

## XXIII SIMPÓSIO BRASILEIRO DE RECURSOS HIDRÍCOS

### **TÍTULO: BIORREATOR OSMÓTICO HÍBRIDO COMO ALTERNATIVA PARA REÚSO DE EFLUENTE NO REFINO DE PETRÓLEO**

*Priscila Barbosa Moser<sup>1</sup>; Gabriel Rodrigues dos Anjos Silva<sup>2</sup>; Leticia Scarlett Frade Lima<sup>3</sup>; Júlia da Costa Dias Coelho<sup>4</sup>; Ana Cláudia Figueiras Cerqueira<sup>5</sup>; Eduardo Coutinho de Paula<sup>6</sup>; Miriam Cristina Santos Amaral<sup>6</sup>*

**RESUMO** – A indústria do refino de petróleo vem incorporando amplamente sistemas de tratamentos que possibilitem o reúso em seus parques tecnológicos. Os biorreatores com membranas osmóticas híbridas apresentam vantagens para o tratamento desse tipo de efluente. O estudo teve por objetivo investigar a eficiência de um biorreator osmótico híbrido com membranas de ultrafiltração e osmose direta no tratamento de efluente de refinaria de petróleo para fins de reúso. Como principais resultados, foram observadas elevadas remoções de amônia e matéria orgânica em termos de DQO, acima de 99% e 70%, respectivamente. Verificou-se que o permeado gerado atende aos parâmetros para utilização em torres de resfriamento e, por fim, a utilização da osmose inversa para separar a solução salina do permeado da osmose direta mostrou-se atrativa, contribuindo para o aumento da sustentabilidade do processo.

**ABSTRACT**– The oil refining industry has been widely incorporating treatment systems that allow reuse in its technology parks. The hybrid osmotic bioreactors present advantages for the treatment of this type of wastewater. The objective of the study was to investigate the efficiency of a hybrid osmotic bioreactor with ultrafiltration membranes and direct osmosis in the treatment of petroleum refinery effluent for reuse purposes. As the main results, high removals of ammonia and organic matter were observed in terms of COD, above 99% and 70%, respectively. It was verified that the permeate generated meets the parameters for use in cooling towers and finally the use of reverse osmosis to separate saline and permeate from forward osmosis has been shown to be attractive, contributing to an increase in the sustainability of the process.

**Palavras-Chave** – Reúso de água; biorreator osmótico híbrido; osmose.

1) Universidade Federal de Minas Gerais, [priu\\_moser@yahoo.com.br](mailto:priu_moser@yahoo.com.br)

2) Universidade Federal de Minas Gerais, [gabrielrodrigues.ufmg@gmail.com](mailto:gabrielrodrigues.ufmg@gmail.com)

3) Universidade Federal de Minas Gerais, [lelesflima@gmail.com](mailto:lelesflima@gmail.com)

4) Pontifícia Universidade Católica de Minas Gerais, [juliacdco@gmail.com](mailto:juliacdco@gmail.com)

5) Petrobrás, [ana.cerqueira@petrobras.com.br](mailto:ana.cerqueira@petrobras.com.br)

6) Universidade Federal de Minas Gerais, Departamento de Engenharia Sanitária e Ambiental - Av. Antônio Carlos, 6.627 - CEP 31270-901, Belo Horizonte, Minas Gerais, fone: + 55 31 3409-3630, [ecoutinho@desa.ufmg.br](mailto:ecoutinho@desa.ufmg.br), [miriam@desa.ufmg.br](mailto:miriam@desa.ufmg.br)

## 1. INTRODUÇÃO

A escassez hídrica tem se intensificado com o crescimento populacional e o aumento da demanda industrial, que provoca uma pressão maior nos recursos hídricos (SHANNON *et al.*, 2008). O papel da indústria petroquímica nesse cenário é notável. Estima-se que, para cada barril de petróleo refinado, gasta-se de 240 a 360 litros de água, o que gera uma quantidade de efluente de até 1,6 vezes o volume de óleo processado (ALVA-ARGAEZ *et al.*, 2007). Sem tratamento adequado, esse efluente pode causar severas consequências ao ambiente, contaminando águas superficiais e subterrâneas (WAKE, 2005; ZHANG *et al.*, 2014). Dessa forma, faz-se necessário o uso de novas rotas de tratamento para viabilizar o reúso de água, diminuindo assim a pressão sobre os recursos hídricos.

Estudos revelam que os biorreatores com membrana (BRM), que consiste na conjugação dos processos biológicos com processos de separação por membranas (JUDD, 2006), têm se mostrado uma tecnologia eficiente no tratamento de águas residuárias de refinaria, principalmente quando o reúso é desejado, obtendo altas eficiências em termos de remoção de matéria orgânica e nutrientes (YU *et al.*, 2013; ABDULSALAM *et al.*, 2018; ALKMIM *et al.*, 2017). Contudo, os sistemas convencionais de BRM não conseguem remover compostos de baixa massa molar, além da ocorrência de incrustações da membrana, um dos maiores desafios do processo, que afeta diretamente no aumento da pressão transmembrana e tempo de vida útil da membrana, provocando, por conseguinte, maiores gastos operacionais (LIN *et al.*, 2013). Nesse contexto, os biorreatores com membrana osmótica (BRMO) se destacam. Esses reatores utilizam uma solução salina, também chamada de solução ou agente osmótico, extremamente concentrada, para extrair a água do efluente através de membranas semipermeáveis, gerando um gradiente de concentração, que é a força motriz do sistema. Dessa maneira, há potencial de economia energética e, conseqüentemente, redução dos custos de operação (YAP *et al.*, 2012). Isso ocorre devido à tecnologia de osmose direta (OD) se basear no processo de osmose natural, onde a água, através de uma membrana semipermeável, permeia do lado menos concentrado para o de maior concentração (ORTEGA-BRAVO *et al.*, 2016), portanto não requerendo gastos com bombas hidráulicas.

Porém, o aumento da salinidade nesses biorreatores, devido ao fluxo inverso de sal e ao processo de difusão, é um dos principais gargalos para a utilização da tecnologia, devido à sensibilidade dos microrganismos às alterações no meio. Dessa forma, o controle da salinidade do meio reacional é a chave para a operação desses biorreatores. Para isso, alguns autores propuseram a utilização de membranas porosas, em conjunto com o sistema de OD, para o controle da salinidade do reator (WANG *et al.*, 2016; HOLLOWAY *et al.*, 2015). Essa configuração híbrida, utilizando mais de um tipo de membrana para o tratamento de efluentes, além de proporcionar

barreiras adicionais aos poluentes e obter maiores eficiências de remoção, atinge o objetivo proposto do controle salino.

Ademais, processos de polimento posteriormente, podem ser incorporados, aumentando ainda mais as porcentagens de remoções. Os processos de separação, utilizando-se osmose inversa (OI) ou destilação assistida por membrana (MD), são capazes de recuperar e reutilizar a solução osmótica, acentuando a redução de custos do sistema (LUTCHMIAH *et al.*, 2014; GE *et al.*, 2013). Nesse contexto, o presente trabalho investigou a eficiência de um biorreator osmótico híbrido com membranas de ultrafiltração e osmose direta no tratamento de efluente de refinaria de petróleo, com o objetivo de diminuir a carga poluente para possibilitar reúso industrial, além da posterior utilização de osmose inversa para a recuperação da solução osmótica.

## **2. MATERIAIS E MÉTODOS**

### **2.1. Efluente de refinaria**

O efluente do estudo é proveniente de uma refinaria de petróleo localizada em Betim, Minas Gerais. O efluente é caracterizado por elevado teor orgânico e alta concentração de nitrogênio, contendo  $36 \pm 4$  mg/L de amônia,  $336 \pm 190$  mg/L de matéria orgânica expressa na forma de DQO (Demanda Química de Oxigênio),  $49 \pm 16$  mg/L de matéria orgânica expressa na forma de COD (carbono orgânico dissolvido),  $2,3 \pm 0,6$  mS/cm de condutividade,  $30 \pm 225$  mg/L de óleos e graxas,  $17 \pm 4$  mg/L de fenol e  $54 \pm 35$  NTU de turbidez (Moser, 2017).

### **2.2. Solução osmótica e membranas**

Solução osmótica de acetato de sódio  $0,3 \text{ mol.L}^{-1}$  foi utilizada no estudo. Membranas de UF ZeeWeed fabricadas pela GE Water e membranas de OD fabricadas pela HTI foram utilizadas no biorreator osmótico, com área de  $0,028 \text{ m}^2$  e  $0,047 \text{ m}^2$ , respectivamente. Para recuperação da solução salina e para polimento do permeado do sistema híbrido foi empregada a membranas de OI BW60 fabricadas pela Dow FILMTEC, com área  $0,5 \text{ m}^2$ .

### **2.3. Protocolo experimental**

Durante o período de 120 dias, à temperatura ambiente, o sistema híbrido, conforme esquematizado na Figura 1, foi avaliado. O volume do reator biológico de lodos ativados foi de 4,5 L, com aeração constante em torno de  $0,5 \text{ Nm}^3.\text{h}^{-1}$ . O tempo de detenção hidráulica foi de 6 horas. A vazão de permeado da ultrafiltração foi mantida em  $0,55 \text{ L.h}^{-1}$ . A solução osmótica foi recirculada no módulo de OD com velocidade de  $0,7 \text{ L.min}^{-1}$ . A solução salina foi trocada semanalmente.

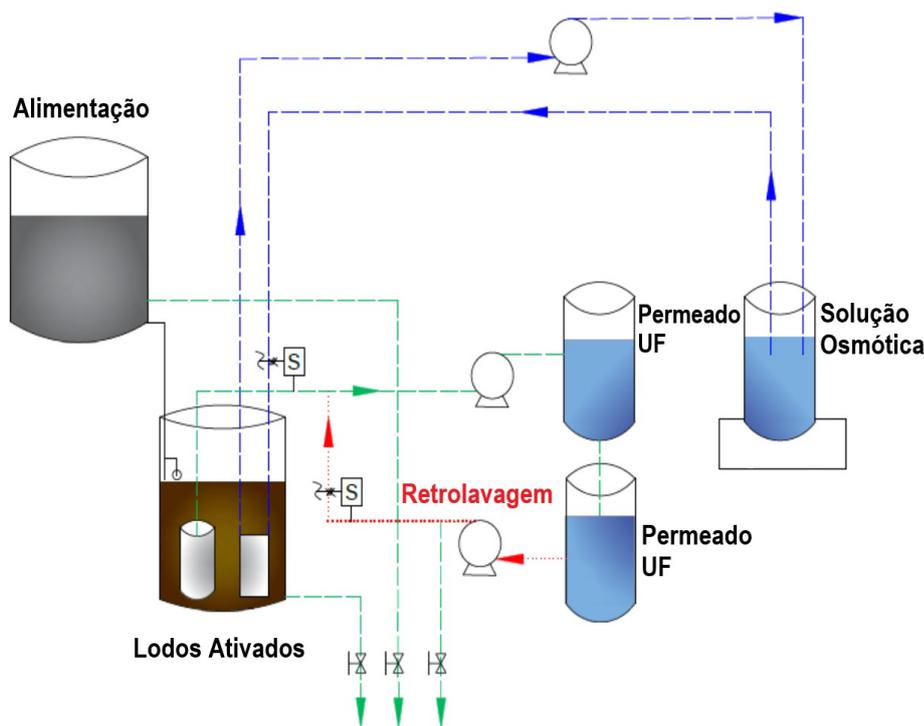


Figura 1: Sistema híbrido

#### 2.4. Métodos analíticos

Durante o monitoramento do biorreator, para a caracterização do efluente e das correntes de permeado produzidas, foram avaliados os seguintes parâmetros analíticos: alcalinidade (2320B), DQO (5220B), nitrogênio amoniacal (4500 NH<sub>3</sub>), condutividade (2510 – B), COD (5310B), cloreto (4500-Cl -B) e turbidez (2130B), conforme o *Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater* (APHA, 2017).

### 3. RESULTADOS E DISCUSSÃO

#### 3.1. Remoção de matéria orgânica

Durante os 120 dias de monitoramento, puderam ser observados remoções de matéria orgânica, em termos de DQO, acima de 70%, como explicitado na Figura 2. Nos biorreatores com membranas, devido à maior concentração da biomassa, além do maior contato entre o substrato e os microrganismos dentro do reator, contribui para que a assimilação do poluente seja acelerada, além de permitir elevada eficiência de remoção de micropoluentes e poluentes orgânicos persistentes (JUDD, 2006). Ademais, é importante ressaltar que, no sistema avaliado, o impacto da salinidade no lodo biológico (o qual pode ser nocivo à comunidade microbiana) não interferiu no potencial de remoção. Tal fato corrobora a importância das membranas de UF para o alívio da carga salina do processo.

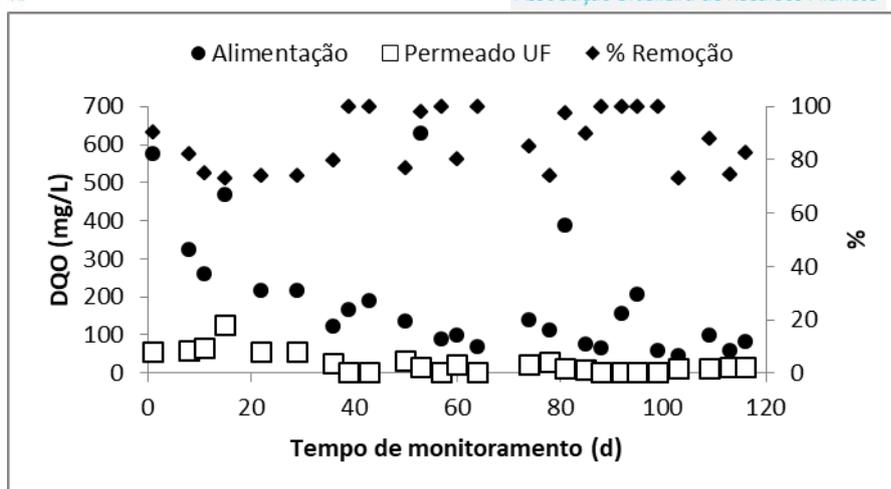


Figura 2: Concentração e remoção de DQO

É importante destacar que não foi possível avaliar a remoção de matéria orgânica em termos de DQO para o sistema osmótico, uma vez o limite de detecção foi superior à concentração no permeado da membrana de OD. Desta forma, o desempenho da integração da membrana de OD ao biorreator para retenção de matéria orgânica foi avaliado apenas em termos de Carbono Orgânico Dissolvido (COD). Observou-se remoção em torno de  $99,9 \pm 0,01\%$ , apresentando concentração de COD no permeado de  $0,2 \pm 0,05$  mg/L. O excelente resultado também é reportado nos estudos de Dong *et al.* (2014). É notável a importância do sistema osmótico para o aumento das remoções de poluentes no processo.

### 3.2. Remoção de amônia

Os dados de amônia são observados na Figura 3.

Os efluentes do refino de petróleo possuem uma elevada concentração de compostos nitrogenados. Tais compostos são considerados nutrientes para os corpos d'água, que se em excesso, contribuem para o processo de eutrofização (BARCELLOS, 1986), sendo então necessário um tratamento que possibilite sua remoção de forma eficiente.

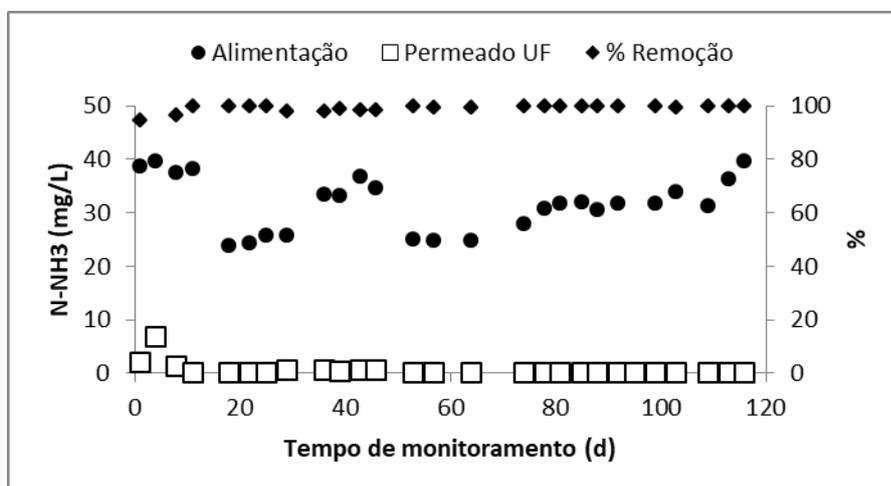


Figura 3: Concentração e remoção de amônia

Durante o período avaliado, observaram-se remoções de amônia acima de 99%, evidenciando o completo processo de nitrificação pelos microrganismos no reator de lodos ativados.

### 3.3. Qualidade do Permeado

Na Tabela 1, pode ser observado que o permeado obtido da ultrafiltração já atende como água de reúso para sistemas de torres de resfriamento. Com a incorporação do sistema de OD, é possível alcançar níveis de reúso ainda mais nobres, como, por exemplo, para as caldeiras.

Tabela 1 – Qualidade do permeado

Parâmetro	Unidade	Alimentação	Permeado UF	Sistema de Resfriamento*
Amônia	mg.L <sup>-1</sup>	31 ± 6	0,4 ± 1	1
DQO	mg.L <sup>-1</sup>	194 ± 150	38 ± 47	75
Turbidez	NTU	41 ± 57	2,1 ± 0,9	50
Condutividade	mS.cm <sup>-1</sup>	1,5 ± 0,3	2,1 ± 0,4	-
Cloreto	mg.L <sup>-1</sup>	379 ± 83	453 ± 164	500
Alcalinidade	mg.L <sup>-1</sup>	75 ± 63	137 ± 174	350

\*Water Pollution Control Federation (1989)

Nas refinarias brasileiras, segundo Amorim (2005), o consumo de água em torres de resfriamento corresponde a 46% do total consumido, enquanto que as caldeiras representam 26% desse total, assim evidenciando a grande importância de tecnologias que possibilitem o reúso.

### 3.4. Reconcentração da solução osmótica

Nos sistemas de osmose direta, o permeado tratado encontra-se junto à solução salina, sendo, dessa forma, necessário incorporar outro processo para separar as duas correntes. Para tornar o processo ainda mais sustentável, a reutilização dessa solução osmótica é desejada. Nesse sentido, foi utilizado um sistema de osmose inversa para reconcentrar o agente salino e separar o permeado. Com a osmose inversa, foi possível alcançar 47,2% de recuperação. A solução osmótica recuperada apresentou condutividade próxima à condutividade da solução osmótica inicial, permanecendo entre 15 mS.cm<sup>-1</sup> e 17 mS.cm<sup>-1</sup>, além dos resultados de DQO também apresentarem proximidade aos da condição do início da operação, 840 mg.L<sup>-1</sup> para a solução inicial e 860 mg.L<sup>-1</sup> para a recuperada.

## 4. CONCLUSÃO

O sistema híbrido apresentou grande desempenho na remoção de poluentes, tornando possível alcançar qualidade de permeado para reúso em sistemas de resfriamento. Ainda, com a incorporação de uma membrana de osmose direta, as porcentagens de remoção de poluentes do sistema podem ser elevadas. A integração do biorreator osmótico híbrido ao sistema de osmose

inversa mostrou grande desempenho além do aumento da sustentabilidade do processo, assim possibilitando a reutilização da solução osmótica recuperada, que retornou às condições iniciais da operação em termos de condutividade e DQO. Dessa forma, é factível concluir que a tecnologia apresentada no estudo permite produzir água de reúso para fins industriais, portanto diminuindo a pressão do setor sobre os recursos hídricos, cada vez mais escassos.

## 5. REFERÊNCIAS

ABDULSALAM, M.; MAN, H. C.; IDRIS, A. I.; YUNOS, K.F.; ABIDIN, Z. Z. (2018). *“Treatment of Palm Oil Mill Effluent Using Membrane Bioreactor: Novel Processes and Their Major Drawbacks”*. Water 10, 1165.

ALKIMIM, A. R.; COSTA, P. R.; MOSER, P. B.; NETA, L. S. F.; SANTIAGO, V. M. J.; CARQUEIRA, A. C.; REIS, B. G.; AMARAL, M. C. S. (2017). *“Potential use of membrane bioreactor to treat petroleum refinery effluent: comprehension of dynamic of organic matter removal, fouling characteristics and membrane life time”*. Bioprocess Biosyst Eng 40, pp. 1839–1850.

ALVA-ARGAEZ, A.; KOKOSSIS, A. C.; SMITH, R. (2007). *“The design of water-using systems in petroleum refining using a water-pinch decomposition”*. Chemical Engineering Journal 128, pp. 33–46.

AMORIM, R. S. (2005). *Abastecimento de água de uma refinaria de petróleo - Caso REPLAN*. Dissertação (Mestrado em Sistema de Gestão), Universidade Federal Fluminense, Niterói, RJ.

APHA. *“Standard methods for the examination of water and wastewater”*. (2017). American Public Health Association, Washington, DC, 2017.

BARCELLOS, P. P. (1986). *Impactos Ambientais da Indústria do Petróleo – da Produção ao Consumo Final*. Tese de M.Sc., COPPE/UFRJ, Rio de Janeiro, RJ, Brasil.

DONG, Y.; WANG, Z.; ZHU, C.; WANG, Q.; TANG, J.; WU, Z. (2014). *“A forward osmosis membrane system for the post-treatment of MBR-treated landfill leachate”*. Journal of Membrane Science 471, pp. 192-200.

GE, Q; LING, M; CHUNG, T.S. (2013). “*Draw solutions for forward osmosis processes: Developments, challenges, and prospects for the future*”. Journal of Membrane Science 442, pp. 225-237.

HOLLOWAY, R. W.; WAIT, A. S.; DA SILVA, A. F.; HERRON, J.; SCHUTTER, M. D.; LAMPI, K.; CATH, T. Y. (2015). Long-term pilot scale investigation of novel hybrid ultrafiltration-osmotic membrane bioreactors. Desalination, v. 363, p. 64-74.

JUDD, S. (2006). *Principles and Applications of Membrane Bioreactors in Water and Wastewater Treatment*. Oxford: Elsevier Ltd., p. 342.

LIN, H.; PENG, W.; ZHANG, M.; CHEN, J.; HONG, H.; ZHANG, Y. (2013). “*A review on anaerobic membrane bioreactors: applications, membrane fouling and future perspectives*”. Desalination 314, pp. 169-188.

LUTCHMIAH, K.; VERLIEFDE, A.R.D.; ROEST, K.; RIETVELD, L.C.; CORNELISSEN, E.R. (2014). “*Forward osmosis for application in wastewater treatment: A review*”. Water Research 58, pp. 179-197.

MOSER, P. B. (2017). “*Biorreator híbrido com membranas de ultrafiltração e osmose direta como alternativa para o tratamento e reúso do efluente de refinaria de petróleo*”. Dissertação (Mestrado em meio ambiente, saneamento e recursos hídricos), Universidade Federal de Minas Gerais, Belo Horizonte, MG.

ORTEGA-BRAVO, J. C.; RUIZ, F, G.; DONOSO, B. A.; CANIUPÁN, R. I. E.; JEISON, D. (2016). “*Forward osmosis: Evaluation thin-film-composite membrane for municipal sewage concentration*”. Chemical Engineering Journal 306, pp. 531-537.

SHANNON, M. A.; BOHN, P. W.; ELIMELECH, M.; GEORGIADIS, J. G.; MARIAÑAS, B. J.; MAYES, A. M. (2008). “*Science and technology for water purification in the coming decades*”. Nature. 452, pp. 301-310.

WANG, Y.; ZHANG, M.; LIU, Y.; XIAO, Q.; XU, S. (2016). “*Quantitative evaluation of concentration polarization under different operating conditions for forward osmosis process*”. Desalination 398, pp. 106-113.

YAP, W. J.; ZHANG, J.; LAY, W. C.; CAO, B.; FANE, A. G.; LIU, Y. (2012). “*State of the art of osmotic membrane bioreactors for water reclamation*”. *Bioresource Technology* 122, pp. 217-222.

YU, L.; HAN, M. HE, F. (2013). “*A review of treating oily wastewater*”. *Arabian Journal of Chemistry* 10, pp. S1913–S1922.

ZHANG, S.; WANG, P.; FU, X.; CHUNG, T. (2014). “*Sustainable water recovery from oily wastewater via forward osmosis-membrane distillation (FO-MD)*”. *Water Research* 52, 112-121.

### **AGRADECIMENTOS**

Os autores agradecem à Petrobras, ao Departamento de Engenharia Sanitária e Ambiental (DESA/UFMG), ao Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico (CNPq) e à Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior (CAPES) pelo apoio permanente.