

## II-328 - TRATAMENTO DE EFLUENTE DE REFINARIA EMPREGANDO BIORREATOR COM MEMBRANAS: DESEMPENHO NA REMOÇÃO DE POLUENTES, INCRUSTAÇÃO E VIDA ÚTIL DA MEMBRANA

**Aline Ribeiro Alkmim** <sup>(1)</sup>

Engenheira Química pela UFMG. Especialista e Mestre em Saneamento, Meio Ambiente e Recursos Hídricos pela UFMG.

**Priscila Barbosa Moser**

Química pela Universidade de Itáuna e bolsista no departamento de Engenharia Sanitária e Ambiental da UFMG.

**Ana Paula Torres**

Química e Mestre em Bioquímica pela UFRJ. Pesquisadora Sênior em Biotecnologia com ênfase em Bioprocessos no Centro de pesquisas da Petrobras - CENPES.

**Luzia Sergina de França Neta**

Engenheira Química pela Universidade Federal do Rio Grande do Norte, Mestre e Doutora em Engenharia Química pelo Instituto Alberto Luiz Coimbra de Pós-Graduação e Pesquisa de Engenharia - COPPE/UFRJ. Prof<sup>a</sup> do Departamento de Química - CEFET-MG.

**Miriam Cristina Santos Amaral**

Engenheira Química pela UFMG. Mestre e Doutora em Saneamento, Meio Ambiente e Recursos Hídricos pela UFMG. Professora adjunta do Departamento de Engenharia Sanitária e Ambiental da UFMG.

**Endereço**<sup>(1)</sup>: Avenida Antônio Carlos, 6627, Escola de Engenharia, Bloco 2, sala 4544 - Pampulha - Belo Horizonte - MG - CEP: 31270-901 - Brasil - Tel: (31) 3409-1714 - e-mail: [alinealkmim@gmail.com](mailto:alinealkmim@gmail.com)

### RESUMO

Os Biorreatores com Membrana (BRM) vem ganhando destaque devido seu alto desempenho, atrelando as vantagens do tratamento biológico às vantagens do processo de separação por membrana, gerando um efluente tratado que se enquadra em padrões de reuso. Entretanto, o grande desafio desta tecnologia é a queda do desempenho das membranas, ocorrido devido à incrustações que reduzem sua vida útil e consequentemente aumentam os custos operacionais. Nesse contexto o objetivo do presente trabalho foi avaliar a eficiência da tecnologia de BRM tratando efluente de refinaria de petróleo durante um longo tempo de operação (4 anos), analisando, durante esse período, o desempenho do BRM na remoção de poluentes, a incrustação da membrana e a vida útil da membrana utilizada, bem como possíveis fatores que possam influenciar no tempo de vida útil da membrana. Verificou-se que, durante todo o tempo de monitoramento, houve considerável remoção de todos os poluentes avaliados, ultrapassando uma eficiência de remoção de mais de 80% em todas as situações. Em relação à permeabilidade da membrana e eficiência de remoção de poluentes, verificou-se haver uma queda significativa do valor desses parâmetros durante os anos de monitoramento, indicando o fim da vida útil da membrana, estimado em 5,7 anos e comprovado por verificação de rupturas em suas superfícies, desgastes, lodo nas camadas internas das membranas e incrustações irreversíveis.

**PALAVRAS-CHAVE:** Biorreator com membrana, efluente de refinaria, vida útil de membrana, remoção de poluentes.

### INTRODUÇÃO

O processo de refino de petróleo demanda um elevado volume de água e, consequentemente, é responsável por uma elevada geração de efluente. Geralmente são utilizados, em média, 246 a 340 litros de água por barril de óleo cru, o que gera uma quantidade de efluente em torno de 0,4 a 1,6 vezes o volume de óleo processado (ALVA-ARGÁEZ *et al.*, 2007, FICA-PIRAS, 2000). Além do elevado volume de efluente gerado, destaca-se também a diversidade de compostos orgânicos e inorgânicos presentes. A elevação dos custos de captação, de tratamento de água e de lançamento de efluentes e em alguns casos até mesmo a baixa disponibilidade de água, aliado ainda à imposição de legislações ambientais cada vez mais restritivas e a pressão do setor pelo

desenvolvimento sustentável do mesmo, têm impulsionado as refinarias de petróleo a implantarem sistemas de reuso de efluentes.

Para o tratamento deste efluente, geralmente emprega-se uma série de combinações de processos físico-químicos e biológicos, porém esses sistemas não possibilitam o reuso do efluente tratado, necessitando, dessa forma, de sistemas que gerem água de melhor qualidade. Os biorreatores com membranas (BRM) vêm sendo amplamente empregados para o tratamento de efluente industrial para remoção de matéria orgânica e nutrientes devido a sua maior eficiência de remoção de poluentes quando comparado aos processos convencionais. Dentre as vantagens dos BRM destacam-se: elevada eficiência de remoção de micropoluentes, poluentes orgânicos persistentes, baixa sensibilidade à variação de carga, baixa produção de lodo, elevada idade do lodo, remoção total de sólidos suspensos, dentre outras. O uso dessa tecnologia vem crescendo ao longo dos anos como uma técnica promissora, sendo reportado um crescimento médio no mercado em torno de 11,6-12,7% ao ano, do ano de 2000 - 2011 (SANTOS *et al.*, 2011). Entretanto, a incrustação da membrana ainda é um fator limitante ao uso dessa tecnologia.

A incrustação das membranas ocorre devido à adsorção das moléculas de soluto na superfície da membrana; obstrução de poros por partículas em suspensão e depósito de material em suspensão sobre a superfície da membrana, formando uma torta (JUDD, 2006), e é influenciada por uma série de fatores relacionados à alimentação, a membrana e as condições de operação, e é determinado pela tendência da membrana ser incrustada pelos constituintes do líquido que se acumulam nas estruturas internas e externas da membrana. A incrustação das membranas afeta diretamente o fluxo permeado e/ou o aumento do diferencial de pressão no sistema implicando em maiores requisitos energéticos, maior frequência de limpeza da membrana, menor vida útil da membrana e consequentemente maior custo operacional.

Além disto, outro fator que limita o crescimento dos BRM como tecnologia para tratamento e reuso de água é o custo relativamente elevado, associado ao custo de energia para aeração da membrana, bombeamento do permeado e principalmente ao custo de reposição da membrana. Significativo progresso tem sido alcançado para minimização destes custos. O custo de reposição da membrana depende do preço da membrana e vida útil da mesma. Desta forma, a avaliação da vida útil da membrana é um fator de grande importância para garantir a viabilidade do uso de BRM. Vários conceitos de vida útil da membrana têm sido discutidos. Os fornecedores de membrana definem como vida útil, o tempo de operação após o qual não há a possibilidade de manutenção do fluxo original de projeto. Esse também pode ser considerado como o momento no qual limpezas químicas já não conseguem recuperar a permeabilidade da membrana (FENU *et al.*, 2012).

Ayala *et al.* (2011) fizeram um estudo no qual pontuaram as principais causas de substituição de membrana, sendo essas: ruptura da membrana devido a passagem de sólidos, orifícios gerados devido à faíscas de soldagem, deterioração da vedação da membrana e falhas na conexão da membrana. Da Costa *et al.* (2014) também mostraram em seu estudo que um fator importante para a diminuição da vida útil das membranas são as constantes limpezas químicas, que, devido à frequentes exposições aos agentes químicos podem modificar a estrutura da membrana, diminuindo dessa forma a sua permeabilidade ao longo do tempo.

Nesse contexto o objetivo desse trabalho foi avaliar a eficiência da tecnologia de BRM tratando efluente de refinaria de petróleo durante um longo tempo de operação (4 anos), analisando, durante esse período, o desempenho do BRM na remoção de poluentes, a incrustação da membrana e a vida útil da membrana utilizada, bem como possíveis fatores que possam influenciar no tempo de vida útil da membrana.

## MATERIAIS E MÉTODOS

Para a realização do trabalho avaliou-se a eficiência de um BRM com módulo de membrana de microfiltração submerso ao tanque biológico com configuração plana (Kubota), em escala piloto, tratando efluente de refinaria de petróleo durante um período de quatro anos. O efluente era alimentado ao BRM após pré-tratamento no separador água e óleo, flotação, filtro de areia e dosagem de peróxido de hidrogênio para controle da concentração de sulfeto.

A força motriz para permeação no BRM era dada pela pressão hidrostática da coluna d'água, normalmente 3,5 metros. A unidade era dotada de um sistema de aeração para garantir o fornecimento de oxigênio para o

processo biológico e também o controle da incrustação através do cisalhamento promovido pelo fluxo ascendente (tangencial) das bolhas de ar.

As características do BRM bem como as condições operacionais se encontram na Tabela 1.

Tabela 1 - Características do BRM e condições operacionais		
Parâmetros	Unidade	Kubota
Volume do reator biológico	m <sup>3</sup>	8
Vazão de aeração	Nm <sup>3</sup> /h	45
TRH	h	5,6
Idade do lodo	d	40
Carga	Kg DQO/d	13
Vazão	m <sup>3</sup> /h	0,5
Área de membrana	m <sup>2</sup>	70
Número de placas		75
Material da membrana		PES
Diâmetro médio dos poros	µm	0,4
Configuração da membrana	-	MF/Placa plana

A fim de se avaliar a eficiência do tratamento do efluente, monitorou-se os seguinte parâmetro físico-químicos, tanto da alimentação como do permeado: DQO, DBO, COT, alcalinidade, amônia e turbidez. As análises foram realizadas em conformidade com as recomendações do “Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater” (APHA, 2005), durante o período de monitoramento de 4 anos.

Com a finalidade de avaliar a estimativa de vida útil da membrana utilizada, avaliou-se a queda da permeabilidade durante o tempo de monitoramento do BRM. Para tal, normalizou-se o fluxo para a temperatura de 20°C (equação 1) e calculou-se a permeabilidade (equação 2), sendo J o fluxo do permeado, T a temperatura (°C), P a permeabilidade e p a pressão (bar).

$$J = J_{20^{\circ}\text{C}} \times 1,025^{(T-20)} \quad (\text{equação 1})$$

$$P = \frac{J}{p} \quad (\text{equação 2})$$

Plotou-se, assim, os valores de permeabilidade da membrana ao longo do tempo de monitoramento. As permeabilidades foram marcadas pelos pontos de maior e menor valores, traçando uma curva dos máximos e mínimos valores. A intercessão dessas curvas define o tempo estimado de vida útil da membrana conforme metodologia descrita por Fenu *et al.* (2012).

Para analisar se houve diferenças significativas entre os anos de monitoramento em relação à eficiência do processo (remoção de poluentes e permeabilidade), utilizou-se o teste de *Kruskal Wallis*, seguido pelo teste não paramétrico de comparação múltipla entre grupos, comparando os parâmetros em cada ano de monitoramento.

## RESULTADOS

### *Desempenho do BRM na remoção de poluentes*

Durante o período de monitoramento foram avaliados alguns parâmetros relacionados à matéria orgânica (DBO, DQO e COT), compostos nitrogenados (nitrogênio amoniacal), turbidez e alcalinidade (Tabela 2).

Tabela 2 - Desempenho de remoção de poluentes do BRM

Parâmetros	Unidade	Alimentação	Permeado	Remoção (%)
Alcalinidade	mg/L	244,70	41,36	80,65
Amônia	mg N-NH <sub>3</sub> /L	27,29	1,39	95,12
DBO	mg O <sub>2</sub> /L	255,5	4,5	98,1
DQO	mg O <sub>2</sub> /L	467,93	97,01	82,17
COT	ppm	144,3	26,92	81,78
Turbidez	NTU	8,51	0,65	90,77

Observa-se uma considerável remoção de todos os poluentes avaliados, ultrapassando uma eficiência de remoção de mais de 80% para todos os parâmetros avaliados, o que demonstra ser a tecnologia de BRM uma técnica eficiente para tratamento de efluentes de refinaria de petróleo.

Pombo *et al.* (2013) realizaram um estudo no qual compararam a eficiência de remoção de poluentes em efluentes de refinarias de petróleo. Nesse estudo, eles verificaram uma remoção de 99,7% de DBO e 95% de DQO no sistema de tratamento que utilizou BRM, o que comprova a boa remoção de poluentes dessa tecnologia para esse tipo de efluente.

Zhidong (2010) também avaliou o uso de um BRM com processo biológico anaeróbio e aeróbio para tratamento de efluente de refinaria e observou eficiência de remoção de DBO, amônia e sólidos em suspensão de 91, 91, 98,2 % respectivamente. A remoção de amônia nos BRM em estudo, exclusivamente aeróbio, foi relativamente alta quando comparado ao observado por Zhidong (2010) que apresentava a conjugação de processos anaeróbio e aeróbio para uma maior remoção de amônia. A elevada idade de lodo aplicada nos BRM em estudo (40 dias) pode ter contribuído para que a nitrificação ocorresse nesses sistemas, uma vez que bactérias nitrificantes, responsáveis pela conversão de amônia em nitrato, são notoriamente microorganismos de crescimento lento (JUDD, 2007).

Ao avaliar-se a eficiência de remoção dos parâmetros DQO e Amônia em cada ano de monitoramento, percebe-se uma queda do valor dessa ao longo dos anos, o que pode estar relacionado à desgastes da membrana devido à limpeza química e abrasões, e a incrustações irreversíveis (Figura 1).

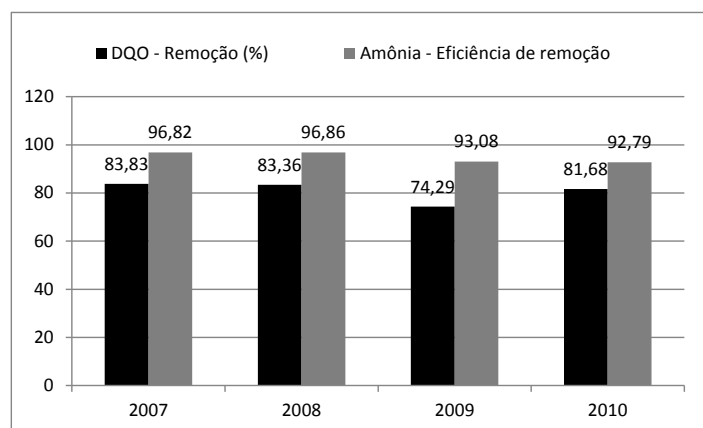


Figura 1 - Eficiência de remoção em cada ano de monitoramento.

Para verificar se de fato as diferenças entre as eficiências eram significativas entre os anos, realizou-se testes estatísticos por meio de teste de hipótese para múltiplas amostras independentes, utilizando o teste de *Kruskal Wallis*, seguido pelo teste não paramétrico de comparação múltipla entre grupos a um nível de significância de 5%.

Em relação à remoção de DQO, apesar de observar-se uma redução da eficiência de remoção em relação ao primeiro ano de monitoramento, verifica-se haver uma diferença significativa apenas do ano 2009 em relação aos outros anos de monitoramento.

Já para a eficiência de remoção de amônia, verifica-se haver uma diferença significativa dos dois últimos anos em relação aos dois primeiros anos, indicando, de fato, que a eficiência de remoção desse parâmetro ao longo dos anos de monitoramento reduziu significativamente. Essa variação provavelmente está associada à diminuição do desempenho do processo biológico e não do desempenho da membrana.

### *Vida útil da membrana com base no declínio da permeabilidade*

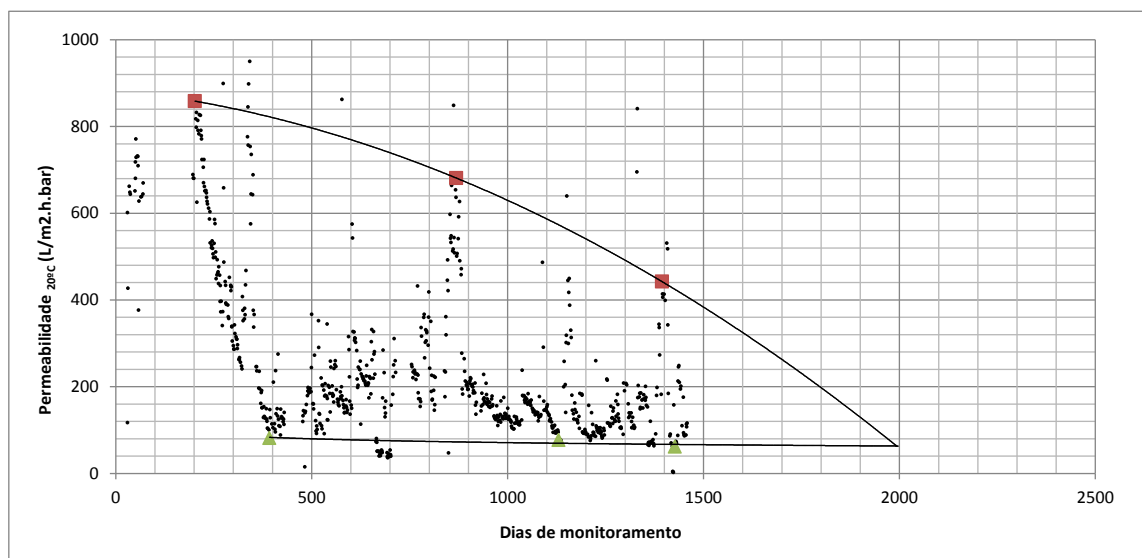
Ao avaliar-se a permeabilidade das membranas ao longo dos anos de monitoramentos verificou-se uma queda de seu valor referente ao primeiro ano de monitoramento, sendo que no último ano a sua mediana caiu 5,7 vezes (Tabela 3).

**Tabela 3 -** Medianas dos valores de permeabilidade (20°C) durante os anos de monitoramento

Permeabilidade 20°C (L/m <sup>2</sup> .h.bar)			
2007	2008	2009	2010
523,23	170,12	171,95	120,42

Para verificarmos se de fato as diferenças entre as permeabilidades eram significativas entre os anos, realizou-se testes estatísticos por meio de teste de hipótese para múltiplas amostras independentes, utilizando o teste de *Kruskal Wallis*, seguido pelo teste não paramétrico de comparação múltipla entre grupos a um nível de significância de 5%. Através do teste verificou-se haver diferenças significativas entre as medianas de todos os anos comprovando que a permeabilidade da membrana de fato diminuiu ao longo do tempo de monitoramento, o que atua diretamente na diminuição de sua eficiência.

A fim de estimar-se o tempo de vida útil da membrana utilizada, avaliou-se a queda da permeabilidade durante o tempo de monitoramento do BRM (Figura 2).



**Figura 2 -** Estimativa da vida útil da membrana utilizada.

Os pontos máximos presentes na curva máxima são aqueles com maior permeabilidade, o que pode ser explicado por limpezas eficientes ou baixas taxas de incrustação. Os pontos mínimos presentes na curva mínima são aqueles que possuem menor permeabilidade resultante de eventos incrustantes pesados em que o BRM teve que ser operado a pressões trans-membrana muito elevadas para atingir o fluxo necessário.

À medida que as duas curvas (de pontos máximos e mínimos) vão se inclinando, elas convergem em um ponto comum (Figura 2). Esse ponto foi encontrado após aproximadamente 2000 dias de monitoramento, o que seriam 5,7 anos. A partir desse ponto a filtração ainda é teoricamente possível, mas a pressão a ser utilizada necessita ser máxima para que isso ocorra, não sendo viável operacionalmente, indicando o fim da vida útil dessa membrana (FENU *et al.*, 2012).

As membranas foram retiradas após um tempo total de 5,5 anos de operação. Percebeu-se que essas já estavam com rupturas em suas superfícies, desgastes, lodo nas camadas internas das membranas e incrustações irreversíveis, o que impossibilitaria a continuidade de utilização dessas membranas com boa eficiência de tratamento do efluente, indicando de fato o fim de sua vida útil.

## CONCLUSÕES

Os Biorreatores com Membranas (BRM) se mostram como uma técnica eficaz no tocante à remoção de poluentes em efluentes de refinaria de petróleo, apresentando elevada remoção dos poluentes analisados (alcalinidade, COT, DQO, DBO, amônia e turbidez). Em relação à permeabilidade da membrana, verificou-se também haver uma queda significativa do valor dessa durante os anos de monitoramento. Ao realizar-se a estimativa de vida útil da membrana atrelada à perda de permeabilidade, verificou-se ser esse tempo de aproximadamente 5,7 anos, o que foi comprovado ao retirar-se a membrana após operação de 5,5 anos, verificando rupturas em suas superfícies, desgastes, lodo nas camadas internas das membranas e incrustações irreversíveis, o que impossibilitaria a continuidade de utilização dessas membranas com boa eficiência de tratamento do efluente, indicando de fato o fim de sua vida útil.

## REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

1. ALVA-ARGÁEZ, A.; KOKOSSIS, A.C.; SMITH, R.,. The design of water using systems in petroleum refining using a water-pinch decomposition. *Chemical Engineering Journal*, 128, 33-46, 2007.
2. APHA Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater, 20th Edition. American Public Health Association, Washington, DC, 2005.
3. AYALA, D. F.; FERRE, V.; JUDD, Simon J. Membrane life estimation in full-scale immersed membrane bioreactors. *Journal of Membrane Science*, v. 378, n. 1, p. 95-100, 2011.
4. DA COSTA, P. R.; ALKMIM, A. R.; AMARAL, M. C. S.; FRANÇA NETA, L. S.; CERQUEIRA, A. C.; SANTIAGO, V. M. Ageing effect on chlorinated polyethylene membrane of an MBR caused by chemical cleaning procedures, *Desalination and Water Treatment*, 2014
5. FENU, A., DE WILDE, W., GAERTNER, M., WEEMAES, M., DE GUELDRE, G., VAN DE STEENE, B. Elaborating the membrane life concept in a full scale hollow-fibers MBR. *Journal of Membrane Science*, 421, 349-354, 2012.
6. FICA-PIRAS, P., Estudos sobre nitrificação de efluentes de refinaria em biorreatores trifásicos. Tese (Doutorado em Engenharia Química) – UFRJ, Rio de Janeiro, 2000.
7. POMBO, F. R.; MAGRINI, A.; SZKLO, A. An analysis of water management in Brazilian petroleum refineries using rationalization techniques. *Resources, Conservation and Recycling*, v. 73, p. 172-179, 2013.
8. SANTOS, A.; MA, W.; JUDD, S. J. Membrane bioreactors: two decades of research and implementation. *Desalination*, v. 273, n. 1, p. 148-154, 2011.
9. ZHIDONG, L. Integrated Submerged Membrane Bioreactor Anaerobic/Aerobic (ISMBR-A/O) for nitrogen and phosphorus removal during oil refinery wastewater treatment, *Petrol. Sci. Technol.*, 28, 286-293, 2010.