

II-298 - TRATAMENTO DE EFLUENTE DE REFINARIA EMPREGANDO BIORREATOR COM MEMBRANAS INOCULADO COM BIOMASSA LEVEDURIFORME PARA REMOÇÃO DE MATÉRIA ORGÂNICA CARBONÁCEA E NITROGENADA

Rosimeire Floripes Gomes⁽¹⁾

Bióloga pelo Centro Universitário Metodista Izabela Hendrix de Minas Gerais (IZH-MG), especialista em Administração de Projetos Ambientais pelo Instituto de Ensino Tecnológico de Minas Gerais (IETEC), Mestranda em Saneamento, Meio Ambiente e Recursos Hídricos pela Universidade Federal de Minas Gerais (UFMG).

Tatiane de Paula Basílio Furtado

Bióloga pelo Centro Universitário Metodista Izabela Hendrix de Minas Gerais (IZH-MG).

Paula Rocha da Costa

Graduanda em Biomedicina pela Universidade Federal de Minas Gerais (UFMG)

Silvia Maria Alves Correia Oliveira

Engenheira eletrônica, com mestrado e doutorado em Saneamento, Meio Ambiente e Recursos Hídricos pela Universidade Federal de Minas Gerais. Atualmente é professora Adjunta do Departamento de Engenharia Sanitária e Ambiental.

Míriam Cristina Santos Amaral

Engenheira química, com mestrado e doutorado em Saneamento, Meio Ambiente e Recursos Hídricos pela Universidade Federal de Minas Gerais. Atualmente é professora Adjunta do Departamento de Engenharia Sanitária e Ambiental.

Endereço⁽¹⁾: Av. Antônio Carlos, 6627 - Escola de Engenharia - Bloco 1 - Sala 4540 - Belo Horizonte - MG - CEP: 31270-901 - Brasil - Tel: +55 (31) 34093645 - Fax: +55 (31) 34091879 - e-mail: rosi.floripes@gmail.com

RESUMO

O processo de refino de petróleo se caracteriza pelo elevado consumo de água e geração de efluente líquido. Este apresenta diversos poluentes orgânicos e inorgânicos em concentrações bastante variáveis. Para alcançar requisitos mais restritivos de descarte, novas tecnologias estão sendo desenvolvidas. A tecnologia de Biorreator com Membranas (BRM) tem apresentado grandes aplicações e vem tornando-se cada vez mais disseminada no cenário mundial. A maioria dos processos de tratamento biológico é baseada em atividades relacionadas a bactérias, embora existam limitações intrínsecas ao metabolismo bacteriano. Os fungos têm sido amplamente empregados em processos biológicos para remoção de compostos de difícil degradação. Neste contexto, o objetivo deste artigo foi avaliar o desempenho do BRM inoculado com biomassa leveduriforme (*S. cerevisiae*) para remoção de matéria orgânica carbonácea e compostos nitrogenados de efluente de refinaria de petróleo. A presente pesquisa foi regida em um sistema piloto de BRM com módulo de membrana submersa de UF com tamanho médio de poros de 0,04 μm e área de 0,047 m^2 . A vazão média de operação foi de 0,45L/h e retrolavagem de 1,5L/h. O desempenho do BRM foi monitorado através dos parâmetros de DQO, COD, amônia, nitrato, cor, turbidez e SSV. Para a investigação da incrustação foi avaliado a permeabilidade hidráulica da membrana. Os resultados mostraram que o tratamento do efluente de refinaria de petróleo com BRM inoculado com *S. cerevisiae* apresentou uma eficiente remoção de matéria orgânica 72,52% e 51,27% para parâmetros de DQO e COD, respectivamente

PALAVRAS-CHAVE: Efluente de refinaria, tratamento biológico, biorreator com membranas, *Saccharomyces cerevisiae*

INTRODUÇÃO

A indústria de refinaria de petróleo converte o petróleo bruto em mais de 2500 subprodutos, utilizando em média 246 a 340 litros de água por barril de petróleo bruto, consequentemente, gerando uma grande quantidade de efluente líquidos, cerca de 0,4 a 1,6 vezes o volume processado (FICA-PIRAS, 2000; ALVA-ARGÁEZ et

al., 2007; YAVUZ *et al.*, 2010). Os efluentes líquidos gerados a partir do processo de refino apresentam diversos poluentes orgânicos e inorgânicos incluindo metais pesados, sais, compostos tóxicos, substâncias tenso-ativas, matéria orgânica, compostos nitrogenados e fósforo em concentrações bastante variáveis (BARBOSA, 2007; SANTAELLA *et al.*, 2009). Para alcançar requisitos mais restritivos, novas tecnologias de tratamento estão sendo estudadas, incluindo biorreator com membrana (BRM), processos de oxidativos avançados (POA) e métodos eletroquímicos (CAGATAYHAN, 2008; YAVUZ *et al.*, 2010).

A tecnologia BRM tem apresentando grandes aplicações e vem tornando-se cada vez mais disseminada no cenário mundial (JUDD, 2006). O BRM combina o processo biológico com a separação líquido-sólido por filtração em membrana, proporcionando uma maior remoção de poluentes quando comparado aos processos convencionais. Este processo apresenta elevada eficiência de remoção de matéria orgânica e nutrientes, possibilitando o reúso da água tratada, além de apresentar vantagens em relação aos sistemas convencionais, por necessitar de baixa área de ocupação, apresentar resistência às variações de carga afluente, ter produção reduzida de lodo e permitir a retenção física completa de flocos de bactérias e todos sólidos em suspensão dentro do tanque biológico (BEZERRA e MATSUMOTO, 2011; KIM *et al.*, 2011).

A maioria dos processos de tratamento biológico é baseada em atividades relacionadas a bactérias, embora existam limitações intrínsecas ao metabolismo bacteriano, o que faz com que muitos destes processos não sejam eficientes na remoção de compostos persistentes (DAMASCENO *et al.*, 2007). Os fungos têm sido amplamente empregados em processos biológicos para remoção de compostos de difícil degradação. Segundo Harms *et al.* (2011) as leveduras pertencentes aos gêneros *Candida*, *Kluyveromyces*, *Neurospora*, *Pichia*, *Saccharomyces*, *Rhodotorula* e *Yarrowia* apresentam capacidade para degradar compostos como: n-alcanos, n-alquilbenzenos, cresóis, petróleo bruto, HPAs, Trinitrotolueno (TnT), entre outros.

A espécie leveduras *Saccharomyces cerevisiae* é extensivamente estudado por ser considerada a mais relevante do ponto de vista econômico. O seu uso é investigado para o tratamento de efluentes industriais de papel e celulose, de vinícolas, de óleo de palma, biodegradação de ésteres de ácido ftálico e lixiviado (BRITO, 2013). Neste contexto, o objetivo deste artigo foi avaliar o desempenho do BRM inoculado com biomassa de levedura (*Saccharomyces cerevisiae*), em escala de laboratório, para remoção de matéria orgânica carbonácea e compostos nitrogenados de efluente de refinaria de petróleo.

MATERIAIS E MÉTODOS

A presente pesquisa foi regida no Departamento de Engenharia Sanitária e Ambiental (DESA) da Universidade Federal de Minas Gerais (UFMG) em um sistema piloto de BRM inoculado com biomassa leveduriforme (*Saccharomyces cerevisiae*). As amostras de efluente foram fornecidas pela Refinaria Gabriel Passos (REGAP), localizada no município de Betim, Minas Gerais. O BRM operou por 188 dias, nos primeiros 56^o dias, foi realizada a aclimação da biomassa.

Caracterização do efluente

Para caracterização do efluente foram realizadas análises de potencial Hidrogeniônico (pH), Demanda Química Oxigênio (DQO), Amônia (NH₃) e Nitrato (NO₃⁻) em conformidade com APHA (2005) e Carbono Orgânico Dissolvido (COD), Nitrogênio Total (NT), cor e turbidez através dos equipamentos de análise TOC Shimadzu TOC-V CNP, Shimadzu TNM-1, Espectrofotômetro Hach DR 2800 e Turbidímetro Hach 2100AN, respectivamente.

Sistema piloto de BRM

O sistema piloto de BRM era composto por um tanque de armazenamento de alimentação (TA), um tanque biológico com membrana submersa (TB), dois tanques de vácuo (TV) e um tanque de armazenamento de permeado (TP) com capacidade útil de 30L, 6L, 6L e 8L, respectivamente, além de bombas, válvulas, rotâmetros e um painel eletrônico para controle de geral da vazão e pressão do sistema. O módulo de membrana submersa de Ultrafiltração (UF) era fibra oca e possuía um tamanho médio de poros de 0,04 µm e área de 0,047 m².

O sistema funciona continuamente onde: (1) A alimentação do *TA* era transferido para *TB* através de uma bomba dosadora; (2) a bomba de vácuo promovia o vácuo no *TV*, instalado em série com o módulo de membrana. Para a permeação do líquido e concentrando dos sólidos no *TB*, o vácuo era a força motriz; (3) O líquido permeado era direcionado para *TP*. Para a retrolavagem, o permeado do *TP* era bombeado no sentido contrário ao de filtração, executando a limpeza da membrana (figura 1). O processo de retrolavagem ocorreu continuamente a cada 15min com duração de 15s. A vazão média de operação foi de 0,45L/h e retrolavagem de 1,5L/h.

O tanque biológico e a membrana receberam aeração constante de 0,5 Nm³/h. No sistema de BRM a aeração promove a manutenção da biomassa aeróbica, bem como minimiza a incrustação da membrana por causar cisalhamento na superfície da mesma reduzindo a quantidade de material depositado (UEDA *et al.*, 1997).

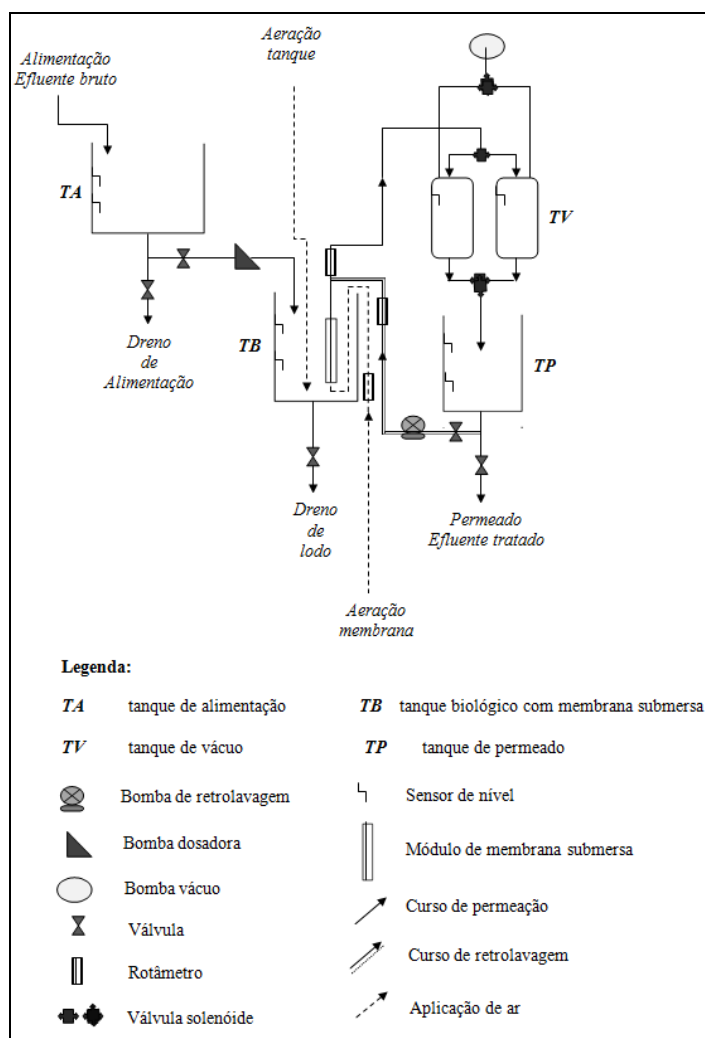


Figura 1: Fluxograma simplificado do sistema piloto de BRM utilizado.

Aclimação da biomassa

A leveduriforme (*Saccharomyces cerevisiae*) foi submetida a uma etapa de aclimação para tornar a biomassa adaptada aos compostos recalcitrantes e as condições inóspitas características do efluente de refinaria, bem como as condições operacionais intrínsecas ao BRM.

O período de aclimação ocorreu por 56 dias. Neste período a alimentação foi diluída com água destilada para uma concentração inicial de 20% e foi aumentando gradativamente a cada 10 dias, bem como recebeu diferentes adições de caldo de *Sabouraud*. A partir do 57º dia foi realizada a permeação com 100% do efluente e o acréscimo de nutriente foi suspenso dando início ao período pós-aclimação (figura 2).

1ºd	<i>Preparado da biomassa:</i> 10g de fermento biológico (liofilizado), 3g de caldo de <i>Sabouraud</i> e 0,5g de glicose por litro de solução.
2ºd	<i>Início da permeação:</i> Alimentação foi diluída com água destilada para uma concentração de 20% com adição de 3g/ L de caldo de <i>Sabouraud</i> .
12ºd	<i>Alteração % alimentação:</i> Concentração de 40% com adição de 3g/ L de caldo de <i>Sabouraud</i> .
24ºd	<i>Alteração % alimentação:</i> Concentração de 60% com adição de 2g/ L de caldo de <i>Sabouraud</i> .
36ºd	<i>Alteração % alimentação:</i> Concentração de 80% com adição de 2g/ L de caldo de <i>Sabouraud</i> .
46ºd	<i>Alteração % alimentação:</i> Concentração de 100% com adição de 1g/ L de caldo de <i>Sabouraud</i> .
57ºd	<i>Alteração % alimentação:</i> Concentração de 100% sem adição de 1g/ L de caldo de <i>Sabouraud</i> .

Figura 2: Cronograma de período de aclimação da biomassa leveduriforme (*Saccharomyces cerevisiae*) para tratamento de efluente de refinaria.

O TB foi aerado constantemente, a temperatura foi variou entre 22 e 30°C e houve a acidificação do lodo com ácido sulfúrico (H_2SO_4), com o objetivo de manter o pH entre 3,5 e 4,5, dificultando o crescimento bacteriano e fornecendo pH ideal para o metabolismo levedura.

Monitoramento do sistema BRM

Os parâmetros de DQO, COD, NO_3^- , NH_3 , turbidez e cor da alimentação e permeado foram analisados três vezes por semana com o objetivo de monitorar o desempenho do BRM na remoção dos poluentes. O parâmetro de Sólidos Suspensos Voláteis (SSV) do lodo também foi analisado três vezes por semana com o intuito de monitorar o desenvolvimento da biomassa presente no tanque biológico. O pH, a vazão e a pressão de permeado e retrolavagem foram monitoradas diariamente. Todas as análises foram realizadas em conformidade com APHA (2005) e pelos equipamentos já supracitados.

A limpeza da membrana ocorria periodicamente por retrolavagem ou limpeza química. A retrolavagem consistia na injeção de uma parcela do permeado em sentido contrário a permeação a cada 15 minutos por 15 segundos. Para limpeza química foi utilizado uma solução de hipoclorito de sódio (NaOCl) a uma concentração de 1000ppm para solubilização ou oxidação do material incrustado. Este ocorreu em etapas: (1) o módulo de membrana foi imerso em solução de NaOCl por 20 minutos no banho de ultrassom; (2) Logo em seguida, foi realizado o processo de retrolavagem por 20 minutos com uma solução de NaOCl na mesma concentração inicial; (3) Para finalizar, o módulo foi colocado novamente no banho de ultrassom com água por 20 minutos e depois lavado em água corrente.

RESULTADO E DISCUSSÃO

Desempenho do BRM na remoção de poluentes

Dado os resultados de DQO_t, obteve-se uma remoção mediana de 72,52%. Entre os dias 92° a 113° foi detectado uma queda na eficiência. Para elevar a concentração de biomassa foi inoculado mais fermento no tanque biológico, obedecendo às mesmas condições iniciais, com exceção da adição de nutriente. A elevada eficiência voltou a ser percebida no dia 123° com uma remoção 80,68% (figura 3).

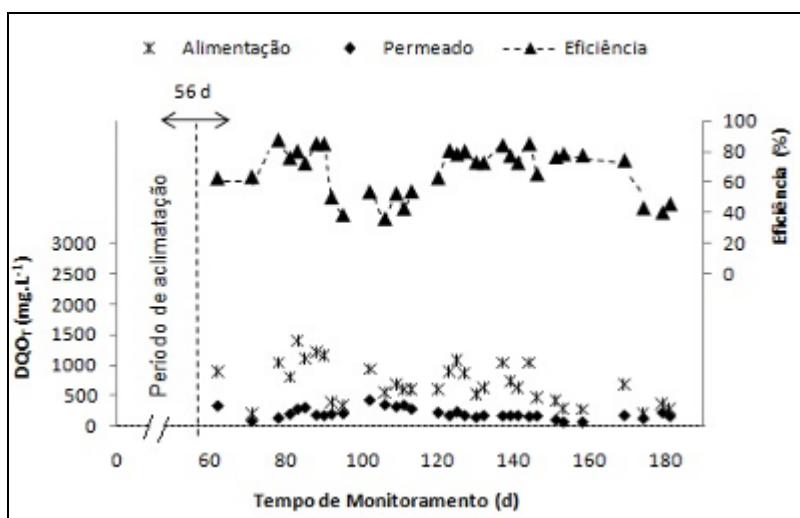


Figura 3: Concentrações de DQO da alimentação e do permeado e as eficiências de remoção.

Observando os resultados de COD ao longo do monitoramento, remoção mediana foi 51,27%. Cabe ressaltar que alimentação foi filtrada para o procedimento de análise, proporcionando um menor remoção em relação à DQO_t (figura 4).

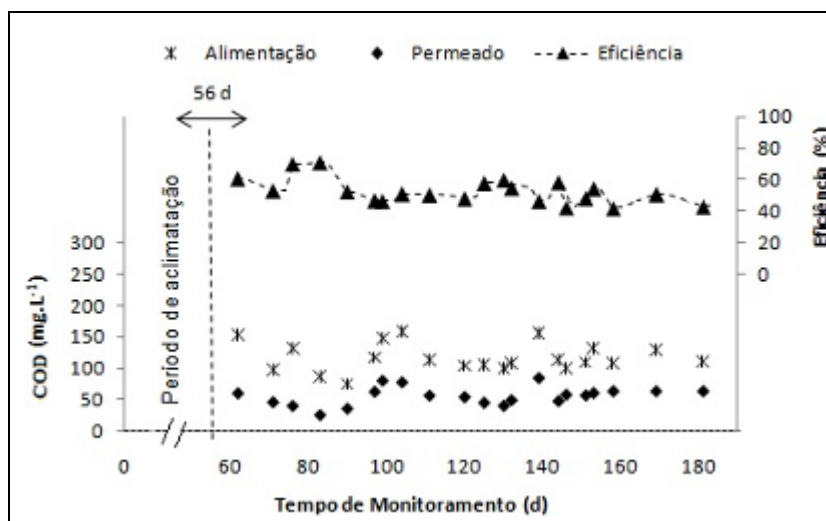


Figura 4: Concentrações de COD da alimentação e do permeado e as eficiências de remoção.

Analisando os resultados de NH₃, pode-se perceber uma remoção mediana de 20,07% (figura 5.a). Os fungos geralmente assimilam a NH₃ por difusão simples através da membrana celular, entretanto, íons NH₄⁺ não atravessam a parede celular (ESPOSITO E AZEVEDO, 2004). Como o pH do lodo foi mantido entre 3,5 e 4,5, a NH₃ do meio se apresentou na forma de NH₄⁺, justificando a sua baixa remoção. Não foi observada remoção de NO₃⁻ ao longo do período de monitoramento (figura 5.b).

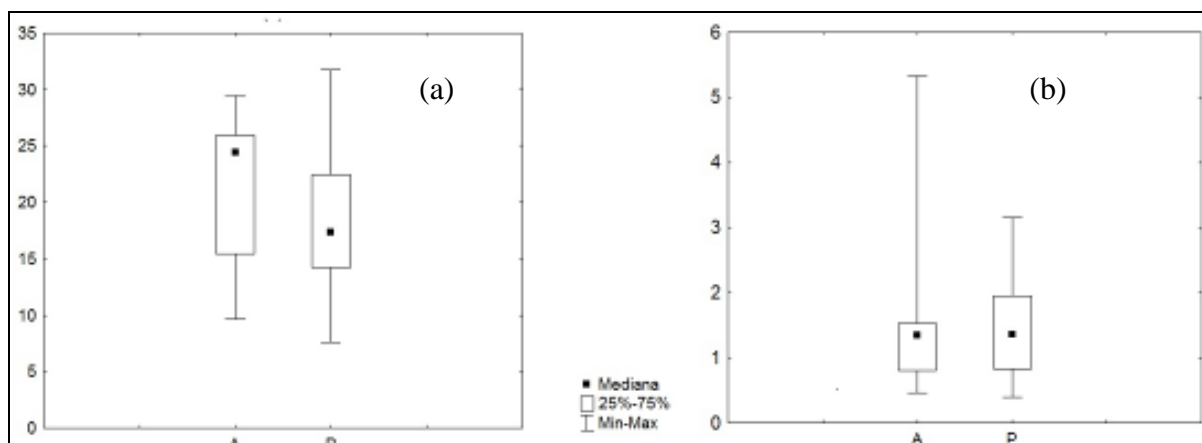


Figura 5: Gráfico *box-plot* apresentado as medianas da alimentação (A) e permeado (P): (a) NH₃ e (b) NO₃⁻.

Os parâmetros de turbidez e cor apresentaram uma remoção mediana de 68,56% e 71,43, respectivamente. A remoção pode ter ocorrido pela degradação durante tratamento biológico e pela ação da membrana de UF que retém os sólidos dentro do biorreator.

Os resultados de alimentação e permeado foram submetidos à análise estatística *Mann-Whitney* com nível de significância de 0,05. Os parâmetros de DQO_t, COD, turbidez e cor apresentaram uma redução significativa, (tabela 1).

Tabela 1: Valores de mínimo, máximo, mediana, eficiência de remoção e os resultados do teste estatístico *Mann-Whitney* a um nível de significância de 0,05 dos principais parâmetros analisados na operação do BRM inoculado com leveduras.

Parâmetro	Unidade	Alimentação			Permeado			Eficiência (%)	Valores p
		Mínimo	Máximo	Mediana	Mínimo	Máximo	Mediana		
DQO _t		209,80	1393,71	629,93	61,02	432,74	173,74	72,52	0,000000
COD		75,01	157,80	110,46	25,69	83,66	56,46	51,27	0,000000
NH ₃	mg.L ⁻¹	9,68	29,56	24,46	7,64	31,85	17,33	21,07	0,601509*
NO ₃ ⁻		0,46	5,34	1,34	0,40	3,16	1,36	*	0,715292*
Turbidez	UNT	5,96	84,70	20,18	0,38	14,40	8,57	68,56	0,000006
Cor	uH	19,82	424,90	113,60	4,10	92,66	31,21	71,43	0,000044

*Não houve remoção.

** Não houve diferença ao nível de significância de 0,05.

A concentração mediana de SSV no tanque biológico foi de 3100,00 mg.L⁻¹. No 118º dia foi adicionando mais fermento com o objetivo de aumentar a biomassa e elevar a eficiência de remoção.

Desempenho hidráulico da membrana

Após o período de aclimação, foi adotada a estratégia de operação sem limpeza química, empregando apenas a retrolavagem como medida mitigadora da incrustação, evitando assim, a influência do cloro sobre a vida útil da membrana.

Analisando os resultados, a pressão mediana aplicada ao sistema no período de aclimação foi inferior ao aplicado no período pós-aclimação, sendo 0,02 bar e 0,10 bar, respectivamente (tabela 2). Nesse caso pode ter ocorrido uma incrustação interna, causada principalmente por bloqueio de poros e adsorção, havendo a

necessidade do auxílio de agentes químicos para remoção (KAYA *et al.*, 2011). Na figura 6 é possível perceber que a utilização da técnica de limpeza química promove a recuperação ao menos parcial da permeabilidade da membrana.

Tabela 2: Valores de vazão, pressão e fluxo do permeado, e permeabilidade hidráulica da membrana no período de aclimação e pós-aclimação.

Variável	Unidade	Mediana	
		Período Aclimação	Período pós-aclimação
Vazão de permeado	L/h	0,45	0,45
Pressão de permeado	bar	0,02	0,10
Fluxo de permeado	L/h.m ²	10,64	9,57
Permeabilidade hidráulica da membrana	L/h.m ² .bar	531,91	101,06

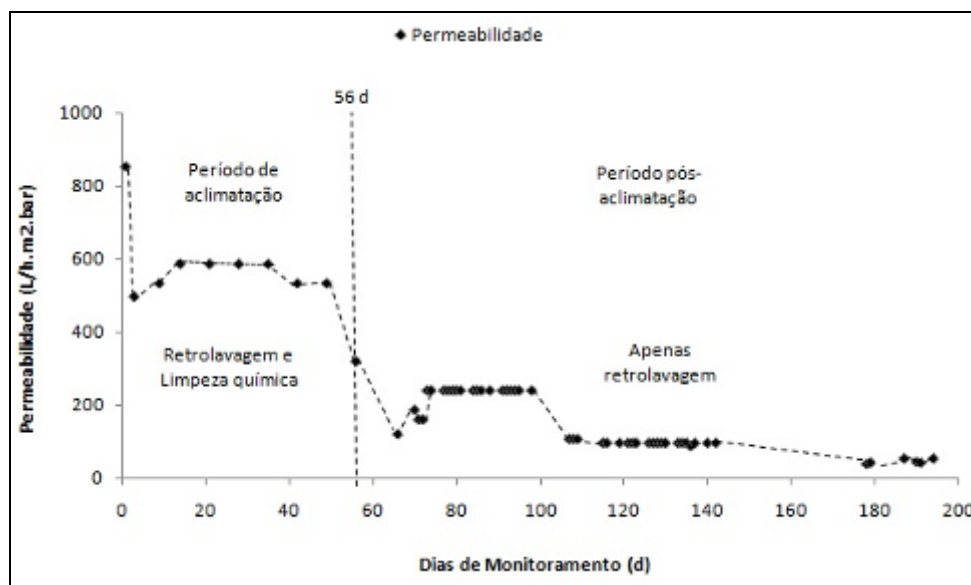


Figura 6: Perfil da permeabilidade da membrana ao longo do período de operação do sistema BRM.

CONCLUSÕES

O tratamento de efluente de refinaria de petróleo com BRM inoculado com *S. cerevisiae* apresentou uma eficiente remoção de matéria orgânica 72,52% e 51,27% para parâmetros de DQO e COD, respectivamente.

Em relação a remoção de compostos nitrogenados, foi constatado que não houve uma remoção significativa dos parâmetros de NH_3 e NO_3^- . Como o pH do lodo foi mantido entre 3,5 e 4,5, a os íons NH_3 se apresentou em forma de NH_4^+ , estes não atravessaram a parede celular dos fungos, justificando a sua baixa remoção.

AGRADECIMENTOS

Os autores agradecem à Fundação de Amparo à Pesquisa do Estado de Minas Gerais (FAPEMIG) pelo apoio e auxílio financeiro.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

1. ALVA-ARGAEZ, A.; KOKOSSIS, A. C.; SMITH, R. The design of water-using systems in petroleum refining using a water-pinch decomposition. *Chemical Engineering Journal*, v. 128, n.1, p. 33-46, 2007
2. APHA; AWWA; WEF. *Standard methods for the examination of water and wastewater*. 21. ed.. Washington: APHA, 2005.
3. BEZERRA, L. F.; MATSUMOTO, T. Avaliação da Remoção de matéria orgânica carbonácea e nitrogenada de águas residuárias em biorreator de membrana. *Revista Engenharia Sanitária e Ambiental*, v. 16, n. 3, p. 253-260, 2011.
4. BARBOSA, F. L. *Regulamentação do Reúso da Água em Refinarias - Análise do Modelo Americano e Perspectivas para o Cenário Nacional*. 2007. 216p. Tese (Mestrado em Planejamento Energético). Escola de Engenharia da Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 2007.
5. BRITO, G. C. B. Avaliação do Desempenho do Uso de Biorreator com Membranas Inoculado com leveduras (*Saccharomyces cerevisiae*) na Tratamento de Lixiviado de Aterro Sanitário. Dissertação (Engenharia Ambiental e Sanitária). Universidade Federal de Minas Gerais - Departamento de Engenharia Sanitária e Ambiental, Minas Gerais, 2013.
6. CAGATAYHAN, B.E. Comparison of recirculation configurations for biological nutrient removal in a membrane bioreactor. *Water Research*, v. 42, p. 1651-1663, 2008.
7. DAMASCENO, E. P.; PINHEIRO, Z. B.; ARAUJO, R. S.; SILVA, G. M. M.; RODRIGUES, K.; SAMPAIO, G. M. M. S. Tratamento biológico de efluentes petroquímica em reatores em batelada com biomassa dispersa e imobilizada de *Aspergillus niger* NA 400. In: II Congresso de Pesquisa e Inovação da Rede Norte Nordeste de Educação Tecnológica. João Pessoa - PB, 2007.
8. ESPOSITO, E; AZEVEDO, J. L. *Fungos: Uma Introdução à Biologia, Bioquímica e Biotecnologia*. 1 ed. Caxias do Sul: Edus, 2010. 638p.
9. FICA-PIRAS, P. *Estudos sobre nitrificação de efluentes de refinaria em biorreatores trifásicos*. 2000. Tese (Doutorado em Engenharia Química). Escola de Engenharia da Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 2000.
10. GRIFFIN, D. H. *Fungal Physiology*. 2 ed. New York: Wiley-Liss, 1994. 458p.
11. HARMS, H.; SCHLOSSER, D.; WICK, L.Y. Untapped potential: exploiting fungi in bioremediation of hazardous chemicals. *Nature Reviews - Microbiology*, v. 9, p. 177-192, 2011.
12. HABERT, A. C; BORGES, C. P.; NOBREGA, R. *Processo de Separação por Membranas*. 1 ed. Rio de Janeiro, 2006. 115p.
13. JUDD, S. *The MBR Book. Principles and applications of membrane bioreactors in water and wastewater treatment*. 1 ed. Elsevier, 2006. 342p.
14. KAYA, Y.; BARLAS, H.; ARAYICI, S. Evaluation of fouling mechanisms in the nanofiltration of solutions with high anionic and nonionic surfactant contents using a resistance-in-series model. *Journal of Membrane Science*, v. 367, p. 45-54, 2011.
15. KIM, M.J.; SANKARARAO, B.; YOO, C.K. Determination of MBR fouling and chemical cleaning interval using statistical methods applied on dynamic index data. *Journal of Membrane Science*, v. 375, p. 345-353, 2011.
16. RODRIGUES, K. A. *Uso de reatores biológicos com fungos para remoção de fenol de água residuária sintética*. Tese (Doutorado em Hidráulica e Saneamento). Escola de Engenharia de São Carlos, Universidade de São Paulo, São Carlos, 2006.
17. SANTAELLA, S. T.; SILVA JUNIOR, F. C. G.; COSTA, K. O.; AGUIAR, R.; ARTHAUD, I. D. B.; LEITAO, R. C. Tratamento de efluentes de refinaria de Petróleo em reatores com *Aspergillus niger*. *Revista Engenharia Sanitária e Ambiental*, v. 14, n. 1, p. 139-148, 2009.
18. UEDA, T.; HATA, K.; KIKUOKA, Y.; SEINO, O. Effects of aeration on suction pressure in a submerged membrane bioreactor. *Water Research*, v. 31, n. 3, p. 489-494, 1997.
19. YAVUZ, Y. A.; KOPARAL, S.; ÖĞÜTVEREN, Ü. B. Treatment of petroleum refinery wastewater by electrochemical methods. *Desalination*, v. 258, p. 201-205, 2010.