

II-082 - BIORREATOR OSMÓTICO HÍBRIDO NO TRATAMENTO DE EFLUENTE DE REFINARIA DE PETRÓLEO - DINÂMICA DE REMOÇÃO DOS CONTAMINANTES

Eduardo Coutinho de Paula ⁽¹⁾

Engenheiro Químico pela Escola de Engenharia Mauá, São Paulo. Mestre em Meio Ambiente e Recursos Hídricos pela Universidade Federal de Itajubá. Doutor em Saneamento, Meio Ambiente e Recursos Hídricos pela UFMG. Professor Adjunto do Departamento de Engenharia Sanitária e Ambiental (DESA/UFMG).

Priscila Barbosa Moser ⁽²⁾

Química pela Universidade de Itáuna, mestre e doutoranda em Saneamento, Meio Ambiente e Recursos Hídricos pela UFMG.

Keiliane Silva Dos Santos ⁽³⁾

Graduanda em Química pela UFMG. Bolsista de iniciação científica no Departamento de Engenharia Sanitária e Ambiental (DESA/UFMG).

Júlia da Costa Dias Coelho ⁽⁴⁾

Engenheira Química pela PUC Minas. Bolsista de iniciação científica no Departamento de Engenharia Sanitária e Ambiental (DESA/UFMG)

Miriam Cristina Santos Amaral ⁽⁵⁾

Engenheira Química pela UFMG. Mestre e Doutora em Saneamento, Meio Ambiente e Recursos Hídricos pela Escola de Engenharia da UFMG. Professora Adjunta do Departamento de Engenharia Sanitária e Ambiental (DESA/UFMG).

Endereço ⁽¹⁾: Av. Antonio Carlos 6.627, Bloco 1 - Sala 4618 - Pampulha – Belo Horizonte – MG - CEP: 31270-901 - Brasil - Tel: +55 (31) 3409-3630 - e-mail: ecoutinho@desa.ufmg.br

RESUMO

O elevado consumo de água e grande produção de efluentes são características de refinarias de petróleo. No efluente, estão presentes hidrocarbonetos aromáticos, compostos nitrogenados, sulfurosos, fenólicos, substâncias inorgânicas, metais pesados, cianetos, óleo e graxas. Para fins de reúso de água é necessário incorporar o tratamento terciário após o tratamento convencional e, assim, novas tecnologias têm atraído interesse de/em diversos setores. Entre elas, destacam-se os processos de separação por membranas (PSM), em especial, os biorreatores com membranas (BRM). A incrustação de membranas e a limitação na remoção de composto de baixa massa molar representam um desafio para esses processos. Tecnologias, tais como a osmose direta (OD) e os biorreatores osmóticos híbridos (BRM_{O+UF}) têm recebido crescente atenção da academia e profissionais do setor, como forma de superar lacunas, bem como de aumentar as taxas de remoções, de alcançar menores gastos energéticos e de proporcionar um efluente de elevada qualidade. Nesse contexto, o presente estudo teve por objetivos avaliar o desempenho do BRM_{O+UF} como tratamento de efluente de uma refinaria de petróleo, buscando compreender melhor a dinâmica de remoção dos poluentes. Foram realizados ensaios em escala de bancada, caracterização de diversos parâmetros físico-químicos das correntes, bem como caracterização de amostras de alimentação, permeado, lodo biológico, sobrenadante e solução osmótica usando Espectroscopia de Absorção no Infravermelho (FTIR). Os resultados mostraram a grande contribuição da membrana de OD na remoção dos poluentes.

PALAVRAS-CHAVE: Osmose direta, biorreator híbrido e incrustação.

INTRODUÇÃO

A indústria de refino do petróleo converte o óleo bruto em mais de 2.500 produtos refinados, como o gás liquefeito de petróleo, gasolina, querosene, óleo combustível e outros. Para a obtenção dessa gama de produtos, é requerida uma elevada quantidade de água durante o processo, cerca de 246-341 L por barril de óleo processado (YAVUZ *et al.*, 2010; ALVA-ARGAEZ *et al.*, 2007). Em 2015, segundo a Agência Nacional do Petróleo (ANP, 2016), a estimativa de demanda de água foi de 283 mil m³/dia. Ao lado do elevado consumo de água, é produzido um grande volume de efluente que deve receber tratamento para posterior descarte.

Pombo e colaboradores (2013) apresentaram dados referentes à produção de efluente no setor petroquímico brasileiro, sendo de aproximadamente 118 mil m³/dia.

O efluente da indústria do refino contém diversos contaminantes, tais como hidrocarbonetos alifáticos e aromáticos, fenóis, cresóis, amônia, cianetos, sulfatos, metais pesados, óleo e graxa (EL-NAAS *et al.*, 2014). Tais componentes possuem características tóxicas e cancerígenas, podendo causar impactos desfavoráveis ao meio ambiente, contaminando o solo, lençóis freáticos e redes fluviais (YU *et al.*, 2018).

A fim de atingir os requisitos preconizados pela regulamentação vigente para descarte no corpo receptor, são empregados uma série de tratamentos físico, químicos e biológicos. Normalmente, o tratamento convencional dos efluentes de refinaria de petróleo contemplam a remoção de óleo livre, utilizando o separador água e óleo, remoções de óleo emulsionado e sólidos suspensos, presença do flotador, bem como a remoção de matéria orgânica e amônia, utilizando reatores biológicos ou biodiscos. Entretanto, a crise hídrica e a poluição das águas reforçam a importância de leis cada vez mais restritivas que evidenciam a cobrança para a captação de água, fazendo com que as indústrias busquem novas formas de gerenciamento desse recurso. Segundo a Organização das Nações Unidas para a Alimentação e Agricultura (FAO 2016), as indústrias são responsáveis por 22% da demanda de água. Nesse contexto, o reúso de efluente vem sendo visto, cada vez mais, como uma boa alternativa, econômica, ambiental e social. A diminuição na captação de água para fins industriais, assim como a menor carga de efluente lançada nos corpos hídricos, aliada ao reúso, possibilita o equilíbrio ecológico. Entretanto o reúso no Brasil ainda é bem inferior quando comparado com outros países.

Na última década, os processos de separação por membranas vêm ganhando destaque por fazerem parte das tecnologias que possibilitam o reúso, obtendo efluente de elevada qualidade e menor área de ocupação que os sistemas convencionais, além de proporcionar alta porcentagem de recuperação do processo. Dentre estes, o biorreator por membranas tem sido utilizado por ser um tratamento biológico que combina a tecnologia de lodo ativado a uma membrana, em um processo aeróbio ou anaeróbio, operando com alta concentração de biomassa e baixo tempo de detenção hidráulica, sendo possível alcançar elevadas remoções de matéria orgânica (JUDD, 2006; LIN *et al.*, 2013). Estes sistemas fazem uso de membranas porosas, tais como ultrafiltração (UF) e microfiltração (MF). Entretanto, em virtude das incrustações, podem ocorrer obstruções nos poros, levando a uma resistência à filtração e menor vida útil das membranas, gerando maiores gastos operacionais (CORNELISSEN *et al.*, 2008).

A incrustação nos sistemas de BRM é causada pelas interações entre o lodo suspenso e a membrana. As propriedades do floco biológico, como seu tamanho, desempenham um papel importante na formação da incrustação (SHEN *et al.*, 2015). Substâncias extracelulares poliméricas (EPS), substâncias poliméricas solúveis (SMP) e biopolímeros clusters (BPCs) afetam altamente a resistência da torta, formada na superfície da membrana (WANG *et al.*, 2007), dificultando a permeação, além do impacto no aumento da pressão transmembrana. As formas como a incrustação pode ocorrer nesse sistema compreende a obstrução dos poros, adesão de lodo (formação da torta) e mudanças na camada da torta. A incrustação depende grandemente da combinação do tamanho de partícula e do poro da membrana.

Uma alternativa a fim de minimizar o efeito da incrustação, além de reduzir custos operacionais, são os chamados biorreatores osmóticos (BRMO) em que são acrescidos de uma membrana de osmose direta (OD) no lugar da membrana de UF ou MF (CORNELISSEN *et al.*, 2008) existentes nos sistemas convencionais. Tal configuração permite menor custo energético por não ser necessária a utilização de pressão hidráulica, sendo a força motriz gerada naturalmente pela diferença de pressão osmótica. Adicionalmente, o controle de incrustações é mais fácil, comparando aos processos em que a pressão é aplicada, destacando a utilização do BRMO (CHEKLI *et al.*, 2016).

Todavia, os BRMO's também apresentam desafios operacionais a serem melhor compreendidos, tal como o aumento da salinidade no reator biológico que, em virtude do efeito difusivo do soluto, ocasiona o fluxo inverso de sal e afeta o desempenho dos microrganismos presentes (WANG *et al.*, 2016). Com isso, a integração das membranas de UF/MF tem sido empregada aos BRMO's, constituindo então os biorreatores osmóticos híbridos (BRMO_{UF}), com o intuito de remover e evitar o acúmulo de sais, mantendo estável o crescimento do lodo e a atividade microbiana (LUO *et al.*, 2015).

OBJETIVO

Avaliar a dinâmica de remoção de contaminantes presentes no efluente de uma refinaria de petróleo por meio do desempenho de um biorreator osmótico híbrido.

MATERIAIS E MÉTODOS

O efluente utilizado como alimentação do sistema BRM híbrido é proveniente do tratamento primário de uma refinaria. O tratamento primário contempla separador de água e óleo, equalizador e flotador, e trata uma vazão de efluente média de 300 m³/h. O efluente é caracterizado por carga orgânica elevada, compostos fenólicos, óleo e graxas, entre outros, conforme Tabela 1.

Tabela 1: Parâmetros físico-químicos do efluente

PARÂMETRO	UNIDADE	EFLUENTE
Amônia	mg/L	36±4
DQO	mg/L	336±190
Condutividade	mS/cm	2,3±0,6
Óleos e graxas	mg/L	30±225
Fenol	mg/L	17±4
COD	mg/L	49±16
Turbidez	NTU	54±35

O biorreator híbrido compreende um tanque de alimentação, um reator biológico contendo um módulo de membrana tipo fibra oca de UF (0,04 µm GE), submerso no lodo biológico, um módulo, tipo placa e quadro, de OD, um reservatório de solução osmótica e uma bomba peristáltica para recirculação da solução osmótica. O reservatório da solução osmótica foi posicionado sobre uma balança automática, para registro da massa de permeado acumulada. Um tanque de permeado e um de retrolavagem, controles de vazão e pressão, tanque de permeado e retrolavagem, além do dreno para descarte, completam o sistema, Figura 1.

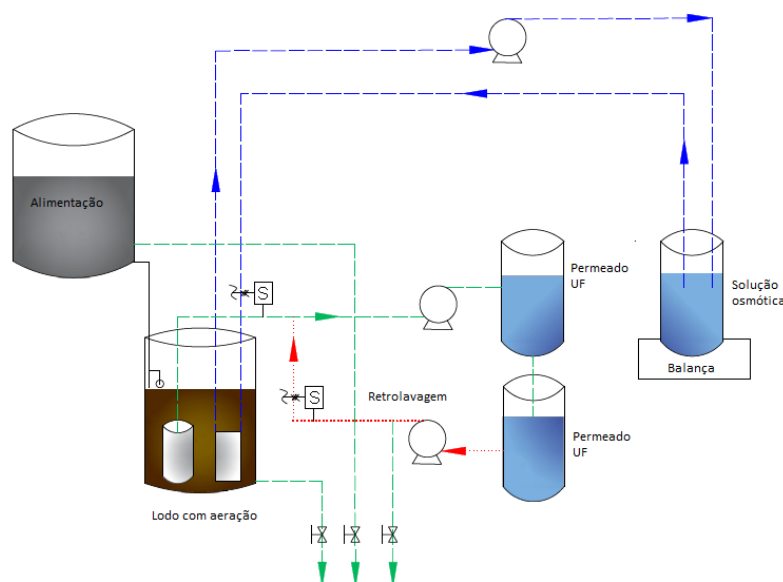


Figura 1: Biorreator híbrido

O sistema híbrido foi operado e monitorado continuamente por 226 dias, à temperatura ambiente constante (25±1 °C). O volume do reator biológico era de 4,5 L com aeração constante em torno de 0,5 Nm³/h. A concentração do lodo biológico foi mantida em aproximadamente 2 g/L e o pH ajustado em torno de 7,0. O tempo de detenção hidráulica (TDH) foi de 6 horas. A vazão de permeado da ultrafiltração foi mantida em 0,55 L/h. A membrana de UF foi submetida à limpeza física e química com 500 ppm NaClO semanalmente. A

membrana de OD não foi submetida a nenhum tipo de limpeza durante o período de operação. Uma solução de 0,3 mol/L de NaCl, correspondendo a 15 bar de pressão, foi utilizada como solução osmótica e foi recirculada no módulo de OD com velocidade do fluxo de 0,7 L/min. Não foi empregado ajuste de condutividade da solução osmótica, de forma a manter a pressão osmótica constante. A solução osmótica era trocada semanalmente. O fluxo mássico foi calculado considerando o incremento de massa ao longo dos dias. O lodo utilizado nos dois sistemas é proveniente da estação de tratamento de efluente de uma refinaria de petróleo e já estava aclimatado com o efluente utilizado no estudo.

Para avaliar a dinâmica da remoção e retenção de poluentes pelo biorreator, amostras de alimentação, permeado, lodo biológico, sobrenadante (líquido superior após lodo decantar) e solução osmótica com o permeado da OD, foram analisadas por Espectroscopia de Absorção no Infravermelho com Transformada de Fourier (FTIR), utilizando o equipamento IR Prestige 2.1 da Shimadzu. A análise de FTIR permite identificar quimicamente os grupos funcionais presentes. As medidas foram realizadas no modo de transmitância (T), que é a razão entre a energia radiante transmitida pela amostra e a energia radiante que nela incide e, posteriormente, convertidas para o modo de Absorbância (A), sendo $A = -\log(T)$. As amostras foram preparadas de acordo com o modo ATR. Para tal, foram submetidas à temperatura de 100 °C, em estufa, até secarem completamente. O sólido produzido foi submetido à análise de FTIR.

Para avaliar a remoção de matéria orgânica, em termos de carbono orgânico dissolvido (COD), utilizou-se a metodologia COT (5310B), em conformidade com o Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater” (APHA, 2017) no analisador de TOC Shimadzu TOC-V CNP.

RESULTADOS

Os espectros de FTIR referentes às amostras do efluente de refinaria, permeado, lodo e sobrenadante do biorreator monitorado, além do permeado da OD, são mostrados na Figura 2.

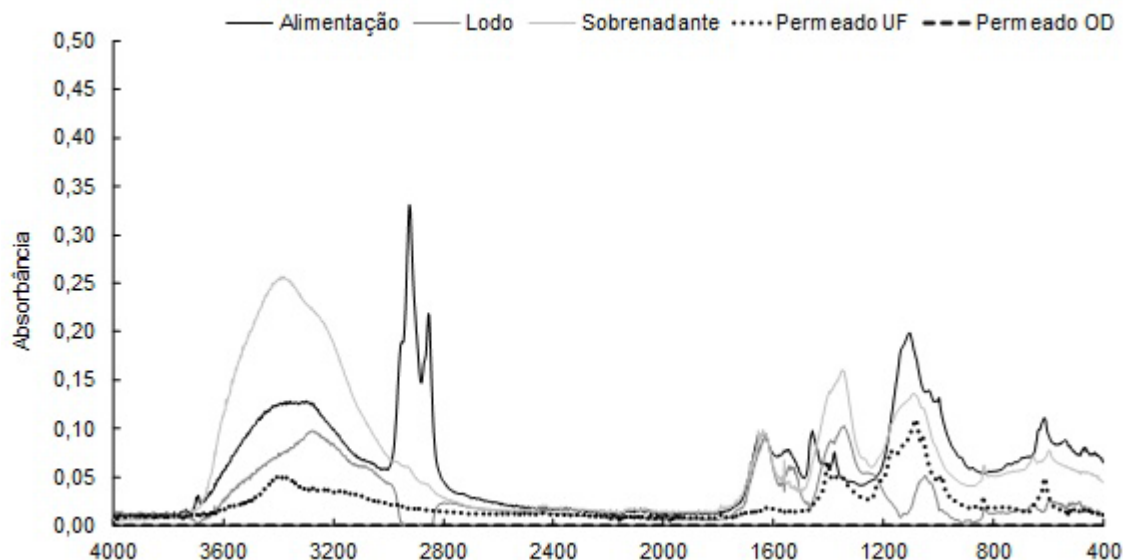


Figura 2: Análise de FTIR na faixa de comprimento de onda entre 4.000 a 400 cm⁻¹ de amostras do sistema BRMO

A análise de FTIR do efluente da refinaria sugere a presença de vários compostos de elevada toxicidade, como hidrocarbonetos poliaromáticos (comprimento de onda 1413 cm⁻¹), nitratos (comprimento de onda 3277-3300cm⁻¹), amida (comprimento de onda 1653 cm⁻¹), fenol a (comprimento de onda 1248 cm⁻¹) e grupos contendo enxofre (comprimento de onda 609 cm⁻¹). Essas espécies também foram detectadas em outros estudos envolvendo efluentes de refinaria (IBRAHIM *et al.*, 2013).

Alguns compostos detectados no efluente são biodegradáveis e foram removidos pela oxidação biológica, evidenciado pelo desaparecimento dessas bandas de absorção no permeado, lodo e sobrenadante dos dois

sistemas, como por exemplo as bandas de absorção observadas nos comprimentos de onda de 1437 e 995 cm^{-1} . A maior intensidade das bandas de absorção de 1012 cm^{-1} (fosfatos alifáticos) e diminuição de intensidade da banda de absorção 2953 cm^{-1} (estiramento assimétrico C-H em CH_3) e 2850 cm^{-1} (alongamento simétrico C-H em CH_2) no lodo, sobrenadante, permeado da UF do sistema em relação ao efluente, indica mudanças de longas cadeias alifáticas no efluente para estruturas menos abundantes e mais ramificadas. Estas mudanças foram promovidas pela degradação biológica. Ou seja, observa-se que outros compostos são retidos pelo biorreator devido à sua adsorção em lodo biológico, evidenciado pela redução ou ausência da banda de absorção característica no espectro dos permeados da UF e OD e detecção da banda de absorção no espectro biológico de lodo, bandas de absorção registradas no comprimento de onda de 2850, 2916 e 2953 cm^{-1} .

O processo biológico pode ser dividido em duas etapas. Primeiro, a matéria orgânica é adsorvida na superfície celular das bactérias que constituem o lodo e, substratos orgânicos são submetidos à oxidação biológica. A degradação dos compostos adsorvidos depende da sua biodegradabilidade e do tempo de residência destes compostos no biorreator. Os compostos recalcitrantes retidos serão eliminados do biorreator juntamente com a descarga de lodo realizada para controlar o tempo de retenção celular. Vale ressaltar que a adsorção destes compostos também pode alterar as características do lodo e, conseqüentemente influenciar no potencial de incrustação.

Outro mecanismo envolvido na remoção/retenção dos compostos de efluentes de refinaria no biorreator osmótico híbrido é a sua retenção pela membrana, evidenciada pela detecção de algumas bandas de absorção no espectro de sobrenadante de lodo biológico e sua ausência nos espectros dos permeados da UF e OD, como por exemplo, as bandas de absorção em comprimentos de onda de 1076, 1377 e 1556 cm^{-1} para a UF. A retenção de compostos orgânicos com massa molar menor que o tamanho do poro também pode ocorrer devido ao fato de que, durante a operação, forma-se uma torta sobre a superfície da membrana. Essa torta é formada por microrganismos, matéria celular, proteínas, entre outras, e funciona como uma camada dinâmica que favorece a melhoria da eficiência de filtração, equivalendo a uma redução do tamanho efetivo dos poros das membranas. Observa-se que nenhuma banda de absorção foi identificada no espectro referente ao permeado da OD, sugerindo a completa retenção dos compostos pela membrana.

Alguns compostos não são removidos ou retidos durante o processo, exceto pela membrana de OD, sendo encontrados no permeado UF, lodo e sobrenadante, conforme indicam as bandas de absorção em 609, 831 e 3277-3300 cm^{-1} . Vale ressaltar que estes compostos residuais podem corresponder a subprodutos de degradação que podem contribuir para a incrustação de membrana.

Observa-se, também, a produção de produtos microbianos no meio, como mostrado pela detecção de algumas bandas de absorção do lodo biológico ou do sobrenadante que não foram observados no espectro da alimentação (bandas de absorção em comprimento de onda 1045, 1328 e 1377 cm^{-1}). As bandas de absorção próximas dos comprimentos de onda de 1556 cm^{-1} demonstram a presença de substâncias que se assemelham a proteínas, que podem ser relacionadas a SMP e EPS. Alguns desses produtos são retidos pela membrana, enquanto outros permeiam através da membrana, contribuindo para a DQO (Demanda Química de Oxigênio) residual ou COT (Carbono orgânico Total). Essa matéria orgânica residual, embora não afete o cumprimento dos padrões legais, pode dificultar a reutilização do efluente no processo industrial.

A Tabela 2 apresenta a remoção de matéria orgânica, em termos de COD, do processo biológico, ultrafiltração e osmose direta.

Tabela 2: Remoção/retenção de COD.

PROCESSOS	BIOLÓGICO	UF-BRM	OD-BRM
Remoção (%)	70 \pm 11	73 \pm 10	99,9 \pm 0,01

Fica evidente a contribuição de ambos os processos de separação por membranas quando associados ao processo biológico, mesmo no caso da membrana de UF, para melhorar o desempenho do processo na remoção de matéria orgânica. O processo biológico é responsável pela remoção de 70 \pm 10% da matéria orgânica em termos de COD presente no efluente. Ao conjugar a membrana de UF ao processo biológico, a remoção de matéria orgânica aumenta para 73 \pm 11% devido à retenção de compostos residuais pela membrana e/ou, mais provavelmente, pela retenção de compostos na membrana pela dinâmica formada na superfície da membrana de

UF, devido à formação de incrustação por torta. Ao mesmo tempo, a OD contribuiu com o incremento de 30% de retenção de COD em relação ao processo biológico, devido à elevada retenção de carbono orgânico dissolvido, que é característico de membranas de osmose direta.

CONCLUSÕES

A remoção/redução de diversos compostos presentes no efluente de refinaria de petróleo, seja pelo sistema biológico, seja pelas membranas de UF e OD, evidencia o bom desempenho da tecnologia de biorreator osmótico híbrido. Com a incorporação do processo de osmose direta pôde ser observado um aumento de 30% na retenção de matéria orgânica em termos de COD.

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*, v. 128, p. 33-46, 2007.
2. ANP. *Agência Nacional do Petróleo*. Brasil, 2016.
3. APHA. *Standard methods for the examination of water and wastewater*. American Public Health Association, Washington, DC, 2017.
4. CHEKLI, L.; PHUNTSHO, S.; EUN KIM, J.; KIM, J.H.; YOUNG CHOI, J.; CHOI, J.S.; KIM, S.; HA KIM, J.; HONG, S.; SOHN, J.; SHON, H.K. A comprehensive review of hybrid forward osmosis systems: Performance, applications and future prospects. *Journal of Membrane Science*, v. 497, p. 430-449, 2016.
5. CORNELISSEN, E.R.; HARMSSEN, D.; DE KORTE, K.F.; RUIKEN, C.J.; QIN, J.J.; OO, H.; WESSELS, L.P. Membrane fouling and process performance of forward osmosis membranes on activated sludge. *Journal of Membrane Science*, v. 319, p. 158-168, 2008.
6. EL-NAAS, M. H., ALHAIJA, M. A., AL-ZUHAIIR, S. Evaluation of a three-step process for the treatment of petroleum refinery wastewater. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, v. 2(1), p. 56-62, 2014.
7. FAO 2016. Disponível em: http://www.fao.org/nr/water/aquastat/water_use/index.stm Acessado em: 27/03/2019.
8. IBRAHIM, D. S., LATHALAKSHMI, M., MUTHUKRISHNARAJ, A., & BALASBRAMANIAN, N. An alternative treatment process for upgrade of petroleum refinery wastewater using electrocoagulation. *Petroleum Science*, 10(3), p. 421-430, 2013.
9. JUDD, S. Principles and Applications of Membrane Bioreactors in Water and Wastewater Treatment. The MBR Book, 1 ed. Oxford: Elsevier Ltd., p. 342, 2006
10. LIN, H.; PENG, W.; ZHANG, M.; CHEN, J.; HUACHANG, H.; ZHANG, Y. A review on anaerobic membrane bioreactors: Applications, membrane fouling and future perspectives. *Desalination*, v. 314, p.169-188, 2013.
11. LUO, W., PHAN, H.V., XIE, M., HAI, F.I., PRICE, W.E., ELIMELECH, M., NGHIEM, L.D. Osmotic versus conventional membrane bioreactors integrated with reverse osmosis for water reuse: Biological stability, membrane fouling, and contaminant removal. *Water Research*, v. 109, p. 122-134, 2016.
12. 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.
13. SHEN, L. G.; LEI, Q.; CHEN, J. R.; HONG, H. C.; HE, Y. M.; LIN, H. J. Membrane fouling in a submerged membrane bioreactor: impacts of floc size. *Chemical Engineering Journal*, v. 269, p. 328-334, 2015.
14. WANG, X.; CHANG, V.W.C.; TANG, C.Y. Osmotic membrane bioreactor (OMBR) technology for wastewater treatment and reclamation: Advances, challenges, and prospects for the future. *Journal of Membrane Science*, v. 504, p. 113-132, 2016.
15. WANG, X. M.; LI, X. Y.; HUANG, X. Membrane fouling in a submerged membrane bioreactor (SMBR): characterization of the sludge cake and its high filtration resistance. *Separation and Purification Technology*, v. 52(3), p. 439-445, 2007.
16. YU, L.; YANG, Y.; YANG, B.; LI, Z.; ZHANG, X.; HOU, Y.; LEI, L.; ZHANG, D. Effects of solids retention time on the performance and microbial community structures in membrane bioreactors treating synthetic oil refinery wastewater. *Chemical Engineering Journal*, v. 344, p. 462-468, 2018.
17. YAVUZ, Y.; KOPARAL, A.S.; ÖĞÜTVEREN, U.B. Treatment of petroleum refinery wastewater by electrochemical methods. *Desalination*, v. 258, p. 201-205, 2010.