela presença dos seguintes componentes:

- Matéria orgânica dissolvida: Ácidos graxos voláteis e compostos refratários como ácidos fúlvicos e húmicos.
- Macromoléculas Inorgânicas: Nitrogênio amoniacal (N-NH_4^+), sódio (Na^+), potássio (K^+), cloreto (Cl^-), cálcio (Ca^{2+}), magnésio (Mg^{2+}), ferro (Fe^{2+}), manganês (Mn^{2+}), sulfato (SO_4^{2-}) e carbonato de hidrogênio (HCO_3^-), sendo o nitrogênio amoniacal um dos principais poluentes.
- Metais pesados: Cadmio (Cd^{2+}), níquel (Ni^{2+}), cromo (Cr^{3+}), cobre (Cu^{2+}), chumbo (Pb^{2+}) e zinco (Zn^{2+}).
- Compostos orgânicos xenobióticos: Hidrocarbonetos aromáticos, fenóis e alifáticos clorados, originários de produtos químicos domésticos ou industriais e

presentes em concentrações relativamente baixas (menor que 1 mg/l).

A matéria orgânica dissolvida corresponde à maior fração dos compostos encontrados no lixiviado de aterro sanitário, com frações biodegradáveis e recalcitrantes. No início da operação dos aterros, a maior parte do carbono orgânico está presente como ácidos graxos voláteis, porém, com o passar do tempo, as substâncias húmicas dominam a fração orgânica (LIMA *et al.*, 2017). As substâncias húmicas são de particular interesse dentro deste grupo devido a sua complexidade e dificuldade de remoção, sendo compostas por uma mistura de moléculas orgânicas de diferentes tamanhos e estruturas, incluindo ácidos húmicos, ácidos fúlvicos e huminas.

Ainda segundo LIMA *et al.* (2017), as substâncias húmicas podem ser definidas como uma série de polímeros amorfos, de coloração amarela-marrom a preta, massa molar elevada contendo grupos funcionais carboxilas, hidroxilas fenólicas e carbonilas. São formados por reações de oxidação e polimerização da matéria orgânica durante o processo de decomposição de resíduos vegetais e animais presentes no ambiente.

De acordo com DE ALMEIDA *et al.* (2020), a presença de concentrações elevadas de ácidos húmicos e fúlvicos no lixiviado faz com que este apresente coloração escura, propriedades tensoativas, atividade fotoquímica e alta capacidade de tamponamento. Essas características têm um impacto significativo no comportamento de outras substâncias químicas no ambiente, alterando processos redox e potencialmente aumentando a solubilidade de compostos hidrofóbicos, bem como a solubilização de metais como Cd, Ni e Zn por meio de complexação. Isso, por sua vez, modifica a biodisponibilidade e biotoxicidade de compostos poluentes presentes nos aterros (CHRISTENSEN *et al.*, 2001).

Conforme mencionado anteriormente, a idade do aterro é um fator importante para as características do lixiviado produzido. Segundo TAŁAŁAJ; BIEDKA; BARTKOWSKA (2019), a degradação dos resíduos orgânicos passa por sucessivas fases aeróbicas, acetogênicas, metanogênicas e de estabilização, nas quais suas propriedades como demanda química de oxigênio (DQO), demanda biológica de oxigênio (DBO), relação DBO/DQO, nitrogênio amoniacal e pH variam amplamente. Em geral, convencionou-se que o aterro sanitário pode ser classificado de acordo com sua idade como jovem (menos de 5 anos de funcionamento), médio/intermediário (de 5 a 10 anos de funcionamento) e velho/estabilizado (acima de 10 anos de funcionamento), as quais estão descritas na Tabela 1.

Tabela 1 – Principais características do lixiviado de acordo com o tempo de operação do aterro. Fonte: Adaptado de KURNIAWAN; LO; CHAN (2006)

Parâmetro	Jovem	Intermediário	Estabilizado
Tempo de Operação (anos)	< 5	5 - 10	>10
pH	<6,5	6,5 - 7,5	>7,5
DQO (mg/L)	>15000	4000 - 15000	<4000
DBO/DQO	0,5 - 1	0,1 - 0,5	<0,1
Nitrogênio Amoniacal (mg/L)	<400	-	>400
Carbono orgânico total (COT)/DQO	<0,3	0,3 - 0,5	>0,5
Metais Pesados (mg/L)	>2	<2	<2
Biodegradabilidade	Alta	Média	Baixa

De acordo com RENO *et al.* (2008), a fase inicial de funcionamento de um aterro sanitário é chamada de fase acidogênica, na qual ocorre fermentação anaeróbica da matéria orgânica biodegradável gerando ácidos graxos voláteis, intensificada pelo alto teor de umidade dos resíduos. Desta forma, em aterros jovens, o lixiviado é caracterizado por seu pH ácido e pela alta relação DBO/DQO, acima de 0,5, definindo-o como lixiviado de alta biodegradabilidade. O nitrogênio amoniacal está presente no lixiviado em aterros jovens devido à desaminação de aminoácidos durante a destruição de compostos orgânicos (TAŁAŁAJ; BIEDKA; BARTKOWSKA, 2019)

Ainda segundo RENO *et al.* (2008), com o amadurecimento do aterro, na degradação dos resíduos predomina a fase metanogênica, na qual microrganismos metanogênicos se desenvolvem e os ácidos graxos são degradados e convertidos em CH₄ e CO₂, levando ao aumento do pH. A fração orgânica no lixiviado torna-se dominada por compostos refratários (não biodegradáveis), como substâncias húmicas e fúlvicas, resultando em queda da relação DBO/DQO. De acordo com (TAŁAŁAJ; BIEDKA; BARTKOWSKA, 2019), a hidrólise e fermentação da fração nitrogenada de componentes biodegradáveis leva a concentrações elevadas de nitrogênio amoniacal, um dos principais poluentes do lixiviado produzido.

2.1.1. Tecnologias utilizadas para o tratamento de lixiviado

O tratamento de lixiviado proveniente de aterro sanitário tem sido um grande desafio devido à alta complexidade e variabilidade de sua composição. Além disso, as legislações cada vez mais rigorosas impulsionam a busca por novos processos de tratamento como alternativa ou complemento aos processos convencionais já existentes. Combinações entre tratamentos convencionais e avançados para a remoção de contaminantes de lixiviados de aterros sanitários têm sido cada vez mais exploradas, uma vez que um tratamento universal e economicamente viável não é aplicável (COSTA; ALFAIA; CAMPOS, 2019).

Os principais processos utilizados para o tratamento lixiviado estão representados na Figura 1.

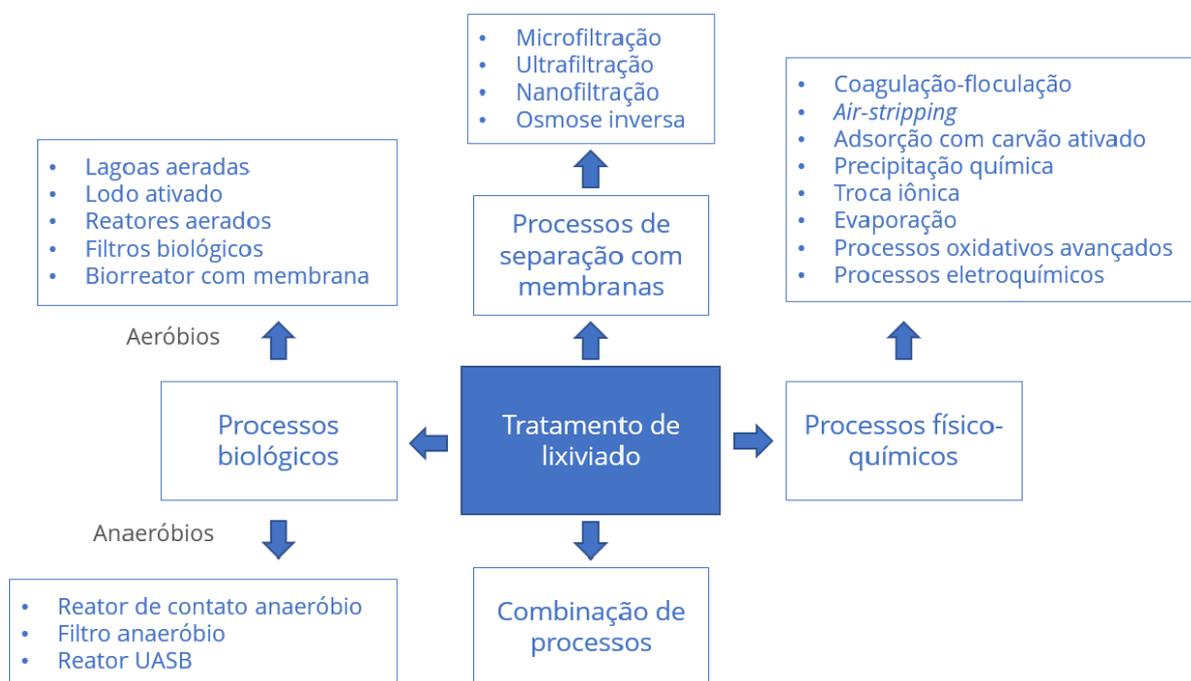


Figura 1 - Principais tecnologias utilizadas no tratamento de lixiviados de aterro sanitário. Fonte: HUPSEL, 2021.

De forma geral, o tratamento de lixiviado compreende a implementação de técnicas que envolvem processos biológicos, físico-químicos, filtração por membranas e tratamentos oxidativos avançados (COSTA; ALFAIA; CAMPOS, 2019). A definição da melhor estratégia de tratamento é uma tarefa altamente desafiadora que depende das características do lixiviado, dos padrões legais de disposição a serem atendidos, da

flexibilidade do tratamento, dos custos do tratamento e da sustentabilidade ambiental e social (WEBLER *et al.*, 2019). A flexibilidade do tratamento se torna ainda mais importante considerando que as características do lixiviado podem variar de forma significativa ao longo da operação.

A relação existente entre a idade do aterro e a composição da matéria orgânica pode fornecer um critério útil para a escolha de um processo de tratamento adequado. O esquema ilustrado na Figura 2 mostra os principais parâmetros a serem avaliados para a escolha de uma estratégia de tratamento apropriada para um determinado lixiviado.

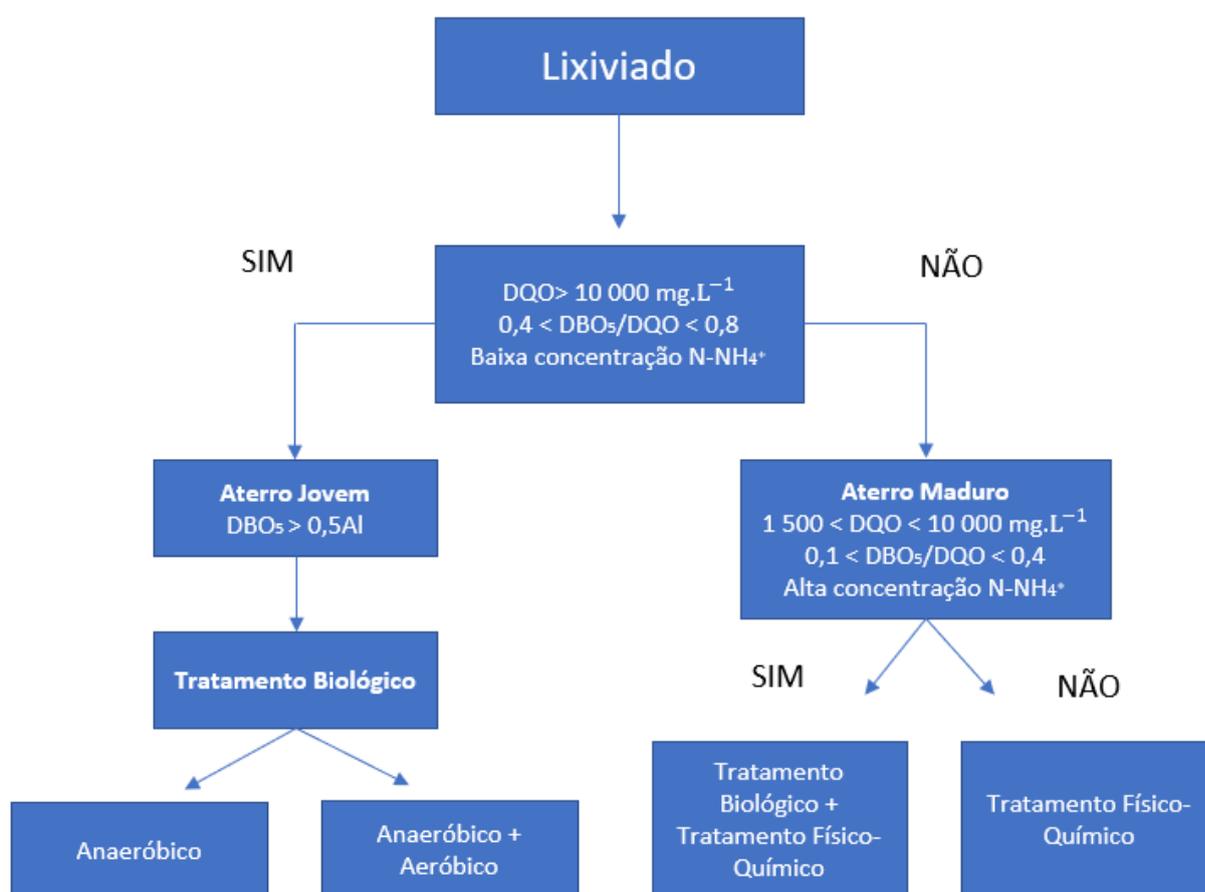


Figura 2 - Parâmetros considerados na seleção do tratamento adequado para o lixiviado. Fonte: Adaptado de COSTA; ALFAIA; CAMPOS (2019).

Por ser simples e de alto custo-benefício, o tratamento biológico é amplamente utilizado para o tratamento de lixiviado contendo altas concentrações de matéria orgânica biodegradável. Os processos biológicos consistem na biodegradação dos compostos orgânicos por microrganismos e são categorizados como aeróbios ou anaeróbios,

dependendo da necessidade de oxigênio dos microrganismos utilizados.

Dentre os processos biológicos utilizados destacam-se os sistemas de lodo ativado, filtros biológicos, reatores anaeróbios, lagoas aeradas, anaeróbicas e facultativas, reatores de batelada sequencial, contadores biológicos, biorreatores com membranas, entre outros (COSTA; ALFAIA; CAMPOS, 2019; PENG, 2017; TAŁAŁAJ; BIEDKA; BARTKOWSKA, 2019). Os tratamentos biológicos são indicados para lixiviados com alta relação DBO/DQO e baixas concentrações de nitrogênio amoniacal, característicos de aterros jovens.

Com o envelhecimento do aterro, a matéria orgânica biodegradável do lixiviado vai sendo consumida, levando a uma redução da relação DBO/DQO. A fração orgânica passa a ser caracterizada por componentes refratários, compostos principalmente por ácidos húmicos e fúlvicos. Além disso, o aumento da concentração de nitrogênio amoniacal e a forte cor escura inibem a proliferação de microrganismos, reduzindo consideravelmente a eficiência dos processos biológicos convencionais.

Desta forma, houve a necessidade da integração de processos físicos e químicos aos processos biológicos de forma a se alcançar eficiências de tratamento compatíveis à este efluente cada vez mais complexo. Segundo RENO *et al.* (2008), os processos físico-químicos são bastante eficientes para a redução de sólidos em suspensão e partículas coloidais, metais pesados, compostos orgânicos não biodegradáveis e nitrogênio amoniacal. Dentre os processos físico-químicos mais utilizados destacam-se a coagulação e floculação, *air stripping*, precipitação química, troca-iônica, adsorção em carvão ativado, processos oxidativos avançados, processos eletroquímicos, entre outros (HUPSEL, 2021, COSTA; ALFAIA; CAMPOS, 2019, RENO *et al.*, 2008).

A combinação de processos biológicos com processos físico-químicos pode ser altamente efetiva pois mitigam os efeitos das desvantagens de processos individuais, contribuindo para uma maior eficácia do tratamento geral (RENO *et al.*, 2008; MÜLLER *et al.*, 2015). Porém, dependendo dos processos requeridos e de suas condições de operação, muitas vezes a utilização pode ser inviável devido ao alto custo do tratamento (HUPSEL, 2021).

Ademais, as legislações cada vez mais rigorosas proporcionam um endurecimento contínuo dos padrões de descarte, levando a busca por novos processos de tratamento como alternativa ou complemento aos processos convencionais supracitados. Entre esses processos, destacam-se os Processos de Separação por Membranas (PSM), mais

especificamente MF, UF, NF e OI.

Os processos de NF são capazes de remover partículas de baixa massa molar, como sais inorgânicos polivalentes e pequenas moléculas orgânicas, enquanto os processos de OI são capazes de remover quase que completamente todos os íons em solução. Já a MF e UF são utilizadas para remoção de pequenas partículas em suspensão, material coloidal, microrganismos e algumas moléculas orgânicas de alta massa molar, sendo utilizados como pré-tratamento para a NF e OI ou em biorreatores com membranas (HABERT; BORGES; NOBREGA, 2006).

Os processos de separação por membranas, apesar de serem considerados processos físicos, geralmente são tratados de forma particular devido sua alta eficiência, apesar da simplicidade de operação e da pequena área que ocupam, além de outras peculiaridades que serão discutidas posteriormente.

De acordo com DE ALMEIDA *et al.* (2020), os processos de separação por membranas, principalmente NF e OI, têm sido utilizados como rota tecnológica para polimento do lixiviado tratado previamente por processos biológicos e/ou físico-químicos ou substituindo, completamente, os processos convencionais existentes. No Brasil, o principal aterro sanitário do estado do Rio de Janeiro, o CTR Seropédica, utiliza sistemas de NF e OI para o tratamento de lixiviado, assim como o aterro sanitário de Belford Roxo, também situado no Rio de Janeiro, que também utiliza estes processos associados à unidades de UF. Outros aterros espalhados pelo Brasil, como o Guamá (Belém-PA) e o CTR Metropolitanado (Pilar-AL), também fazem uso de processos de separação por membranas.

2.2. Processos de Separação por Membranas

Os processos de separação por membranas (PSM) são aqueles que utilizam membranas como barreira seletiva. Segundo HABERT; BORGES; NOBREGA (2006), a membrana pode ser definida como uma barreira seletiva que separa duas fases e que restringe total ou parcialmente o transporte de uma ou mais espécies presentes nas fases, baseada em suas propriedades físicas e químicas. Os PSMs surgiram como alternativa aos processos de separação convencionais, possuindo como vantagem sua alta seletividade, o que proporciona a utilização de unidades mais compactas e eficientes. Dessa forma, os processos de separação por membranas têm sido amplamente utilizados nas mais diversas

áreas, bem como para o tratamento de água e efluentes, produção e concentração de alimentos e bebidas, separação de gases, e diversas outras.

A maior parte das membranas utilizadas em processos industriais são orgânicas sintetizadas a partir de compostos poliméricos como polipropileno, acetato de celulose, poliamidas aromáticas, entre outros. Devido ao alto custo de comercialização, a utilização de membranas inorgânicas, de materiais cerâmicos, por exemplo, ainda é bastante restrita para aplicações nas quais são necessárias resistência à solventes e estabilidade térmica.

De acordo com HABERT; BORGES; NOBREGA (2006), as membranas podem ser classificadas como densas ou porosas, podendo ser isotrópicas, quando possuem morfologia uniforme ao longo de sua espessura, ou anisotrópica, quando há uma variação morfológica ao longo de sua seção transversal, conforme ilustrado na Figura 3. Ainda segundo HABERT; BORGES; NOBREGA (2006), as membranas anisotrópicas são caracterizadas por uma região superior extremamente fina, podendo esta ser densa ou com poros pequenos, chamada de “pele”, suportada em uma camada porosa mais grossa. Caso as duas regiões sejam formadas por um único material, a membrana é definida como anisotrópica integral, caso sejam formadas por materiais diferentes, é chamada de anisotrópica composta.

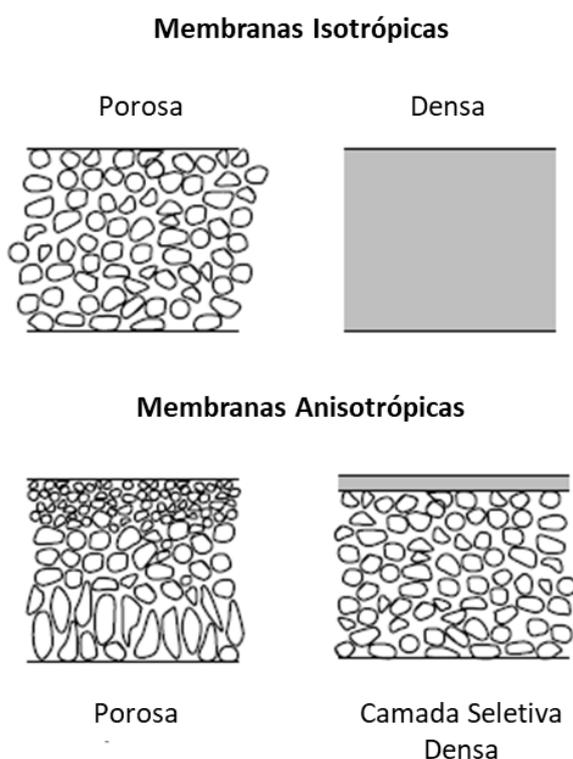


Figura 3 – Representação dos principais tipos de membranas. Fonte: Adaptado de BAKER, 2012.

A separação de solutos por membranas porosas é principalmente função do tamanho molecular e da distribuição do tamanho dos poros. Em geral, apenas moléculas que diferem consideravelmente em tamanho podem ser separadas efetivamente por membranas porosas (BAKER, 2012). Já nas membranas densas, a permeação ocorre através de espaços intermoleculares existentes na matriz polimérica que constitui a membrana, deste modo, a separação dos componentes está diretamente relacionada à sua taxa relativa de transporte dentro da membrana, que é determinada por sua difusividade e solubilidade no material no material da membrana. Desta forma, as membranas densas são capazes de separar componentes de tamanho semelhante se sua concentração no material da membrana (ou seja, sua solubilidade) diferir significativamente (BAKER, 2012).

Os PSMs, além de poderem ser operados com escoamento frontal (*DeadEnd*), como nos processos de filtração convencional, ou com escoamento tangencial (*Cross Flow*), conforme ilustrado na Figura 4.

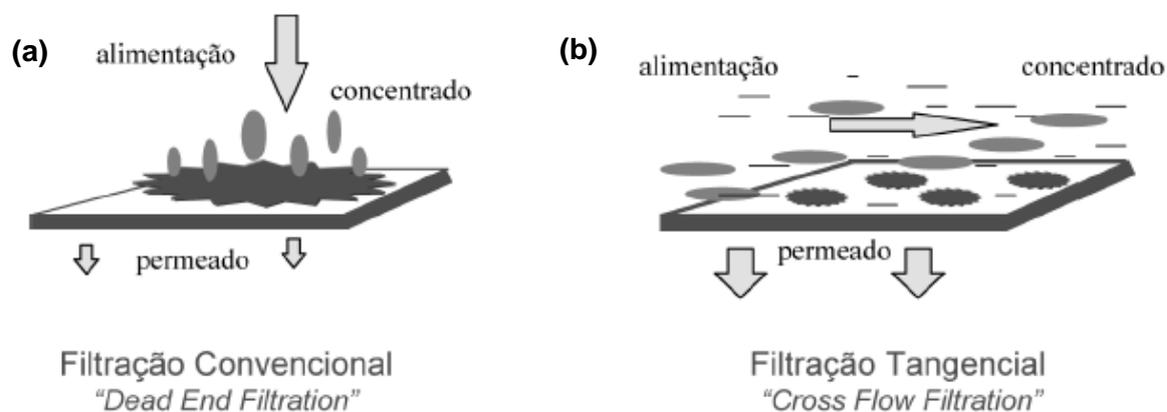


Figura 4 – Filtração frontal (a) e filtração tangencial (b). Fonte: HABERT; BORGES; NOBREGA, 2006.

Para o caso em que o escoamento é frontal, a corrente de alimentação é bombeada diretamente em direção à membrana, o permeado passa através da mesma enquanto o soluto fica retido, acumulando-se na superfície. Este tipo de configuração colabora para o fenômeno de polarização da concentração, formando uma torta cada vez mais espessa na superfície da membrana sendo indicada apenas para o tratamento de efluentes com baixa concentração de sólidos (HABERT; BORGES; NOBREGA, 2006).

Já para o caso no qual o escoamento é tangencial, a corrente de alimentação esco paralelamente à superfície da membrana, promovendo o arraste do soluto e limitando seu acúmulo, o que conseqüentemente limita a espessura da região polarizada. Em processos contínuos, o fluxo de permeado tende a atingir valores constantes em questão de minutos, formando uma torta com menor espessura se comparada ao modo de operação descrito anteriormente.

Dentre os PSM de maior destaque nas aplicações industriais estão aqueles que o utilizam o gradiente de pressão como força motriz. Entre eles, destacam-se a Microfiltração (MF), Ultrafiltração (UF), Nanofiltração (NF) e a Osmose Inversa (OI).

A MF e a UF são processos bastante semelhantes, caracterizados pela utilização de membranas porosas que funcionam como peneiras moleculares, sendo diferenciados apenas pelo tamanho dos poros e, conseqüentemente, pelo tamanho do soluto que são capazes de reter, além da pressão de filtração aplicada. As membranas de MF são capazes de reter sólidos em suspensão, partículas coloidais e bactérias, com diâmetros que variam de 0,05 a 10 μm . Já as membranas de UF são capazes de reter ainda vírus e macromoléculas dissolvidas, com diâmetros de poro que variam de 0,005 a 0,05 μm (BAKER, 2012).

A OI possui poros tão pequeno, inferiores a 0,0001 μm , que são consideradas membranas densas, tornando seu mecanismo de permeação completamente diferente dos processos supracitados. Ainda segundo BAKER (2012), esse diâmetro de poro se equivale ao movimento das cadeias poliméricas que formam a membrana, desta forma, o mecanismo de separação mais aceito é o modelo de sorção-difusão, no qual o soluto permeia a membrana dissolvendo-se no seu material e difundindo através de um gradiente de concentração. Devido a essas características, os processos de OI são capazes de remover quase que totalmente moléculas solúveis e íons em solução, sendo amplamente aplicados para dessalinização. Além disso, essas características tornam necessária a utilização de altas pressões de operação.

O processo de NF é considerado intermediário entre a UF e a OI, sendo capaz de reter pequenas moléculas orgânicas, com corte de 200 a 2000 Da, e íons polivalentes. Segundo METCALF; EDDY (2003), a rejeição de sais por membranas de NF é mais complicada e depende tanto do tamanho molecular quanto dos efeitos de exclusão de Donnan causados pelos grupos ácidos ligados à cadeia polimérica. O processo de NF será apresentado com mais detalhe nos próximos itens.

As principais características dos processos de separação por membranas que utilizam a pressão como força motriz estão representadas na Tabela 2.

Tabela 2 – Principais características dos processos que utilizam a pressão como força motriz. Fonte: Adaptado de HABERT; BORGES; NOBREGA, 2006.

Processo	ΔP (bar)	Diâmetro de poros das membranas (μm)	Materiais retidos	Materiais que permeiam
OI	15–80	< 0,001	Todo material solúvel ou em suspensão	Água (solvente)
NF	4–25	0,001–0,005	Moléculas de massa molar média (500 < MM < 2.000 Da)	Água, sais, moléculas de baixa MM
UF	1–7	0,005–0,05	Coloides, macromoléculas (MM > 5.000 Da)	Água, moléculas de média MM
MF	0,5–2	0,05–10	Materiais em suspensão, bactérias (MM > 500 KDa)	Água, moléculas de alta MM

2.2.1. Nanofiltração

A Nanofiltração (NF) é um processo de separação por membranas que utiliza a pressão como força motriz, considerado intermediário aos processos de Ultrafiltração (UF) e Osmose Inversa (OI) (HABERT; BORGES; NOBREGA, 2006). Em comparação a estes dois processos, a NF tem como vantagem a utilização de pressões de operação menores e fluxos maiores em relação aos processos de OI, apesar da baixa retenção de íons monovalentes, e maior grau de retenção em relação aos processos de UF (PENG, 2017). Pode-se dizer que este processo consiste no limite entre a UF e a OI quanto a natureza mista da morfologia da membrana.

Como mencionado anteriormente, membranas de NF são capazes de reter pequenas moléculas orgânicas, com corte de 200 a 2000 Da, pelo mecanismo de exclusão por tamanho, porém, quando se trata da rejeição de sais e moléculas orgânicas com diâmetro inferior aos poros da membrana, o mecanismo é um pouco diferente, inclusive se comparado às membranas de OI. A rejeição destes componentes por membranas de NF depende tanto do tamanho molecular quanto dos efeitos de exclusão de Donnan causados pelos grupos ácidos ligados ao material polimérico. Os grupos carregados tendem a excluir íons da mesma carga, particularmente íons multivalentes, enquanto são

livremente permeáveis a íons de carga oposta, particularmente íons multivalentes (METCALF; EDDY, 2003; BAKER, 2012).

Membranas de NF neutras rejeitam os vários sais moléculas orgânicas de acordo com o tamanho molecular, então a ordem de rejeição é simplesmente relacionada ao tamanho dos íons, sendo que íons maiores são rejeitados mais efetivamente. Quando se trata de membranas com carga superficial positiva ou negativa, a rejeição é afetada tanto pelo tamanho molecular quanto pela carga dos íons. Segundo BAKER (2012), o efeito de exclusão de Donnan faz com que as membranas excluam seletivamente íons da mesma carga da membrana, permitindo que íons de carga oposta passem mais facilmente. Isso leva a um padrão complexo de rejeição de íons, com alguns íons sendo rejeitados de forma mais efetiva do que outros, dependendo de suas propriedades de tamanho e carga. Em geral, as membranas de NF são altamente seletivas e podem ser adaptadas para rejeitar tipos específicos de íons com base em suas propriedades de tamanho e carga.

As membranas de NF, podem variar em relação a sua geometria, plana ou cilíndrica, ou em relação a forma como estão dispostas, ou seja, de acordo com o tipo de módulo utilizado. Entre os principais tipos de módulos estão os tubulares e de fibras ocas, para membranas com geometria cilíndrica, e os módulos em espiral ou placa e quadro para as membranas com geometria plana (METCALF; EDDY, 2003).

Devido a sua construção simples, robusta e compacta, com alta relação área/volume, o tipo de módulo mais amplamente utilizado na indústria são os módulos em espiral, além do custo relativamente baixo por conta da economia de escala. Este é formado por pares de folhas de membranas planas, com um espaçador entre elas, que serve como canal de escoamento da corrente permeada, este conjunto é denominado “envelope”. Os envelopes são separados entre si por outros espaçadores, que servem como canal de escoamento da corrente de alimentação, e enrolados em torno de um tubo coletor central. O conjunto é selado externamente por uma resina epóxi e alocado em um vaso de pressão, que pode receber de 1 a 8 módulos. A alimentação do módulo é feita tangencialmente à superfície das membranas e o permeado percorre todo o caminho em espiral até ser coletado no tubo central, enquanto o concentrado segue tangencialmente à membrana saindo no sentido oposto à alimentação. A construção do módulo e os fluxos de alimentação, permeado e concentrado podem ser visualizados na Figura 5.

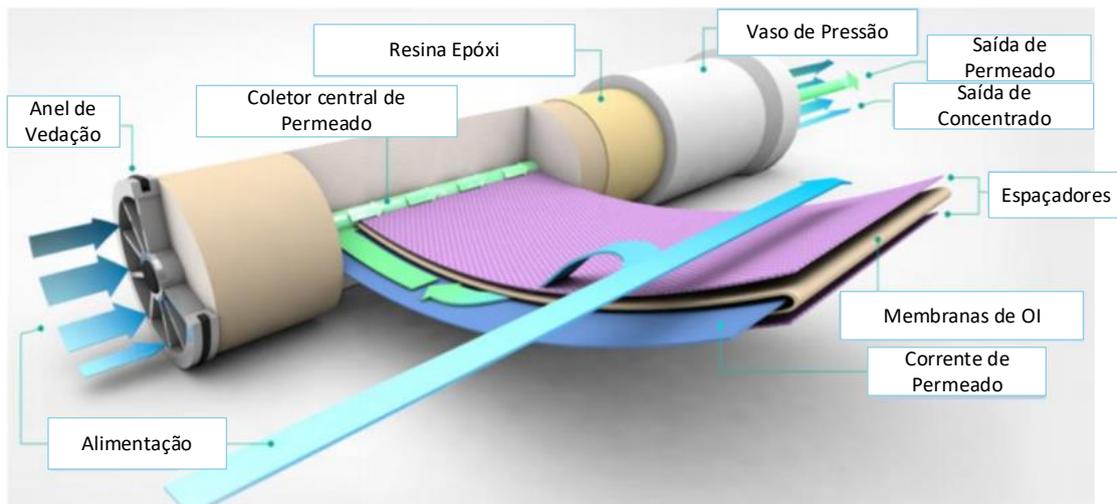


Figura 5 - Representação esquemática de um módulo em espiral. Fonte: Adaptado de Zotti, 2019.

Os módulos em espiral podem ser construídos com diferentes tipos de membranas, diâmetros (4, 6 ou 8 polegadas), comprimentos, espessura e layout de espaçadores e área de permeação, o que faz com que possam ser utilizados para uma grande variedade de aplicações.

Os sistemas industriais, nos quais se exigem grandes áreas de filtração de forma a suprir as demandas de produção, são caracterizados pela combinação de vários vasos de pressão que podem estar dispostos das seguintes formas:

- Em série: Quando o concentrado de um vaso é utilizado para a alimentação do vaso subsequente (Figura 6). Essa disposição não é muito comum pois as condições de escoamento nos elementos após o primeiro estágio ficam bastante prejudicadas, intensificando os efeitos de incrustações devido à queda da velocidade de escoamento e ao aumento da concentração do soluto.

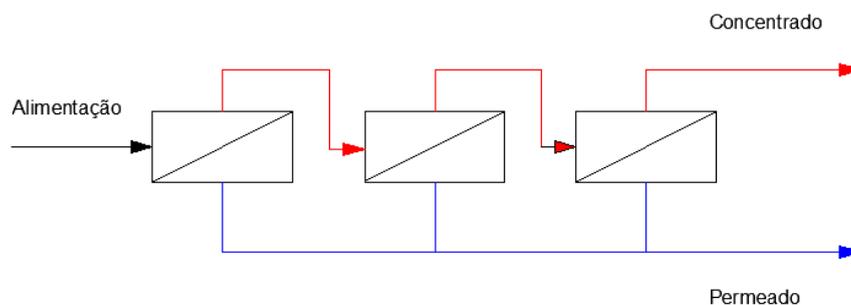


Figura 6 – Vasos conectados em série. Fonte: Elaboração própria.

- Em paralelo: Quando a corrente de alimentação é dividida e os módulos são alimentados paralelamente (Figura 7). Esta configuração gera condições de escoamento iguais em todos os vasos, além de minimizar os efeitos da concentração da corrente processada.

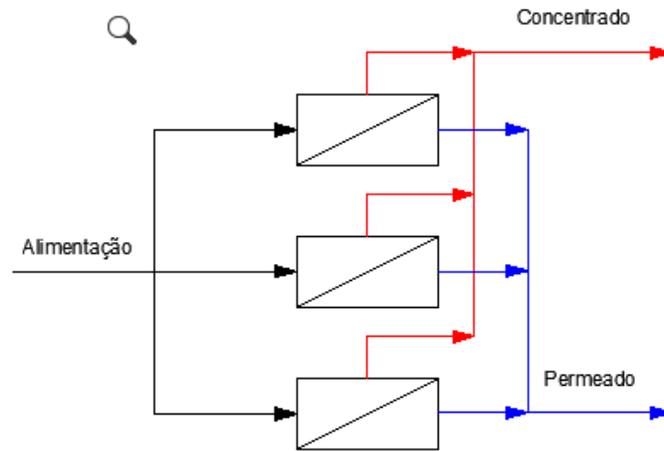


Figura 7 - Vasos disposto em paralelo. Fonte: Elaboração própria.

- Em cascata cônica: É uma combinação entre os arranjos em série e em paralelo, no qual os vasos são dispostos em quantidade decrescente ao longo de cada estágio (conjunto de vasos em paralelo) (Figura 8). Segundo SCHÄFER; FANE (2021), a redução da quantidade de vasos nos estágios subsequentes mantém as condições de escoamento ao longo dos estágios, sendo este um arranjo amplamente utilizado em grandes plantas industriais. Porém, trabalhar com múltiplos estágios, assim como no modelo em série, pode levar a intensificar as incrustações nos estágios finais devido ao aumento da concentração de soluto.

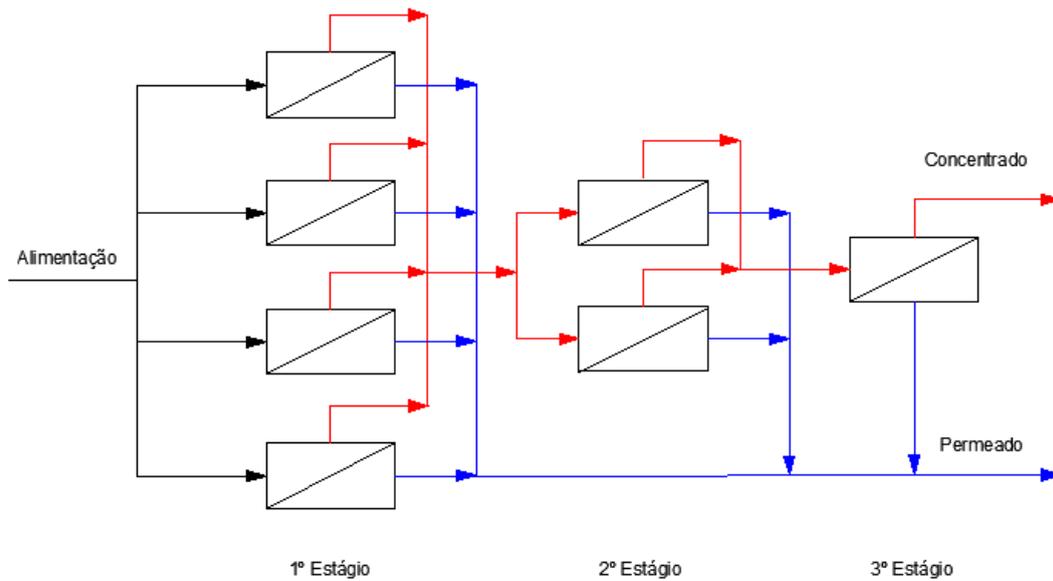


Figura 8 – Arranjo em cascata cônica. Fonte: Elaboração própria.

Além dos arranjos mencionados acima, existe uma outra configuração na qual o permeado do primeiro estágio é utilizado como alimentação do estágio subsequente. Esta, também conhecida como duplo passo, é utilizada para quando a qualidade do permeado do primeiro estágio não atinge os parâmetros exigidos. A configuração em duplo passo está representada na Figura 9.

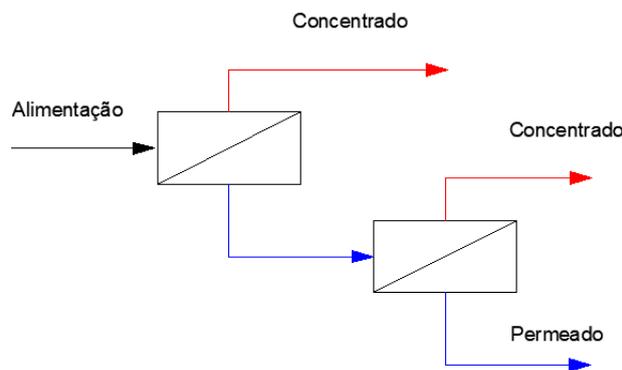


Figura 9 – Configuração em duplo passo. Fonte: Elaboração própria.

Para seleção da configuração ideal para um determinado processo, deve ser considerada a solução a ser tratada e seu potencial de incrustação, além da vazão disponível para tratamento. É importante se atentar também às condições de escoamento permitidas pelas membranas. Para um determinado módulo existe uma vazão de

alimentação máxima, de modo a evitar grandes perdas de carga que podem levar ao rompimento do módulo, uma vazão mínima, de forma a controlar os efeitos da polarização da concentração, e recuperações máximas por estágio e global, de forma se evitar que os componentes presentes na solução ultrapassem os limites de solubilidade (SCHÄFER; FANE, 2021). Esses limites são apresentados nas folhas de dados das membranas, disponibilizadas pelos fornecedores.

A tecnologia NF oferece uma abordagem versátil para atender a vários objetivos de qualidade de água e efluentes, como controle de contaminantes orgânicos, inorgânicos e microbianos, além de alta taxa de rejeição de íons polivalentes e de matéria orgânica dissolvida (PENG, 2017), sendo utilizado para as mais diversas áreas de aplicação, incluindo o tratamento de lixiviado de aterro sanitário. Um maior detalhamento da aplicação de processos de NF para o tratamento de lixiviado será apresentado no item 2.2.2.

2.2.1.1. Parâmetros de Desempenho das Membranas e Módulos

Nos PSM que utilizam a pressão como força motriz, existem alguns parâmetros que podem ser utilizados como indicadores do desempenho da membrana, entre eles estão o fluxo de permeado, a permeabilidade (ou permeância), a rejeição e o diferencial de pressão axial. A recuperação de permeado também é um parâmetro utilizado na análise do processo de NF sendo definido como a razão entre a vazão de permeado e a vazão de alimentação, os efeitos da recuperação de permeado no processo serão discutidos no item 2.2.5.2. O fluxo de permeado (J) é caracterizado como a quantidade de matéria que passa através de uma área unitária de membrana por unidade de tempo (Equação (1)), o qual é geralmente expresso em $L/m^2.h$, sendo este um indicativo da produtividade da membrana. O comportamento do fluxo de permeado ao longo do processo de permeação é utilizado como um indicativo dos efeitos das incrustações, fenômeno este que será descrito nos próximos itens.

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

Onde:

J = Fluxo de permeado

Q_p = Vazão de permeado

A = Área da membrana

A permeância, dada em $L/m^2.h.bar$, é definida como a capacidade de permeação da membrana por unidade de área por unidade de pressão. A permeância de uma membrana pode ser afetada pelas suas interações com os solutos, sendo dependente das características da membrana e da solução a ser processada. Assim como o fluxo de permeado, a permeância também pode ser utilizada como indicativo dos efeitos das incrustações. A permeância de uma membrana pode ser calculada a partir do fluxo de permeado conforme a Equação (2).

$$L_p = \frac{J}{P_{filt}} \quad (2)$$

Onde:

L_p = Permeância ($L/m^2.h.bar$)

J = Fluxo de permeado ($L/m^2.h$)

P_{filt} = Pressão de Filtração (bar)

A rejeição (Rej) está relacionado com a razão entre a concentração do soluto no permeado e a concentração de soluto na alimentação. Esta razão está diretamente ligada a capacidade de retenção de um ou mais componentes pela membrana, sendo determinada pela Equação (3). A rejeição pode ser utilizada para analisar a integridade de uma membrana, visto que uma queda deste parâmetro para um determinado soluto, pode indicar a degradação da camada seletiva, que pode ocorrer por desgaste natural, ataque de agentes químicos, entre outros.

$$R_j(\%) = \left(1 - \frac{C_p}{C_o}\right) \times 100 \quad (3)$$

Onde:

R_j = Índice de rejeição

C_p = Concentração de soluto no permeado

C_o = Concentração de soluto na alimentação

Em módulos de permeação em espiral, a diferença de pressão axial (ΔP_{Axial}), caracterizada pela diferença entre a pressão de alimentação do módulo e a pressão na saída da corrente concentrada (Equação (4)), é um parâmetro de extrema importância. O acúmulo de material nos canais de escoamento da membrana pode levar a um aumento de pressão axial que, dependendo de sua intensidade, pode levar ao rompimento do módulo.

$$\Delta P_{Axial} = P_{Alim} - P_{Conc} \quad (4)$$

Onde:

ΔP_{Axial} = Diferença de Pressão Axial

P_{Alim} = Pressão na entrada do canal de alimentação

P_{Conc} = Pressão na saída da corrente concentrada

2.2.2. Nanofiltração no Tratamento de Lixiviado

Com o envelhecimento dos aterros e consequente geração de lixiviados estabilizados ricos em compostos recalcitrantes, atrelado aos padrões de descarte cada vez mais rigorosos na maioria dos países, a tecnologia de membranas tem sido bastante difundida no tratamento de lixiviado de aterro sanitário. Os PSM, principalmente quando combinados aos processos convencionais de tratamento (biológico e físico-químicos), têm apresentado alta eficiência para remoção de DQO, DBO, amônia e micropoluentes do lixiviado de aterros maduros (COSTA; ALFAIA; CAMPOS, 2019; LI; WANG; DU, 2010).

Devido à alta capacidade de retenção de grande parte dos contaminantes presentes no lixiviado (compostos orgânicos, inorgânicos e microbianos), a NF tem se mostrado uma alternativa bastante interessante, principalmente quando utilizada como pós-tratamento dos processos convencionais.

Diversos autores citam a NF como alternativa ao processo de OI. De acordo com

a Tabela 3, apesar de a OI apresentar uma remoção alta de todos os principais contaminantes presentes no lixiviado de aterro sanitário, a NF possui um comportamento similar na remoção de DQO, AOX (compostos halogenados) e sais polivalentes, caracterizado pela alta remoção de sulfato. No entanto, de acordo com SCHÄFER; FANE (2021), a aplicação de NF como um processo único não é muito comum devido as baixas remoções de compostos nitrogenados e sais monovalentes, tornando necessária a utilização de processos adicionais para remoção desses componentes, tornando o processo mais complexo. Apesar disso, as baixas pressões operacionais e maior fluxo de permeado levam à um menor consumo energético, além de sua baixa rejeição à íons monovalentes resultar em um menor volume de concentrado produzido, o que pode tornar mais vantajosa sua utilização (RENOU *et al.*, 2008; CHAUDHARI; MURTHY, 2010; KOŠUTIĆ; DOLAR; STRMECKY, 2015; PENG, 2017; HUPSEL, 2021; SCHÄFER; FANE, 2021).

Tabela 3 - Comparação entre os processos de NF e OI na remoção dos principais contaminantes de lixiviado de aterro sanitário. Fonte: Adaptado SCHÄFER; FANE, 2021.

Parâmetro	Unidade	NF	OI
Retenção de DQO	%	90 - 99	92 - 99
Retenção de AOX	%	85 - 93	90 - 96
Retenção de N-NO ₃	%	10 - 20	83 - 93
Retenção de N-NO ₄	%	10 - 20	86 - 94
Retenção de Cloreto	%	5 - 10	98 - 99,6
Retenção de Sulfato	%	94 - 98	99 - 99,9
Retenção de Metais Pesados	%	85 - 96	88 - 97
Fluxo de Permeado	L/m ² .h	20 - 80	10 - 20
Recuperação de Água	%	75 - 85	70 - 80
Pressão de Filtração	bar	10 - 30	40 - 65

Diversos estudos têm sido realizados para avaliar a eficiência dos processos de NF no tratamento de lixiviado de aterro sanitário, apresentando resultados bem promissores.

LI; WANG; DU (2010) estudaram a NF como pós-tratamento de um processo com biorreatores com membranas BRM. Para tal, foram utilizadas membranas de fibras ocas de poliamida, desenvolvidas pelos próprios autores. O lixiviado a ser tratado foi

proveniente de um aterro jovem contendo de 4670 a 6700 mg/L de DQO e 820 a 960 mg/L de nitrogênio. Após o tratamento com BRM foram alcançados valores de 568 a 850 de DQO e 2 mg/L de N-NH₄⁺, alcançando concentrações inferiores à 100 mg/L de DQO após tratamento com NF, indicando que o processo combinado estava adequado para o tratamento daquele efluente. Os autores também observaram uma queda do fluxo de permeado nos 6 primeiros dias de operação resultado de incrustações na superfície da membrana e, após procedimento de limpeza com HCl 0,01 mol L⁻¹ e um detergente não informado, foi possível alcançar 96% do fluxo inicial.

KOŠUTIĆ; DOLAR; STRMECKY (2015) compararam o desempenho de membranas comerciais de NF (NF90 e NF270) e OI (XLE) no tratamento de lixiviado contendo aproximadamente 1720 mg/L de DQO, 1260,5 mg/L de TOC e 1147,6 mg/L de nitrogênio amoniacal. O efluente inicialmente foi pré-tratado por um processo de coagulação e floculação, reduzindo para 27,9, 58,6 e 7,9% os parâmetros supracitados, e em seguida passou pelos processos de NF e OI, resultando em remoção acima de 90% de DQO e TOC. As membranas NF90 e XLE apresentaram significativa remoção de nitrogênio amoniacal, 88,1% e 88,9% respectivamente, enquanto a NF270 teve baixa rejeição, em torno de 37,1%. Todas as membranas foram fortemente afetadas por incrustações e o fluxo de permeado não foi completamente recuperado após limpeza alcalina, indicando a ocorrência de incrustações irreversíveis.

DE ALMEIDA *et al.* (2020) avaliaram a viabilidade técnica e econômica da utilização de NF no tratamento de lixiviado de aterro após pré-tratamento por um processo físico-químico, contendo em torno de 2258 mg/L de DQO e 821 mg/L de substâncias húmicas. Para análise do processo foram utilizadas membranas comerciais SR100 e NP030 em escala de bancada, com pressão de operação variando entre 6 e 9bar, resultando em remoção em torno de 90% das substâncias húmicas e valores de DQO inferiores a 250 mg/L. Os autores também observaram queda contínua do fluxo de permeado ao longo dos testes, associando isto à adsorção de compostos húmicos e fúlvicos na superfície das membranas. Após procedimentos de limpeza química não conseguiram a recuperação completa das membranas, o que foi relacionado ao surgimento de incrustações irreversíveis.

Esta abordagem utilizada por DE ALMEIDA *et al.* (2020), a utilização da NF como pós-tratamento de um processo físico-químico, tem sido amplamente utilizada por diversos autores. MORAVIA (2010), MARIAN; NGHIEM (2010) e DE ALMEIDA *et*

al. (2020) também observaram altas remoções de DQO, acima de 80%, porém, a concentração de nitrogênio amoniacal no efluente final não estava de acordo com os padrões de descarte da maioria dos países.

HUPSEL (2021) utilizou uma abordagem bem interessante, utilizando os processos de UF e NF como pré-tratamento para OI no tratamento de um lixiviado com alta concentração de $N-NH_4^+$, em diferentes rotas nas quais utilizava adição de ácido sulfúrico até atingir pH 5 em diferentes etapas do tratamento e adsorção em carvão ativado. O objetivo principal deste trabalho foi avaliar a remoção de nitrogênio em cada etapa. Foram observadas remoções acima de 96% dos principais parâmetros como turbidez, condutividade iônica, DQO, alcalinidade e nitrogênio amoniacal.

Embora os estudos mencionados na sessão anterior tenham utilizado diferentes abordagens para avaliar a utilização da NF no tratamento de lixiviado de aterro sanitário de diferentes idades e pré-tratamentos, todos tiveram que lidar com problemas relacionados à queda do fluxo de permeado ao longo do tempo. Este é um problema enfrentado por todos os PSM utilizados nas mais diversas aplicações e é decorrência de fenômenos relacionados a polarização da concentração e a deposição de diferentes espécies na superfície e nos poros das membranas, denominado de incrustações ou *fouling*. Segundo SCHÄFER; FANE (2021), estes podem limitar a competitividade do processo, aumentando os custos com energia, mão de obra adicional para manutenção e limpeza química excessiva que resulta em redução da vida útil da membrana, podendo inviabilizar o processo.

2.2.3. Polarização da Concentração

A polarização da concentração é um fenômeno inerente a todos os processos de transporte seletivo, sendo caracterizada pela concentração de soluto na região próxima à superfície da membrana, gerando resistência à transferência de massa e, conseqüentemente, queda do fluxo de permeado. Adicionalmente, a maior concentração de soluto próximo a superfície da membrana pode tanto favorecer seu transporte através da mesma, contribuindo para redução da seletividade do processo, quanto levar a precipitação de componentes em sua superfície.

O fenômeno de polarização da concentração está esquematizado na Figura 4, na qual J representa o fluxo de permeado, C_p a concentração do soluto no permeado, C a

concentração média do soluto na região polarizada, C_m a concentração máxima do soluto na região polarizada, C_o a concentração de soluto na alimentação, J_d o fluxo difusivo e δ a espessura da região polarizada.

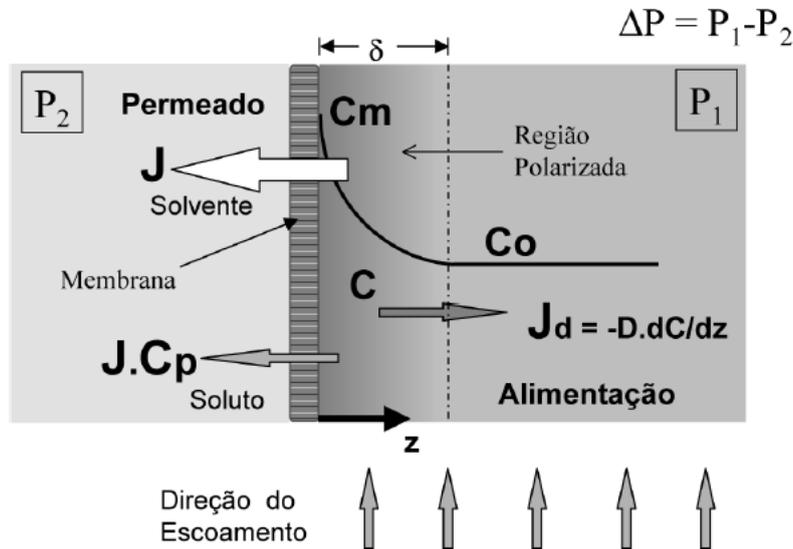


Figura 10 – Representação esquemática do mecanismo de polarização da concentração.
Fonte: HABERT; BORGES; NOBREGA, 2006.

Os efeitos da polarização da concentração podem ser facilmente visualizados ao se analisar o comportamento do fluxo de permeado em diferentes pressões de operação, comparando um solvente puro com uma solução contendo solutos que são totalmente ou parcialmente retidos pela membrana.

Ao se processar um solvente puro, o fluxo de permeado aumenta de forma linear e contínua com o aumento da pressão filtração, conforme ilustrado na Figura 11. Ao se processar uma solução contendo solutos que são retidos pela membrana, o aumento da pressão de filtração proporciona o aumento do fluxo nas pressões mais baixas, no entanto, o aumento do fluxo de permeado leva ao aumento da concentração das espécies retidas na região próxima à superfície da membrana. Esse aumento da concentração de soluto leva a formação da camada de polarização, o que gera uma resistência adicional à transferência de massa e, conseqüentemente, redução do fluxo. A partir de uma determinada pressão de filtração, um incremento desta resulta em um aumento equivalente da resistência à transferência de massa, não afetando o fluxo de permeado. Este valor constante para o fluxo é chamado de fluxo limite, a partir do qual qualquer

incremento de pressão leva apenas ao aumento da camada polarizada, mantendo o fluxo de permeado constante.

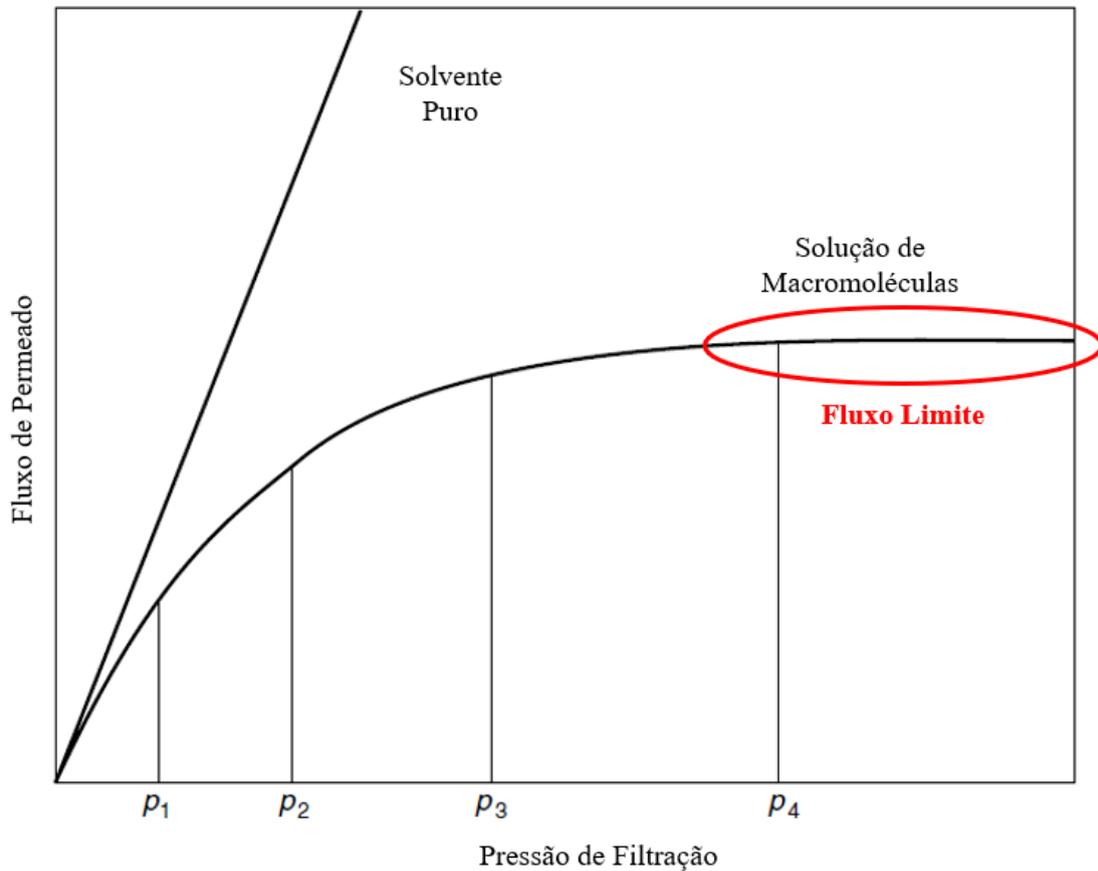


Figura 11 –Efeito da pressão na formação da camada de Polarização. Fonte: Adaptado de BAKER, 2012.

É importante frisar que a polarização da concentração é totalmente reversível e está diretamente ligada a concentração de solutos na solução processada e às condições de escoamento da corrente de alimentação, quanto maior o Reynolds (Re), maior a velocidade tangencial e menor a espessura da região polarizada. Apesar disso, sua ocorrência pode dar origem a outros fenômenos que prejudicam irreversivelmente o desempenho da membrana, como incrustações por deposição, incrustações por precipitação e bioincrustações. Segundo BAKER (2012), a longo prazo, o melhor desempenho de um sistema de membranas é alcançado quando o mesmo opera em pressões inferiores P_3 (Figura 11), pois, em pressões mais elevadas, o material na superfície da

membrana pode se compactar e/ou precipitar, formando uma camada de material depositado com menor permeabilidade levando à queda do fluxo e ao surgimento de incrustações irreversíveis.

2.2.4. Incrustações e outros problemas operacionais

Em processos de separação por membranas, principalmente quando aplicados para o tratamento de lixiviado de aterro sanitário, é comum observar, após decaimento inicial acentuado, uma queda contínua e mais lenta no fluxo de permeado ao longo do tempo de operação. Esta queda indica que outros fenômenos, além da polarização de concentração, estão presentes (Figura 12). A variação do fluxo ao longo do tempo é atribuída a possíveis alterações na superfície da membrana, provocadas pelas espécies presentes na solução tratada. Estas, são relacionadas à formação de incrustações.

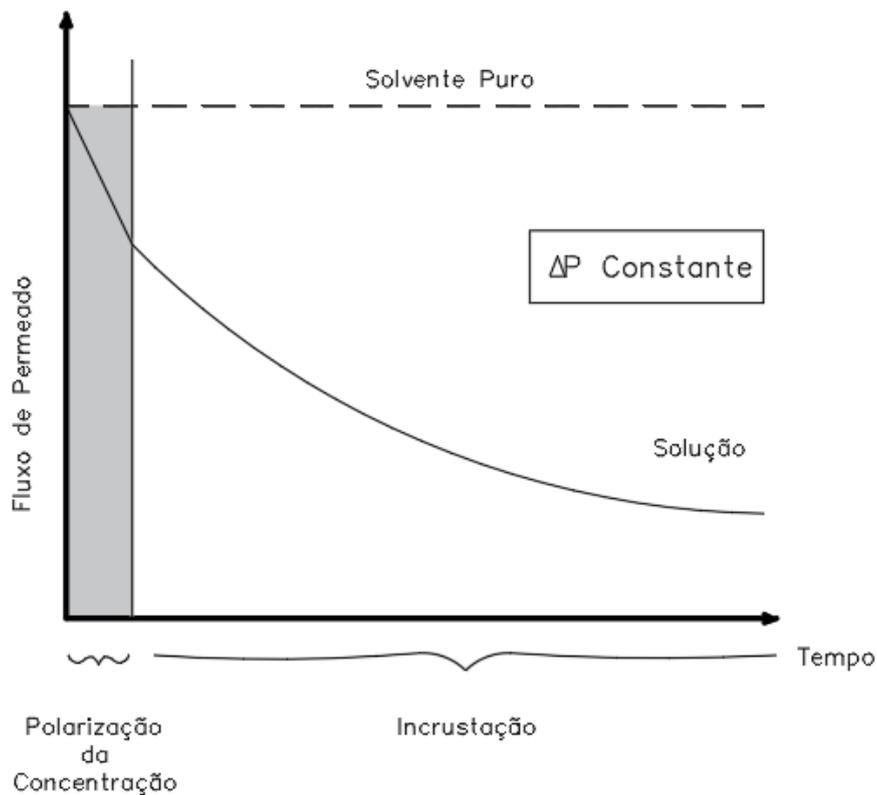


Figura 12 – Variação do fluxo de permeado com o tempo em um processo com escoamento tangencial. Fonte: Adaptado de HABERT; BORGES; NOBREGA (2006).

Incrustação ou *fouling* pode ser definido como a deposição de substâncias suspensas ou dissolvidas de forma irreversível ou parcialmente irreversível na superfície externa, espaçadores ou poros da membrana, sendo esta influenciada por diversos parâmetros físicos e químicos, tais como a concentração do soluto, temperatura, pH e força iônica (HABERT; BORGES; NOBREGA, 2006). Os principais fenômenos envolvidos no processo de incrustação estão descritos a seguir.

- Adsorção de Compostos Orgânicos

A adsorção desempenha um papel importante na incrustação das membranas de NF por compostos orgânicos, sendo muitas vezes considerada como uma primeira etapa para outros fenômenos (SCHÄFER; FANE, 2021). O fenômeno de adsorção pode ser definido como as interações que ocorrem entre os solutos presentes na solução a ser processada e o material da membrana (HABERT; BORGES; NOBREGA, 2006), porém os mecanismos envolvidos ainda não são completamente compreendidos.

A adsorção pode ocorrer tanto na superfície (Figura 13.a) quanto no interior dos poros (Figura 13.b), este último para o caso em que o diâmetro do soluto é inferior ao diâmetro do poro da membrana.

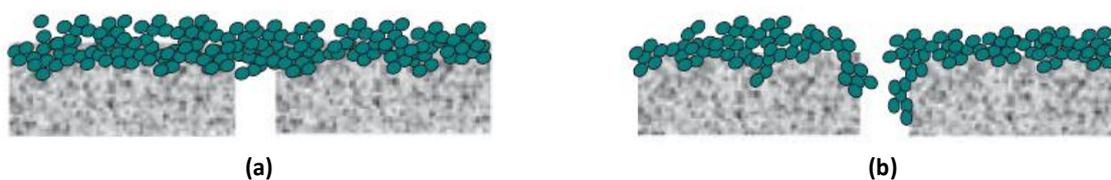


Figura 13 – Fenômeno de adsorção de soluto (a) na superfície e (b) no poro da membrana. Fonte: Adaptado de SCHÄFER; FANE, 2021.

De acordo com HABERT; BORGES; NOBREGA (2006), quando a adsorção ocorre no interior dos poros ocorrem modificações mais severas, tanto no fluxo permeado como na capacidade seletiva da membrana. A adsorção de moléculas na parede dos poros tem como consequência uma diminuição efetiva no diâmetro destes, resultando em queda do fluxo permeado e um aumento da rejeição da membrana, podendo também levar ao

entupimento dos poros.

Quando se trata de adsorção de compostos orgânicos, as substâncias húmicas, como ácidos húmicos e fúlvicos característicos do lixiviado de aterro sanitário, merecem uma atenção especial. A adsorção desses componentes pode ocorrer tanto na superfície das membranas quanto no interior de seus poros, podendo interagir com esta de diversas maneiras.

Substâncias húmicas possuem, geralmente, carga negativa devido a presença de grupos funcionais ionizáveis. Desta forma, a adsorção desses compostos pode levar a uma alteração da carga superficial da membrana, podendo facilitar a ocorrência de novas incrustações. As substâncias húmicas também podem interagir com cátions multivalentes levando à formação de complexos com interações específicas que podem afetar a retenção das membranas e a formação de incrustações inorgânicas e camada gel (SCHÄFER; FANE, 2021).

Segundo RAUTENBACH; KOPP; HERION (1989), a adsorção de compostos orgânicos leva a formação de um filme condicionador que permite a adesão de bactérias, levando ao surgimento de bioincrustações. Ademais, as substâncias húmicas podem sofrer mudanças conformacionais em resposta às condições químicas e hidrodinâmicas, o que pode afetar sua capacidade de adsorção e aglomeração.

A interação de compostos orgânicos com as membranas pode ser bastante complexa, dependendo de diversos fatores, como: composição do lixiviado, pH, concentração de íons, fluxo de permeado e das características da membrana. Compreender essas interações é importante para desenvolver estratégias de mitigação da incrustação, como a pré-tratamento, o ajuste do pH e a modificação da superfície da membrana de forma a reduzir a aderência desses compostos (SCHÄFER; FANE, 2021).

- Deposição de material em suspensão ou coloides

A deposição de sólidos suspensos, tais como coloides, moléculas orgânicas, produtos de corrosão, hidróxido de ferro, algas e materiais particulados finos, pode ocorrer gradativamente na superfície da membrana, podendo gerar o entupimento do canal de alimentação dos módulos.

Segundo SCHÄFER; FANE (2021), coloides são definidos como partículas finas suspensas na faixa de tamanho de alguns nanômetros até alguns micrômetros. Estes

representam uma categoria bastante ampla de compostos como óxidos metálicos, sabões, detergentes, proteínas, matéria orgânica, silicatos e argila. Normalmente, na faixa de pH do lixiviado de aterro sanitário, estas substâncias possuem carga superficial negativa, enquanto os íons solúveis com carga positiva encontram-se dispersos em torno das partículas coloidais (COSTA, 2006).

O aumento da concentração de partículas coloidais leva à compressão da camada iônica e coalescência das partículas. Este efeito é intensificado na superfície da membrana pelo efeito de polarização de concentração, especialmente em altas pressões de operação que, normalmente, estão associadas a elevados fluxos de permeado. O resultado deste efeito é a formação de uma camada gelificada sobre a superfície da membrana, que é difícil de ser removida (ROMÃO DE OLIVEIRA, 2007).

A alta resistência hidráulica das membranas de NF permite que camadas substanciais de torta coloidal se formem antes que a incrustação seja detectada, e a retenção de solutos iônicos intensifica a incrustação coloidal por meio da triagem de interações eletrostáticas (SCHÄFER; FANE, 2021).

De acordo com COSTA (2006), alguns tipos de deposição são extremamente difíceis de remover, podendo levar a incrustações irreversíveis, conduzindo à perda do desempenho de sistemas de NF. A deposição de partículas em suspensão e material coloidal costuma ocorrer com maior intensidade nos primeiros módulos de um sistema de NF, gerando aumento significativo no diferencial de pressão axial (ΔP_{axial}) e queda do fluxo de permeado, aumentando os custos operacionais, devido a necessidade de se operar com pressões maiores para manter a produção.

- Precipitação de substâncias que excederam o limite de solubilidade

O aumento da concentração de uma ou mais espécies além de seu limite de solubilidade, geralmente decorrente da polarização da concentração, resulta na precipitação destas na superfície ou interior dos poros da membrana. À medida que a água é removida do permeado, a concentração de íons na alimentação aumenta até que, em algum ponto, o limite de solubilidade seja excedido, o sal então precipita na superfície da membrana como incrustação (Figura 14).

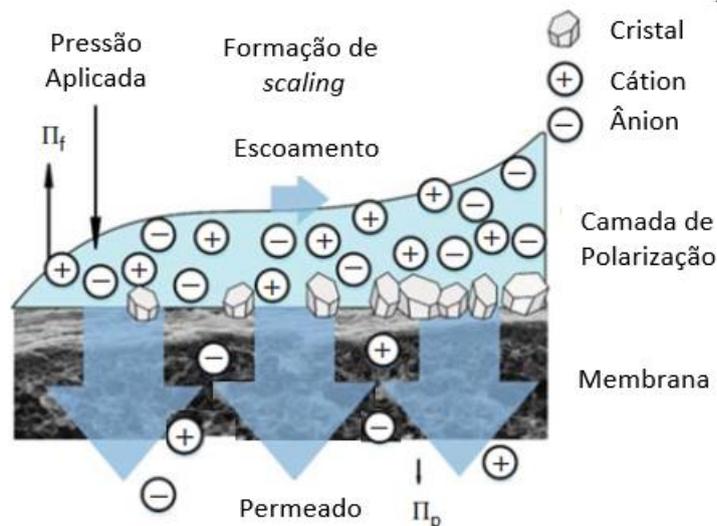


Figura 14 - Mecanismo de precipitação de substâncias inorgânicas. Fonte: Adaptado de SCHÄFER; FANE, 2021.

Os principais agentes incrustantes pelo mecanismo de precipitação em membranas de NF são as espécies inorgânicas, tais como: sais de carbonato, sulfato e fosfato de íons bivalentes, hidróxidos metálicos, sulfetos e sílica (RAUTENBACH; ALBRECHT, 1989). A precipitação de moléculas orgânicas também pode ser observada em menor escala, resultando na formação de uma camada gelificada.

Segundo SCHÄFER; FANE (2021), nos processos de NF e OI, o maior risco de incrustação existe na corrente de concentrado na última seção do sistema de membrana. A retirada do permeado resulta em um aumento da concentração de todas as espécies dissolvidas na corrente de concentrado e no estabelecimento da supersaturação de uma ou mais espécies pouco solúveis que, subsequentemente, podem precipitar. Este problema geralmente é agravado nas tentativas de se aumentar a recuperação, levando à supersaturação, em particular muito perto da superfície da membrana.

Ainda segundo SCHÄFER; FANE (2021), a incrustação por precipitação reduz a qualidade e o fluxo de permeado e reduz a vida útil do sistema de membrana, podendo levar a danos físicos devido à dificuldade de remoção de incrustações e ao entupimento irreversível dos poros ou do canal de alimentação do módulo. Os principais parâmetros que afetam a incrustação são a concentração de sal no concentrado, temperatura, velocidade do fluido e pH, bem como o tipo e material da membrana.

- *Biofouling*

A incrustação biológica ou *biofouling* é caracterizado pelo crescimento de microrganismos nos módulos de membranas. As células desses organismos se depositam fisicamente contribuindo para a incrustação particulada de maneira análoga à deposição de partículas orgânicas ou inorgânicas. No entanto, a capacidade de influenciar ativamente a constituição da camada incrustante por sua atividade metabólica distingue a incrustação biológica por células microbianas de todos os outros mecanismos de incrustação (SCHÄFER; FANE, 2021).

De acordo com BAKER; DUDLEY (1998), o acúmulo de microrganismos, fragmentos de celulares e substâncias poliméricas extracelulares resultam na formação de biofilmes. A formação do biofilme é iniciada pela adesão de microrganismos à superfície da membrana, que passa a ser uma superfície condicionada, em seguida, as células começam a crescer pela conversão de matéria orgânica e outros nutrientes em materiais extracelulares, denominados substâncias poliméricas extracelulares (SPE), gerando o biofilme (COSTA, 2006; ROMÃO DE OLIVEIRA, 2007). As SPE são caracterizadas por uma mistura de polissacarídeos, proteínas, ácidos nucleicos, lipídeos e outros compostos poliméricos. Estas são as principais responsáveis pela estrutura e integridade funcional dos agregados, possibilitando as ligações célula a célula e as ligações de células individuais às superfícies, além de servir como reserva de nutrientes (COSTA, 2006).

Biofilmes podem abrigar núcleos de cristalização, acelerando as incrustações inorgânicas. Ademais, o metabolismo microbiano na camada incrustante pode converter substâncias não incrustantes em incrustantes fortes (SCHÄFER; FANE, 2021). Biofilmes que ocorrem em sistemas de membrana podem causar perda severa de desempenho e o uso de procedimentos de limpeza caros para manter a produção e a qualidade (RAUTENBACH; ALBRECHT, 1989).

A bioincrustação dos canais de alimentação e espaçadores em elementos enrolados em espiral geralmente causa um aumento significativo no diferencial de pressão axial (ΔP_{axial}), que é frequentemente detectada antes que o fluxo ou a qualidade do produto normalizado sejam afetados. Existe ainda a possibilidade de algumas seções do canal de alimentação ficarem bloqueadas de tal forma que o fluxo fique concentrado em outras partes do canal de alimentação, impactando a eficiência de procedimentos limpeza, visto

que a solução não consegue alcançar os canais bloqueados (RAUTENBACH; ALBRECHT, 1989).

Os principais fatores relacionados ao desenvolvimento do biofilme compreendem a disponibilidade de nutrientes, a temperatura e pH da solução processada e a velocidade de escoamento.

- Reação Química com o material da membrana.

Alguns compostos químicos, sejam aqueles utilizados para procedimentos de limpeza química ou aqueles adicionados em etapas de pré-tratamento do efluente, podem reagir com grupos funcionais presentes na superfície das membranas poliméricas, levando a degradação de sua camada seletiva.

Entre os diferentes produtos químicos que podem estar presentes em plantas de tratamento de lixiviado, os agentes oxidantes merecem destaque. Estes são frequentemente utilizados para mitigar a bioincrustação e oxidar solutos inorgânicos reduzidos (CRITTENDEN; HARZA, 2005).

O hipoclorito de sódio é o agente oxidante mais comumente encontrado em plantas de tratamento de água e efluentes, sendo utilizado para limpeza química de alguns tipos de membranas ou controle de bioincrustações. Por outro lado, este é um dos principais responsáveis pela degradação de membranas poliméricas. O mecanismo de degradação do hipoclorito de sódio para membranas de diferentes materiais está descrito na Tabela 4.

Membranas compostas com camada seletiva de poliamida (PA) são as mais comumente utilizadas em plantas de tratamento de água e efluentes, por serem capazes de suportar uma ampla gama de valores de pH e altas recuperações, funcionarem bem em baixa pressão e por possuir boa estabilidade sob compactação de alta pressão e ataques biológicos. Além disso, estas são caracterizadas por sua alta permeabilidade à água e alta rejeição salina devido à sua camada de pele de poliamida altamente reticulada e ultrafina (HAILEMARIAM *et al.*, 2020). Apesar disso, possuem baixa tolerância a cloro livre, normalmente, concentrações inferiores a 0,05mg/L. Por esse motivo, é imprescindível o controle da concentração deste composto em qualquer planta de tratamento que utilize esse tipo de membrana.

Tabela 4 – Mecanismo de degradação de membranas poliméricas pelo hipoclorito de sódio. Fonte: Adaptado de ANTONY; LESLIE (2011).

Material	Mecanismo de degradação por hipoclorito de sódio
PVDF	Não leva a nenhuma grande mudança na estrutura química. Pode levar a degradação de aditivos que possam ter sido utilizados para modificações da superfície.
Acetato de Celulose	Degradação do acetato de celulose levando a formação de grupos terminais carboxil (-COOH), aldeído (-CHO) e cetona (-C=O).
PES - Polietersulfona	Cisão parcial de grupos PH-S resultando em cadeia de polímeros PES terminada por ácido sulfônico ou grupos terminais de cloreto de fenila. Pode levar a degradação de aditivos que possam ter sido utilizados para modificações da superfície.
PS - Polisulfona	Cisão da cadeia de polisulfona por oxidação radical, para produzir alcenos e álcoois
PA - Poliamida	Substituição eletrofílica do anel aromático. Cloração do nitrogênio amida seguido de rearranjo de Orton.
PVP	Cisão da cadeia e oxidação do PVP levando à abertura do anel da pirrolidina.

Segundo ANTONY; LESLIE (2011), embora a limpeza química seja um procedimento inevitável em qualquer processo de separação por membranas, esta é a principal causa de danos à membrana em uma planta operacional. A necessidade de procedimentos de limpeza frequentes pode resultar em variações nas propriedades mecânicas, morfológicas e químicas dos módulos, levando à redução da vida útil das membranas e perda da qualidade do permeado. Deste modo, a seleção correta do procedimento de limpeza, que envolvem a escolha e concentração do produto utilizado, tempo de contato, temperatura e forças de cisalhamento aplicadas durante a limpeza, são critérios importantes que podem levar a degradação das membranas.

2.2.5. Estratégias de Operação

A aplicação bem-sucedida da tecnologia de membranas requer um controle

eficiente das incrustações, caso contrário, esta pode causar a inviabilidade de qualquer PSM (RENOU *et al.*, 2008). Uma operação proativa, onde uma indicação precoce de incrustações e uma boa identificação do tipo de incrustação e suas causas, se torna necessária, de forma a minimizar seus efeitos e viabilizar a operação da planta. A Tabela 5 apresenta os principais agentes responsáveis pela incrustação em sistemas de NF, discutidos na sessão anterior, e as principais estratégias utilizadas para seu controle, que serão discutidas a seguir. É importante mencionar que, no tratamento de lixiviado, há a contribuição de todos esses agentes para a ocorrência de incrustações.

Tabela 5 - Agentes incrustantes e suas estratégias de controle. Fonte: Adaptado SCHÄFER; FANE (2021).

Agente Incrustante	Estratégias de Controle
Geral	Controle das condições hidrodinâmicas e cisalhamento, operação abaixo do fluxo crítico, limpeza química.
Compostos Inorgânicos (<i>scaling</i>)	Operar abaixo do limite de solubilidade, realização de pré-tratamento, operar em pH entre 4-6, operar com baixa recuperação, utilização de aditivos (anti-incrustantes).
Compostos Orgânicos	Pré-tratamento através de processos biológicos, carvão ativado, troca iônica, ozônio, coagulação aprimorada, ultrafiltração.
Coloides e nanomateriais (<0,5µm)	Pré-tratamento através de coagulação e floculação, filtração, microfiltração, ultrafiltração.
Material Biológico	Pré-tratamento através de desinfecção (cloração), filtração, coagulação, microfiltração e ultrafiltração.

2.2.5.1. Pré-Tratamento

O pré-tratamento é uma etapa de suma importância em processos de separação por membranas, uma vez que a qualidade do efluente a ser processado tem um impacto significativo na eficiência do processo, na frequência de limpeza e na vida útil das membranas. Desta forma, o pré-tratamento pode ser composto de diversas etapas que têm como objetivo a remoção de sólidos em suspensão, coloides, matéria orgânica e inorgânica dissolvidas, além de reduzir o potencial de bioincrustações e remover compostos oxidantes (SCHÄFER; FANE, 2021).

Algumas das técnicas de pré-tratamento mais comuns incluem:

- Tratamento Biológico – Os processos biológicos são projetados principalmente para a remoção de matéria orgânica dissolvida e suspensa em condições aeróbicas ou anaeróbicas, sendo capaz de remover sólidos em suspensão, nitrogênio, fósforo e metais (SCHÄFER; FANE, 2021). A separação da biomassa do efluente clarificado é realizada por sedimentação. Os principais processos biológicos utilizados já foram apresentados na Figura 1.
- Filtração Convencional - Utilizada para remoção de sólidos em suspensão com diâmetro de até 1 μ m. A filtração convencional pode ser realizada usando diferentes tipos de filtros, como filtros de areia, filtros cartucho, filtros de manga, filtros multimídia, entre outros.
- Filtração por membranas de MF e UF: São capazes de remover partículas ainda menores do que os filtros convencionais, sendo aplicadas para remoção partículas finas, coloides, vírus, bactérias, proteínas e algumas frações orgânicas. A filtração por membrana pode ser feita com membranas de diferentes tamanhos de poros, dependendo da necessidade específica do processo. Apesar de serem amplamente eficientes para o pré-tratamento de efluentes para processos de NF, também são bastante suscetíveis a incrustações, principalmente quando aplicadas ao tratamento de lixiviado.
- Coagulação/floculação: Utilizada para remover partículas finas e coloidais, reduzindo a carga orgânica e inorgânica do efluente e diminuindo sua turbidez e cor. O processo de coagulação consiste na adição de um coagulante, geralmente sulfato de alumínio, cloreto férrico ou policloreto de alumínio. O coagulante neutraliza a carga elétrica das partículas presentes, fazendo com que elas se agrupem e formem flocos. Já a floculação permite que os flocos formados durante a coagulação se juntem e formem partículas ainda maiores, que são mais facilmente separadas do líquido por sedimentação, flotação ou filtração. A floculação também pode ser

auxiliada pela adição de polímeros, que ajudam a formar flocos maiores e mais estáveis.

- Adsorção: Utilizados remover compostos orgânicos e inorgânicos dissolvidos, óleos e graxas, agentes oxidantes, metais pesados e outros contaminantes que possam estar presentes no efluente. Os principais adsorventes utilizados são o carvão ativado, resinas de troca iônica, zeólitas e argilas. O carvão ativado é o mais comumente utilizado devido à sua alta capacidade de adsorção de compostos orgânicos e inorgânicos, além de sua disponibilidade comercial. A eficiência da adsorção depende de vários fatores, incluindo as propriedades do material adsorvente, a natureza e a concentração dos contaminantes presentes no efluente, do pH e da temperatura do processo.
- Adição de agentes oxidantes: A adição de agentes oxidantes é utilizada para desinfecção do efluente e redução da matéria orgânica. Os principais agentes utilizados são o cloro, ozônio e radiação ultravioleta. A desinfecção é um importante método de pré-tratamento porque atua na inviabilização de microrganismos que podem causar bioincrustações. Como já mencionado anteriormente, alguns agentes oxidantes, como o cloro, podem degradar a camada seletiva da membrana, sendo necessária sua remoção antes de entrar no processo de NF. Essa remoção é geralmente realizada pela adição de metabissulfito de sódio à corrente de alimentação.
- Adição de antincrustantes: Os antincrustantes ou inibidores de incrustação, como também são conhecidos, reduzem a incrustação inorgânica da membrana alterando as propriedades químicas e físicas dos íons, interferindo na cinética de precipitação de sais mesmo quando seu limite de solubilidade é excedido (BAKER, 2012). Segundo JIANG; LI; LADEWIG (2017), uma desvantagem do uso de inibidores de incrustação é a possibilidade de um novo risco de incrustação.

Dependendo das características do efluente e das exigências do processo, pode ser necessário uma combinação de técnicas de pré-tratamento para obter uma operação

eficiente. A Tabela 6 resume as principais técnicas de pré-tratamento utilizadas em processos de NF, assim como os principais objetivos de cada uma.

Tabela 6 – Métodos de pré-tratamento em módulos de NF. Fonte: Adaptado de SCHÄFER; FANE (2021).

Pré-Tratamento	Sais pouco solúveis	Colóides	Sólidos	Material Biológico	Agentes Oxidantes	Matéria Orgânica
Ajuste de pH	X	X				X
Inibidores de precipitação	X	X				
Troca Iônica	X	X				
Abrandamento	X					
Cristalizador de Leito Fluidizado	X					
Filtros de midea		X	X			
Coagulação e Floculação		X	X			X
Flotação por ar dissolvido (FAD)		X	X			
MF e UF		X	X			X
Filtro Cartucho		X	X			
Cloração				X		
POA				X		X
Descloração					X	
Desinfecção				X		
Filtração por carvão ativado granular				X	X	X
Tratamento Biológico		X				X

2.2.5.2. Controle dos parâmetros operacionais

O controle dos parâmetros operacionais como velocidade de escoamento, temperatura, pH e recuperação é de suma importância para a operação eficiente de processos de NF, principalmente no tratamento de um efluente tão complexo como o lixiviado de aterro sanitário. A operação de uma planta com os parâmetros bem ajustados, pode retardar de forma significativa os efeitos das incrustações.

Segundo HABERT; BORGES; NOBREGA (2006), o aumento da velocidade de escoamento (velocidade tangencial) provoca a diminuição da espessura da camada limite de polarização, levando à diminuição da concentração das espécies retidas na região próxima à superfície da membrana. Ademais, velocidades elevadas introduzem forças de cisalhamento que aumentam o arraste parcial de biofilme, além de afetar sua morfologia e densidades (COSTA, 2006). Vale ressaltar que uso de velocidades muito elevadas pode levar a danos a integridade do módulo de permeação, devendo-se sempre operar dentro das faixas de operação indicadas pelo fornecedor da membrana.

Trabalhar em baixas pressões, conseqüentemente com baixa recuperação, embora leve a um menor fluxo de permeado, a longo prazo, pode ter efeitos significativos na ocorrência de incrustações e resultar em uma maior produção. Isto ocorre porque a redução do fluxo de permeado reduz o arraste de soluto por convecção em direção a superfície da membrana, reduzindo a concentração deste na região próxima à sua superfície, o que também reduz os riscos de precipitação de componentes pouco solúveis e a ocorrência do fenômeno de adsorção (HABERT; BORGES; NOBREGA, 2006). Esse mesmo efeito é observado quando se trabalha com recuperação de permeado reduzida, minimizando o acúmulo de solutos na superfície e reduzindo a camada polarizada. Ainda segundo HABERT; BORGES; NOBREGA (2006), em condições menos polarizadas a incrustação é bem menos intensa e o fluxo de permeado se estabiliza mais rapidamente em valores superiores aos dos fluxos quando se trabalha em condições mais severas de pressão. O fluxo inicial de permeado no caso de pressões maiores é mais elevado, mas este cai rapidamente com o tempo de operação.

O layout de operação também pode influenciar no grau de incrustação das membranas. Módulos industriais, geralmente são alocados em vasos de pressão com capacidades que variam de 1 a 8 módulos. Quanto maior o número de elementos por vaso, menor será a velocidade de escoamento nos elementos finais, fazendo com que estes estejam mais suscetíveis aos efeitos das incrustações. Além disso, em um sistema composto por mais de um vaso, estes podem estar dispostos de diversas formas em série, paralelo, operando em mais de um estágio, entre outros. Desta forma, o equipamento deve ser dimensionado de forma a atender as condições de escoamento ideais para a configuração escolhida e para o efluente que está sendo processado.

O controle do pH é outro fator importante para reduzir a ocorrência de incrustações. O pH pode afetar a solubilidade de alguns compostos que são conhecidos por causar incrustações em membranas, como sais polivalentes e alguns compostos orgânicos, além de afetar a retenção de alguns compostos, como a amônia, por exemplo. Quando o pH está muito elevado ou muito baixo, a solubilidade desses compostos pode ser alterada, o que pode levar à sua precipitação e deposição na superfície da membrana. Segundo SCHÄFER; FANE (2021), trabalhar com pH elevado reduz a ocorrência de incrustações orgânicas, pois tanto a membrana quanto os compostos orgânicos estarão carregados negativamente, gerando uma repulsão entre eles. Por outro lado, o pH elevado reduz o limite de solubilidade de compostos inorgânicos, levando a sua precipitação. O

oposto ocorre quando se opera em faixas de pH muito baixas, aumentando a solubilidade de compostos inorgânicos. Porém, a diminuição do pH também pode aumentar o potencial de incrustação de sílica, matéria coloidal e compostos orgânicos.

É importante destacar que o controle dos parâmetros operacionais deve ser feito de forma integrada e em conjunto com outros fatores, como a escolha do tipo de membrana e módulo, o pré-tratamento do efluente, a pressão de operação, entre outros. Esses fatores podem ser ajustados de forma a otimizar a eficiência da operação e garantir um processo eficiente e sustentável.

2.2.5.3. Limpeza Química

A limpeza química pode ser caracterizada pela utilização de um ou mais agentes químicos para se remover o material incrustado na superfície e no interior dos poros das membranas. A limpeza química é um procedimento mais agressivo às membranas, sendo empregada quando os mecanismos de limpeza física não são mais eficientes.

Um regime típico de limpeza consiste na recirculação da solução em alta velocidade através dos módulos de membranas, sendo a temperatura, as condições fluidodinâmicas e o tempo de limpeza fundamentais para o desempenho do processo.

Segundo BAKER (2012), a escolha de um ou mais agentes de limpeza química está diretamente relacionada às características do efluente a ser tratado, do tipo de incrustação e do material da membrana utilizada, devendo estes apresentar estabilidade química, baixo custo e capacidade de remoção com a água, sendo capazes de dissolver o material incrustado sem danificar a membrana. Os agentes mais comumente utilizados são ácidos, bases, agentes quelantes, tensoativos, biocidas, agentes oxidantes e enzimas, sendo uma variedade de produtos formulados e comercializados pelos próprios fornecedores de membranas. A Tabela 7 lista os principais agentes químicos utilizados junto às suas respectivas aplicações e modos de ação.

Tabela 7 – Agentes químicos mais utilizados nos procedimentos de limpeza convencionais. Fonte: Adaptado de TORRES, 2015.

Agente Químico	Aplicação	Modo de Ação
NaOH	Material orgânico (proteína, carboidrato...)	Rompe as ligações entre o material incrustado e a membrana. Em elevadas concentrações e temperaturas, causa a peptização de proteínas, solubilizando-as.
NaOH seguido de HCl/NaClO	Óleos e gorduras, proteínas, carboidrato,	Remove o material incrustado através da hidrólise e oxidação do mesmo.
EDTA	Metais, íons...	Remove metais e alguns íons por quelação.
H ₂ SO ₄ HNO ₃ Ácido cítrico HCl	DNA e sais minerais	Solubiliza o material incrustado. Ácido cítrico combina acidez com propriedades de detergência e quelação, e é o mais indicado para remoção de sais.
Tensoativos	Óleos, gorduras, proteínas...	Possuem grupos funcionais hidrofílicos e hidrofóbicos. Solubiliza e dispersa o material incrustado.

A limpeza química, independente do procedimento utilizado, pode afetar a vida útil da membrana, por este motivo, é de suma importância otimizar a frequência das limpezas mecânicas com o objetivo de minimizar a necessidade de limpeza química.

2.2.5.4. Alterações das membranas e módulos

Nos últimos anos, têm sido reportados diversos estudos relacionados à modificações de membranas e módulos de NF e OI de forma a melhorar a eficiência e a durabilidade dessas membranas.

De forma geral, as modificações realizadas em membranas têm como objetivo torná-las mais resistentes a agentes oxidantes ou menos suscetíveis a formação de bioincrustações, seja realizando estudos com novos materiais, seja no desenvolvimento de novas técnicas de preparo. Estas buscam alterar as propriedades da superfície ligadas à carga superficial, morfologia, hidrofiliicidade e grupos químicos presentes.

SILVA; MICHEL; BORGES (2012) estudaram o recobrimento de membranas de OI com poli(álcool vinílico) (PVA) e glutaraldeído, variando suas concentrações, com o objetivo de reduzir o efeito do cloro na degradação da camada seletiva de poliamida em membranas industriais. Foi observado um aumento de mais de 15 vezes na resistência à oxidação da camada seletiva, embora tenha sido observada queda da rejeição após testes de longa duração.

GUIMARÃES *et al.* (2015) também estudaram o recobrimento de membranas de NF e OI com PVA, atrelado à biocidas naturais, mas desta vez, visando a redução de incrustações. Para tal, foram utilizadas membranas comerciais com camada seletiva em poliamida. Foi observado que o recobrimento com PVA resultou em uma redução da rugosidade e deslocamento do ponto isoelétrico da membrana, tornando-a mais negativa, resultando na redução da adsorção de moléculas orgânicas, que são caracterizadas por possuírem carga negativa.

YADAV *et al.* (2022) revestiram membranas comerciais de NF, com camada seletiva caracterizada por um filme fino de polipiperazina, com óxido de grafeno, em diferentes concentrações, para aplicação no tratamento de lixiviado. Eles observaram que este revestimento resultou em um aumento da molhabilidade da membrana e tornou sua carga superficial mais negativa. Apesar de a utilização deste revestimento ter reduzido a permeabilidade hidráulica devido a resistência desta nova camada, foram alcançados valores superiores de rejeição salina. Como a carga dos contaminantes presentes em lixiviados de aterro são caracteristicamente negativas, esse deslocamento de carga observado gera uma repulsão entre os contaminantes e a superfície da membrana, reduzindo em aproximadamente 20% as incrustações.

Os estudos acima citados apresentaram queda da permeabilidade da membrana, indicando que os agentes utilizados no recobrimento geraram uma resistência a mais

PU *et al.* (2022) desenvolveu uma membrana de NF por meio do enxerto de um monômero derivado de biperidínio, um composto antibacteriano com capacidade de interferir no metabolismo e reprodução bacteriana, e um composto hidrofílico em membranas com camada seletiva de poliamida, por reação de esterificação, para o tratamento de lixiviado. A membrana resultante apresentou permeabilidade hidráulica cerca de quatro vezes maior do que a da membrana comercial, com alta rejeição de íons divalentes e matéria orgânica, além excelentes propriedades antincrustantes e antibacterianas, devido ao aumento da carga superficial negativa da membrana.

Já os estudos relacionados ao desenvolvimento de novos módulos de permeação, envolvem modificações na espessura e morfologia dos espaçadores dos canais de alimentação. Essas modificações buscam melhorar as condições de escoamento e uma melhor distribuição da vazão de alimentação e aumento da turbulência nos canais de alimentação, gerando um aumento no cisalhamento e conseqüente arraste de materiais que poderiam depositar na superfície das membranas. AHMAD; LAU (2006), por

exemplo, realizaram estudos de simulação hidrodinâmica, no qual avaliaram o efeito de diferentes geometrias de espaçadores no controle da polarização da concentração.

Além disso, a utilização de espaçadores de maior espessura, apesar de resultar em uma diminuição na área de permeação de módulos industriais em espiral, pode reduzir significativamente o entupimento dos canais por material particulado que pode estar presente na solução a ser processada, principalmente em plantas de tratamento de lixiviado.

Existem estudos mais recentes relacionados ao revestimento químico de espaçadores e utilização de novos materiais. THAMARAISELVAN *et al.* (2019) estudaram o recobrimento de espaçadores em polipropileno com uma camada fina de óxido de zinco, avaliando sua atividade biocida, alcançando resultados satisfatórios.

As modificações realizadas em membranas e módulos de NF e OI podem oferecer soluções promissoras e facilmente aplicáveis, com forte potencial para melhorar o desempenho e a longevidade de membranas utilizadas em plantas de tratamento de lixiviado de aterro sanitário. Porém a evolução dos estudos relacionados a modificações de membranas e a produção de módulos industriais ainda pode levar um certo tempo, principalmente devido a seu escalonamento. Por outro lado, modificações relacionadas a espessura e geometria dos espaçadores têm sido difundidas na indústria, alcançando resultados bem satisfatórios.

2.2.5.5. Escoamento Bifásico

O escoamento bifásico pode ser caracterizado como o escoamento através de um duto contendo componentes em duas fases, sejam elas sólido-líquido, gás-líquido ou líquido-gás. Quando se trata de processos de separação por membranas para tratamento de água e efluentes, geralmente, é considerado apenas o escoamento líquido-gás, visto que o uso de partículas sólidas pode levar ao entupimento de módulos, além da alta possibilidade de dano à camada seletiva devido a abrasão(CUI; CHANG; FANE, 2003; WIBISONO *et al.*, 2014).

A utilização de escoamento bifásico em processos com membranas pode se dar tanto em procedimentos de limpeza ou durante a permeação, sendo tratada na literatura como “*Air Sparging*” ou “*Gas Sparging*”. Quando se trata de injeção de ar em processos com membranas, a primeira aplicação que vem à mente daqueles familiarizados com este

tipo de processo é sua utilização em biorreatores com membranas (BRM). Os BRM utilizam a combinação do tratamento biológico, representado por um processo de lodos ativados, com a permeação por membranas, nos quais os módulos ou feixes de membranas estão imersos em um tanque aerado, onde o permeado é retirado dos módulos por sucção ou por gravidade. Em geral, os sistemas com membranas submersas utilizam membranas tipo fibra oca ou placa plana. O conteúdo do biorreator está em contato com a superfície externa das membranas, com alta concentração de sólidos, correspondentes ao tratamento biológico. Nos BRM a injeção de ar tem três objetivos principais: fornecer oxigênio para os organismos envolvidos no tratamento biológico; manter a biomassa suspensa e impedir ou minimizar o acúmulo de material particulado na superfície da membrana. O borbulhamento de ar cria um escoamento tangencial à superfície da membrana, induzindo tensões de cisalhamento moderadas que são responsáveis pelo desprendimento das partículas de lodo depositadas na superfície da mesma. A aplicação da injeção de ar como mecanismo de prevenção ou redução de incrustações observada em módulos de BRM, motivou estudos sobre sua aplicação em diversos tipos de membranas e módulos.

Nos processos que envolvem a utilização de membranas como barreira seletiva, o escoamento bifásico gás-líquido é intencionalmente usado para criar instabilidades hidrodinâmicas nos canais de escoamento. Essas instabilidades geram uma perturbação na camada de polarização da concentração, promovem o arraste de material particulado e realizam a remoção de bioincrustações das superfícies das membranas ou dos espaçadores da alimentação de módulos em espiral (WIBISONO *et al.*, 2015)

O escoamento bifásico em módulos de permeação pode ocorrer de duas formas:

- Fluxo em co corrente, quando as fases líquida e gasosa fluem no mesmo sentido, ou seja, quando a injeção de ar é realizada no canal de alimentação. Este tipo de configuração é a mais utilizada na maioria dos processos e módulos convencionais, como por exemplo: MF, UF, NF e OI, em módulos de tubulares, de placa plana ou em espiral.
- Fluxo em contra-corrente, quando as fases líquida e gasosa escoam em sentidos opostos. As principais aplicações deste tipo de fluxo são em módulos de

contactores por membranas e destilação por membrana.

Além do sentido da injeção de ar, existem outros fatores que influenciam na eficiência do escoamento bifásico. A orientação do módulo (horizontal, vertical ou inclinada), a geometria e dimensões do canal de escoamento (cilíndrica ou retangular), a fração volumétrica gás/líquido e as velocidades de escoamento (NICKLIN, 1962). Estes fatores estão diretamente ligados à distribuição geométrica das fases dentro do canal de escoamento, e são definidos como “padrões de escoamento” (WIBISONO *et al.*, 2014). Como o foco do presente trabalho é o estudo do escoamento bifásico em módulos de NF em espiral, a seguir serão apresentados os principais padrões de escoamento considerando canais horizontais retangulares estreitos com escoamento em co corrente, visto que esta é a geometria que mais se assemelha aos canais do módulo espiralado.

- Escoamento estratificado suave: O líquido flui ao longo da parte inferior do canal com um escoamento contínuo de gás ao longo da parte superior.
- ‘*Plug Flow*’: *Plugs* alongados e suaves de gás se movem ao longo da parte superior do canal. Com maiores vazões de líquido, os *plugs* de gás se tornam menores e têm uma grande protuberância na frente do *plug* e uma cauda na extremidade.
- “*Slug Flow*”: Com vazões de gás mais altas, a transição do fluxo estratificado para o escoamento com bolhas tem uma aparência mais caótica com bolhas arrastadas misturadas com os *plugs* de gás maiores, o filme perto do topo do canal.
- Escoamento com bolhas dispersas: Uma vez que as bolhas do *plug* e do *slug* se separam, elas se espalham ainda mais por toda a seção do canal à medida que a vazão de líquido aumenta.
- Escoamento anular ondulado: Em velocidades muito altas de gás, o filme líquido na parte inferior da seção do canal fica áspero e ondulado; gotículas são arrastadas no núcleo gasoso.

O padrão de escoamento em função das velocidades superficiais do líquido (u_L) e do gás (u_G) e da relação gás/líquido $\theta = (u_G/u_L + u_G)$, está representado na Figura 15:

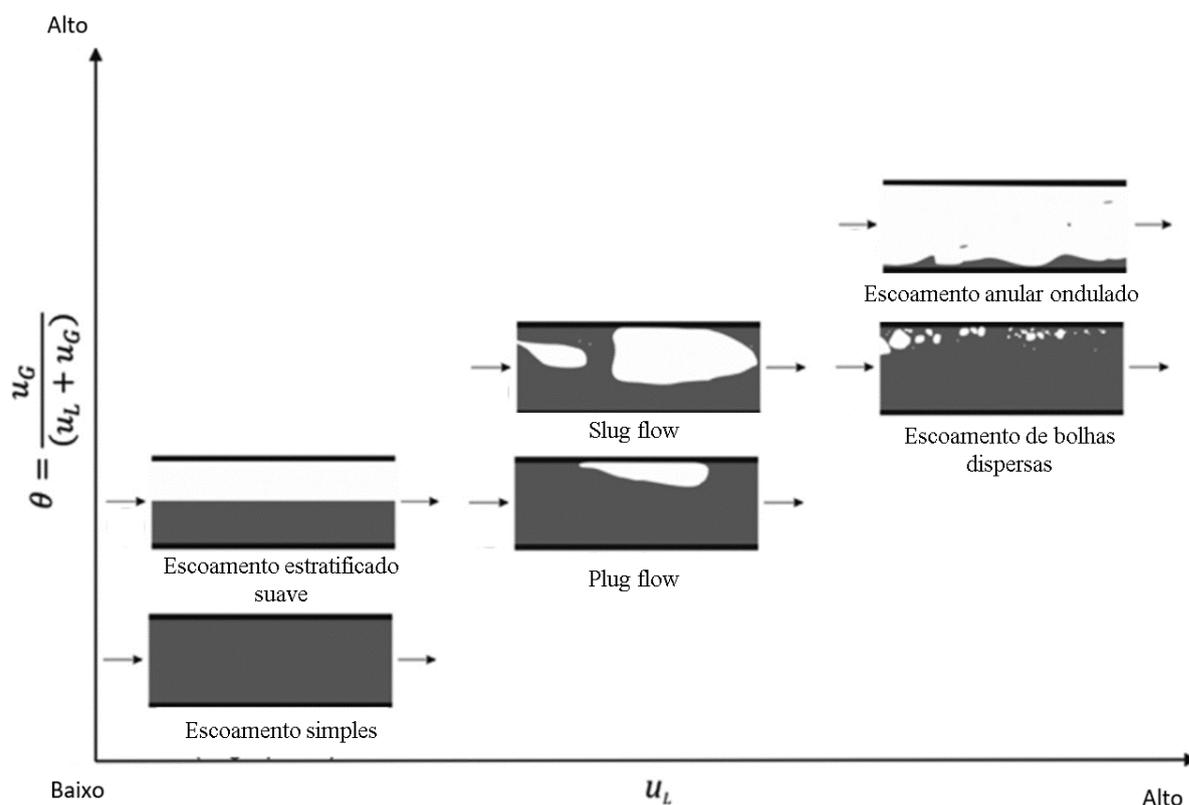


Figura 15 – Padrões de escoamento gás-líquido em canais horizontais e sua relação com as velocidades da fase gasosa (u_G) e da fase líquida (u_L) e relação gás/líquido (θ). Fonte: Adaptado de WIBISONO *et al.* (2014).

Os padrões de escoamento para outras geometrias podem ser encontrados em NICKLIN (1962), WAMBSGANSS; JENDRZEJCZYK; FRANCE (1991), CUI; CHANG; FANE (2003), WIBISONO *et al.* (2014), entre outros.

Conforme observado acima, padrões de escoamento produzem diferentes tipos de bolhas, e estas, interagem de forma diferente com a superfície da membrana. Diversos estudos relatam que o *slug flow* é o padrão de escoamento mais efetivo para redução de torta por proporcionar maiores tensões de cisalhamento em diferentes intensidades (BELLARA; CUI; PEPPER, 1996; DUCOM; CABASSUD, 2003; ALSALHY; ALBYATI; ZABLOUK, 2013). De acordo com CUI; CHANG; FANE (2003), bolhas em movimento geram fluxos secundários e vórtices que perturbam a camada limite de transferência de massa e promovem a mistura local perto da superfície da membrana. Este

regime de escoamento resulta em um filme anular, conforme o líquido deslocado no sentido oposto, entre a bolha e a parede do tubo, que pode ser uma região de cisalhamento elevado, intensificando a transferência de massa. A representação esquemática do movimento das fases líquida e gasosa, descrito acima, está representada na Figura 16.

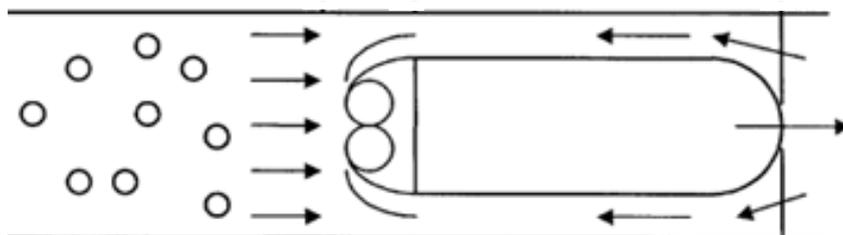


Figura 16 – Representação esquemática do movimento das fases líquida e gasosa no escoamento bifásico tipo *slug*. Fonte: Adaptado de CUI; CHANG; FANE, 2003.

Inicialmente, os estudos referentes a utilização de escoamento bifásico em processos de separação por membranas foram direcionados a processos que utilizam membranas e módulos de micro e ultrafiltração, caracterizados pela baixa pressão de operação, tendo sua aplicação posteriormente expandida para processos que envolvem pressões de operação mais elevadas.

Um dos primeiros relatos sobre a influência da injeção de ar em módulos de NF foi realizado pelo grupo de Ducom e Cabassud do *Institut national des sciences appliquées* (INSA) de Toulouse. De forma geral, esses estudos tiveram como objetivo avaliar a melhora no desempenho na permeação de diferentes soluções por injeção de ar com membranas de NF em módulos de placa plana, bem como a utilização de simulações e modelagem para entender o comportamento das bolhas nestes processos.

Em um primeiro trabalho, CABASSUD; DUCOM (2000) investigaram o efeito da aeração na formação de torta e nos efeitos da polarização de concentração em membranas de NF durante a filtração de uma suspensão de argila (7 g/L). Foi constatado que, para qualquer que seja a velocidade superficial da fase líquida, a injeção de ar permite um aumento do fluxo de permeado, o que contribui para a hipótese de que o escoamento bifásico evita o depósito de partículas na superfície da membrana. Além disso, foi observado que, para dada velocidade da fase líquida, o fluxo de permeado aumenta com a velocidade da fase gasosa. Nos testes realizados sem a injeção de ar, foi possível observar um depósito de partículas espessas na superfície da membrana, especialmente

para velocidades de líquido muito baixas. Já com a adição de ar, esse depósito de partículas se mostrou mais fino e mais difícil de ser conforme se aumentava a velocidade do ar.

Em seguida ESSEMIANI *et al.* (2001), do mesmo grupo, caracterizaram o comportamento de uma bolha ascendente pela análise de seu movimento e formato, utilizando um sistema de vídeo e simulações numéricas. Eles observaram que as bolhas realizam um movimento oscilatório e de velocidade constante, não havendo alterações significativas na área específica das mesmas, indicando sua estabilidade dentro dos módulos.

Buscando entender melhor como os mecanismos envolvidos no ganho de eficiência pela injeção de ar, DUCOM; PUECH; CABASSUD (2002) avaliaram a influência do escoamento bifásico na tensão de cisalhamento nesses mesmos módulos. A tensão de cisalhamento foi estimada através da utilização de método eletroquímico, sendo relacionada com os fluxos de permeado obtidos utilizando a mesma suspensão de argila do primeiro estudo. Os autores observaram que a injeção de ar de fato levou a um aumento do cisalhamento na superfície da membrana e que, quanto maior este cisalhamento, maior o ganho no fluxo de permeado ao longo da operação.

Em um estudo subsequente, DUCOM; CABASSUD (2003) investigaram este mesmo comportamento desta vez por permeação de uma solução salina sintética de CaCl_2 (0,3 ~ 10g/L). Não foram observados ganhos no fluxo de permeado e na rejeição para todas as velocidades de ar testadas, os autores atribuíram isto ao fato de que a transferência de massa, durante o teste, estar limitada por efeitos osmóticos e não pela polarização da concentração, como observado anteriormente.

Os estudos acima mencionados serviram de precursores de diversos outros estudos subsequentes, sendo amplamente citados quando o assunto é escoamento bifásico em módulos de NF e OI. ALSALHY; ALBYATI; ZABLOUK (2013) avaliaram o escoamento bifásico aplicado a filtração de soluções salinas, desta vez, utilizando uma solução de NaCl (15g/L) em membranas de OI em módulos em espiral. Os resultados mostraram que o escoamento bifásico gás-líquido resultou em um aumento do fluxo de permeado de 66%, com ganhos de até 4% na rejeição salina.

ASEFI *et al.* (2019) avaliaram, por modelagem computacional (CFD) e procedimentos experimentais de validação, o efeito da injeção de ar no fenômeno de polarização da concentração e no fluxo de permeado durante a permeação de uma solução

salina de $MgSO_4$ (4000mg/L). Para a realização do estudo, foram utilizados módulos de NF em placa plana, com espaçadores no canal de alimentação, variando-se a vazão de ar injetada. Foi observado que a injeção de ar resultou em aumento do fluxo de permeado devido à redução da camada de polarização da concentração na superfície da membrana. Esta redução foi estimada em até 73%. Os autores também observaram que o escoamento de bolhas, característico das menores vazões de ar testadas, teve pouco ou nenhum efeito sobre o fluxo de permeado, enquanto a mudança do regime de escoamento para o *slug flow* acarretou no aumento do fluxo de permeado. Este resultado em relação ao padrão de escoamento está de acordo com o relatado por BELLARA; CUI; PEPPER (1996) e CABASSUD; LABORIE; LAINÉ (1997), que o padrão de escoamento tipo *slug flow* proporciona um maior cisalhamento, favorecendo a transferência de massa. A modelagem computacional, a qual utilizou uma abordagem multifásica baseada no método Euleriano, apresentou resultados compatíveis com os dados experimentais, podendo esta ser uma ferramenta útil para avaliar a influência de diferentes parâmetros no processo.

Outros autores avaliaram o uso do escoamento bifásico durante os procedimentos de limpeza. CORNELISSEN *et al.* (2007) estuaram a utilização de limpezas periódicas com injeção de ar, sem agentes químicos, com e sem adição de um biocida a base de sulfato de cobre. Para tal foram utilizados 3 módulos de NF em espiral de 4", com camada seletiva em poliamida, operando em paralelo. O primeiro módulo, operou continuamente e passou por procedimentos de limpeza com ar e água, por uma hora, sempre que a pressão axial atingia 150% da inicial. O segundo módulo operou com limpeza diária de uma hora com ar e água e o terceiro com dosagem diária de agente biocida e limpezas com ar e água também quando a pressão axial atingia 150% da inicial. O terceiro módulo obteve o melhor desempenho com um aumento na pressão axial de 18% e a formação de biofilme foi avaliada pelo método de ATP-bioluminescência, observando-se 8.000 pgATP/cm² em 110 dias. O segundo módulo também se comportou bem, com um aumento de pressão axial de 37% e 20.000 pgATP/cm² em 110 dias. O elemento de referência apresentou um aumento de pressão de 120% em 21 dias. Vale ressaltar que, para esse estudo, os autores avaliaram os efeitos das bioincrustações através da variação da pressão axial, mantendo o permeado fechado ao longo de todo período de testes, não avaliando a influência no fluxo de permeado.

ROMÃO DE OLIVEIRA (2007) avaliou a eficiência de procedimentos de limpeza utilizando agentes químicos convencionais, como ácido cítrico e soda, além de

testes com peróxido de hidrogênio e peróxido de carbamida, comparando os resultados obtidos com injeção de ar, variando a razão ar/solução de limpeza. Foram utilizadas membranas comerciais de OI, com camada seletiva em poliamida, previamente expostas a uma solução sintética contendo extrato de levedo, sílica e sulfato de cálcio, dispostas em um módulo de membrana plana em acrílico, possibilitando uma avaliação visual da superfície das mesmas ao longo dos testes. A análise visual indicou maior remoção dos agentes incrustantes para os testes realizados com escoamento bifásico com a maior razão ar/solução. Pelas análises da permeabilidade hidráulica e rejeição salina, foi observado que a injeção de ar favoreceu apenas a limpeza com as soluções de peróxido de hidrogênio e peróxido de carbamida, não apresentando resultados significativos para os agentes químicos convencionais. A autora também evidenciou o risco de dano a cama seletiva provocado pelo cisalhamento das bolhas de ar com a superfície da membrana, evidenciado pela queda da rejeição observada em alguns testes realizados.

Apesar de os resultados promissores no campo do escoamento bifásico em processos de separação por membranas, existem poucas publicações estudando sua aplicação em processos de NF e OI, sendo a maioria dos estudos direcionados à técnicas de pré-tratamento ou limpeza química em processos de MF e UF. Quando se trata do escoamento bifásico aplicado ao tratamento de lixiviado de aterro sanitário por processos de NF e OI, os resultados são ainda mais escassos, não sendo observada literatura disponível.

3. Materiais e Métodos

A seguir será descrita a metodologia abordada no presente estudo, assim como os materiais utilizados em cada etapa.

3.1. Caracterização do Lixiviado

O lixiviado bruto utilizado é proveniente de um aterro sanitário em funcionamento, localizado no estado do Rio de Janeiro, coletado diretamente da lagoa de equalização ao longo do período de realização dos testes. As caracterizações do lixiviado foram realizadas no Laboratório de Processos de Separação com Membranas e Polímeros (PAM), vinculado ao Programa de Engenharia Química (PEQ) da COPPE/UFRJ.

Os parâmetros analisados foram aqueles geralmente associados aos principais poluentes presentes no lixiviado de aterro sanitário e que estão diretamente relacionados ao desempenho do processo de NF, sendo eles:

- Demanda Química de Oxigênio (DQO): Analisada pelo método colorimétrico após digestão de 2h em um reator, de acordo com a metodologia de digestão com dicromato de potássio ($K_2Cr_2O_7$). Dois padrões de dicromato de potássio foram preparados para DQO alta (100 mg/L a 1000 mg/L) e baixa (5 mg/L a 100 mg/L), sendo estes padronizados por um padrão de biftalato de potássio (KHP) de 1000 mg/L. As amostras digeridas foram analisadas em um espectrofotômetro Dr 2800, da marca Hatch, em comprimento de onda de 600 nm para DQO alta e 420 nm para DQO baixa.
- Turbidez: Analisada pelo método nefelométrico, em um turbidímetro AP2000, da Policontrol, cujo limite inferior de detecção é de 0,02 NTU e superior de 800NTU. Vale ressaltar que o equipamento conta compensação de cor, minimizando erros relacionados à coloração do lixiviado.
- Condutividade Iônica: Quantificada por condutivímetro HANNA HI98130, com faixa de leitura de 0 à 20000 $\mu S/cm$.

- pH: Analisado pelo método potenciométrico utilizando um pHmetro HANNA HI98130, mesmo equipamento utilizado para análise de condutividade.

É importante mencionar que todas as análises realizadas obedeceram às metodologias descritas no Standard Methods (APHA, 2017).

3.2. Sistema de Testes

Para o presente trabalho foi desenvolvido um sistema de permeação em escala de bancada, representado nas Figura 18.

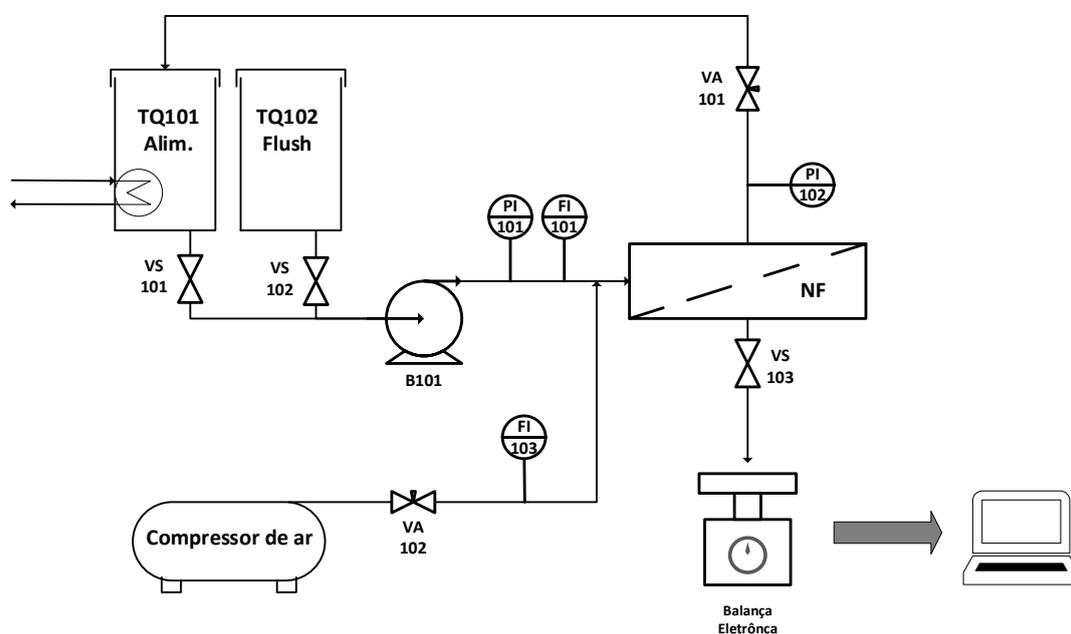


Figura 17 – Fluxograma unidade de NF em escala de bancada.

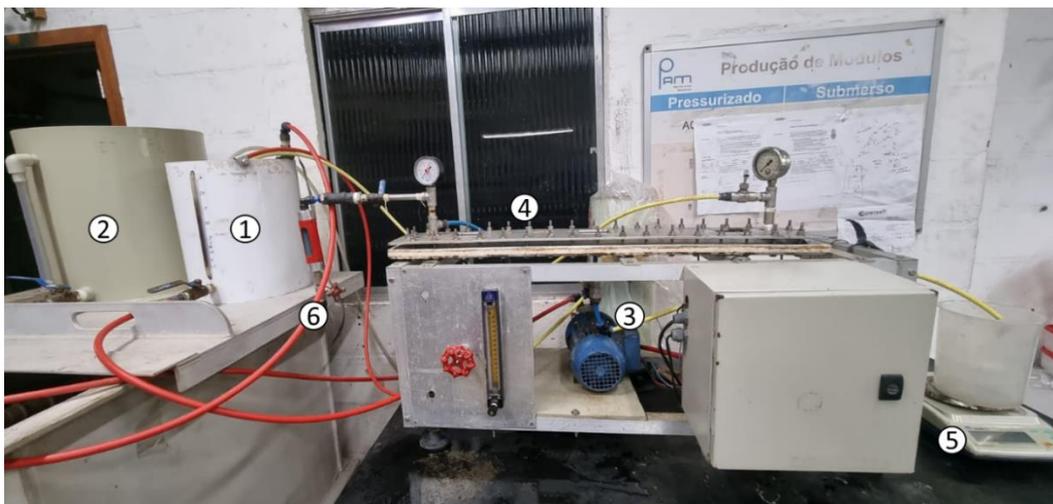


Figura 18 – Fotografia do sistema de permeação em escala de bancada, onde: 1- Tanque de lixiviado; 2 tanque de *flush*; 3 – bomba; 4 módulo de permeação; 5 balança; 6 entrada de ar.

O sistema é composto pelos seguintes itens:

- TQ101: Tanque utilizado para alimentação do efluente bruto, equipado com um trocador de calor para manutenção da temperatura ao longo dos testes.
- TQ102: Tanque de armazenamento da solução de *flush*.
- B101: Bomba equipada com inversor de frequência, responsável pelo bombeamento e pressurização do lixiviado bruto e solução de *flush* para o módulo de membranas.
- NF101 - Módulo de membrana plana.
- Balança eletrônica Gehaka modelo BK-3000 com transmissão de dados, conectada a um computador para coleta da variação de massa ao longo do tempo;
- Compressor de ar utilizado para promoção do escoamento bifásico;
- Válvulas e instrumentação para controle de vazão e pressão de operação das principais correntes do processo.

Durante a permeação, o lixiviado bruto é bombeado pela ação da B101 através do módulo de NF, gerando duas correntes, denominadas permeado e concentrado. A corrente permeada, clarificada, é coletada em um recipiente depositado em cima da balança, enquanto a corrente concentrada é recirculada para o tanque de alimentação. De forma a manter a concentração de poluentes constante no tanque de alimentação, de tempos em tempos, o permeado acumulado é realimentado ao tanque TQ101.

Já para o procedimento de *flush*, a solução é bombeada do TQ102, mantendo-se a

linha de permeado fechada, a pressão atmosférica. A solução passa pelo módulo de membrana e, em seguida, é descartada. O procedimento de *flush* consiste no escoamento de água ou outra solução tangencialmente à superfície da membrana com o objetivo de remover contaminantes, partículas ou resíduos acumulados.

O módulo de NF utilizado, ilustrado na Figura 19, foi desenvolvido de forma a simular as condições de escoamento observadas em um módulo industrial em espiral de 8". Este é composto por: uma base inferior em polipropileno com uma cavidade para alocação de um meio poroso, do mesmo material, que serve como suporte para membrana; a membrana de NF; um espaçador de 1 mm, de forma a simular o espaçamento entre os envelopes de membrana do módulo industrial; uma manta de vedação e uma base superior em acrílico, para uma análise visual dos experimentos. O módulo possui 800mm de comprimento por 100 mm de largura.

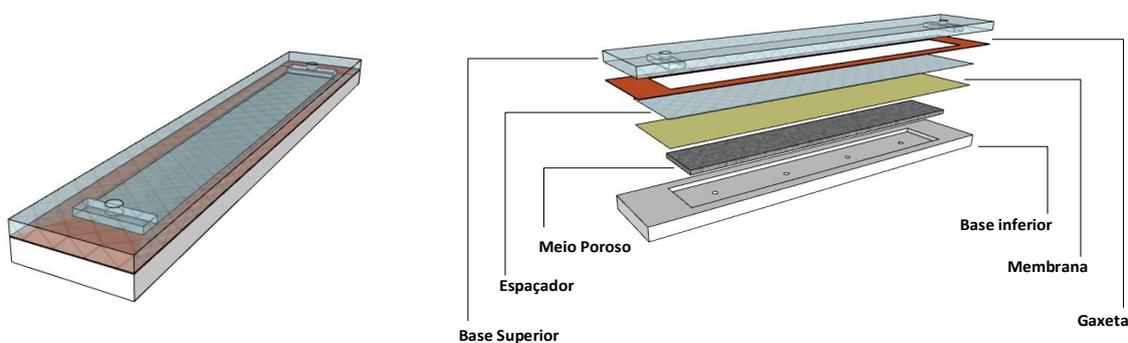


Figura 19 – Módulo de nanofiltração desenvolvido para o estudo.

Para a realização dos testes foram utilizadas amostras de uma membrana comercial retiradas de um módulo em espiral de 8" NANO SW da Hydranautics, com uma área equivalente a 0,051m². A Tabela 8 apresenta as principais características do módulo de membranas, segundo informações (*datasheet*) do fornecedor.

Tabela 8 – Principais características do módulo NANO SW de 8”, da Hydranautics.

NANO-SW	
Configuração:	Espiral
Material:	Filme Fino de Poliamida Composta (PA-TFC)
Área de Filtração:	37 m ²
Espessura do Espaçador	0,86mm
Pressão Máxima:	41,36 bar
Temperatura Máxima:	45 °C
Fluxo de Permeado (nominal):	46,85 L/h.m ²
Rejeição MgSO ₄ :	99,80%

Fonte: Adaptado de Hydranautics NANO-SW Membrane Data Sheet.

3.3. Caracterização das membranas

A caracterização das membranas consistiu na permeação de uma solução padrão com concentração de 2000 mg/L de MgSO₄, a uma pressão constante de 6,0 bar, avaliando-se o fluxo de permeado e a rejeição salina da membrana e comparando com valores padrões. É importante mencionar que a pressão utilizada na caracterização é inferior àquela estipulada no *datasheet* da membrana (7,6 bar), por conta das limitações do sistema de teste utilizado. Desta forma, para critério de avaliação, foi realizada a caracterização de uma membrana nova para servir como novo padrão para a membrana NANO SW avaliada.

Todas as membranas utilizadas foram caracterizadas antes e depois de cada teste, garantindo que estes fossem realizados sempre com membranas com características similares às do *datasheet*, além de avaliar o estado das membranas após cada experimento. Essas caracterizações também foram utilizadas para avaliar a eficiência dos procedimentos de limpeza realizados, comparando-se o fluxo inicial (antes do teste de permeação), com fluxo observado na caracterização após o procedimento de limpeza.

3.4. Influência da pressão de filtração na permeação do lixiviado e obtenção do fluxo limite

Para avaliar o comportamento da membrana de NF na permeação do lixiviado e obtenção do fluxo limite para este efluente, foi construída uma curva relacionando o fluxo

de permeado com a pressão de filtração. Para tal, o lixiviado passou pelo processo de permeação variando-se a pressão de filtração entre 1,0 e 6,0 bar. Para cada condição, a permeação ocorreu por 2 horas, período no qual fluxo de permeado atingia um patamar próximo à estabilidade (regime estabelecido), sendo mensurado o fluxo de permeado nesta condição. A velocidade de escoamento da fase líquida no módulo de membranas foi mantida constante em 0,22m/s (80L/h), valor este equivalente ao Reynolds máximo suportado pelo módulo industrial de 8” (225). O procedimento se repetiu para cada pressão utilizada, sendo a membrana limpa e caracterizada entre um teste e outro, de forma a garantir que membrana estivesse nas mesmas condições iniciais de fluxo e rejeição salina. Foi utilizado 10L de lixiviado, com as correntes permeada e concentrada recirculadas para o tanque de alimentação. O mesmo procedimento foi realizado com água deionizada, para critérios de comparação.

3.5. Testes de permeação com escoamento bifásico e *flush*

Os testes de permeação foram realizados durante 3 horas mantendo-se uma pressão de filtração constante de 6,0 bar, analisando a variação do fluxo de permeado ao longo do tempo de teste. A velocidade de escoamento da fase líquida no módulo de membranas foi mantida constante em 0,22m/s (80L/h), valor este equivalente ao Reynolds máximo suportado pelo módulo industrial de 8” (225). Os testes foram realizados variando a velocidade de escoamento do ar no módulo de permeação. Para tal, foram utilizadas velocidades de 0,25m/s, 0,50m/s e 0,75m/s, equivalentes as vazões de 80L/h, 160L/h e 270L/h, respectivamente.

Os ensaios com *flush* periódico também foram realizados por 3 horas nas mesmas condições de escoamento da fase líquida. O procedimento de *flush* foi realizado a cada 30 minutos, por um período de 1 min, utilizando as seguintes soluções: Água pura, lixiviado bruto e detergente alcalino comercial. O detergente utilizado foi o WETOSMO 1106 B (pH 10), que é utilizado para limpeza de membranas, composto por uma mistura de compostos inorgânicos alcalinos, detergentes biodegradáveis e agentes quelantes e complexantes. O escoamento bifásico também foi avaliado durante os procedimentos de *flush*, utilizando a velocidade da fase gasosa que obteve os melhores resultados nos testes de permeação.

É importante mencionar que, pelas características sazonais do lixiviado de aterro

sanitário (variação de volume e composição ao longo do ano) e possíveis mudanças nas características das amostras que foram recebidas do aterro no período no qual ocorreu o estudo, para cada condição testada foi realizado um teste “branco”, caracterizado pela permeação padrão ou permeação sem injeção de ar, de forma a mitigar os efeitos sazonais do lixiviado, permitindo uma análise mais comparativa dos resultados obtidos.

Além disso, para se ter uma comparação confiável dos efeitos do escoamento bifásico e relacioná-los com a velocidade de escoamento de ar, além de compará-los com os procedimentos de *flush* testados, foi avaliado o aumento percentual do volume de permeado produzido em cada um dos testes, através da equação (5), a seguir:

$$\text{Aumento Percentual da Produção Acumulado (\%)} = \left(\frac{V_i}{V_0} \right) \times 100 \quad (5)$$

Onde:

V_i = Volume acumulado do experimento i no tempo t .

V_0 = Volume acumulado do experimento sem injeção de ar no tempo t .

Para garantir a reprodutibilidade dos resultados, todos os testes foram realizados em triplicata.

3.6. Limpeza Química

Para limpeza química das membranas foram empregados os agentes de limpeza convencionais geralmente utilizados em membranas poliméricas, o NaOH (pH 10) e Ácido Cítrico (pH 4). Durante o procedimento de limpeza química, o agente de limpeza foi circulado pela célula de permeação e mantido em contato com a superfície da membrana, com velocidade de escoamento de 0,22 m/s a pressão atmosférica, mantendo-se o permeado fechado. Inicialmente, foi realizada a circulação da solução de ácido cítrico (pH 4) pelo período de 60 min. Terminado o ciclo de limpeza ácida, foi realizado o enxague com água e, em seguida, foi realizada a circulação da solução de NaOH (pH 10) por 30 min. A sequência de limpeza descrita, assim como os tempos de circulação são comumente utilizados em processos de separação por membranas (ROMÃO DE OLIVEIRA, 2007).

Após o procedimento, as membranas foram caracterizadas de modo a avaliar a eficiência do procedimento, pela equação (6).

$$\varepsilon = \frac{J_{Limp}}{J_0} \times 100 \quad (6)$$

Onde:

ε = Eficiência de recuperação da membrana em %.

J_{Limp} = Fluxo após procedimento de limpeza em L/h.m².

J_0 = Fluxo inicial em L/h.m².

3.7. Caracterização da superfície das membranas

De modo a avaliar os efeitos das deposições e da injeção de ar comprimido na superfície das membranas, foram realizadas as seguintes caracterizações apresentadas a seguir:

3.7.1. Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)

A morfologia da superfície das membranas após os testes de permeação também foi analisada pela técnica de Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV), tendo como objetivo avaliar a integridade da camada seletiva, assim como a caracterização dos agentes incrustantes presentes na superfície da membrana. As análises foram realizadas no Núcleo Multiusuário de Microscopia da COPPE/UFRJ no microscópio da marca Tescan Vega 3, utilizando magnitude de ampliação de 500x e 10.000x.

Para a análise, as amostras, ainda úmidas, passaram por um processo de metalização pela aplicação de uma fina camada de ouro em metalizador Quorum Q150R ES e, então, levadas ao microscópio. Esse pré-tratamento é importante para aumentar a condutividade elétrica da membrana, essencial para uma boa resolução das imagens geradas.

3.7.2. Espectroscopia de Energia Dispersiva (EDS)

Foram realizadas análises de EDS em espectrômetro de raio-X de energia dispersiva (EDS) acoplado ao microscópio eletrônico Tescan Vega 3. Tal análise permite verificar a presença de diferentes elementos na superfície da membrana de forma a inferir sobre os componentes ali presentes.

3.7.3. Distribuição de Tamanho de Partículas

A análise de tamanho de partículas foi realizada no Laboratório de Tratamento de Águas e Reúso de Efluentes – LABTARE (EQ/UFRJ), no equipamento Brookhaven NanoBrooks ZetaPlus pela técnica de espalhamento de luz dinâmico (*Dynamic Light Scattering* - DLS). A análise foi realizada no material depositado em uma membrana após ser submetida ao procedimento de permeação normal pelo período de 3 horas, com o objetivo de avaliar qualitativamente a distribuição de partículas nela depositada. Desta forma, com o auxílio de uma pisseta, um jato de água destilada foi direcionado à superfície da membrana com 8 cm² de área, removendo o material depositado e coletando-o em um bequer para posterior análise.

3.7.4. Microscopia de Força Atômica (AFM):

A morfologia e topografia da superfície das membranas foram analisadas de forma a avaliar a variação na rugosidade após a realização dos testes de permeação. As análises foram realizadas no Laboratório de Modificação e Caracterização de Superfícies – LabAFM (METALMAT/COPPE/UFRJ), em microscópio de força atômica da marca JPK Instruments modelo NanoWizard II, pela técnica de contato intermitente. A amostra preparada foi mantida úmida, pois seu ressecamento poderia acarretar modificações na morfologia devido a precipitação de componentes. Durante a análise, foram registrados os dados de deflexão do cantilever, que forneceram informações sobre a topografia da superfície. Mapas de curvas de força foram realizados em regiões de 10 µm x 10 µm. Análises posteriores para medição da rugosidade foram realizadas utilizando o software *JPKSPM Data Processing* fornecido pela JPK.

3.7.5. Potencial Zeta

De forma a avaliar possíveis alterações na carga superficial das membranas ao longo dos testes, o que pode levar a variações na intensidade de deposições, foram realizadas análises de potencial Zeta. As análises foram realizadas pelo equipamento da AntonPaar SurPASS 3, do Instituto SENAI de Inovação em Biossintéticos e Fibras – SENAI/CETIQT.

Esta análise se baseia no fenômeno eletrocinético do potencial de escoamento, no qual uma solução eletrolítica de KCl 0,001M é recirculada em uma célula composta por duas superfícies planas paralelas, nas quais estão dispostas as amostras de membranas, formando um canal. A diferença de pressão originada entre a entrada e a saída do canal, a condutividade elétrica, a temperatura e o pH do meio são registrados ao longo da análise. O escoamento da solução leva à um movimento relativo das cargas da superfície da membrana provenientes de sua dupla camada elétrica, gerando uma diferença de potencial, chamada de potencial de escoamento, que é detectado por eletrodos dispostos em ambos os lados da membrana.

As análises foram realizadas em algumas das condições de permeação testadas neste trabalho e em uma membrana nova para critérios de comparação. Para amostra de membrana nova, variou-se o pH em uma faixa entre 2,5 e 10,5, obtendo-se o potencial Zeta em função do pH, sendo possível obter o ponto isoelétrico da membrana (pH no qual o potencial Zeta é igual a zero). A variação de pH para a membrana nova foi realizada por meio da adição de NaOH e HCl na solução eletrolítica utilizando um titulador automático. Para as demais amostras, o potencial foi medido apenas em pH 8,5, o mesmo do lixiviado utilizado para produzir as amostras, pois variações no pH poderiam resultar mudanças das características superficiais das membranas. É importante mencionar que todas as amostras de membranas foram mantidas úmidas até a realização das análises.

3.8. Análise preliminar de custo operacional

Para avaliar a viabilidade econômica dos processos propostos, realizou-se uma análise preliminar de custo operacional. Essa análise foi conduzida por extrapolação dos resultados experimentais obtidos em bancada para um sistema industrial simplificado, considerando 24h de operação. Este sistema consiste em um vaso de pressão capaz de

acomodar seis elementos de membranas de 8", dispostos em série, cada um com uma área de permeação de 37 m², totalizando uma área de 222 m².

O custo operacional foi estimado com base na premissa de que consiste principalmente nos gastos com energia elétrica para acionamento da bomba e compressor de ar. Para a análise, os custos associados aos componentes periféricos, pré-tratamento, depreciação, manutenção, substituição de membranas, mão de obra e produtos para limpeza química não foram considerados, uma vez que estes são equivalentes para todas as condições testadas, exceto para a limpeza química e troca de membranas, que pode ter sua frequência alterada dependendo da estratégia de operação utilizada.

Desta forma, inicialmente foi calculada a potência requerida pela bomba pela equação (7):

$$P (W) = \frac{\rho \cdot Q \cdot H}{75 \cdot \eta} \times 735,499 \quad (7)$$

Onde:

P = Potência consumida em W.

ρ = Densidade do fluido em kg/m³

Q = Vazão volumétrica em m³/s

H = Altura manométrica em mca

η = Eficiência da bomba

Em seguida, foi calculada a potência do compressor de ar pela equação (8):

$$P (W) = \frac{Q \cdot \Delta P}{\eta} \quad (8)$$

Onde:

P = Potência consumida em W.

Q = Vazão volumétrica em m³/s.

ΔP = Diferença de pressão em Pa.

η = Eficiência do compressor.

Com a potência requerida por esses equipamentos, foi calculado o consumo diário

para cada condição testada, assim como o volume efetivo total produzido em um dia, descontando o volume gasto para realização dos procedimentos de *flush*. O consumo de energia foi calculado pela equação (9):

$$\text{Consumo (kWh)} = \frac{P \cdot t}{1000} \quad (9)$$

Onde:

P = Potência consumida em W.

t = Tempo de funcionamento em horas.

O cálculo do volume produzido foi feito a partir dos dados experimentais obtidos nos testes em bancada, por integração, de 0 a 24 horas, da curva fluxo de permeado em função do tempo, multiplicando o valor obtido pela área de permeação ($A = 222 \text{ m}^2$), conforme ilustrado na Figura 20.

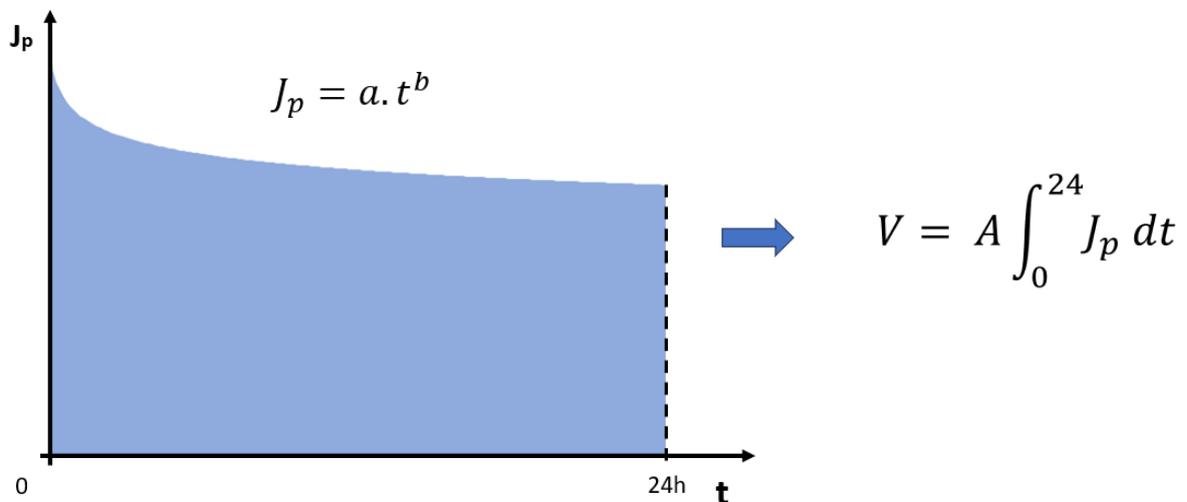


Figura 20 – Metodologia de cálculo do volume total produzido, onde: J_p é o fluxo de permeado; t é o tempo; a e b são constantes; V é o volume produzido; A é a área de permeação. Fonte: Elaboração própria.

Por fim, foi calculado o custo operacional por m^3 produzido pela equação (10), considerando a tarifa de energia elétrica de R\$ 0,754 por kWh consumido (Tarifas Enel Rio de Janeiro, 2023).

$$Custo_{energia} (R\$/m^3) = \frac{Consumo \times Tarifa}{Volume Produzido} \quad (10)$$

Os parâmetros de operação utilizados para o sistema industrial foram equivalentes aqueles utilizados nos testes em bancada, desta forma, foi considerada a mesma pressão de operação de 6 bar e vazão de alimentação de 15 m³/h, correspondente a um Reynolds de 224,5, o mesmo do módulo em escala de bancada.

Na condição com detergente alcalino como solução de *flush*, foi calculado o custo do produto químico pela equação (11).

$$Custo_{det} = \frac{c \cdot V_{flush} \cdot q}{V_p} \times tarifa \quad (11)$$

Onde:

C = Custo do detergente em R\$/m³.

c = Concentração do detergente em kg/L.

V_{flush} = Volume gasto por *flush* L.

q = Quantidade de *flush* por dia.

V_p = Volume produzido.

Assim, o custo total foi definido como:

$$Custo_{total} = Custo_{energia} + Custo_{det}$$

4. Resultados e Discussão

A seguir serão abordados todos os resultados obtidos nos testes de permeação, assim como a caracterização da superfície das membranas ao final de cada experimento. Por fim, será apresentada uma análise de custo operacional referente às principais condições de operação.

4.1. Caracterização do Lixiviado

O lixiviado utilizado nos testes de permeação, coletado da lagoa de equalização de um aterro sanitário em operação no Rio de Janeiro, foi caracterizado de forma a se determinar os principais parâmetros que interferem no processo de permeação em membranas poliméricas de NF, conforme a metodologia descrita no item 3.1. Os valores obtidos por essa caracterização estão apresentados na Tabela 9.

Tabela 9 – Caracterização do lixiviado bruto utilizado no estudo. Total de 7 amostras coletadas no período de 2021 a 2022.

Parâmetros	Média	Valor Máximo	Valor Mínimo
DQO (mg/L)	949±387	1320	493
Turbidez (NTU)	24±10	42	2
Condutividade (uS/cm)	10812±4414	13200	8467
pH	8,4±3,4	9,8	6,1

Analisando os parâmetros apresentados, o aterro em questão se encaixa nas características de um aterro estabilizado, apresentando caráter alcalino (avaliando a média) e DQO abaixo de 4000 mg/L, características esperadas visto que é um aterro com mais de 10 anos de operação. Tal afirmação poderia ser ainda mais embasada através de análises de DBO e nitrogênio amoniacal, visto que, para aterros com essas características, espera-se um lixiviado de características recalcitrantes (DBO/DQO<0,1) e altas concentrações de nitrogênio amoniacal (>400 mg/L) (KURNIAWAN; LO; CHAN, 2006). Esses parâmetros não foram analisados pois pouco interferem na operação do sistema de membranas.

A baixa turbidez apresentada indica uma baixa concentração de sólidos

suspensos, o que é positivo para a operação de membranas dispostas em módulos em espiral, minimizando a possibilidade de deposição e consequente entupimento axial.

A coloração escura apresentada pelo lixiviado, ilustrado na Figura 21, é característico de substâncias húmicas, que são as principais responsáveis por incrustações em membranas poliméricas pelo mecanismo de adsorção, além de levarem a formação de uma camada gelificada ao se ligarem a cátions multivalentes, podendo até mesmo facilitar a ocorrência de bioincrustações (SCHÄFER; FANE, 2021).



Figura 21 – Aspecto visual do lixiviado utilizado nos testes de permeação.

Devido ao volume gasto por teste (10L) e das diversas condições analisadas, foi necessário a realização de várias coletas ao longo do ano, o que resultou na grande variação dos parâmetros apresentados, o que comprova o comportamento sazonal do lixiviado. Além disso, o aterro sanitário em questão recebe lixiviado de outros aterros e empresas, o que colabora para essa grande variação observada. Tal variação justifica a metodologia realizada para análise dos testes de permeação, se mostrando necessário a realização de testes “branco” para cada condição, de forma a se fazer uma normalização dos resultados, e da comparação destes pelo aumento percentual do volume produzido. Cabe mencionar também que os dados de permeação que serão apresentados nos itens a seguir correspondem a uma média dos dados obtidos pelo processamento de lixiviados de diferentes coletas.

4.2. Influência da pressão de filtração na permeação do lixiviado e obtenção do fluxo limite

Conforme apresentado na Figura 22, os resultados dos testes com água destilada mostraram que houve uma variação linear e contínua do fluxo de permeado de acordo com a pressão de filtração aplicada. Esse comportamento era esperado, pois a água destilada não contém solutos em solução, o que significa que a membrana não sofre os efeitos da polarização da concentração e incrustações.

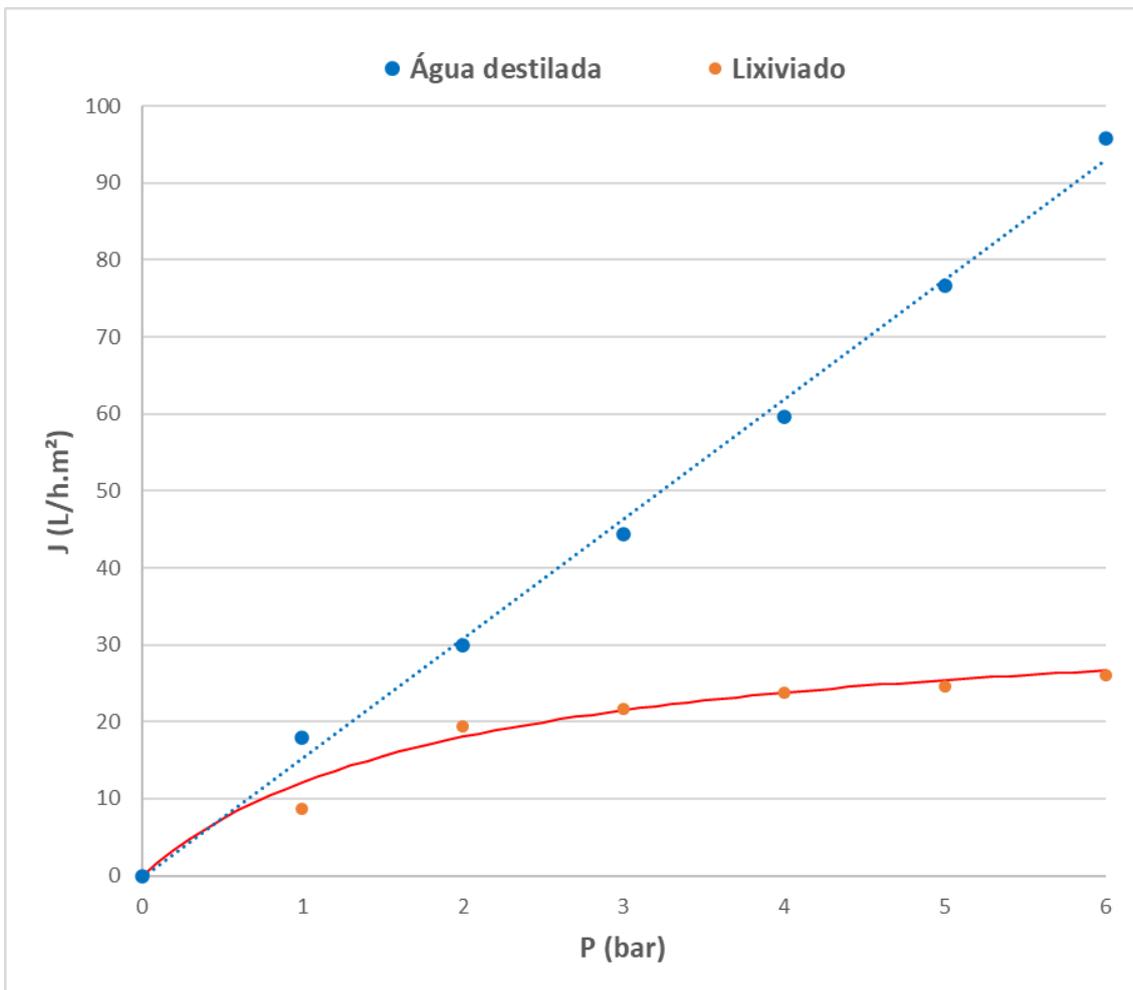


Figura 22 – Comparativo do efeito da pressão na permeação de água destilada e lixiviado. (Condições de escoamento: vazão 80L/h, Reynolds 225, velocidade de escoamento 0,22 m/s; Dados do lixiviado: 987 mg/L de DQO e condutividade de 11200 μ S/cm.).

Quando a permeação do lixiviado foi analisada, observou-se um aumento inicial no fluxo de permeado. No entanto, os efeitos da polarização da concentração começaram

a ser percebidos. A partir de uma pressão de filtração de 2 bar, a relação entre o fluxo de permeado e a pressão começou a diminuir, ou seja, significa que resistências adicionais à transferência de massa estão sendo sentidas. À medida que a pressão de filtração foi aumentada para 4 bar, qualquer incremento adicional na pressão resultou em variações pouco significativas no fluxo de permeado. Esse comportamento indica que o sistema está se aproximando do fluxo limite, no qual o incremento da pressão leva à um aumento equivalente da resistência à transferência de massa, resultando apenas no aumento da camada polarizada. É importante mencionar que a remoção de DQO se manteve entre 91% e 97%, enquanto a rejeição de sais permaneceu em torno de 20% em toda a faixa de pressão analisada.

Esses resultados demonstram que, ao tratar o lixiviado com membranas de NF, a presença de solutos em solução afeta o fluxo de permeado, devido aos efeitos da polarização da concentração. Deste modo, os resultados ressaltam a importância de se conhecer as características do efluente a ser tratado de modo a controlar os efeitos da polarização de concentração.

4.3. Testes de permeação com injeção de ar contínua

Inicialmente foi avaliado o comportamento do sistema mediante a injeção de ar comprimido durante a operação, de forma contínua, utilizando três vazões de ar (80NL/h, 160NL/h e 270NL/h), equivalentes as velocidades de escoamento de 0,25m/s, 0,50m/s e 0,75m/s, valores estes correspondentes a faixas de operação encontradas na literatura (DUCOM; CABASSUD, 2000 e 2003; DUCOM; MATAMOROS; CABASSUD, 2002; DREWS *et al.*, 2010; ALSALHY; ALBYATI; ZABLOUK, 2013; ASEFI *et al.*, 2019).

Os testes realizados com injeção contínua de ar com velocidade de escoamento de 0,25 m/s, mostraram um aumento no fluxo instantâneo de permeado em relação aos testes realizados sem injeção de ar, conforme apresentado na Figura 23.

Este comportamento pode indicar que o cisalhamento causado pelo escoamento bifásico levou à uma redução da espessura da camada polarizada, reduzindo a resistência à transferência de massa e consequente aumento do fluxo, visto que a pressão de operação foi mantida constante. Porém, ao se analisar o decaimento do fluxo (Figura 24), determinado pela razão entre o fluxo instantâneo (J) e fluxo inicial (J_0), este apresentou um decaimento ligeiramente superior ao teste realizado sem a injeção de ar, alcançando

valores próximos à 41,6% do fluxo inicial, enquanto que na operação normal, sem injeção de ar, este ficou em torno de 43,9%.

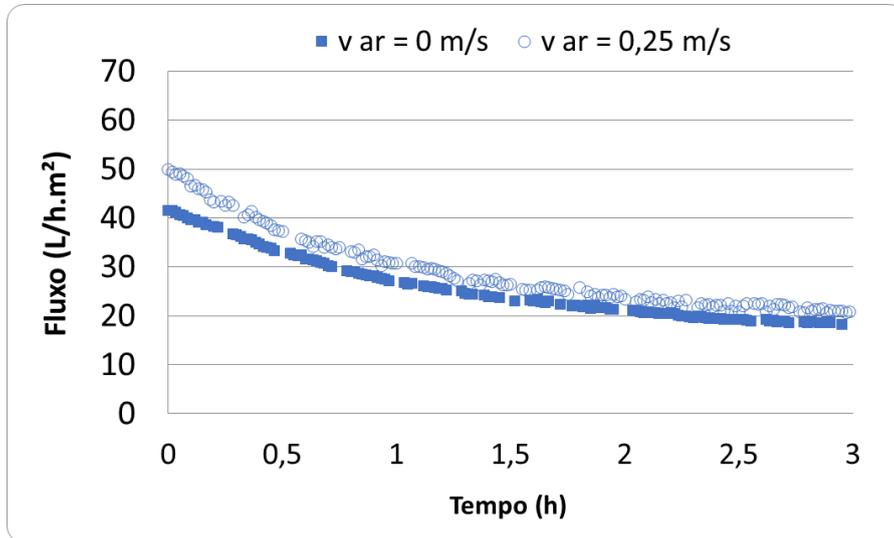


Figura 23 – Variação do fluxo de permeado ao longo do teste com injeção contínua de ar a 0,25 m/s.

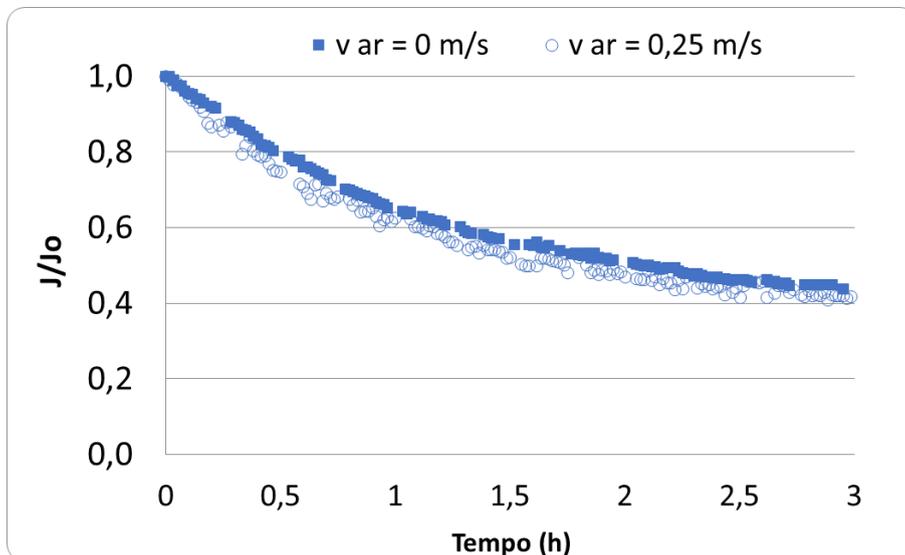


Figura 24 – Decaimento do fluxo em relação ao fluxo inicial (J/J_0) ao longo do teste com injeção contínua de ar a 0,25 m/s.

Com o aumento da velocidade de escoamento de ar para 0,50 m/s, foi observado o mesmo comportamento do fluxo instantâneo, apresentando valores superiores ao longo

de todo teste, conforme apresentado na Figura 25. Já o decaimento do fluxo se mostrou mais intenso, alcançando valores próximos à 39,2% do fluxo inicial, enquanto na operação normal, sem injeção de ar, este ficou em torno de 53,5%, ilustrado na Figura 26.

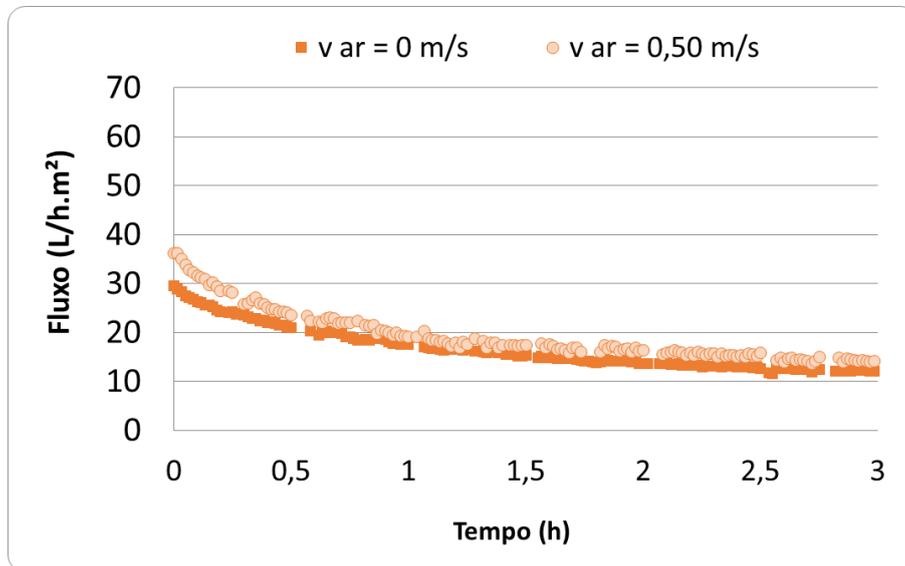


Figura 25 – Variação do fluxo de permeado ao longo do teste com injeção contínua de ar a 0,50 m/s.

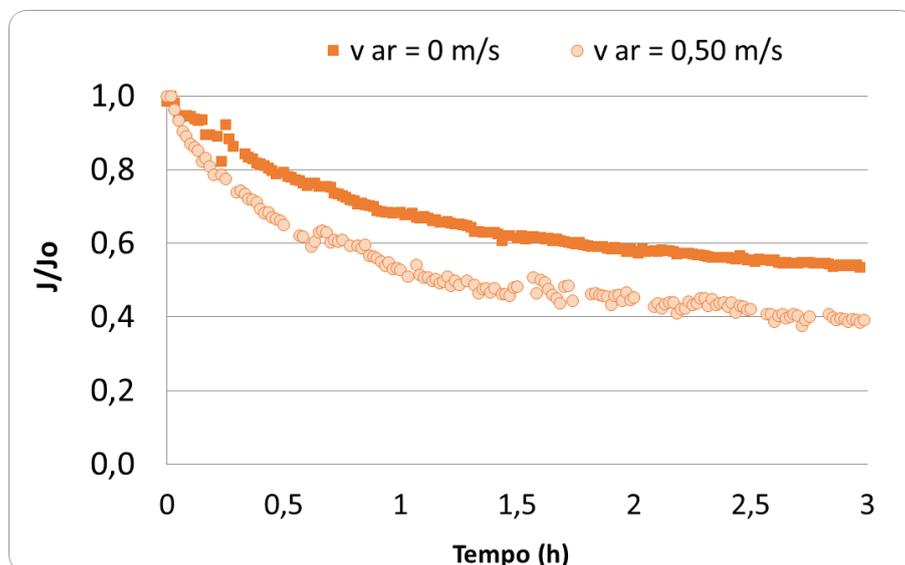


Figura 26 – Decaimento do fluxo em relação ao fluxo inicial (J/J_0) ao longo do teste com injeção contínua de ar a 0,50 m/s.

Aumentando ainda mais a velocidade de escoamento de ar, dessa vez para 0,75 m/s, foi observado um aumento ainda maior do fluxo instantâneo na primeira hora de

teste, porém, este caiu rapidamente, atingindo valores próximos aos observados nas menores vazões de ar (Figura 27). Já o decaimento do fluxo, ilustrado na Figura 28, se mostrou similar aos testes realizados com velocidade de ar de 0,50 m/s, chegando a 41,2% do fluxo inicial, enquanto os testes sem injeção de ar 53,5%.

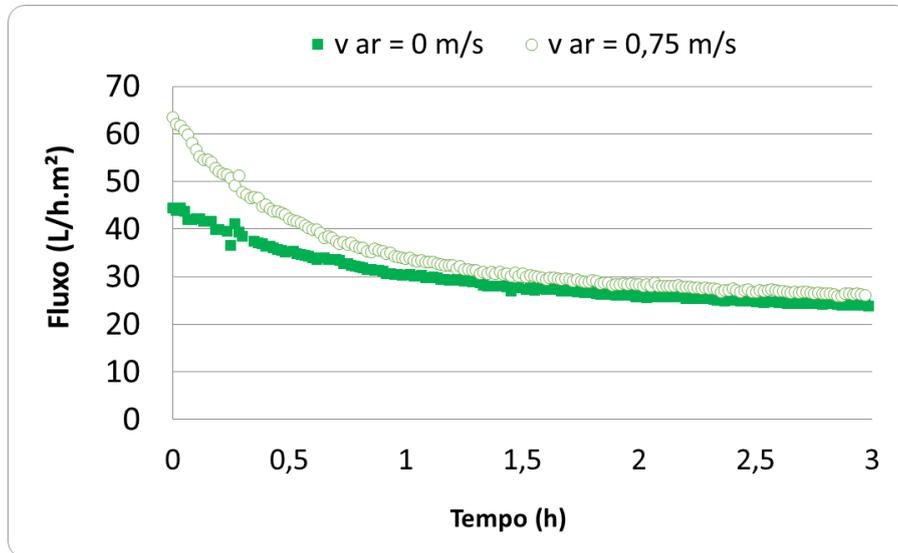


Figura 27 – Variação do fluxo de permeado ao longo do teste com injeção contínua de ar a 0,50 m/s.

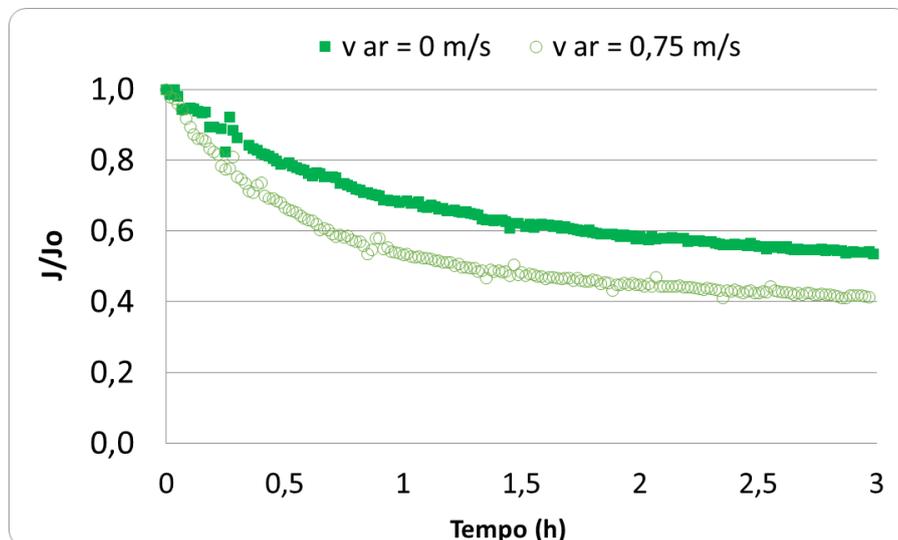


Figura 28 – Decaimento do fluxo em relação ao fluxo inicial (J/J_0) ao longo do teste com injeção contínua de ar a 0,75 m/s.

Este comportamento pode indicar que, apesar da injeção de ar proporcionar um aumento do fluxo instantâneo de permeado para as três condições testadas, a remoção parcial do material depositado na superfície da membrana pode ter facilitado a adsorção

de matéria orgânica, intensificando os efeitos das incrustações.

Como já mencionado anteriormente, a sazonalidade do lixiviado impede uma comparação direta entre os testes realizados nas diferentes velocidades de escoamento da fase gasosa. Deste modo, para se ter uma análise mais assertiva dos efeitos do escoamento bifásico e relacioná-los com a velocidade de ar utilizada, foi avaliado o aumento percentual do volume produzido em cada um dos testes pela equação (5), conforme descrito no item 3.5.

A variação do volume de permeado acumulado ao longo dos testes pode ser observada na Figura 29.

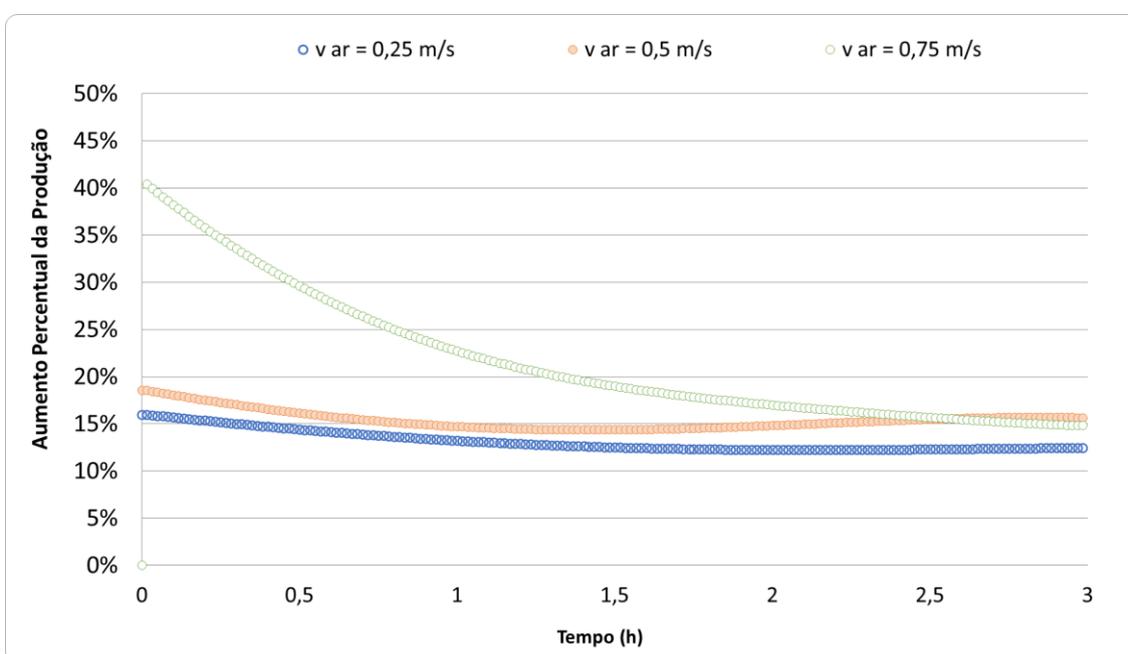


Figura 29 – Aumento percentual do volume produzido acumulado nos ensaios com injeção de ar contínua.

Foi observado que a injeção de ar proporcionou um aumento do volume acumulado de permeado de 12,4%, 15,6% e 14,8%, para as velocidades de escoamento de ar de 0,25m/s, 0,50m/s e 0,75m/s, respectivamente, após as 3 horas de testes. Os testes realizados apontaram um ganho acima 25% na primeira hora dos experimentos com a vazão de ar de 0,75m/s, indicando que a maior vazão resulta em um maior ganho inicial. Porém, esse maior fluxo acaba intensificando os efeitos das incrustações, levando a uma queda rápida, tendendo à resultados similares aos alcançados nas vazões mais baixas. Isto indica que o aumento da velocidade da fase gasosa para 0,75m/s não resulta em um

aumento efetivo da produção, se comparado aos testes realizados com velocidade de 0,50m/s.

Comparando o aspecto visual das membranas após os testes de permeação padrão (sem escoamento bifásico) com aqueles em que o escoamento bifásico foi utilizado, foi possível observar que as membranas expostas à injeção de ar aparentavam estar visualmente mais limpas do que aquelas expostas às condições de permeação padrão (Figura 30). Este resultado está em consonância com a hipótese de que o cisalhamento proporcionado pelas bolhas de ar resulta no arraste do material que poderia depositar na superfície da membrana. É importante mencionar que, devido a coloração escura do lixiviado, em todas as situações a membrana passou por um procedimento de *flush* com água de modo a facilitar a visualização.

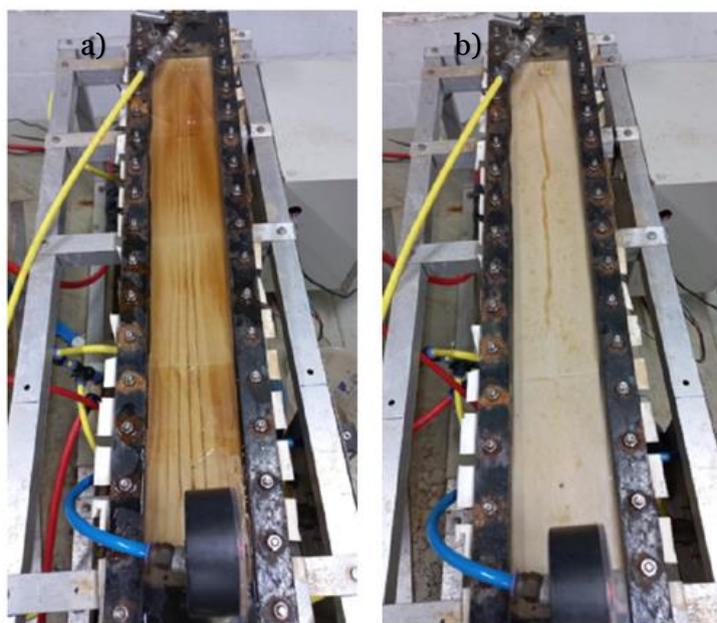


Figura 30 – Aspecto visual da membrana após experimento padrão sem injeção de ar (a) e com a utilização do escoamento bifásico (b).

Como discutido nos trabalhos citados no item 2.2.5.5, o aumento do fluxo decorrente do escoamento bifásico também foi reportado nos trabalhos do grupo de Ducom e Cabassud para os casos em que foi utilizada suspensão de argila (DUCOM; PUECH; CABASSUD, 2002) e emulsão óleo/água (DUCOM; MATAMOROS; CABASSUD, 2002) em módulo de NF.

Foi observado que o aumento da velocidade de escoamento da fase gasosa resulta em um aumento do fluxo de permeado. Porém, nestes trabalhos, o fluxo de permeado foi

medido após apenas 10 minutos de permeação, o que torna possível avaliar o efeito do escoamento bifásico apenas na redução da camada polarizada, não sendo possível avaliar se esse aumento no fluxo iria se manter ao longo do tempo de operação ou qual efeito deste no decaimento do fluxo. Ainda assim, os resultados obtidos neste trabalho e o que foi observado por Ducom e Cabassud corroboram para a hipótese de que o escoamento bifásico aumenta o cisalhamento na superfície da membrana, reduzindo a camada polarizada e aumentando a transferência de massa.

Para o caso em que foi utilizada suspensão de argila (7 g/L), na condição mais próxima da realizada neste trabalho, para uma velocidade de escoamento da fase líquida de 0,24 m/s e velocidades da fase gasosa de 0,20 m/s e 0,40 m/s (máxima utilizada pelos autores) foi observado um aumento do fluxo de permeado de aproximadamente 8% e 17%, respectivamente. Analisando a Figura 23 e Figura 25, após 10 minutos foi observado o aumento do fluxo de 17% e 19% para as velocidades de escoamento de ar de 0,25 m/s e 0,50 m/s, respectivamente. Para a maior vazão de ar, os valores encontrados estão bem próximos, porém, para as menores vazões de ar, o desempenho obtido neste trabalho se mostra superior. Vale ressaltar que, para ambos os casos investigados pelos autores, foi utilizado módulos de placa plana na orientação vertical, com canal de escoamento de 5mm, cerca de cinco vezes maior do que o espaçamento em membranas em espiral e do canal de escoamento utilizado neste trabalho. O fato de o módulo estar disposto na vertical ajuda no deslocamento da bolha e no contato desta com a superfície da membrana, visto o tamanho elevado do canal de espaçamento. Porém, módulos industriais em espiral são instalados na horizontal, desta forma, o estudo conduzido nesta dissertação se aproxima mais das condições de campo, além disso, o espaçamento menor do canal de escoamento facilita a interação das bolhas com a superfície.

ALSALHY; ALBYATI; ZABLOUK (2013) utilizaram membranas de OI em espiral para avaliar a influência do escoamento bifásico no fluxo de permeado, utilizando uma solução salina sintética contendo 15 g/L de NaCl. Para os testes, foi utilizada velocidade de escoamento da fase líquida de aproximadamente 0,22 m/s, a mesma utilizada no presente trabalho. Os autores também observaram aumentos significativos no fluxo de permeado com o aumento da velocidade de escoamento de ar. Porém, para análise dos resultados, os autores calcularam o fluxo de permeado médio ao longo de 1 hora, dividindo o volume total produzido pela área permeação. Assim, esses resultados podem ser relacionados com os dados apresentados na Figura 29, visto que um aumento

percentual no fluxo médio é equivalente ao aumento do volume produzido. Para os testes realizados com velocidade de escoamento da fase gasosa de 0,27 m/s, 0,53 m/s e 0,79 m/s, os autores observaram aumentos de aproximadamente 7%, 15% e 25% no volume produzido, respectivamente. Comparando com a menor vazão de ar utilizada neste trabalho, 0,25 m/s, após 1 hora de teste, foi alcançado um aumento na produção de 13,2%, o dobro do obtido por ALSALHY; ALBYATI; ZABLOUK (2013). Já para as velocidades de 0,50 m/s e 0,75 m/s foram alcançadas produtividades de 17,7% e 22,7% acima dos testes realizados sem uso do escoamento bifásico, resultados bem próximos dos obtidos pelos autores. Mais uma vez, pela falta de dados de fluxo ao longo dos testes e pelo pouco tempo de permeação, não foi possível avaliar como escoamento bifásico se relaciona com a queda percentual do fluxo.

Há de se observar que, como foi utilizada uma solução sintética de NaCl nos experimentos supracitados, o aumento do fluxo de permeado pela injeção de ar ocorre exclusivamente pelo efeito das bolhas de ar na camada polarizada, devido à ausência de outros agentes incrustantes, diferente do que ocorre com o lixiviado, composto por uma variedade de componentes altamente incrustantes. Para o lixiviado, o aumento do fluxo de permeado é decorrente não só da redução da camada polarizada, mas também pelo arraste do material depositado na superfície da membrana, material este que leva a formação de torta de filtração e da camada gelificada.

Como já mencionado, existem poucos trabalhos na literatura que estudam escoamento bifásico em módulos de NF e OI, sendo a maior parte deles relacionados a procedimentos de limpeza. Isso torna difícil a comparação dos resultados obtidos neste trabalho com a literatura disponível. Quando se trata de escoamento bifásico para o tratamento de lixiviado de aterro sanitário, não foi encontrada literatura disponível.

4.4. Testes de Permeação com *flush* periódico

Após a realização dos testes com injeção de ar contínua, foi avaliado o comportamento do sistema mediante a realização de procedimentos de *flush* periódico realizados a cada 30min, nos quais a solução de *flush* foi bombeada através do canal de alimentação pelo período de 1 min, mantendo-se o permeado fechado. A velocidade de escoamento da fase líquida utilizada para o procedimento foi a mesma da fase líquida durante a permeação (0,22m/s), enquanto para a fase gasosa, optou-se por conduzir os

testes com velocidade de escoamento de 0,50 m/s, visto que esta apresentou resultados melhores nos testes conduzidos com injeção de ar contínua. O procedimento de *flush* foi realizado com a utilização de três soluções: água, o próprio lixiviado bruto e o detergente WETOSMO 1106 B (pH 10), além de injeção de ar apenas durante o período de *flush*.

Os ensaios realizados com a água como solução de *flush* estão ilustrados na Figura 31.

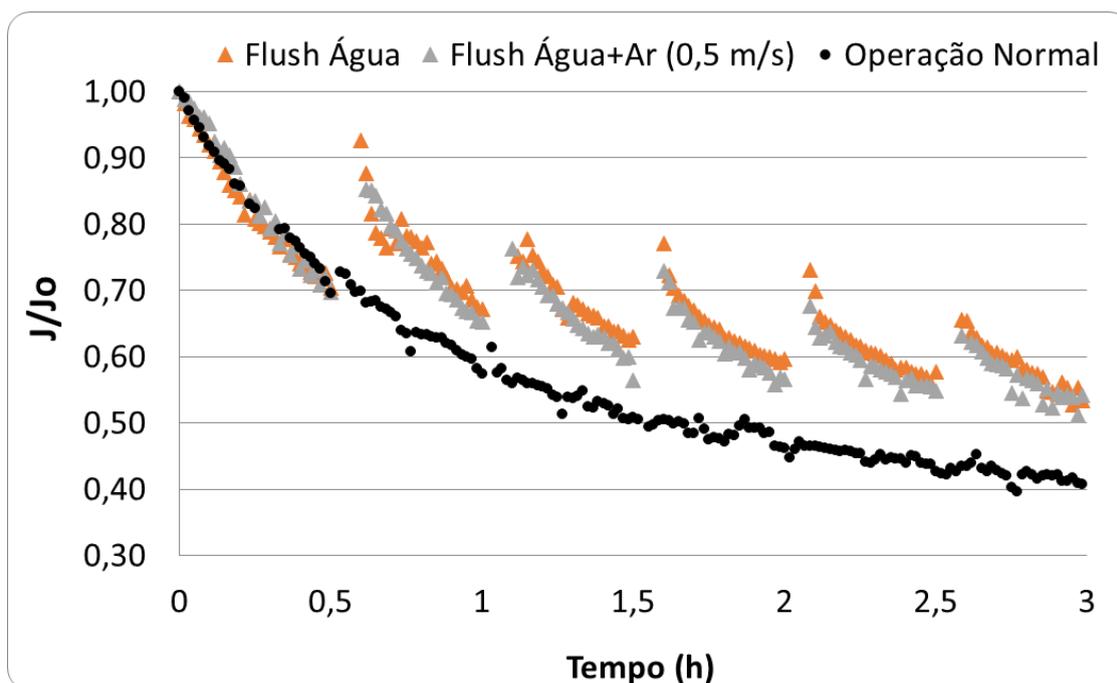


Figura 31 – Decaimento do fluxo nos testes realizados com *flush* periódico utilizando água como solução de *flush*, com e sem injeção de ar.

Os resultados obtidos mostraram que a realização de *flush* periódico com água levou a uma recuperação parcial do fluxo de permeado após cada procedimento, apresentando um comportamento similar à retrolavagem em membranas de MF e UF. Na análise de decaimento do fluxo, não foram observadas diferenças significativas entre os testes realizados com injeção de ar e sem injeção de ar, atingindo valores de 54,1% e 53,5%, respectivamente. Na operação normal, sem procedimento de *flush*, o fluxo chegou à 40,8% do fluxo inicial.

Ao se utilizar o próprio lixiviado bruto como solução de *flush*, também foi observado um aumento do fluxo de permeado após a realização de cada procedimento, porém, atingindo resultados inferiores àqueles observados com água, como ilustrado na Figura 32. Mais uma vez, não foram observadas diferenças significativas no decaimento

do fluxo dos testes realizadas com e sem injeção de ar, resultando em fluxos de 46,0% e 45,5% do fluxo inicial após as 3 horas de testes, respectivamente.

Esta diferença de comportamento entre os procedimentos realizados com água e lixiviado bruto indica que o mecanismo envolvido na recuperação parcial do fluxo com *flush* com água não envolve apenas o arraste do material depositado na superfície da membrana, característico da polarização da concentração e deposição, mas também está relacionado a dessorção ou solubilização parcial dos componentes adsorvidos na membrana.

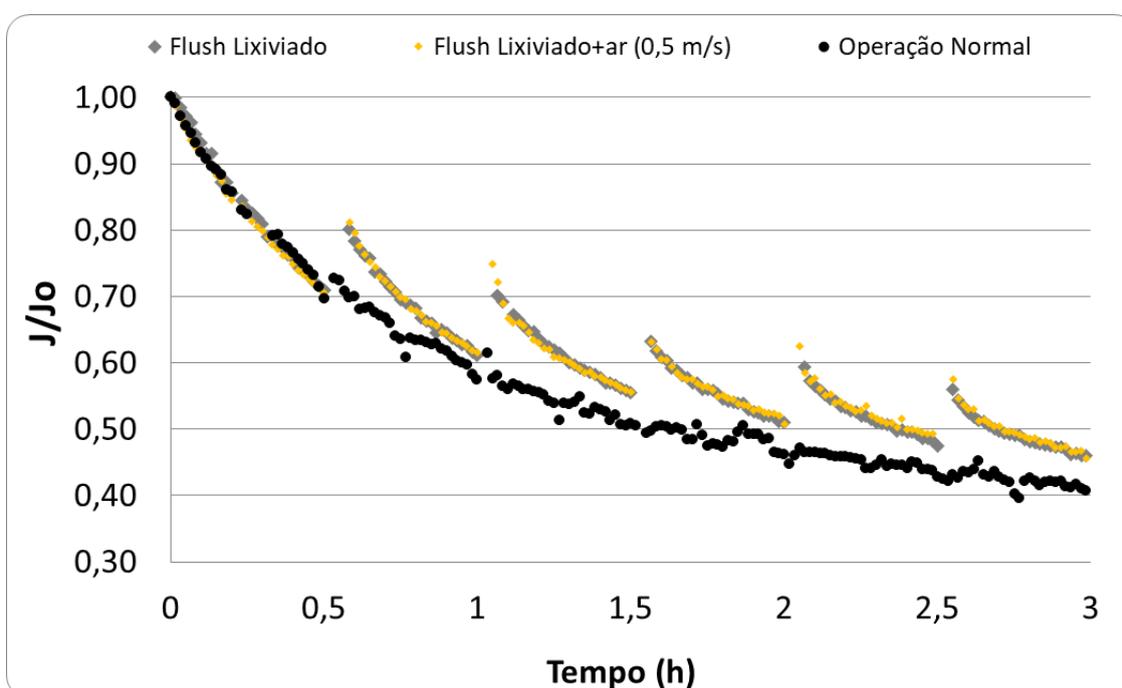


Figura 32 – Decaimento do fluxo nos testes realizados com *flush* periódico utilizando lixiviado bruto como solução de *flush*, com e sem injeção de ar.

Visando intensificar os efeitos da injeção de ar durante o procedimento de *flush*, foram realizados testes com o detergente alcalino. O principal objetivo foi avaliar se os efeitos tensoativos do detergente poderiam aumentar a interação entre as bolhas de ar e a superfície da membrana. Os testes mostraram que a recuperação do fluxo após cada procedimento de *flush* foi bem superior aos atingidos com a utilização de água e lixiviado bruto, recuperando mais de 90% do fluxo inicial do procedimento anterior ($J_1 > 0,9J_0$; $J_2 > 0,9J_1$; $J_3 > 0,9J_2...$), como pode ser observado na Figura 33. Esse comportamento é ainda mais evidente ao se observar o fluxo final após as 3 horas de experimento, chegando à

63,0% e 61,7% do fluxo inicial, para os testes com injeção de ar e sem injeção de ar, respectivamente. Conforme os experimentos anteriores, não foram observadas diferenças significativas no decaimento de fluxo pela utilização do escoamento bifásico durante o *flush*.

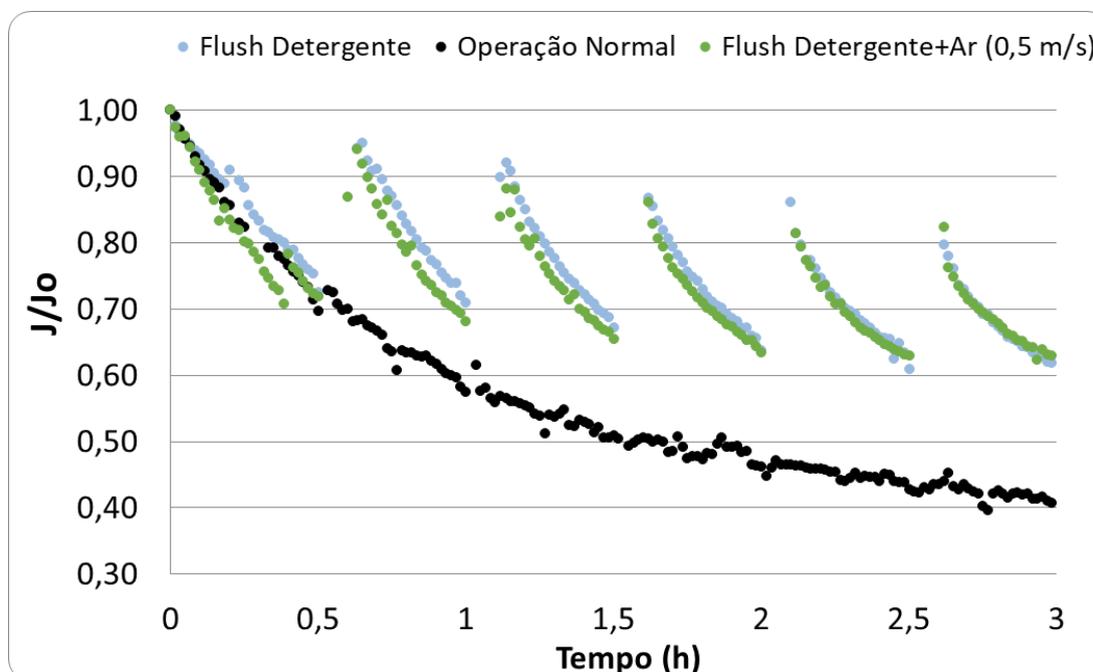


Figura 33 – Decaimento do fluxo nos testes realizados com *flush* periódico utilizando detergente alcalino como solução de *flush*, com e sem injeção de ar.

Assim como para injeção contínua de ar, para a comparação dos experimentos realizados com *flush* periódico, foi avaliado o aumento percentual do volume produzido. O resultado dessa análise está representado na Figura 34.

Todos os testes realizados com procedimentos de *flush* com ou sem injeção de ar resultaram em aumento do volume produzido durante as 3 horas de teste. Apesar disso, nos testes que se utilizou lixiviado bruto como solução de *flush* apresentaram resultados inferiores aos demais, incluindo os testes realizados com injeção contínua de ar, qualquer que fosse a velocidade de ar utilizada. A realização de *flush* com lixiviado bruto, ao final do tempo de teste, resultaram em um aumento de 6,64% para o caso em que não houve a injeção de ar e 8,04% para o procedimento realizado com escoamento bifásico.

Por outro lado, os testes realizados com água ou detergente alcalino como solução de *flush*, resultaram em um aumento significativo da produção, cerca de 25% para o *flush* realizado com água pura e de 30% para os casos em que foram realizados *flush* com água, injeção de ar e detergente alcalino com e sem escoamento bifásico, resultados bem

superiores àqueles alcançados pela injeção contínua de ar. Como já observado, este comportamento pode indicar que além da remoção do material depositado na superfície da membrana, ocorre a solubilização e/ou dessorção dos componentes ali adsorvidos, intensificados pela ação do produto químico.

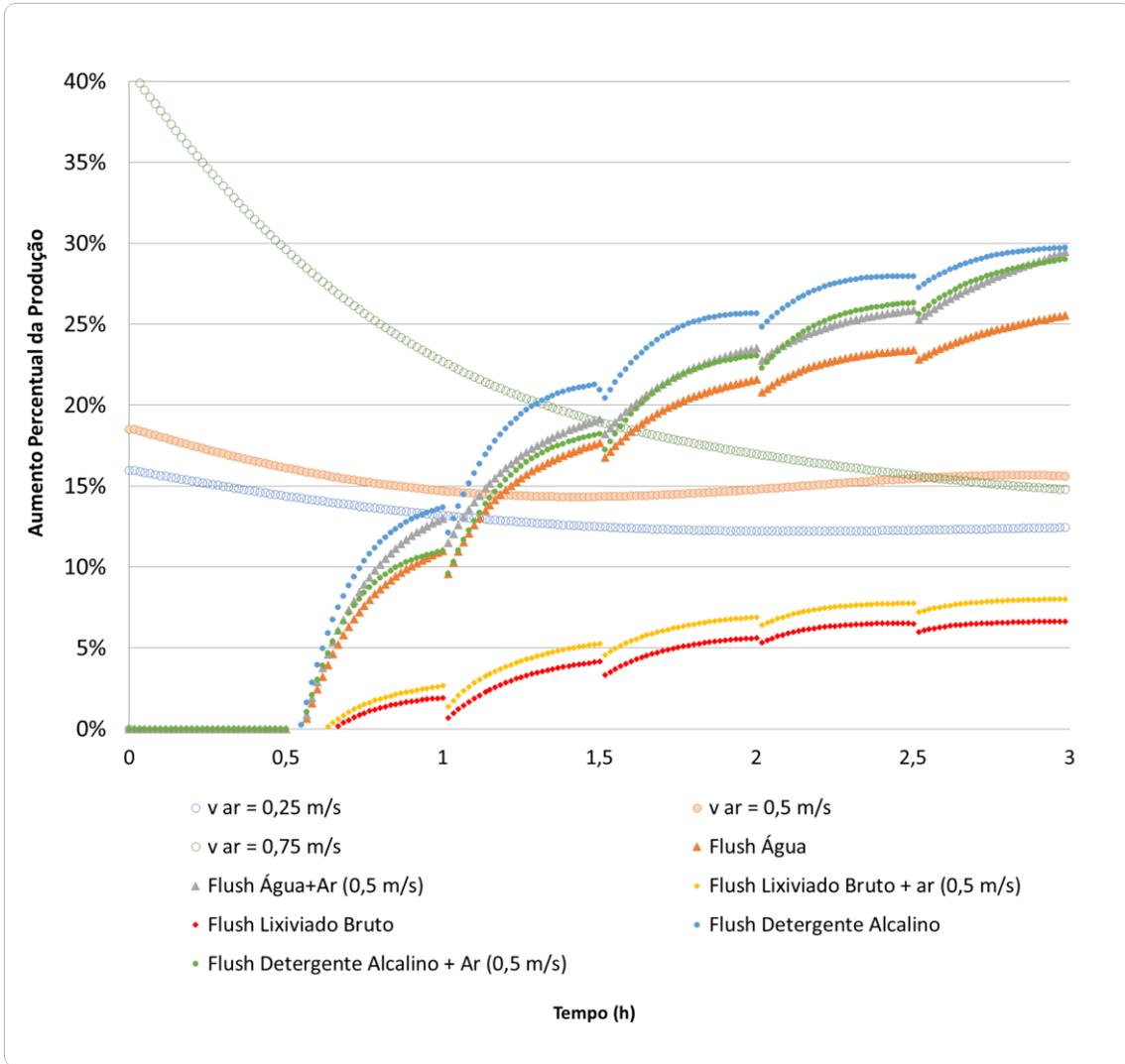


Figura 34 – Comparativo geral da produtividade dos experimentos com injeção de ar contínua e *flush* periódicos com diferentes soluções.

4.5. Extrapolação dos Dados para 24h de Operação

A extrapolação dos dados de fluxo de permeado para 24h de operação, foi realizada para obter uma estimativa do aumento da produção do sistema em tempos mais prolongados, assim como a estimativa do fluxo de permeado para qual o sistema iria

atingir condição de regime estabelecido. Para tal análise relacionou-se o volume permeado instantâneo médio (média entre os volumes produzidos em cada instante de tempo) com o tempo de operação para as 3 horas de teste. Em seguida foram traçadas as linhas de tendência que melhor se ajustam aos dados obtidos, sendo estas curvas de potência. As equações obtidas estão apresentadas na Tabela 10 com seus respectivos coeficientes de ajuste.

Tabela 10 – Curvas obtidas a partir do volume instantâneo médio produzido.

Condição de Teste	Equação	R²
Operação Normal	$1,4622 * t^{0,843}$	0,997
v Ar = 0,50 m/s	$1,6885 * t^{0,8363}$	0,998
<i>Flush</i> Lixiviado Bruto	$1,6054 * t^{0,8378}$	0,999
<i>Flush</i> Lixiviado Bruto e Ar	$1,6179 * t^{0,8421}$	0,999
<i>Flush</i> Água	$1,8158 * t^{0,9209}$	0,999
<i>Flush</i> Água e Ar	$1,8418 * t^{0,9353}$	0,999
<i>Flush</i> Detergente	$1,9601 * t^{0,9684}$	0,999
<i>Flush</i> Detergente e Ar	$1,8828 * t^{0,9431}$	0,999

É importante mencionar que, para a condição normal de operação, sem injeção de ar ou realização de *flush*, foi selecionado o conjunto de testes que se observou a o maior decaimento do fluxo permeado, visto que, com a variabilidade do lixiviado, uma média entre todos os ensaios realizados não seria representativa.

A partir dessas equações foi calculado o fluxo para cada instante de tempo até 24 horas de operação. O cálculo foi realizado a partir da derivação das curvas obtidas e dividindo pela área de filtração, equivalente à 0,07 m² para os testes com injeção de ar contínua e operação normal e 0,051m² para os demais, chegando às equações apresentadas na Tabela 11.

Tabela 11 – Equações obtidas para o cálculo do fluxo instantâneo para cada condição de teste.

Condição de Teste	Equação
Operação Normal	$17,6091 * t^{-0,157}$
v Ar = 0,50 m/s	$20,1728 * t^{-0,1637}$
<i>Flush</i> Lixiviado Bruto	$26,3726 * t^{-0,1622}$
<i>Flush</i> Lixiviado Bruto + Ar	$26,7144 * t^{-0,1579}$
<i>Flush</i> Água	$32,7877 * t^{-0,0791}$
<i>Flush</i> Água + Ar	$33,7772 * t^{-0,0647}$
<i>Flush</i> Detergente	$37,2188 * t^{-0,0316}$
<i>Flush</i> Detergente + Ar	$34,8170 * t^{-0,0569}$

Os dados obtidos a partir das equações acima estão representados na Figura 35.

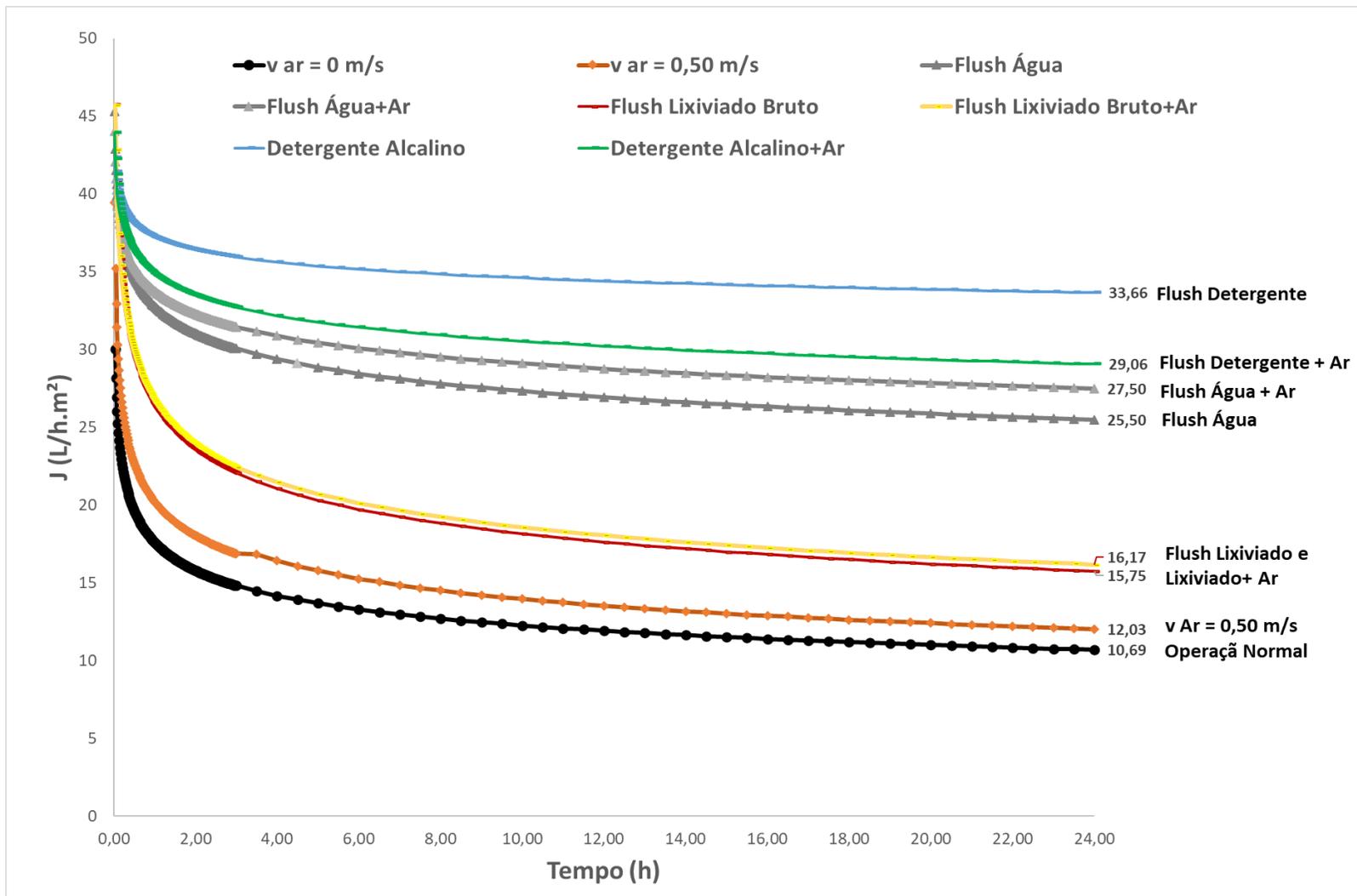


Figura 35 – Fluxo de permeado estimado para 24 horas de operação.

Mais uma vez o desempenho das condições testadas se mostrou superior à operação normal. Porém, o ganho efetivo da operação com injeção de ar contínua não se mostra significativo, visto que o fluxo estimado após 24 horas de operação está bem próximo daquele esperado para a operação normal, 12,03 L/h.m² para o escoamento bifásico contra 10,69 L/h.m² para a operação normal. Além disso, o comportamento do decaimento do fluxo de permeado se mostrou similar nas duas condições, não sendo suficiente para compensar os custos com energia para geração de ar na pressão de trabalho. Ademais, com o comportamento apresentado não se espera reduções na frequência de limpezas químicas.

Analisando o comportamento dos testes com *flush* utilizando o próprio lixiviado bruto observa-se que em ambos os casos, com e sem injeção de ar, o fluxo de permeado final foi superior ao estimado para a operação normal (em torno de 16 L/h.m²). Entretanto, o fluxo inicial superior, em torno de 45 L/h.m² contra 35 L/h.m² e a tendência de decaimento bem similar à operação normal, pode indicar que a diferença entre os fluxos finais obtidos se dá apenas em decorrência das características do lixiviado utilizado em cada teste.

Os testes realizados com procedimento de *flush* não só apresentaram fluxos bem superiores, mas também um decaimento mais suave, esse comportamento indica que estes possuem forte potencial de aumentar significativamente a produção, além de reduzir a frequência de procedimentos de limpeza química. Os procedimentos de *flush* com detergente seguem indicando desempenho superior àqueles realizados com água. Curiosamente, o *flush* com detergente combinado com escoamento bifásico alcançou resultados inferiores ao realizado sem injeção ar, o oposto do que o observado para os testes com água. Um ponto que necessita de atenção é que, embora tenha alcançado os melhores resultados, os custos devido ao consumo de detergente podem inviabilizar o processo.

4.6. Caracterização da Superfície

A caracterização da superfície foi realizada de modo a se avaliar a condição das membranas após a realização dos testes e comparando-as com uma membrana nova, que não passou por nenhum processo de permeação. O resultado das análises realizadas para

as principais condições testadas (operação normal, escoamento bifásico com velocidade de ar igual à 0,50 m/s, *flush* com água, *flush* com água e ar e *flush* com detergente e *flush* com detergente e ar) serão apresentadas a seguir.

4.6.1. MEV

A Microscopia Eletrônica de Varredura foi realizada para verificar a topografia das membranas após os procedimentos experimentais, assim como avaliar a integridade da camada seletiva de poliamida e os materiais ali depositados. As imagens obtidas pelo MEV foram realizadas nas magnitudes de 500x e 10.000x e estão representadas nas Figuras Figura 36 a Figura 41.

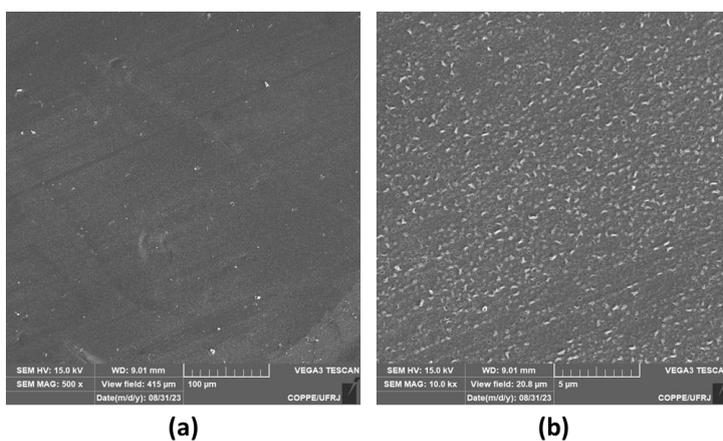


Figura 36 – Fotomicrografia da superfície da membrana nova com ampliação de 500x (a) e 10000x (b). (Dados do lixiviado: 987 mg/L de DQO e condutividade de 11200 µS/cm.)

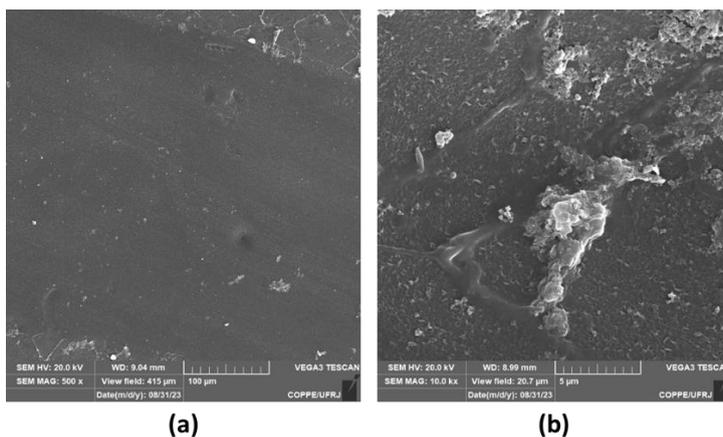


Figura 37 – Fotomicrografia da superfície da membrana após operação normal com ampliação de 500x (a) e 10000x (b). (Dados do lixiviado: 987 mg/L de DQO e condutividade de 11200 $\mu\text{S}/\text{cm}$.)

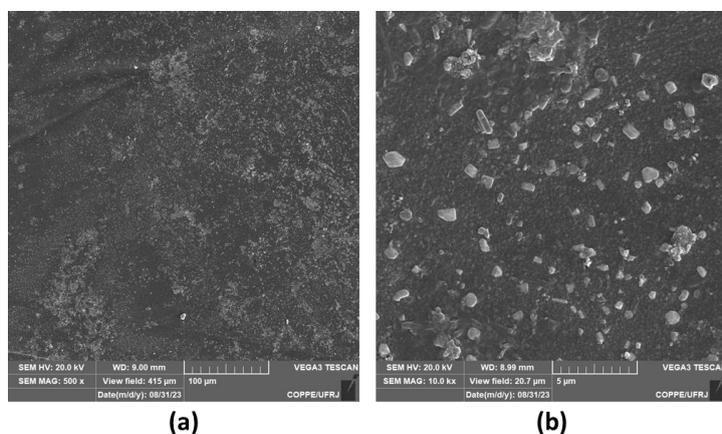


Figura 38 – Fotomicrografia da superfície da membrana após *flush* com água com ampliação de 500x (a) e 10000x (b). (Dados do lixiviado: 987 mg/L de DQO e condutividade de 11200 $\mu\text{S}/\text{cm}$.)

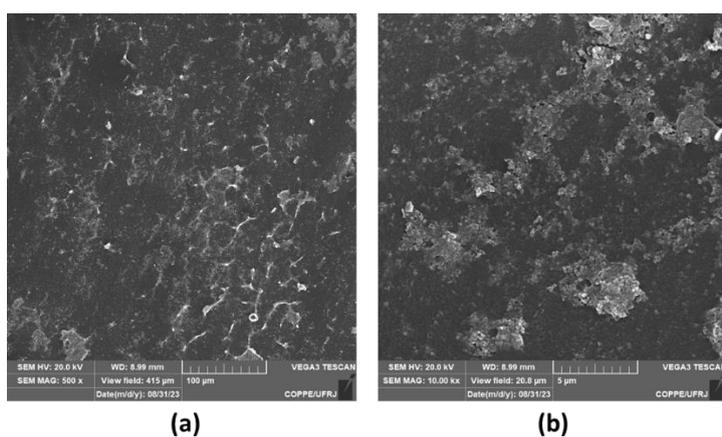


Figura 39 – Fotomicrografia da superfície da membrana após *flush* com água + ar com ampliação de 500x (a) e 10000x (b). (Dados do lixiviado: 987 mg/L de DQO e condutividade de 11200 $\mu\text{S}/\text{cm}$.)

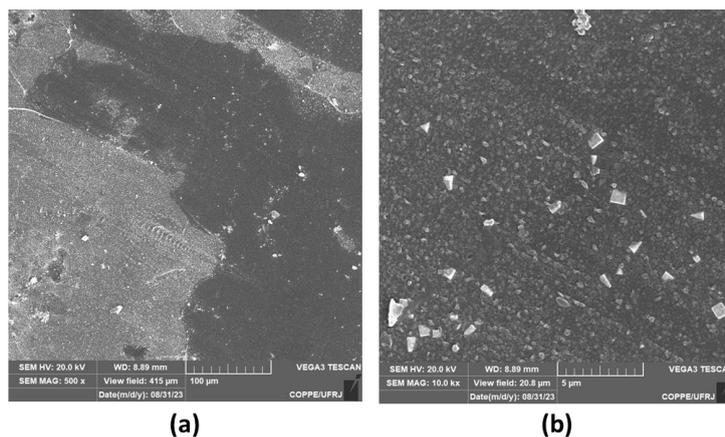


Figura 40 – Fotomicrografia da superfície da membrana após *flush* com detergente com ampliação de 500x (a) e 10000x (b). (Dados do lixiviado: 987 mg/L de DQO e condutividade de 11200 μ S/cm.)

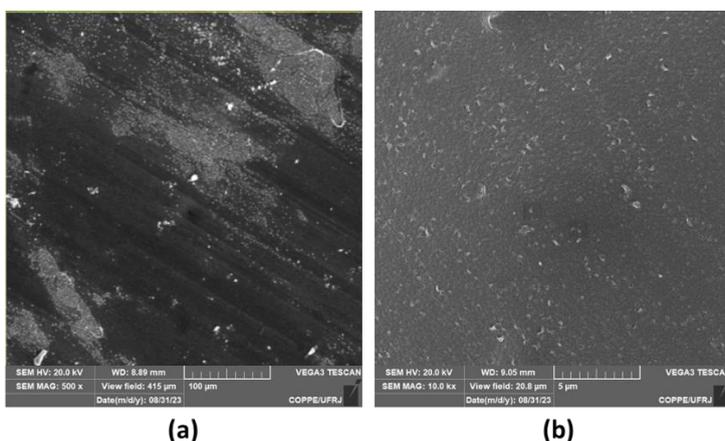


Figura 41 – Fotomicrografia da superfície da membrana após *flush* com detergente e ar com ampliação de 500x (a) e 10000x (b). (Dados do lixiviado: 987 mg/L de DQO e condutividade de 11200 μ S/cm.)

A Figura 36 ilustra a imagem da superfície da membrana Nano SW nova, onde é possível observar uma superfície homogênea, com estruturas típicas de filmes superficiais de poliamida, não sendo observado nenhum tipo de deposição.

Após a permeação do lixiviado com operação normal, esperava-se que a superfície estivesse intensamente incrustada, conforme comportamento observado para o fluxo de permeado nos testes de permeação. Entretanto, com ampliação de 500x, Figura 37 (a), foi possível observar pouco material depositado, o que pode indicar que a fração da membrana analisada não é representativa da superfície como um todo. Com uma

ampliação de 10.000x, Figura 37 (b), já é possível observar estruturas amorfas características da ocorrência de incrustações.

De forma geral, foi observada ocorrência de incrustações em todas as condições testadas. A morfologia do material encontrado é compatível com incrustações por substâncias húmicas, caracterizada por LIN (2017).

Ao se analisar os testes com a realização de *flush* periódico com água, Figura 38, observa-se estruturas similares às encontradas na membrana na qual foi realizada a permeação normal, porém, em menor intensidade, o que justifica a melhora do desempenho. Também foi observado regiões que se assemelham à pequenas partículas suspensas, componentes estes que não foram observados quando se utiliza o escoamento bifásico durante o *flush* (Figura 39).

Com a utilização da solução de detergente boa parte do material foi removido. Analisando a Figura 40 (a), com amplitude de 500x, é possível observar duas regiões com características distintas, uma completamente lisa, bem similar à membrana nova e outra com material depositado. Com amplitude de 10.000x, Figura 40 (b), esse material depositado é o mesmo observado na membrana resultante do teste com *flush* com água. Assim como observado no *flush* bifásico com água, esse material também foi removido no *flush* bifásico com solução de detergente, sendo observado uma pequena fração deste na imagem com amplitude de 500x, Figura 41 (a). Na amplitude de 10.000x, Figura 41 (b), quase não é possível observar indícios de incrustações.

Este resultado é curioso, visto que a operação em que se realizou-se *flush* com detergente e sem uso de escoamento bifásico apresentou resultados melhores do que a operação em que houve injeção de ar, apesar de esta última possuir características similares à membrana nova. Inclusive, os resultados obtidos nesta condição de operação foram similares aos observados com *flush* bifásico com água.

4.6.2. EDS

O EDS foi realizado para avaliar a presença de elementos químicos na superfície da membrana. Os resultados obtidos estão ilustrados nas Figuras Figura 42 Figura 47. Para todas as membranas os principais elementos detectados na superfície foram carbono (C), oxigênio (O) e enxofre (S), o que é esperado em membranas cuja camada seletiva é a base de poliamida e o suporte é polissulfona. Nas membranas que passaram por procedimentos

de *flush* (Figura 44, Figura 45, Figura 46 e Figura 47), foram detectados pequenos picos de enxofre (S), cloreto (Cl) e potássio (K). Estes podem estar relacionados a precipitações devido à secagem dessas membranas durante o preparo.

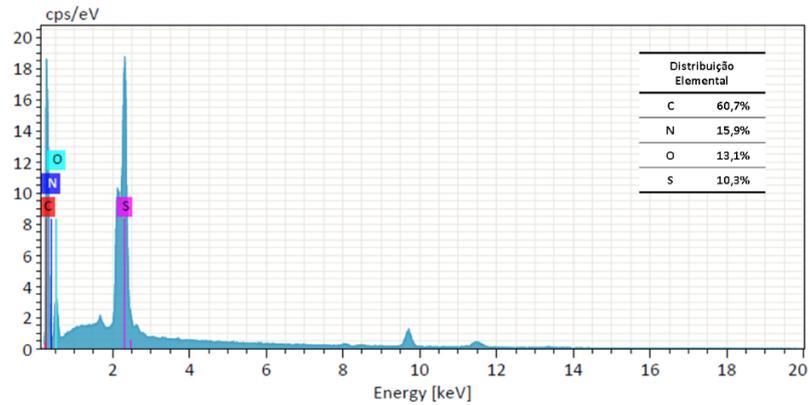


Figura 42 – Espectrograma EDS da superfície da membrana Nano SW nova.

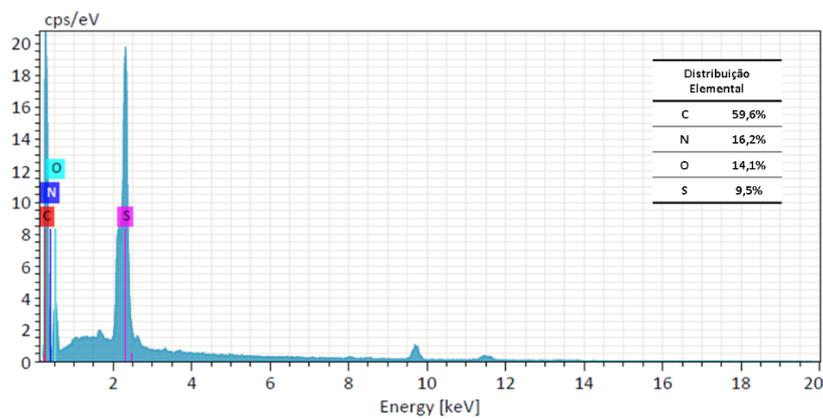


Figura 43 – Espectrograma EDS da superfície da membrana após operação normal.

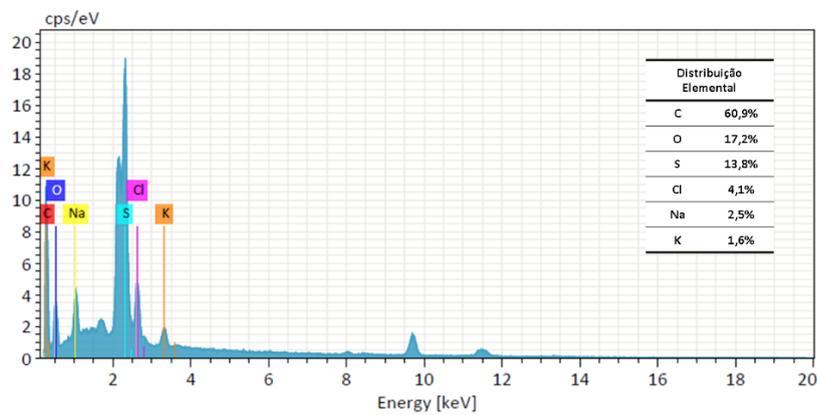


Figura 44 – Espectrograma EDS da superfície da membrana após operação com *flush* com água.

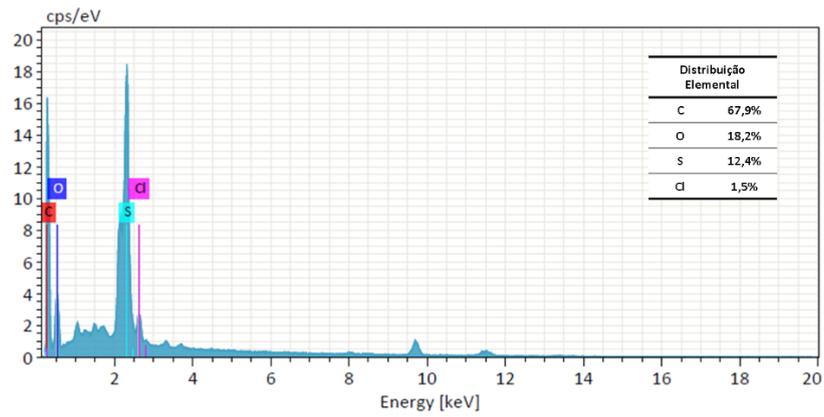


Figura 45 – Espectrograma EDS da superfície da membrana após operação com *flush* com água e ar.

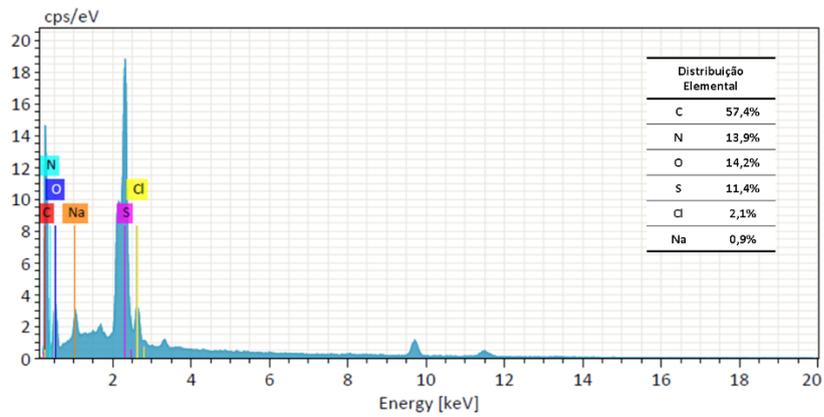


Figura 46 – Espectrograma EDS da superfície da membrana após operação com *flush* com detergente.

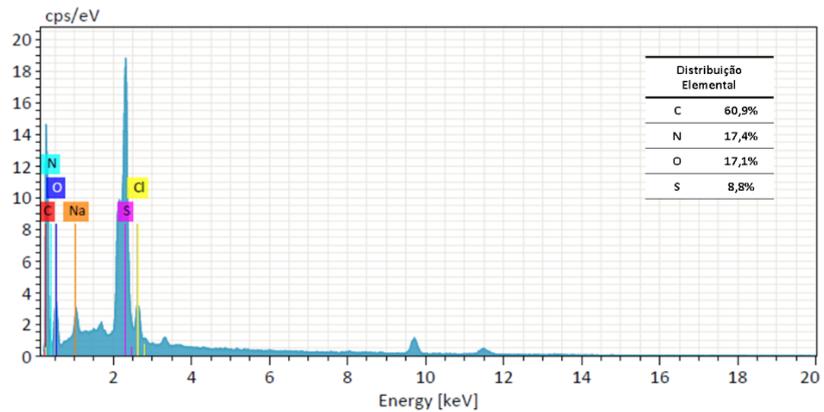
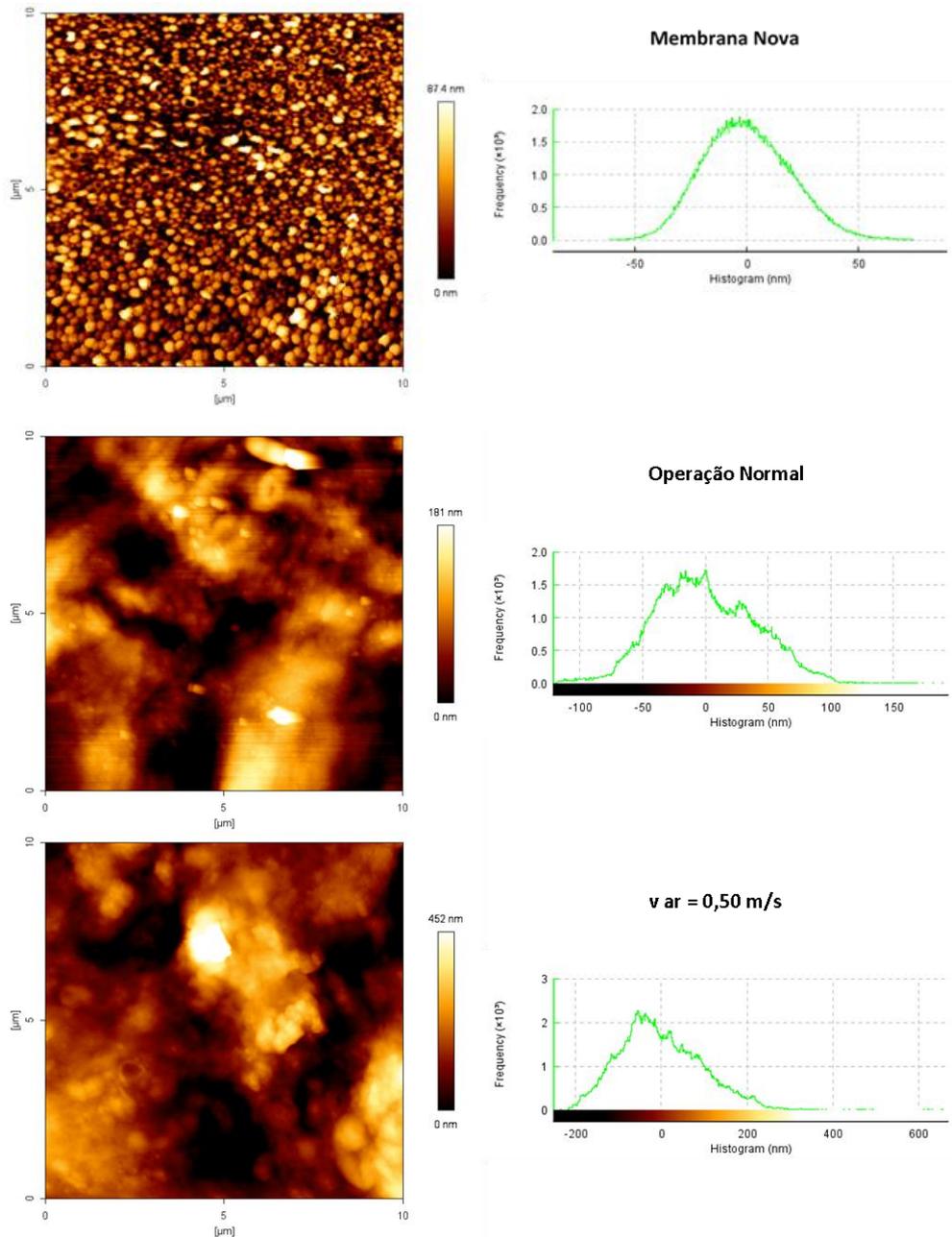


Figura 47 – Espectrograma EDS da superfície da membrana após operação com *flush* com detergente e ar.

Pela análise dos espectros de EDS, é possível afirmar que não há ocorrência de incrustações inorgânicas, o que reforça a hipótese de que o material depositado, observado nas imagens geradas no MEV são provenientes de compostos orgânicos, possivelmente decorrentes de substâncias húmicas.

4.6.3. AFM

As imagens da topografia das membranas obtidas pela análise de AFM estão apresentadas na Figura 48, enquanto os valores da rugosidade média (Ra) e da rugosidade média quadrática (RMS) estão apresentados na Tabela 12, estes valores representam uma média de análises em triplicata.



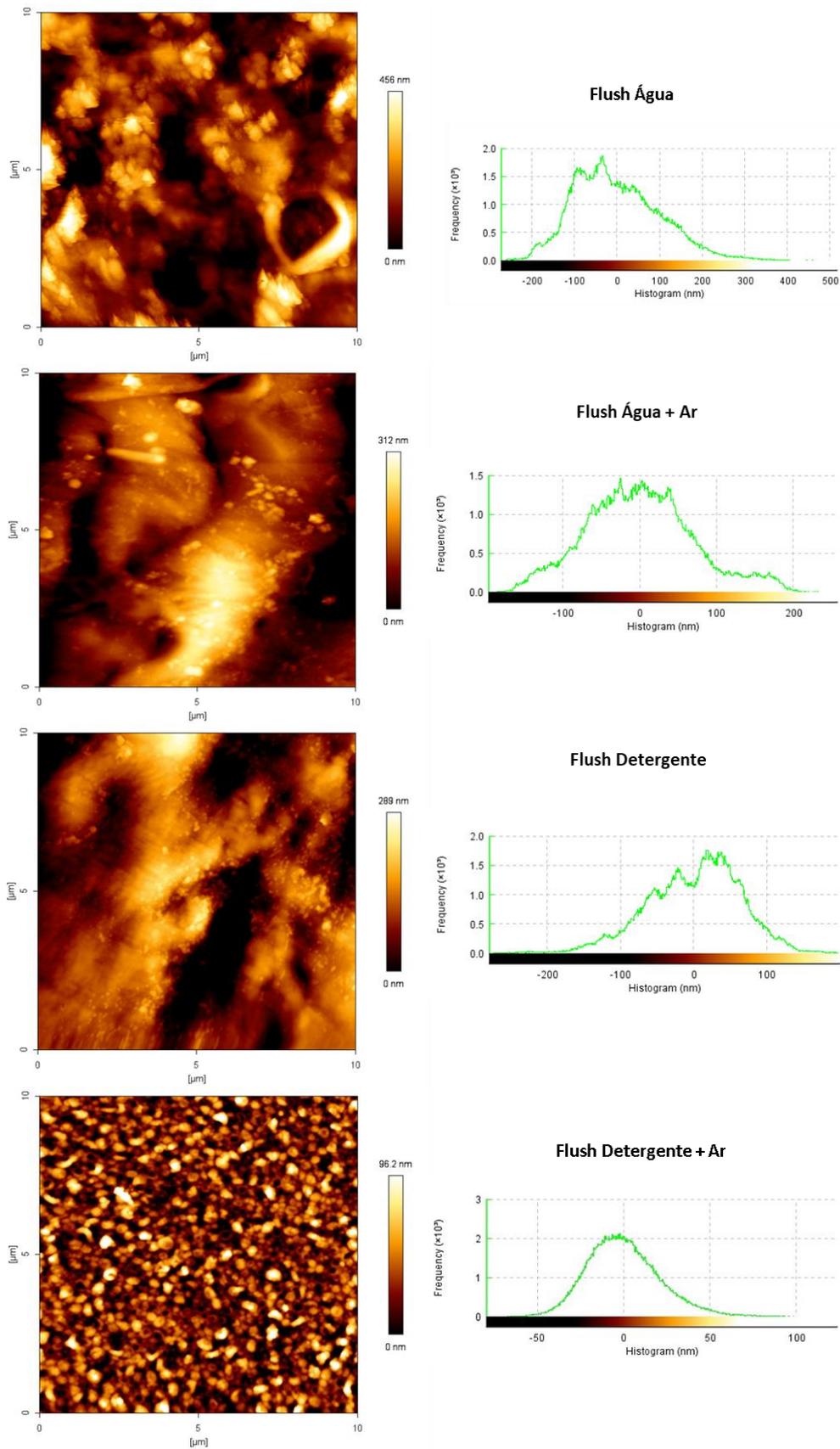


Figura 48 – Fotomicrografias da topografia da superfície das membranas utilizadas nos testes de permeação para uma área de 100 μm^2 . (Dados do lixiviado: 987 mg/L de DQO e condutividade de 11200 $\mu\text{S}/\text{cm}$.)

Tabela 12 – Rugosidade das membranas obtidas a partir das imagens de AFM.

Condição de Teste	Ra (nm)	RMS (nm)
Membrana Nova	14,6 ± 1,4	19,0 ± 1,6
Operação Normal	53,7 ± 15,5	68,8 ± 19,3
V Ar = 0,50 m/s	102,1 ± 21,1	128,5 ± 22,9
<i>Flush</i> Água	78,0 ± 2,1	100,6 ± 1,5
<i>Flush</i> Água e Ar	51,7 ± 4,1	67,6 ± 7,7
<i>Flush</i> Detergente	60,9 ± 11,4	92,2 ± 23,2
<i>Flush</i> Detergente e Ar	16,9 ± 0,1	22,0 ± 0,3

As imagens mostraram mudanças significativas nas características superficiais da membrana após os procedimentos experimentais. Para a membrana nova é possível observar uma superfície homogênea, com baixa rugosidade e distribuição uniforme de vales e picos.

Após a permeação normal, a superfície se torna completamente heterogênea devido à deposição de partículas, não sendo possível observar um padrão na distribuição de picos e vales, apresentando regiões de rugosidades distintas. O surgimento de picos no histograma e o deslocamento da curva para esquerda, que representa uma maior frequência de regiões mais baixas, corroboram para tal afirmação, sustentada pelo aumento significativo da rugosidade. Este comportamento também está de acordo com a hipótese de que a imagem observada pelo MEV apresentada na Figura 37 (a), não é representativa do estado da membrana.

O aumento da rugosidade devido a ocorrência de incrustações também foi observado por BASTRZYK; GRYTA; KARAKULSKI (2014). Os autores processaram uma solução decorrente da fermentação de glicerol, pré-tratada por UF, em membranas de NF com características semelhantes à utilizada neste trabalho. Foi observado um aumento de 13,7 nm para 102 nm na rugosidade da superfície da membrana utilizada. Resultado similar foi observado por LI *et al.* (2022), que utilizaram membranas de NF para permeação de água salobra proveniente de um lago, atribuindo tal comportamento à ocorrência de adsorção e deposição de poluentes.

GUO *et al.* (2022) também analisaram a rugosidade de membranas de NF após a permeação de água salobra, porém, diferente do observado neste trabalho, os autores

identificaram que, após 2 horas de permeação, houve redução da rugosidade. Esta redução foi justificada pela formação de torta devido a deposição de material na superfície da membrana. Essa diferença de comportamento pode ter ocorrido pois a solução processada pelos autores, além de passar por etapas de pré-tratamento por coagulação, sedimentação e filtros de areia, possui características menos complexas que o lixiviado de aterro sanitário. Além disso, a membrana com camada seletiva de polisulfona modificada já possuía uma rugosidade elevada (51,6 nm), próxima àquela observada após a operação normal no presente trabalho.

Com a utilização do escoamento bifásico houve um aumento ainda maior da rugosidade e da distância entre pico e vale, mantendo a característica heterogênea da superfície e a distribuição não uniforme. Esse aumento da rugosidade pode indicar que houve uma remoção parcial de sólidos finos que formava uma camada recobrendo a superfície da membrana, permanecendo o material coloidal adsorvido. Porém, essa remoção não foi suficiente para resultar em uma melhora significativa no volume produzido.

Com a realização dos procedimentos de *flush* com água, houve uma redução da rugosidade em relação ao teste com injeção de ar, porém, ainda permaneceu superior à operação normal, não havendo redução da distância entre pico e vale. Este comportamento pode indicar que, além das partículas finas, parte do material coloidal adsorvido pode ter solubilizado na água. Esses efeitos foram intensificados pelo uso do escoamento bifásico, desta vez, alcançando rugosidade inferior à operação normal e reduzindo a distância pico-vale. Como observado no item 4.4, essa remoção foi suficiente para aumentos significativos no volume produzido.

A análise realizada na membrana após o procedimento de *flush* com detergente mostrou um aumento da rugosidade da membrana e redução na distância pico-vale. Apesar do aumento observado na rugosidade, esta foi a condição na qual foi observado o melhor desempenho nos testes de permeação. Entretanto, ao se utilizar o escoamento bifásico durante o *flush* com detergente, foi observada uma superfície homogênea, assim como observado nas imagens provenientes do MEV, com redução significativa na rugosidade e da distância entre pico vale, equivalentes à de uma membrana nova.

Os dados de rugosidade foram relacionados com o aumento da produção decorrente dos processos utilizados, resultando no gráfico ilustrado na Figura 49. Não é possível traçar um paralelo entre a rugosidade da superfície e o aumento da produção,

visto que, o teste com injeção de ar contínua apresentou aumento considerável da rugosidade acompanhado de um aumento de 15% na produção, por outro lado, os testes realizados com procedimento de *flush* resultaram em redução da rugosidade em relação ao escoamento bifásico, acompanhados de ganhos superiores à 20% na produção de permeado. Além disso, é possível observar uma grande variação da rugosidade entre os testes realizados procedimentos de *flush*, apesar de terem tido desempenho similar na produção.

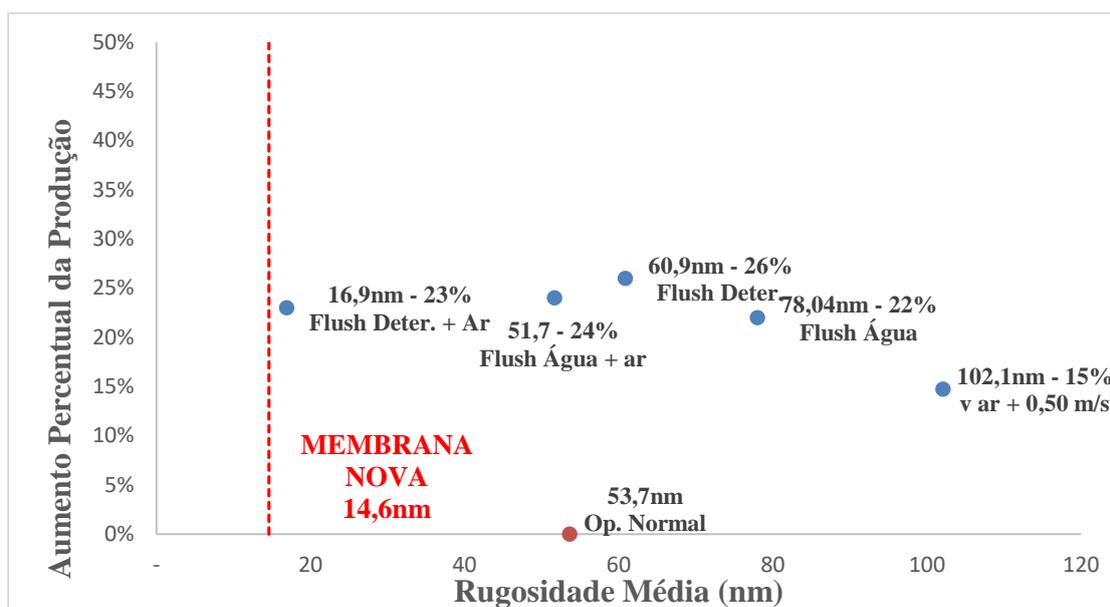


Figura 49 – Relação entre o aumento percentual da produção após 2 horas de operação e a rugosidade média da superfície da membrana.

Análises de AFM são geralmente utilizadas quando se está avaliando o recobrimento de membranas por diferentes soluções para alterar suas propriedades superficiais para obter melhor desempenho. Esse recobrimento pode modificar a densidade de carga superficial, alterar a hidrofobicidade da superfície ou aumentar à ação de agentes oxidantes. Esse recobrimento é realizado com soluções homogêneas que apresentem uma boa interação com a superfície da membrana e, em geral, observa-se uma redução na rugosidade. Esse comportamento foi observado por GUIMARÃES *et al.* (2015) ao se realizar o recobrimento com diferentes soluções de poli(álcoolvinílico) (PVA) e aditivos. O aumento da rugosidade observada neste estudo pode se dar pelo fato de o lixiviado possuir composição extremamente complexa e heterogênea, com uma variedade de componentes que interagem de forma diferente com a superfície da

membrana, diferente do observado quando ocorre o recobrimento controlado de superfícies.

As imagens de fase da superfície das membranas (Figura 50) mostraram diferenças na composição da superfície em todas as condições de permeação, indicando que de fato houve deposição de material proveniente do lixiviado. As partes mais escuras das imagens representam materiais mais duros, enquanto as partes mais claras representam materiais mais moles. A membrana nas quais foram realizados *flush* com solução de detergente apresentaram distribuição mais homogênea de fases, se aproximando das características da membrana nova, indicando esses procedimentos são eficientes na remoção do material depositado, mesmo com isto não se refletindo na produção. Cabe ressaltar que a análise dos resultados de AFM está em consonância com as observações discutidas com as fotomicrografias de MEV

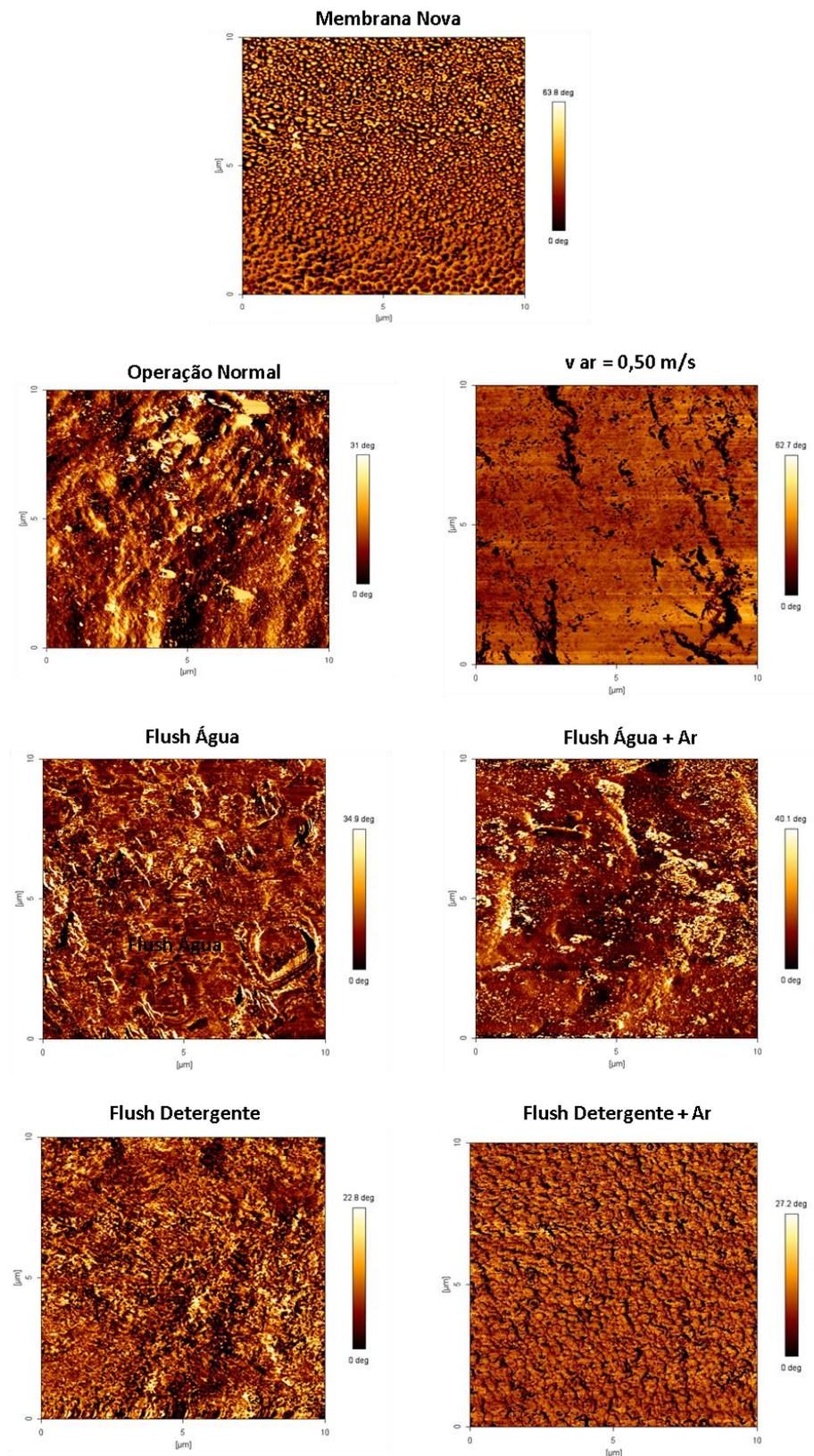


Figura 50 – Imagens de fase por AFM da superfície da membrana nova e das membranas após diferentes condições de operação com lixiviado. (Dados do lixiviado: 987 mg/L de DQO e condutividade de 11200 $\mu\text{S}/\text{cm}$.)

4.6.4. Distribuição de Tamanho de Partículas

A Figura 51 mostra a distribuição de tamanho de partículas de material retirado da superfície da membrana de NF após permeação com lixiviado. É possível observar a presença de três grupos de partículas com faixas de tamanho diferentes. Um primeiro grupo compreende partículas de 1 a 2 nm e um segundo grupo de partículas de 120 a 1000 nm. Ambos os grupos de partículas possuem tamanho compatível com material coloidal, quem pode variar de 1 nm a 1000 nm (VON SPERLING, 2003). Um terceiro grupo possui partículas de 4000 nm a 10000 nm, característica de sólidos em suspensão, que possuem distribuição de tamanho acima de 1000 nm (VON SPERLING, 2003).

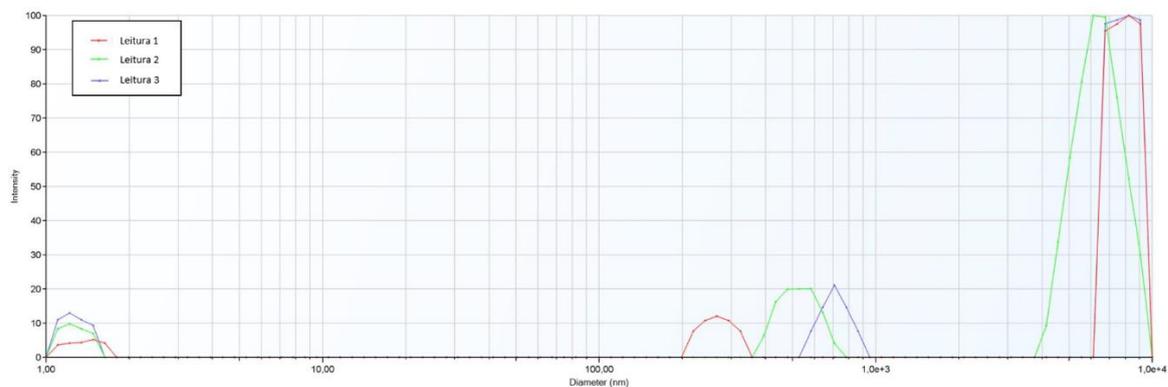


Figura 51 – Distribuição de tamanho de partículas de material retirado da superfície da membrana após permeação de lixiviado.

A presença dessas duas classes de materiais, colabora com a hipótese de que o material suspenso é removido ou parcialmente removido ao se realizar a operação com escoamento bifásico, enquanto os procedimentos de *flush* atuam na remoção de material coloidal e material adsorvido.

4.6.5. Potencial Zeta

O potencial Zeta da membrana nova e daquelas expostas às diferentes condições de operação foi avaliado e os resultados obtidos estão expressos na Figura 52.

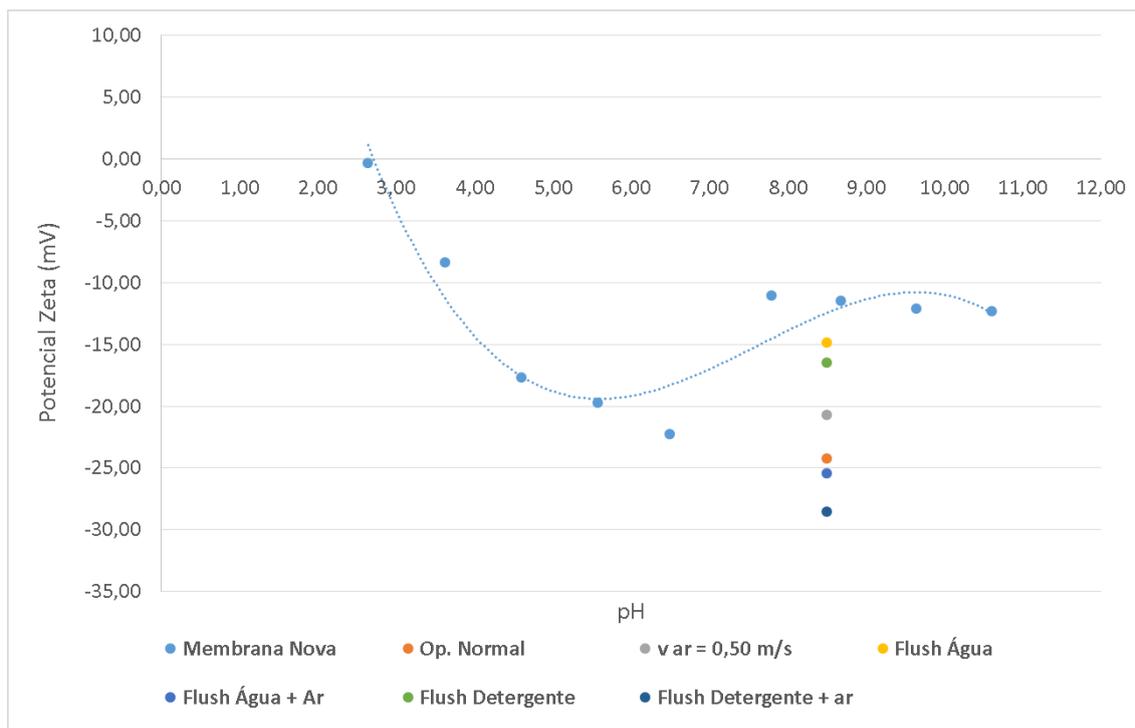


Figura 52 – Avaliação do potencial Zeta da membranas de NF nova e após testes de permeação em pH 8,5.

É possível observar que, após a permeação, o potencial Zeta das membranas se tornou mais negativo em todas as condições testadas. Conforme evidenciado nas análises de MEV e EDS, os principais responsáveis pela ocorrência de incrustações nas membranas são compostos orgânicos, provavelmente substâncias húmicas. Essas substâncias possuem potencial Zeta negativo (KLUČÁKOVÁ, 2018), desta forma, a deposição ou adsorção desse material na superfície da membrana tende a ampliar o valor do potencial para valores mais negativos.

Com a realização do escoamento bifásico e dos procedimentos de *flush* esperava-se que o potencial Zeta das membranas fossem se aproximando do potencial de uma membrana nova, acompanhando a melhora da eficiência do processo e a redução do grau de deposição observados no MEV e no AFM.

Ao se utilizar o escoamento bifásico durante a operação, a membrana se mostrou menos eletronegativa em relação à operação normal, indicando que parte do material depositado foi removido. Este comportamento seguiu com a realização do *flush* com água, se aproximando do potencial da membrana nova.

Ao se realizar o procedimento de *flush* com detergente, o potencial da membrana

ficou um pouco mais eletronegativo do que o potencial da membrana que passou pelo procedimento de *flush* com água, porém ainda próximos. Esperava-se que este fosse ainda mais próximo ao da membrana nova pelo fato de ter obtido o melhor desempenho nos testes de permeação, além de a membrana ter apresentados as características superficiais mais próximas de uma membrana nova de acordo com os resultados obtidos no MEV. Cabe mencionar que os valores do potencial Zeta não são quantitativos e estão sujeitos a flutuações experimentais, indicando a tendência do comportamento eletrocinético em função da densidade de carga superficial. Em outras palavras, qualitativamente, os resultados obtidos estão de acordo com os comportamentos observados nos demais testes realizados. Por exemplo, nas operações com *flush* bifásico observou-se que as membranas se tornaram mais eletronegativas em relação à operação normal, comportamento que corrobora com todos os resultados obtidos nos testes de permeação e nos demais testes de caracterização.

4.7. Análise preliminar de custo operacional

A análise de custo operacional foi realizada seguindo os procedimentos descritos no item 3.8, considerando um sistema simplificado composto por um vaso de pressão com capacidade para 6 elementos de 8", operando por 24h. O custo foi estimado admitindo que este é composto pelos custos com energia elétrica, para acionamento da bomba e compressor de ar, e produtos químicos para realização dos procedimentos de *flush*, quando aplicável.

Como mencionado item 3.8, os custos com produtos químicos para procedimentos de limpezas e custos com pré-tratamento, troca de membranas, manutenção e depreciação foram desconsiderados com a premissa de que estes são os mesmos independente do procedimento operacional. Apesar do fato de que a eficiência apresentada nos testes com *flush* periódicos poder levar a uma menor frequência de limpeza química e, conseqüentemente, redução dos custos com produtos químicos, além de redução na frequência de troca de membranas.

É importante mencionar que a análise não foi realizada para todas as condições testadas. Deste modo, a análise dos custos será apresentada a seguir, especificando o critério de escolha da condição de operação:

- Condição padrão: Para levantamento de custo operacional de um sistema com operação padrão, sem realização de *flush* ou escoamento bifásico, de forma a comparar e avaliar a aplicação das demais condições testadas.
- Escoamento bifásico contínuo com velocidade de ar de 0,50 m/s: Melhor condição observada dentre aquelas que foram realizadas com a injeção de ar contínua ao longo de toda a operação.
- *Flush* com água e *flush* com velocidade de ar de 0,50 m/s: Condições que apresentaram resultados satisfatórios. Apesar de o teste com escoamento bifásico apresentar desempenho superior, o custo com energia para geração de ar pode fazer com que o procedimento sem injeção de ar seja mais vantajoso. Além disso, este apresentou desempenho próximo ao obtido com *flush* com detergente comercial.
- *Flush* com detergente comercial: Melhor condição em termos de volume produzido. O teste com escoamento bifásico não entrou no levantamento por apresentar resultado inferior ao teste ao teste realizado sem tal procedimento.

Assim, o memorial de cálculos da análise de custos operacionais está apresentado na Tabela 13.

Tabela 13 – Análise de custos das condições operacionais utilizadas.

DADOS DO SISTEMA

n° de vasos	1	
Membranas por vaso	6	
Área p/ membrana	37	m ²
Área total	222	m ²
Área Transversal do Módulo	0,016	m ²

DADOS DE OPERAÇÃO

Vazão de Lixiviado	15	m ³ /h
Pressão de Filtração	6	bar
Tempo de Operação	24	h
Vazão de <i>Flush</i> - Fase Líquida	15	m ³ /h
Pressão Operação <i>Flush</i>	0,5	bar

Tempo de <i>Flush</i>	1	min
Volume Gasto por <i>Flush</i>	0,25	m ³
Frequência de <i>Flush</i>	2	<i>Flush</i> /h
Volume Gasto	0,5	m ³ /h
Vazão de ar (velocidade = 0,5 m/s)	28,76	m ³ /h

POTÊNCIA DA BOMBA

Eficiência (η)	0,75	
Densidade do Lixiviado	997	Kg/m ³
Potência	3323,4	W

POTÊNCIA DO COMPRESSOR - PERMEAÇÃO

Delta P	600000	Pa
Eficiência (η)	0,75	
Potência	6390,6	W

POTÊNCIA DO COMPRESSOR - FLUSH

Delta P	50000	Pa
Eficiência (η)	0,75	
Potência	532,6	W

CONSUMO DETERGENTE

Concentração de Detergente	0,2	g/L
Massa Consumida por <i>Flush</i>	50	g
Volume Consumido	2,4	kg/dia

CUSTOS

Custo Energia	0,754	R\$/kWh
Custo Detergente	107,00	R\$/kg

Condição de Operação	Operação Normal	vel. ar 0,5m/s	<i>Flush</i> água	<i>Flush</i> Água + ar	<i>Flush</i> Detergente
Consumo Bomba (kWh/dia)	79,76	79,76	79,76	79,76	79,76
Consumo Compressor de Ar (kWh/dia)	0	153,38	0	0,43	0
Volume produzido (m ³ /dia)	55,05	63,84	135,91	144,91	173,24
Custo Energia (R\$/m ³)	1,09	2,75	0,44	0,42	0,35
Custo Produto Químico (R\$/m ³)	0	0	0	0	1,48
Custo Total (R\$/m³)	1,09	2,75	0,44	0,42	1,83

A vazão de alimentação de lixiviado e da solução de *flush* foram consideradas mantendo Reynolds equivalente ao utilizado nos testes em bancada. O tempo e frequência de *flush* são os mesmos utilizados nos testes em bancada, sendo considerados para os cálculos de volume gasto por procedimento de *flush* e o volume gasto por hora. A vazão de ar empregada no *flush* foi calculada de forma a proporcionar uma velocidade de

escoamento de ar de 0,50 m/s, ou 28,76 m³/h.

As potências consumidas pela bomba e pelo compressor foram calculadas pelas equações 7 e 8, respectivamente. Para tal, foi considerada uma eficiência 0,75 para ambos os equipamentos. A potência consumida pelo compressor foi calculada em duas condições de processo, para injeção de ar contínua, na qual a pressão de operação é de 6,0 bar (600000 Pa), e para injeção de ar durante o procedimento de *flush*, cuja pressão de operação é de 0,5 bar (50000 Pa). Desta forma, foi calculada uma potência equivalente a 3323,4 W para a bomba de alimentação do lixiviado e de 6390,6 W e 532,6 W para o compressor na injeção contínua e no procedimento de *flush* periódico, respectivamente.

Posteriormente, foi calculada a massa de detergente consumida por *flush*, 50 g, a partir da concentração necessária na solução (0,2 g/L). Com isso, foi determinado que são consumidos 2,4 kg de detergente por dia de operação.

Pela equação 9 foi calculado o consumo de energia da bomba e compressor de ar para cada uma das condições de processo testadas. Em seguida, foi determinado o volume diário produzido tendo como base as curvas experimentais obtidas e descontando-se o volume gasto com *flush*. Os volumes produzidos foram calculados integrando a curva de fluxo de permeado em função do tempo de teste, multiplicando pela área do sistema industrial e extrapolando para 24h de operação, descontando o volume gasto para realização de procedimentos de *flush*. Cabe ressaltar que, para contornar as flutuações decorrentes das características do lixiviado, foram utilizados dados médios de fluxo. Desta forma, foi calculado o custo de energia elétrica por m³ cúbico produzido, utilizando como base o valor da tarifa de energia elétrica de 0,754 R\$/kWh.

Para compor o custo, foi determinado o custo do detergente por m³, multiplicando-se a massa gasta por dia pelo custo do detergente. Assim, o custo total por m³ produzido foi calculado somando-se custo gasto com energia elétrica com aquele gasto com o produto químico. Os valores encontrados estão apresentados na *Tabela 13*

Os resultados demonstraram que o procedimento mais vantajoso, ou seja, aquele que teve o menor custo por m³ produzido foi *flush* com água e ar, resultando em um custo 53% menor se comparado a operação normal. Apesar de o *flush* com detergente resultar em um maior volume de permeado produzido, o custo do detergente corresponde a uma parcela significativa do custo total, cerca de 80%. Foi possível observar também que a operação com injeção de ar contínua é inviável devido ao alto custo energético para compressão do ar.

5. Conclusão

O presente estudo investigou a utilização de escoamento bifásico durante a operação de um sistema de NF para tratamento de lixiviado de aterro sanitário, além da realização de *flush* periódicos com diferentes soluções.

A caracterização do lixiviado utilizado apresentou bastante variação nos parâmetros de DQO, turbidez, condutividade e pH. Essa variação está relacionada a sazonalidade característica de tal efluente, visto que foram realizadas coletas ao longo de 2 anos de estudo, e pelo fato do aterro onde foi realizada a amostragem receber efluentes de outros locais. Essa variação dificulta ainda mais a operação de sistemas por membranas, sendo necessário um acompanhamento contínuo dos parâmetros de operação de forma a adequá-los às características do efluente. Porém, pode-se concluir que o lixiviado utilizado neste estudo apresenta características de um aterro estabilizado.

A avaliação da variação do fluxo de permeado em função da pressão de filtração aplicada mostrou o forte potencial de incrustação do lixiviado, chegando à um fluxo limite em uma pressão entre 2 e 3 bar, indicando a formação de uma camada polarizada. Essa afirmação foi confirmada pelas modificações causadas nas características superficiais da membrana, como o aumento da rugosidade e indicação da presença de diferentes materiais pela análise de AFM, além da redução do potencial Zeta da membrana após operação normal. As análises de MEV e EDS indicaram que esses efeitos se dão pela ação de compostos orgânicos, provavelmente, substâncias húmicas, devido a morfologia característica do material e de não ter sido evidenciados picos em intensidades relevantes de inorgânicos.

A utilização do escoamento bifásico de forma contínua no processo de tratamento de lixiviado de aterro sanitário apresentou aumento no volume produzido para as três velocidades de ar utilizadas. Foi observado que a injeção de ar proporcionou um aumento do volume acumulado de permeado de 12,4%, 15,6% e 14,8%, para as velocidades de escoamento de ar de 0,25m/s, 0,50m/s e 0,75m/s, respectivamente, após as 3 horas de testes. Este comportamento pode indicar que o cisalhamento causado pelo escoamento bifásico levou à uma redução da espessura da camada polarizada, reduzindo a resistência à transferência de massa e conseqüente aumento do fluxo de permeado. O aspecto visual das membranas após a realização dos testes corrobora para esta afirmação, visto que as membranas que operaram com escoamento bifásico aparentavam estar visualmente mais

limpas.

Os testes realizados apontaram um ganho acima 25% na primeira hora dos experimentos com a vazão de ar de 0,75m/s, indicando que a maior vazão de ar resulta em um maior ganho inicial. Porém, esse maior fluxo acaba intensificando os efeitos das incrustações, tendendo à resultados similares aos alcançados nas vazões mais baixas, ou seja, o aumento da velocidade da fase gasosa para 0,75m/s não resulta em um aumento efetivo da produção.

Apesar do aumento do fluxo instantâneo em todas as condições, o decaimento do fluxo de permeado durante os experimentos se mostrou mais intenso quando se utiliza o escoamento bifásico durante a operação. Este comportamento pode indicar que a remoção da camada polarizada pode tornar a superfície mais exposta à adsorção dos compostos húmicos existentes no lixiviado, podendo levar à um aumento na frequência de limpezas químicas. Além disso, a necessidade de geração de ar comprimido a uma pressão ligeiramente superior à pressão de operação, resulta em um aumento de aproximadamente 2,5 vezes nos custos com energia elétrica, o que torna os ganhos na produção pouco significantes.

Os testes realizados com procedimentos de *flush* ou *flush* bifásico resultaram no aumento do volume produzido em todas as condições testadas. Apesar disso, a utilização do lixiviado bruto como solução de *flush* se mostrou pouco eficiente, inclusive se comparada à injeção de ar contínua, resultando em ganhos inferiores à 10% na produção.

A realização de *flush* periódicos com água levou à recuperação parcial do fluxo de permeado após cada procedimento, resultando em um aumento próximo de 25% na produção. Os resultados foram superiores ao se utilizar o escoamento bifásico durante o procedimento *flush*, gerando quase 30% a mais de permeado. A caracterização da superfície das membranas indicou queda na rugosidade superficial devido ao escoamento bifásico. Isto ocorreu pelo arraste das partículas depositadas proporcionado pelas bolhas de ar, conforme mostrado nas imagens provenientes do MEV. Porém, não está claro se a remoção dessas partículas está relacionada à melhora no desempenho, visto que a remoção deste material também foi observada nos testes com utilização do detergente alcalino.

A utilização da solução de detergente alcalino pH 10 para a realização do *flush* foi a condição que apresentou os melhores resultados, levando à recuperação do fluxo à mais de 90% do fluxo inicial do procedimento anterior. Embora o *flush* bifásico com detergente

tenha deixado a superfície das membranas visivelmente mais limpas, evidenciado pelas imagens obtidas no MEV e pela rugosidade da superfície da membrana bem próxima a de uma membrana nova, os resultados em termos de produção de permeado foram similares aqueles obtidos pelo *flush* bifásico com água.

A extrapolação dos dados de fluxo de permeado nas diferentes condições de teste simulando 24 horas de operação evidencia ainda mais a melhora no desempenho devido à realização dos procedimentos de *flush*, resultando em um fluxo final de até 3x ao obtido na operação normal. Por outro lado, o comportamento do fluxo ao se utilizar o escoamento bifásico durante a operação tende a resultados similares à operação normal, atingindo fluxos de 12,0 L/h.m² e 10,7 L/h.m², respectivamente. Este comportamento reforça a ideia de que as membranas expostas ao escoamento bifásico ficaram mais expostas aos efeitos das incrustações.

Apesar dos ótimos resultados obtidos pelo detergente alcalino, foi evidenciado que o alto consumo do agente químico aumenta de forma significativa os custos operacionais, o que inviabiliza a utilização de tal processo. Porém, caso seja possível reduzir a frequência de *flush*, esta pode ser uma excelente estratégia para o controle de incrustações. Outro fator importante nesse sentido é que, para intensificar os efeitos de incrustações e melhorar a visualização dos resultados experimentais durante o tempo de teste, foram utilizados fluxos de operação elevados. Em plantas industriais de NF para tratamento de lixiviado costuma-se trabalhar com fluxo inferior à 15 L/h.m², o que indica a possibilidade da realização de *flush* em intervalos de tempo bem superiores.

De forma geral, a realização de *flush* bifásico com água se mostrou o processo mais efetivo, pois, apesar de não ter obtido o melhor desempenho em termos de produção, foi aquele que apresentou o menor custo por m³ produzido. O fato de o *flush* ser realizado em baixa pressão, leva a um baixo custo de geração de ar, podendo-se utilizar dispositivos mecânicos encontrados no mercado.

Além do aumento da produtividade da planta, espera-se também que os procedimentos de *flush* com água e/ou detergente, avaliados neste trabalho, reduzam de forma significativa a frequência de limpezas químicas e consequente troca de membranas.

- Sugestões para trabalhos futuros

Os resultados obtidos no presente estudo se mostram promissores na melhora do

desempenho de sistemas de NF aplicados ao tratamento de lixiviado de aterro sanitário, tendo capacidade de aumentar a produção e reduzir a frequência de limpezas químicas. Desta forma, com intuito de se avançar nas pesquisas relacionadas a este tema, sugere-se as seguintes abordagens:

- Realização de testes variando-se a frequência de *flush*, tanto utilizando água como detergente alcalino. Uma redução na frequência de *flush* pode levar à ganhos ainda maiores na produção, além de poder viabilizar economicamente a utilização de detergente alcalino.
- Realizar testes com diferentes promotores de turbulência que compõem os módulos comerciais (espaçador) pois este pode influenciar na interação das bolhas de ar com a superfície da membrana.
- Realizar testes de longa duração a fim de se validar os dados obtidos pela extrapolação dos dados experimentais para 24h de operação. Testes de longa duração também pode ser utilizados para avaliar a frequência de limpezas químicas necessárias para manutenção da operação
- Os testes realizados neste estudo foram realizados em condições de fluxo que intensificam a ocorrência de incrustações, visto o curto tempo de ensaio. Assim recomenda-se utilizar fluxos menores, compatíveis com o de plantas industriais em testes de longa duração.
- Realizar testes com alimentação contínua de efluente, sem reciclo das correntes concentrada e permeado para o tanque de alimentação. Deste modo deve ser possível avaliar a obstrução axial do módulo devido ao acúmulo de sólidos em suspensão e a influência do escoamento bifásico sobre este comportamento.
- Realizar estudos em módulos industriais em espiral.
- Avaliar a influência da orientação do módulo, horizontal e vertical, na eficiência do *flush* bifásico.
- Avaliar a utilização de dispositivos mecânicos para geração de ar, de forma a reduzir custos operacionais e viabilizar o escoamento bifásico durante a operação.

- Minimizar o efeito da variação de lixiviado com testes utilizando solução sintética.
- Investigar os efeitos do escoamento bifásico na rejeição de amônia.

6. Bibliografia

- AHMAD, A. L., LAU, K. K. (2006). “Impact of different spacer filaments geometries on 2D unsteady hydrodynamics and concentration polarization in spiral wound membrane channel”. *Journal of Membrane Science*, 286(1–2), 77–92. <https://doi.org/10.1016/j.memsci.2006.09.018>
- AHMAD, N. N. R., MOHAMMAD, A. W., MAHMOUDI, E., ANG, W. L., LEO, C. P., TEOW, Y. H. (2022). “An Overview of the Modification Strategies in Developing Antifouling Nanofiltration Membranes”. *Membranes* (Vol. 12, Número 12). MDPI. <https://doi.org/10.3390/membranes12121276>
- ALSALHY, Q. F., ALBYATI, T. M., ZABLOUK, M. A. (2013). “A study of the effect of operating conditions on reverse osmosis membrane performance with and without air sparging technique”. *Chemical Engineering Communications*, 200(1), 1–19. <https://doi.org/10.1080/00986445.2012.685529>
- ANTONY, A., LESLIE, G. (2011). “Degradation of polymeric membranes in water and wastewater treatment”. *Advanced Membrane Science and Technology for Sustainable Energy and Environmental Applications* (p. 718–745). Elsevier Inc. <https://doi.org/10.1533/9780857093790.5.718>
- ARKHANGELSKY, E., KUZMENKO, D., GITIS, N. V., VINOGRADOV, M., KUIRY, S., GITIS, V. (2007). “Hypochlorite cleaning causes degradation of polymer membranes”. *Tribology Letters*, 28(2), 109–116. <https://doi.org/10.1007/s11249-007-9253-6>
- ASEFI, H., ALIGHARDASHI, A., FAZELI, M., FOULADITAJAR, A. (2019). “CFD modeling and simulation of concentration polarization reduction by gas sparging cross-flow nanofiltration”. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 7(5). <https://doi.org/10.1016/j.jece.2019.103275>
- ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. NBR 8419. Apresentação de projetos de aterros sanitários de resíduos sólidos urbanos. Rio de Janeiro. 1992. 7 p.
- BAKER, J. S., DUDLEY, L. Y. (1998). “Biofouling in membrane systems — A review”. *Desalination*, 118(1–3), 81–89. [https://doi.org/10.1016/S0011-9164\(98\)00091-5](https://doi.org/10.1016/S0011-9164(98)00091-5)
- BAKER, R. W. (2012). *Membrane technology and applications*. John Wiley & Sons,
- BASTRZYK, J., GRYTA, M., KARAKULSKI, K. (2014). “Fouling of nanofiltration membranes used for separation of fermented glycerol solutions”. *Chemical Papers*, 68(6), 757–765. <https://doi.org/10.2478/s11696-013-0520-8>
- BELLARA, S. R., CUI, Z. F., PEPPER, D. S. (1996). “Gas sparging to enhance permeate flux in ultrafiltration using hollow fibre membranes”. *Journal of Membrane Science*, 121(2), 175–184. [https://doi.org/10.1016/S0376-7388\(96\)00173-1](https://doi.org/10.1016/S0376-7388(96)00173-1)

- CABASSUD, C., LABORIE, S., LAINÉ, J. M. (1997). “How slug flow can improve ultrafiltration flux in organic hollow fibres”. *Journal of Membrane Science*, 128(1), 93–101. [https://doi.org/10.1016/S0376-7388\(96\)00316-X](https://doi.org/10.1016/S0376-7388(96)00316-X)
- CABASSUD, C.; DUCOM, G. “Air sparging in nanofiltration membranes: effect on cake deposit and on concentration polarization”. *6th World Congress of Chemical Engineering*, Melbourne, Australia, 23-27 Sept. 2001.
- CAROLINA, A., COSTA, M. (2009). *Desenvolvimento de membranas de osmose inversa resistentes à deposição de matéria orgânica e bioincrustações*. Tese de D.Sc., PEQ/COPPE/UFRJ, Rio de Janeiro, RJ, Brasil.
- CHAUDHARI, L. B., MURTHY, Z. V. P. (2010). “Treatment of landfill leachates by nanofiltration”. *Journal of Environmental Management*, 91(5), 1209–1217. <https://doi.org/10.1016/j.jenvman.2010.01.007>
- CHESTERS, S. P., ARMSTRONG, M. W., FAZEL, M. (2015). “Microbubble RO membrane cleaning reduces fouling on WWRO plant”. *Desalination and Water Treatment*, 55(11), 2900–2908. <https://doi.org/10.1080/19443994.2014.940225>
- CHRISTENSEN, T. H., KJELDSSEN, P., BJERG, P. L., JENSEN, D. L., CHRISTENSEN, J. B., BAUN, A., ALBRECHTSEN, H. J., HERON, G. (2001). “Biogeochemistry of landfill leachate plumes”. *Applied Geochemistry*, 16(7–8), 659–718. [https://doi.org/10.1016/S0883-2927\(00\)00082-2](https://doi.org/10.1016/S0883-2927(00)00082-2)
- CORNELISSEN, E. R., VROUWENVELDER, J. S., HEIJMAN, S. G. J., VIALLEFONT, X. D., VAN DER KOOIJ, D., WESSELS, L. P. (2007). “Periodic air/water cleaning for control of biofouling in spiral wound membrane elements”. *Journal of Membrane Science*, 287(1), 94–101. <https://doi.org/10.1016/j.memsci.2006.10.023>
- COSTA, A. M., ALFAIA, R. G. DE S. M., CAMPOS, J. C. (2019). “Landfill leachate treatment in Brazil – An overview”. *Journal of Environmental Management* (Vol. 232, p. 110–116). Academic Press. <https://doi.org/10.1016/j.jenvman.2018.11.006>
- COSTA, A. C. M. *Desenvolvimento de membranas de resistentes à deposição de matéria orgânica e microrganismos*. Exame de qualificação ao doutorado, PEQ-COPPE, UFRJ, 2006.
- CRITTENDEN, J., HARZA, M. W. (2005). *Water Treatment Principles and Design*. 2nd ed. John Wiley.
- CUI, Z. F., CHANG, S., FANE, A. G. (2003). “The use of gas bubbling to enhance membrane processes”. *Journal of Membrane Science* (Vol. 221, Números 1–2, p. 1–35). Elsevier. [https://doi.org/10.1016/S0376-7388\(03\)00246-1](https://doi.org/10.1016/S0376-7388(03)00246-1)
- DA SILVA, L. F. (2013). *Modificação química de membrana comercial de osmose inversa para aumento da resistência a agentes oxidantes*. Tese de D. Sc., IMA/UFRJ, Rio de Janeiro, RJ, Brasil.

- DE ALBUQUERQUE, E. M., POZZI, E., SAKAMOTO, I. K., JURANDYR, P. (2018). “Treatability of landfill leachate combined with sanitary sewage in an activated sludge system”. *Journal of Water Process Engineering*, 23, 119–128. <https://doi.org/10.1016/j.jwpe.2018.03.011>
- DE ALMEIDA, R., DE, F., OROSKI, A., CAMPOS, J., DE ALMEIDA, R., OROSKI, F. A., CAMPOS, J. C. (2017). “Treatment of landfill leachate by a combined process of coagulation-flocculation and nanofiltration”. *Sixteenth International Waste Management and Landfill Symposium/* 2-6. <https://doi.org/10.13140/RG.2.2.11617.74081>
- DE ALMEIDA, R., DE SOUZA COUTO, J. M., GOUVEA, R. M., DE ALMEIDA OROSKI, F., BILA, D. M., QUINTAES, B. R., CAMPOS, J. C. (2020). “Nanofiltration applied to the landfill leachate treatment and preliminary cost estimation”. *Waste Management and Research*, 38(10), 1119–1128. <https://doi.org/10.1177/0734242X20933333>
- DE ALMEIDA, R. (2018). *Aplicação de cal e nanofiltração no tratamento de lixiviado de aterro sanitário: avaliação tecnológica e estimativa de custos*. Dissertação de M.Sc., EQ/UFRJ, Rio de Janeiro, RJ, Brasil.
- DE ROEVER, E. W., FAZEL, M., HALLSBY, A. (2009). *Permeate Spacer Imprints on SWRO Membranes: Evidence for Intrusion and Compaction*. <https://www.researchgate.net/publication/289117849>
- DREWS, A., PRIESKE, H., MEYER, E. L., SENGER, G., KRAUME, M. (2010). “Advantageous and detrimental effects of air sparging in membrane filtration: Bubble movement, exerted shear and particle classification”. *Desalination*, 250(3), 1083–1086. <https://doi.org/10.1016/j.desal.2009.09.113>
- DUCOM, G., CABASSUD, C. (2003). “Possible effects of air sparging for nanofiltration of salted solutions”. *Desalination*, 156(1–3), 267–274. [https://doi.org/10.1016/S0011-9164\(03\)00349-7](https://doi.org/10.1016/S0011-9164(03)00349-7)
- DUCOM, G., MATAMOROS, H., CABASSUD, C. (2002). “Air sparging for flux enhancement in nanofiltration membranes: application to O/W stabilised and non-stabilised emulsions”. *Journal of Membrane Science*, 204(1–2), 221–236. [https://doi.org/10.1016/S0376-7388\(02\)00044-3](https://doi.org/10.1016/S0376-7388(02)00044-3)
- DUCOM, G., PUECH, F. P., CABASSUD, C. (2002). “Air sparging with flat sheet nanofiltration: a link between wall shear stresses and flux enhancement”. *Desalination*, 145(1–3), 97–102. [https://doi.org/10.1016/S0011-9164\(02\)00392-2](https://doi.org/10.1016/S0011-9164(02)00392-2)
- EL-FADEL, M., BOU-ZEID, E., CHAHINE, W., ALAYLI, B. (2002). “Temporal variation of leachate quality from pre-sorted and baled municipal solid waste with high organic and moisture content”. *Waste Management*, 22(3), 269–282. [https://doi.org/10.1016/S0956-053X\(01\)00040-X](https://doi.org/10.1016/S0956-053X(01)00040-X)

- ESSEMIANI, K., DUCOM, G., CABASSUD, C., LINÉ, A. (2001). “Spherical cap bubbles in a flat sheet nanofiltration module: experiments and numerical simulation”. *Chemical Engineering Science*, 56(21–22), 6321–6327. [https://doi.org/10.1016/S0009-2509\(01\)00282-2](https://doi.org/10.1016/S0009-2509(01)00282-2)
- FANE, A. G., BEATSON, P., LI, H. (2000). “Membrane fouling and its control in environmental applications”. *Water Science and Technology*, 41(10–11), 303–308. <https://doi.org/10.2166/wst.2000.0667>
- FAZEL, M., CHESTERS, S. (2015). “RO membrane cleaning using microbubbles at 6,800 m³/d wastewater RO plant in UAE”. *Desalination and Water Treatment*, 55(12), 3358–3366. <https://doi.org/10.1080/19443994.2014.940216>
- FELISARDO, R. J. A., DOS SANTOS, G. N. (2021). “Aumento da geração de resíduos sólidos com a pandemia do COVID-19”. *Meio Ambiente (Brasil)*, 3, 030–036. <https://doi.org/https://doi.org/10.5281/zenodo.5118450>
- FOULADITAJAR, A., ZOKAEE ASHTIANI, F., REZAEI, H., HAGHMORADI, A., KARGARI, A. (2014). “Gas sparging to enhance permeate flux and reduce fouling resistances in cross flow microfiltration”. *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, 20(2), 624–632. <https://doi.org/10.1016/j.jiec.2013.05.025>
- Guerrero, V. (2018). *Effects of dissolved CO₂ on cleaning of RO membranes Recommended Citation*. Theses D. Sc Clemson University. South Carolina – USA.
- GUIMARÃES, J. A. (2013) *Desenvolvimento de membranas para dessalinização contendo biocidas para redução de bioincrustação*. Tese de D.Sc., PEQ/COPPE/UFRJ, Rio de Janeiro, RJ, Brasil.
- GUIMARÃES, J. A., FERRAZ, H. C., CRESPO, J. G., GALINHA, C. F., BORGES, C. P. (2015). “Membranas poliméricas modificadas com biocidas naturais para evitar a formação de bioincrustações”. *Anais do XX Congresso Brasileiro de Engenharia Química*, 14813–14820. <https://doi.org/10.5151/chemeng-cobeq2014-0371-25796-136679>
- GUO, H. YU, GAO, X. QI, YU, K. CHANG, WANG, X. MAO, LIU, S. MING. (2023). “Ion adsorption on nanofiltration membrane surface and its effect on rejection of charged solutes: A zeta potential approach”. *Separation and Purification Technology*, 326. <https://doi.org/10.1016/j.seppur.2023.124830>
- GUO, X., LIU, C., FENG, B., HAO, Y. (2023). “Evaluation of Membrane Fouling Control for Brackish Water Treatment Using a Modified Polyamide Composite Nanofiltration Membrane”. *Membranes*, 13(1). <https://doi.org/10.3390/membranes13010038>
- GUO, Y., LIU, C., LIU, H., ZHANG, J., LI, H., ZHANG, C. (2022). “Contemporary antibiofouling modifications of reverse osmosis membranes: State-of-the-art insights on mechanisms and strategies”. *Chemical Engineering Journal* (Vol. 429). Elsevier B.V. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2021.132400>

- GWON, E. M., YU, M. J., OH, H. K., & YLEE, Y. H. (2003). “Fouling characteristics of NF and RO operated for removal of dissolved matter from groundwater”. *Water Research*, 37(12), 2989–2997. [https://doi.org/10.1016/S0043-1354\(02\)00563-8](https://doi.org/10.1016/S0043-1354(02)00563-8)
- HABERT, A. C., BORGES, C. P., & NOBREGA, R. (2006). *Processos de separação por membranas*. E-papers.
- HAGMEYER, G., GIMBEL, R. (1999). “Modelling the rejection of nanofiltration membranes using zeta potential measurements”. *Separation and Purification Technology* (Vol. 15).
- HAILEMARIAM, R. H., WOO, Y. C., DAMTIE, M. M., KIM, B. C., PARK, K. D., CHOI, J. S. (2020). “Reverse osmosis membrane fabrication and modification technologies and future trends: A review”. *Advances in Colloid and Interface Science* (Vol. 276). Elsevier B.V. <https://doi.org/10.1016/j.cis.2019.102100>
- HARUN, M. H. C., ZIMMERMAN, W. B. (2019). “Membrane defouling using microbubbles generated by fluidic oscillation”. *Water Science and Technology: Water Supply*, 19(1), 97–106. <https://doi.org/10.2166/ws.2018.056>
- HASAR, H., UNSAL, S. A., IPEK, U., KARATAS, S., CINAR, O., YAMAN, C., KINACI, C. (2009). “Stripping/flocculation/membrane bioreactor/reverse osmosis treatment of municipal landfill leachate”. *Journal of Hazardous Materials*, 171(1–3), 309–317. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2009.06.003>
- HUPSEL, A. L. (2021). *Combinação de processos de separação com membranas e adsorção em carvão ativado para o tratamento de lixiviado de aterro sanitário*. Dissertação de M.Sc., PEQ/COPPE/UFRJ, Rio de Janeiro, RJ, Brasil.
- ILYAS, A., VANKELECOM, I. F. J. (2023). “Designing sustainable membrane-based water treatment via fouling control through membrane interface engineering and process developments”. *Advances in Colloid and Interface Science* (Vol. 312). Elsevier B.V. <https://doi.org/10.1016/j.cis.2023.102834>
- ISTIROKHATUN, T., AMALIA, D. A., OKTIAWAN, W., REZAGAMA, A., BUDIHardjo, M. A., NOFIANA, SUSANTO, H. (2018). “Removal of refractory compounds from landfill leachate by using nanofiltration”. *Jurnal Teknologi*, 80(3–2), 1–8. <https://doi.org/10.11113/jt.v80.12728>
- JIANG, B., HU, B., YANG, N., ZHANG, L., SUN, Y., XIAO, X. (2021). “Study of turbulence promoters in prolonging membrane life”. *Membranes*, 11(4). <https://doi.org/10.3390/membranes11040268>
- JIANG, S., LI, Y., LADEWIG, B. P. (2017). “A review of reverse osmosis membrane fouling and control strategies”. *Science of The Total Environment*, 595, 567–583. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2017.03.235>

- JUNG, C. W., SON, H. J., KANG, L. S. (2006). “Effects of membrane material and pretreatment coagulation on membrane fouling: fouling mechanism and NOM removal”. *Desalination*, 197(1–3), 154–164. <https://doi.org/10.1016/j.desal.2005.12.022>
- KANG, K.-H., SHIN, H. S., PARK, H. (2002). “Characterization of humic substances present in landfill leachates with different landfill ages and its implications”. *Water Research*, 36(16), 4023–4032. [https://doi.org/10.1016/S0043-1354\(02\)00114-8](https://doi.org/10.1016/S0043-1354(02)00114-8)
- KHADEM, M. N. (2012). “Flux Optimization in Passive Membrane Systems with Air Sparging and Relaxation”. *Technology*. <https://doi.org/10.14288/1.0228321>
- KILDUFF, J. E., MATTARAJ, S., PIERACCI, J. P., BELFORT, G. (2000). “Photochemical modification of poly(ether sulfone) and sulfonated poly(sulfone) nanofiltration membranes for control of fouling by natural organic matter”. *Desalination*, 132(1–3), 133–142. [https://doi.org/10.1016/S0011-9164\(00\)00142-9](https://doi.org/10.1016/S0011-9164(00)00142-9)
- KLUČÁKOVÁ, M. (2018). “Size and charge evaluation of standard humic and fulvic acids as crucial factors to determine their environmental behavior and impact”. *Frontiers in Chemistry*, 6(JUL). <https://doi.org/10.3389/fchem.2018.00235>
- KOŠUTIĆ, K., DOLAR, D., STRMECKY, T. (2015). “Treatment of landfill leachate by membrane processes of nanofiltration and reverse osmosis”. *Desalination and Water Treatment*, 55(10), 2680–2689. <https://doi.org/10.1080/19443994.2014.939863>
- KURNIAWAN, T., LO, W., CHAN, G. (2006). “Physico-chemical treatments for removal of recalcitrant contaminants from landfill leachate”. *Journal of Hazardous Materials*, 129(1–3), 80–100. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2005.08.010>
- LABORIE, S., CABASSUD, C., DURAND-BOURLIER, L., LAINÉ, J. M. (1998). “Fouling control by air sparging inside hollow fibre membranes—effects on energy consumption”. *Desalination*, 118(1–3), 189–196. [https://doi.org/10.1016/S0011-9164\(98\)00124-6](https://doi.org/10.1016/S0011-9164(98)00124-6)
- LI, G., WANG, W., DU, Q. (2010). “Applicability of nanofiltration for the advanced treatment of landfill leachate”. *Journal of Applied Polymer Science*, 116(4), 2343–2347. <https://doi.org/10.1002/app.31769>
- LI, Y., WANG, M., XIANG, X., ZHAO, Y. J., PENG, Z. J. (2022). “Membrane Pollution in Recovering Lithium from Salt Lake Brine by Nanofiltration”. *SSRN Electronic Journal*. <https://doi.org/10.2139/ssrn.4292642>
- LIMA, L. M. S., DE ALMEIDA, R., QUINTAES, B. R., BILA, D. M., CAMPOS, J. C. (2017). “Análise de metodologias de quantificação de substâncias húmicas em lixiviados de aterros de resíduos sólidos”. *Ambiente e Agua - An Interdisciplinary Journal of Applied Science*, 12(1), 87. <https://doi.org/10.4136/ambi-agua.1972>

- LIN, W., ZHANG, Y., LI, D., WANG, X. MAO, HUANG, X. (2021). “Roles and performance enhancement of feed spacer in spiral wound membrane modules for water treatment: A 20-year review on research evolvement”. *Water Research* (Vol. 198). Elsevier Ltd. <https://doi.org/10.1016/j.watres.2021.117146>
- LIN, Y. L. (2017). “Effects of organic, biological and colloidal fouling on the removal of pharmaceuticals and personal care products by nanofiltration and reverse osmosis membranes”. *Journal of Membrane Science*, 542, 342–351. <https://doi.org/10.1016/j.memsci.2017.08.023>
- MARONEZE, M. M., ZEPKA, L. Q., VIEIRA, J. G., QUEIROZ, M. I., & JACOB-LOPES, E. (2014). “A tecnologia de remoção de fósforo: Gerenciamento do elemento em resíduos industriais”. *Revista Ambiente e Água*, 9(3), 445–458. <https://doi.org/10.4136/1980-993X>
- METCALF, L., EDDY, H. P. (2003). *Wastewater Engineering: Treatment and Reuse* (4th Edition). McGraw-Hill.
- MOHAMMADI, T., KAZEMI MOGHADAM, M., MADAENI, S. S. (2003). “Hydrodynamic factors affecting flux and fouling during reverse osmosis of seawater”. *Desalination*, 151(3), 239–245. [https://doi.org/10.1016/S0011-9164\(02\)01016-0](https://doi.org/10.1016/S0011-9164(02)01016-0)
- MÜLLER, G. T., GIACOBBO, A., DOS SANTOS CHIARAMONTE, E. A., RODRIGUES, M. A. S., MENEGUZZI, A., BERNARDES, A. M. (2015). “The effect of sanitary landfill leachate aging on the biological treatment and assessment of photoelectrooxidation as a pre-treatment process”. *Waste Management*, 36, 177–183. <https://doi.org/10.1016/j.wasman.2014.10.024>
- NGHIEM, L. D., HAI, F. I., LISTOWSKI, A. (2016). “Water reclamation and nitrogen extraction from municipal solid waste landfill leachate”. *Desalination and Water Treatment*, 57(60), 29220–29227. <https://doi.org/10.1080/19443994.2016.1169949>
- NICKLIN, D. J. (1962). “Two-phase bubble flow”. *Chemical Engineering Science*, 17(9), 693–702. [https://doi.org/10.1016/0009-2509\(62\)85027-1](https://doi.org/10.1016/0009-2509(62)85027-1)
- PENG, Y. (2017). “Perspectives on technology for landfill leachate treatment”. *Arabian Journal of Chemistry* (Vol. 10, p. S2567–S2574). Elsevier B.V. <https://doi.org/10.1016/j.arabjc.2013.09.031>
- PIOMBINI, C. R. (2015). *Tratamento de efluente de refinaria de petróleo utilizando microfiltração submersa combinada com carvão ativado*. Dissertação de M. Sc. Programa EQ-ANP/EQ/UFRJ, Rio de Janeiro, RJ, Brasil.
- MARIAM, T., NGHIEM, L. D. (2010). “Landfill leachate treatment using hybrid coagulation-nanofiltration processes”. *Desalination*, 250(2), 677–681. <https://doi.org/10.1016/j.desal.2009.03.024>

- MORAVIA, W. G. (2010). *Avaliação do tratamento de lixiviado de aterro sanitário através de processo oxidativo avançado conjugado com sistema de separação por membranas*. Pós-graduação em Saneamento, Meio Ambiente e Recursos Hídricos – UFMG, Rio de Janeiro, RJ, Brasil.. <http://hdl.handle.net/1843/ENGD-89WPAG>
- PSOCH, C., SCHIEWER, S. (2005). “Critical flux aspect of air sparging and backflushing on membrane bioreactors”. *Desalination*, 175(1), 61–71. <https://doi.org/10.1016/j.desal.2004.09.023>
- PU, L., XIA, Q., WANG, Y., BU, Y., ZHANG, Q., GAO, G. (2022). “Tailored nanofiltration membranes with enhanced permeability and antifouling performance towards leachate treatment”. *Journal of Membrane Science*, 658. <https://doi.org/10.1016/j.memsci.2022.120730>
- RAHMAWATI, R., BILAD, M. R., NAWI, N. I. M., WIBISONO, Y., SUHAIMI, H., SHAMSUDDIN, N., ARAHMAN, N. (2021). “Engineered spacers for fouling mitigation in pressure driven membrane processes: Progress and projection”. *Journal of Environmental Chemical Engineering* (Vol. 9, Número 5). Elsevier Ltd. <https://doi.org/10.1016/j.jece.2021.106285>
- RAUTENBACH, R., ALBRECHT, R. (1989). *Membrane Processes*. New York, John Wiley e Sons
- RAUTENBACH, R., KOPP, W., HERION, C. (1989). “Electrodialysis - Contact Sludge Reactor and Reverse Osmosis - Phase Separator, two Examples of a Simple Process Combination for Increasing the Water Recovery Rate of Membrane Processes”. *Desalination*, 72(3), 339–349. [https://doi.org/10.1016/0011-9164\(89\)80016-5](https://doi.org/10.1016/0011-9164(89)80016-5)
- RENOU, S., GIVAUDAN, J. G., POULAIN, S., DIRASSOUYAN, F., MOULIN, P. (2008). “Landfill leachate treatment: Review and opportunity”. *Journal of Hazardous Materials* (Vol. 150, Número 3, p. 468–493). <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2007.09.077>
- ROMÃO DE OLIVEIRA, D. (2007). *Pré-tratamento do processo de osmose inversa utilizando microfiltração e investigação de técnicas de limpeza e recuperação de membranas*. Dissertação de M.Sc., PEQ/COPPE/UFRJ, Rio de Janeiro, RJ, Brasil.
- ROY, D., BENKARAACHE, S., AZAÏS, A., DROGUI, P., TYAGI, R. D. (2019). “Leachate treatment: Assessment of the systemic changes in the composition and biodegradability of leachates originating in an open co-composting facility in Canada”. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 7(3). <https://doi.org/10.1016/j.jece.2019.103056>
- SARI, M. A., CHELLAM, S. (2017). “Relative contributions of organic and inorganic fouling during nanofiltration of inland brackish surface water”. *Journal of Membrane Science*, 523, 68–76. <https://doi.org/10.1016/j.memsci.2016.10.005>

- SCHÄFER, A. I., FANE, A. G. (2021). *Nanofiltration - Principles, Applications, and New Materials*. Vol. Volume 2 (Second Edition). John Wiley & Sons.
- SERGINA DE FRANÇA NETA, L. (2009). *Análise de técnicas de caracterização da transferência de massa em módulos de microfiltração*. Tese de D.Sc., PEQ/COPPE/UFRJ, Rio de Janeiro, RJ, Brasil.
- SILVA, L. F., MICHEL, R. C., BORGES, C. P. (2012). “Modification of polyamide reverse osmosis membranes seeking for better resistance to oxidizing agents”. *Membrane Water Treatment*, 3(3), 169–179. <https://doi.org/10.12989/mwt.2012.3.3.169>
- SIMONIČ, M. (2017). “Compost leachate treatment using polyaluminium chloride and nanofiltration”. *Open Chemistry*, 15(1), 123–128. <https://doi.org/10.1515/chem-2017-0015>
- SREEDHAR, N., THOMAS, N., GHAFFOR, N., ARAFAT, H. A. (2023). “The evolution of feed spacer role in membrane applications for desalination and water treatment: A critical review and future perspective”. *Desalination* (Vol. 554). Elsevier B.V. <https://doi.org/10.1016/j.desal.2023.116505>
- TALAŁAJ, I. A., BIEDKA, P., BARTKOWSKA, I. (2019). “Treatment of landfill leachates with biological pretreatments and reverse osmosis”. *Environmental Chemistry Letters* (Vol. 17, Número 3, p. 1177–1193). Springer Verlag. <https://doi.org/10.1007/s10311-019-00860-6>
- THAMARAISELVAN, C., CARMIEL, Y., ELIAD, G., SUKENIK, C. N., SEMIAT, R., DOSORETZ, C. G. (2019). “Modification of a polypropylene feed spacer with metal oxide-thin film by chemical bath deposition for biofouling control in membrane filtration”. *Journal of Membrane Science*, 573, 511–519. <https://doi.org/10.1016/j.memsci.2018.12.033>
- TOMCZAK, W. (2023). “Fouling of the Nanofiltration Membrane NF270 Used for Separation of Fermentation Broths: Impact of Feed Pretreatment Process”. *Processes*, 11(3). <https://doi.org/10.3390/pr11030817>
- TORRES, R. C. (2015). *Estudo do tratamento combinado de processo fenton e microfiltração submersa em lixiviado de aterro sanitário*. Dissertação de M. Sc., EPQB/EQ/UFRJ, Rio de Janeiro, RJ, Brasil.
- VAN DER BRUGGEN, B., BRAEKEN, L., VANDECASTEELE, C. (2002). “Flux decline in nanofiltration due to adsorption of organic compounds”. *Separation and Purification Technology*, 29(1), 23–31. [https://doi.org/10.1016/S1383-5866\(01\)00199-X](https://doi.org/10.1016/S1383-5866(01)00199-X)
- VON SPERLING, M. (2005). *Princípios do Tratamento Biológico de Águas Residuárias. Volume 1 – Introdução à Qualidade das Águas e ao Tratamento de Esgotos*. 3ªed.

- VOUTCHKOV, N. (2017). “Diagnostics of Membrane Fouling and Scaling”. *Pretreatment for Reverse Osmosis Desalination* (p. 43–64). Elsevier. <https://doi.org/10.1016/B978-0-12-809953-7.00003-6>
- VRIJENHOEK, E. M., HONG, S., ELIMELECH, M. (2001). “Influence of membrane surface properties on initial rate of colloidal fouling of reverse osmosis and nanofiltration membranes”. *Journal of Membrane Science*, 188(1), 115–128. [https://doi.org/10.1016/S0376-7388\(01\)00376-3](https://doi.org/10.1016/S0376-7388(01)00376-3)
- WAMBSGANSS, M. W., JENDRZEJCZYK, J. A., FRANCE, D. M. (1991). “Two-phase flow patterns and transitions in a small, horizontal, rectangular channel”. *International Journal of Multiphase Flow*, 17(3), 327–342. [https://doi.org/10.1016/0301-9322\(91\)90003-L](https://doi.org/10.1016/0301-9322(91)90003-L)
- WEBLER, A. D., MOREIRA, F. C., DEZOTTI, M. W. C., MAHLER, C. F., SEGUNDO, I. D. B., BOAVENTURA, R. A. R., VILAR, V. J. P. (2019). “Development of an integrated treatment strategy for a leather tannery landfill leachate”. *Waste Management*, 89, 114–128. <https://doi.org/10.1016/j.wasman.2019.03.066>
- WIBISONO, Y., CORNELISSEN, E. R., KEMPERMAN, A. J. B., VAN DER MEER, W. G. J., NIJMEIJER, K. (2014). “Two-phase flow in membrane processes: A technology with a future”. *Journal of Membrane Science* (Vol. 453, p. 566–602). <https://doi.org/10.1016/j.memsci.2013.10.072>
- WIBISONO, Y., EL OBIED, K. E., CORNELISSEN, E. R., KEMPERMAN, A. J. B., NIJMEIJER, K. (2015). “Biofouling removal in spiral-wound nanofiltration elements using two-phase flow cleaning”. *Journal of Membrane Science*, 475, 131–146. <https://doi.org/10.1016/j.memsci.2014.10.016>
- WIBISONO, Y., YANDI, W., GOLABI, M., NUGRAHA, R., CORNELISSEN, E. R., KEMPERMAN, A. J. B., EDERTH, T., NIJMEIJER, K. (2015). “Hydrogel-coated feed spacers in two-phase flow cleaning in spiral wound membrane elements: Anovel platform for eco-friendly biofouling mitigation”. *Water Research*, 71, 171–186. <https://doi.org/10.1016/j.watres.2014.12.030>
- WIESNER, M. R., CLARK, M. M., JACANGELO, J. G., LYKINS, B. W., MARINAS, B. J., O’MELIA, C. R., RITTMAN, B. E., SEMMENS, M. J., BRITTAN, J., FIESSINGER, F., GEMIN, J., SUMMERS, R. S., THOMPSON, M. A., TOBIASON, J. E. (1992). “Committee report. Membrane processes in potable water treatment”. *Journal / American Water Works Association*, 84(1), 59–67. <https://doi.org/10.1002/j.1551-8833.1992.tb07286.x>
- WILMARTH, T., & ISHII, M. (1994). “Two-phase flow regimes in narrow rectangular vertical and horizontal channels”. *International Journal of Heat and Mass Transfer*, 37(12), 1749–1758. [https://doi.org/10.1016/0017-9310\(94\)90064-7](https://doi.org/10.1016/0017-9310(94)90064-7)

- YADAV, S., IBRAR, I., ALTAEE, A., SAMAL, A. K., ZHOU, J. (2022). “Surface modification of nanofiltration membrane with kappa-carrageenan/graphene oxide for leachate wastewater treatment”. *Journal of Membrane Science*, 659. <https://doi.org/10.1016/j.memsci.2022.120776>
- YAMANOI, I., KAGEYAMA, K. (2010). “Evaluation of bubble flow properties between flat sheet membranes in membrane bioreactor”. *Journal of Membrane Science*, 360(1–2), 102–108. <https://doi.org/10.1016/j.memsci.2010.05.006>
- ZAMANI, F., CHEW, J. W., AKHONDI, E., KRANTZ, W. B., FANE, A. G. (2015). “Unsteady-state shear strategies to enhance mass-transfer for the implementation of ultrapermeable membranes in reverse osmosis: A review”. *Desalination* (Vol. 356, p. 328–348). Elsevier B.V. <https://doi.org/10.1016/j.desal.2014.10.021>
- ZHANG, J., ZHOU, F., LI, S., WAN, Y., LUO, J. (2021). “Surface functionalization of nanofiltration membrane by catechol-amine co-deposition for enhancing antifouling performance”. *Journal of Membrane Science*, 635. <https://doi.org/10.1016/j.memsci.2021.119451>