

jmUNIVERSIDADE FEDERAL DE MINAS GERAIS
Escola de Engenharia
Programa de Pós-Graduação em Saneamento, Meio Ambiente e Recursos Hídricos

Gabriel Rodrigues dos Anjos Silva

**TRATAMENTO DE EFLUENTE DE REFINARIA DE PETRÓLEO COM MEMBRANAS
RECICLADAS FOTOCATALÍTICAS: EFICIÊNCIA DE REMOÇÃO,
MECANISMOS DE INCRUSTAÇÃO E LIMPEZA DAS MEMBRANAS**

Belo Horizonte
2024

Gabriel Rodrigues dos Anjos Silva

**TRATAMENTO DE EFLUENTE DE REFINARIA COM MEMBRANAS
RECICLADAS FOTOCATALÍTICAS: EFICIÊNCIA DE REMOÇÃO,
MECANISMOS DE INCRUSTAÇÃO E LIMPEZA DAS MEMBRANAS**

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-graduação em Saneamento, Meio Ambiente e Recursos Hídricos da Universidade Federal de Minas Gerais, como requisito parcial à obtenção do título de Mestre/Doutor em Saneamento, Meio Ambiente e Recursos Hídricos.

Área de concentração: Meio Ambiente

Linha de pesquisa: Caracterização, Controle e Prevenção da Poluição

Orientador: Míriam Cristina Santos Amaral

Coorientador: Marcelo Machado Viana

Belo Horizonte
2024

S586t

Silva, Gabriel **Rodrigues** dos Anjos.

Tratamento de efluente de refinaria de petróleo com membranas recicladas fotocatalíticas [recurso eletrônico] : eficiência de remoção, mecanismos de incrustação e limpeza das membranas / Gabriel **Rodrigues** dos Anjos Silva. - 2024.

1 recurso online ([108] f. : il., color.) : pdf.

Orientadora: Miriam Cristina Santos Amaral.

Coorientador: Marcelo Machado Viana.

Dissertação (mestrado) - Universidade Federal de Minas Gerais, Escola de Engenharia.

Apêndices: f. [101]-[108].

Bibliografia: f. 85-100.

1. Engenharia sanitária - Teses. 2. Meio ambiente - Teses. 3. Água - Reutilização - Teses. 4. Petróleo - Refinarias - Teses. 5. Água - Poluição - Teses. 6. Reatores - Teses. 7. Membranas (Tecnologia) - Teses. 8. Fotocatálise - Teses. I. Amaral, Miriam Cristina Santos. II. Viana, Marcelo Machado. III. Universidade Federal de Minas Gerais. Escola de Engenharia. IV. Título.

CDU: 628(043)



UNIVERSIDADE FEDERAL DE MINAS GERAIS

Escola de Engenharia
Curso de Pós-Graduação em Saneamento, Meio Ambiente e Recursos Hídricos

"Tratamento de Efluente de Refinaria Com Membranas Recicladas Fotocatalíticas: Eficiência de Remoção, Mecanismos de Incrustação e Limpeza das Membranas"

GABRIEL RODRIGUES DOS ANJOS SILVA

Dissertação defendida e aprovada pela banca examinadora constituída pelos Senhores:

Profa MÍRIAM CRISTINA SANTOS AMARAL - Orientadora

Prof. MARCELO MACHADO VIANA - Coorientador

Prof. EDUARDO COUTINHO DE PAULA

Profa LUCILAINE VALÉRIA DE SOUZA SANTOS

Profa. Priscilla Macedo Moura
Coordenadora

Profa. Miriam Cristina Santos Amaral Moravia
Orientadora

Belo Horizonte, 28 de março de 2024.



Documento assinado eletronicamente por **Lucilaine Valéria de Souza Santos, Usuário Externo**, em 03/06/2024, às 11:32, conforme horário oficial de Brasília, com fundamento no art. 5º do [Decreto nº 10.543, de 13 de novembro de 2020](#).



Documento assinado eletronicamente por **Marcelo Machado Viana, Usuário Externo**, em 12/02/2025, às 15:23, conforme horário oficial de Brasília, com fundamento no art. 5º do [Decreto nº 10.543, de 13 de novembro de 2020](#).



Documento assinado eletronicamente por **Eduardo Coutinho de Paula, Professor do Magistério Superior**, em 14/02/2025, às 15:09, conforme horário oficial de Brasília, com fundamento no art. 5º do [Decreto nº 10.543, de 13 de novembro de 2020](#).



Documento assinado eletronicamente por **Miriam Cristina Santos Amaral Moravia, Professora do Magistério Superior**, em 21/02/2025, às 16:15, conforme horário oficial de Brasília, com fundamento no art. 5º do [Decreto nº 10.543, de 13 de novembro de 2020](#).



Documento assinado eletronicamente por **Veber Afonso Figueiredo Costa, Subcoordenador(a)**, em 10/02/2026, às 09:32, conforme horário oficial de Brasília, com fundamento no art. 5º do [Decreto nº 10.543, de 13 de novembro de 2020](#).



A autenticidade deste documento pode ser conferida no site https://sei.ufmg.br/sei/controlador_externo.php?acao=documento_conferir&id_orgao_acesso_externo=0, informando o código verificador **3276793** e o código CRC **3084D0EE**.

AGRADECIMENTOS

Chego ao fim deste ciclo repleto de gratidão e alegria, com a certeza de que esta conquista pertence a todos os que estiveram comigo em cada momento. Agradeço, em primeiro lugar, a Deus, autor da vida e princípio de todas as coisas, pela força necessária para levantar e seguir todos os dias. Sem a Sua graça essa vitória jamais seria possível.

Em diversos momentos, Sua presença constante pôde ser sentida através das pessoas ao meu redor. Dentre elas, em posição de máximo destaque, encontra-se minha família, a quem expresso meu profundo agradecimento por serem meu apoio cotidiano e por terem me dado as bases necessárias para que eu perseguisse meus objetivos. Eu os amo de todo coração.

Em seguida, agradeço à minha querida orientadora Míriam. Obrigado por todas as oportunidades e pela generosidade em me transmitir, sempre com zelo, carinho e atenção, seu imenso conhecimento. É para mim inspirador poder trabalhar com a senhora. Dedico-lhe minha sincera gratidão e meu afeto!

Agradeço, igualmente, ao meu coorientador, Marcelo, por todas as valiosas contribuições ao trabalho.

A todos os meus amigos que dividiram comigo as alegrias e os obstáculos dessa jornada e que, por tantas vezes, deixaram o peso das dificuldades muito mais leves. Agradeço especialmente ao Mateus, à Jade, à Nicolle, à Letícia, à Mari, ao Caíque e ao Victor pelas horas de intenso aprendizado, pela amizade e pelo carinho tão fundamentais em vários momentos.

Ao DESA e ao GEAPS, nas pessoas dos docentes, meus grandes mestres, e dos alunos, meus queridos colegas. Agradeço por todo conhecimento, ensinamentos e oportunidades nesses anos de estudo, por contribuírem tão ativamente com o desenvolvimento de trabalhos de excelência, em particular para o desenvolvimento de técnicas para o controle da poluição, e por me proporcionar contato com diversas tecnologias e processos.

Ao Gustavo e à Ariane, agradeço pelo companheirismo e pelo auxílio na execução dos experimentos realizados neste estudo.

Ao Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico (CNPq), pelo suporte financeiro para o desenvolvimento da pesquisa, juntamente com a Fundação de Amparo à Pesquisa do Estado de Minas Gerais (FAPEMIG) e a Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior (CAPES).

À banca examinadora, pela prontidão com que aceitaram o convite e por terem se disponibilizado a avaliar essa dissertação.

E a todos que contribuíram de alguma forma para a realização deste trabalho, meus mais sinceros agradecimentos.

*Valeu a pena? Tudo vale a pena
Se a alma não é pequena.
Quem quer passar além do Bojador
Tem que passar além da dor.
Deus ao mar o perigo e o abismo deu,
Mas nele é que espelhou o céu.*

Fernando Pessoa

RESUMO

As atividades industriais em refinarias e plantas petroquímicas geram um grande volume de efluentes contendo diversos compostos poluentes prejudiciais ao meio ambiente e à saúde humana. Denota-se, portanto, a necessidade de tecnologias de tratamento eficazes desses efluentes para evitar os danos socioambientais decorrentes de seu descarte e para pleitear o reúso da água tratada. Membranas recicladas modificadas com dopamina e nanomateriais de óxido de grafeno (GO) e dióxido de titânio (TiO_2) foram empregadas para o tratamento do efluente real de uma refinaria de petróleo anteriormente submetido ao tratamento primário e biológico em lagoas e biodiscos. Desse modo, verificou-se que a adição da camada de dopamina e dos nanocompósitos de GO e TiO_2 resultou em uma redução da permeabilidade em relação à membrana reciclada em função do bloqueio de poros com a deposição dos nanomateriais e do aumento da espessura da membrana. Assim, observou-se uma maior seletividade da membrana modificada em relação aos contaminantes, apresentando uma remoção de DQO de 58,6% do efluente, superior à remoção de 14% da membrana reciclada, sobretudo devido à adsorção de compostos orgânicos. Os protocolos de limpeza com soluções de HCl, HNO_3 e NaOH empregados para controlar as incrustações não foram eficazes na regeneração do fluxo de permeado e a solução de NaClO degradou a membrana modificada, removendo a camada adicional de dopamina e GO- TiO_2 , sugerindo a necessidade da avaliação posterior de outros protocolos de limpeza. Em relação aos resultados observados com o reator fotocatalítico com as membranas modificadas, percebeu-se que a ativação do mecanismo de fotocatalise na superfície da membrana se dá com uma distância de 5 cm entre as membranas e a fonte de luz UV. Assim, foi observado que a membrana modificada submetida à irradiação apresentou melhorias no controle da incrustação em relação à ausência da fonte luminosa, além de ganhos na remoção de compostos poluentes com o mecanismo de fotocatalise. Percebe-se, dessa forma, que as membranas modificadas podem ser bem sucedidas no tratamento de efluentes da indústria petroquímica, embora ainda sejam necessários mais estudos para a análise da interação das membranas modificadas com o efluente quando aplicada a luz UV, bem como para a limpeza eficaz das membranas.

Palavras-chave: Efluente de refinaria de petróleo; membranas recicladas; membranas modificadas; limpeza das membranas; reator fotocatalítico.

ABSTRACT

Industrial activities in refineries and petrochemical plants generate a large volume of effluents containing various harmful pollutants to the environment and human health. Therefore, the need for effective treatment technologies for these effluents is evident to prevent socio-environmental damages resulting from their disposal and to advocate for the reuse of treated water. Recycled membranes modified with graphene oxide (GO) and titanium dioxide (TiO_2) were employed for the treatment of real refinery effluent previously subjected to primary and biological treatment in ponds and biodiscs. Thus, it was observed that the addition of the dopamine layer, GO, and TiO_2 resulted in a reduction in permeability compared to the recycled membrane due to pore blockage with the deposition of nanoparticles and an increase in membrane thickness. Consequently, a higher selectivity of the modified membrane towards contaminants was observed, showing a removal of 58,6% of the effluent's Chemical Oxygen Demand (COD), superior to the 14% removal of the recycled membrane, primarily due to the adsorption of organic compounds. Cleaning protocols with HCl, HNO_3 , and NaOH solutions used to control encrustations were ineffective in regenerating permeate flux, and the NaClO solution degraded the modified membrane, removing the additional layer of dopamine and GO- TiO_2 , suggesting the need for further evaluation of other cleaning protocols. Regarding the observed results with the photoreactor using modified membranes, it was noted that the activation of the photocatalysis mechanism on the membrane surface occurs with a distance of 5 cm between the membranes and the UV light source. Thus, it was observed that the UV-exposed modified membrane exhibited improvements in encrustation control compared to UV light deactivation, along with gains in the removal of pollutant compounds through the photocatalysis mechanism. It is therefore evident that modified membranes can be successful in treating petrochemical industry effluents, although further studies are needed to analyze the interaction of modified membranes with the effluent when exposed to UV light, as well as for the effective cleaning of membranes.

Keywords: Refinery effluent; recycled membranes; modified membranes; cleaning the membranes; photocatalytic reactor.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 - Evolução do consumo de petróleo no Brasil e no mundo entre 1980 e 2022.	18
Figura 2 - Box-plots da variação na concentração dos principais contaminantes e parâmetros selecionados em efluentes reais de refinarias de petróleo, conforme obtido de diversas literaturas.	20
Figura 3 - Box-plots da variação na concentração de outros contaminantes e parâmetros presentes em efluentes reais de refinarias de petróleo, conforme obtido de diversas literaturas.	21
Figura 4 - Evolução temporal do número de documentos indexados na base <i>Scopus</i> entre 1985 e 2023 a partir das palavras-chave: “refinery” “wastewater” “membrane” “treatment”.....	24
Figura 5 - Distribuição global de estudos sobre o tratamento de efluentes de refinaria com membranas.....	24
Figura 6 - Características dos efluentes de refinaria de petróleo e permeados de processos de separação por membranas, fluxo médio e faixas de pressão hidráulica e de remoção de DQO relatadas na literatura.....	26
Figura 7 - Diagrama ilustrativo um BRM (a) com membranas submersas e (b) com membranas externas.....	32
Figura 8 - Representação dos diferentes mecanismos de incrustação por bloqueio ou entupimento dos poros, sendo eles (a) bloqueio completo, (b) bloqueio intermediário, (c) bloqueio padrão e (d) formação de torta.	34
Figura 9 - Representação do mecanismo de incrustação por polarização da concentração.....	35
Figura 10 - Representação do processo de reciclagem de membranas de OI.	38
Figura 11 - Diagrama ilustrativo dos métodos de (a) mistura ou <i>blending</i> , (b) recobrimento da superfície e (c) filtração para modificação de membranas poliméricas.	40
Figura 12 - Diagrama ilustrativo da (a) reação simplificada da formação de polidopamina e da (b) modificação de membranas com auxílio de polidopamina.....	42
Figura 13 - Fluxograma esquemático do processo de tratamento de efluentes da refinaria de petróleo localizada na Região Metropolitana de Minas Gerais.....	50

Figura 14 - Fluxograma esquemático para a síntese de membranas recicladas fotocatalíticas.	51
Figura 15 - Diagrama esquemático do protocolo experimental.	53
Figura 16 - Espectroscopia de infravermelho por transformada de Fourier da membrana reciclada e da membrana modificada.....	57
Figura 17 - Comparação da (a) permeabilidade hidráulica e (b) rejeição salina da membrana BW30 incrustada (membrana em final de ciclo de vida), da membrana reciclada e da membrana modificada.....	57
Figura 18 - Resultados do fluxo permeado com efluente de refinaria pós tratamento biológico pelas membranas reciclada e modificada.	59
Figura 19 - Variação temporal da permeabilidade hidráulica da membrana modificada em contato com o efluente ($R_m = 1,93 \times 10^{12} \text{ m}^{-1}$).	61
Figura 20 - Variação temporal da resistência da membrana modificada em contato com o efluente ($R_m = 1,93 \times 10^{12} \text{ m}^{-1}$).	62
Figura 21 - Evolução visual da incrustação das membranas por adsorção durante 15 semanas. (a) e (c) são membranas recém modificadas, (b) e (d) são as membranas após 15 semanas em contato com o efluente.	62
Figura 22 - Imagens da (a) membrana de OI em final de vida útil, da (b) membrana de OI reciclada, da (c) membrana recém modificada com dopamina e GO-TiO ₂ e da (d) membrana modificada após 15 semanas em contato com o efluente, observadas pelo microscópio óptico.....	63
Figura 23 - Fluxo permeado com efluente de refinaria pós tratamento biológico pela membrana modificada ($R_m = 7,5 \times 10^{12} \text{ m}^{-1}$, $\Delta p = 1 \text{ bar}$).....	63
Figura 24 - Fluxo permeado com efluente de refinaria pós tratamento biológico pela membrana modificada e protocolos de limpeza avaliados ($R_m = 7,5 \times 10^{12} \text{ m}^{-1}$, $\Delta p = 1 \text{ bar}$).....	65
Figura 25 - Taxa de recuperação de fluxo da membrana modificada após cada ciclo de limpeza química de 24 horas com soluções de HCl (pH = 2), HNO ₃ (pH = 2), NaOH (pH = 10) e NaClO (1000 ppm).	66
Figura 26 - Membrana modificada ($R_m = 6,4 \times 10^{12} \text{ m}^{-1}$, $\Delta p = 1 \text{ bar}$, $J_1 = 54,1 \text{ L m}^{-2} \text{ h}^{-1}$) (a) após 4 horas de filtração com o efluente de refinaria pós tratamento biológico e (b) após limpeza com NaClO em 500 ppm e tempo de contato de 30 min.....	66
Figura 27 - Diagrama esquemático do reator fotocatalítico com membranas.	71

Figura 28 - Relação J/J_0 com efluente de refinaria pós tratamento biológico pela membrana fotocatalítica modificada com dopamina e GO-TiO ₂ com uma distância de 10 cm entre as lâmpadas UV e a membrana ($R_m = 1,5 \times 10^{13} \text{ m}^{-1}$).	74
Figura 29 - Relação J/J_0 com efluente de refinaria pós-tratamento biológico pela membrana fotocatalítica modificada com dopamina e GO-TiO ₂ com uma distância de 5 cm entre as lâmpadas UV e a membrana ($R_m = 4,5 \times 10^{12} \text{ m}^{-1}$).	75
Figura 30 - Fluxo permeado e relação fluxo e fluxo inicial (J/J_0) com efluente de refinaria pós-tratamento biológico pela membrana fotocatalítica modificada com dopamina e GO-TiO ₂ com uma distância de 5 cm entre as lâmpadas UV e a membrana ($R_m = 4,5 \times 10^{12} \text{ m}^{-1}$).	76
Figura 31 - Imagens da (a) membrana modificada ($R_m = 1,98 \times 10^{12} \text{ m}^{-1}$), da (b) membrana modificada incrustada com 15 semanas em contato com o efluente e da (c) membrana modificada incrustada após 24 horas de exposição à luz UV observadas pelo microscópio óptico.	77
Figura 32 - Espectroscopia de infravermelho por transformada de Fourier da membrana modificada após 15 semanas em contato com o efluente de refinaria e após 24 h sob irradiação com luz UV.	78
Figura 33 - Espectroscopia de matriz de emissão de excitação das amostras de (a) alimentação, (b) permeado da membrana reciclada, (c) permeado da membrana modificada com luz UV desativada e (d) permeado da membrana modificada com luz UV ativada.	81
Figura 34 - Espectroscopia de infravermelho por transformada de Fourier do efluente de refinaria de petróleo pós tratamento biológico, do permeado da membrana reciclada, do permeado da membrana modificada com a luz UV desativada e do permeado da membrana modificada com a luz UV ativada.	82

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 - Estudos com membranas modificadas pelo método de mistura aplicadas ao tratamento de refinarias de petróleo.....	43
Tabela 2 - Características do efluente de refinaria após o tratamento biológico com biodiscos.	51
Tabela 3 - Modelos de incrustação de Hermia e suas equações.	55
Tabela 4 - Resistência da membrana (R_m), resistência à incrustação (R_i), relação entre fluxo inicial (J) e final (J_f) e fluxo médio ($J_{médio}$) da membrana reciclada e modificada com GO-TiO ₂	59
Tabela 5 - Características do efluente e do permeado da membrana reciclada e da membrana modificada.....	60
Tabela 6 - Avaliação da resistência da membrana modificada.	61
Tabela 7 - Avaliação de mecanismos de incrustação utilizando o modelo de Hermia para a membrana reciclada e a membrana modificada tratando um efluente de refinaria.	64
Tabela 8 - Modelos de incrustação de Hermia e suas equações.	73
Tabela 9 - Avaliação de mecanismos de incrustação utilizando o modelo de Hermia para a membrana reciclada e a membrana modificada tratando um efluente de refinaria.	79
Tabela 10 - Parâmetros de qualidade do efluente de refinaria de petróleo pós-tratamento biológico e após a filtração com a membrana modificada nas condições avaliadas.	80

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

Δm - Variação de Massa

Δp - Diferença de Pressão

Δt - Variação de Tempo

ΔV - Variação de Volume

J - Fluxo Permeado pela Membrana

J_0 - Fluxo Permeado Inicial

A - Área da Membrana

ABS₂₅₄ - Absorbância Em 254 Nm

BRM - Biorreator com Membranas

BRMO - Biorreator com Membranas Osmótico

C_A - Concentração do Parâmetro Avaliado Na Alimentação

C_P - Concentração do Parâmetro Avaliado Na Solução Osmótica

CTA - Triacetato de Celulose

DA - Dopamina

DBO - Demanda Bioquímica de Oxigênio

DQO - Demanda Química de Oxigênio

EDS - Espectroscopia de Energia Dispersiva

EDR - Eletrodialise Reversa

FTIR - Espectroscopia no Infravermelho com Transformada de Fourier

GO - Óxido de Grafeno

IEA - International Energy Agency

MBPD - Milhões de Barris por Dia

MEV - Microscopia Eletrônica De Varredura

MF - Microfiltração

NF - Nanofitração

N-NH₃ - Nitrogênio Amoniacal

NTU - Unidade Nefelométrica De Turbidez

OD - Osmose Direta

O&G - Óleos E Graxas

OI - Osmose Inversa

PA - Poliamida

PAN - Poliacrilonitrila

PDA - Polidopamina

PEI - Polieterimida

PEO - Óxido De Polietileno

PES - Poliéster

ph - Potencial Hidrogeniônico

PS - Polisulfona

PVC - Policloreto de Vinila

PVDF - Fluoreto de Polivinilideno

R% - Porcentagem de Remoção do Parâmetro Avaliado

R_i - Resistência à Incrustação

R_m - Resistência Hidráulica da Membrana

SDT - Sólidos Dissolvidos Totais

SST - Sólidos Suspensos Totais

UF - Ultrafiltração

UN-DESA - United Nations Department of Economic and Social Affairs

UV - Ultravioleta

UV-Vis - Ultravioleta-Visível

SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO	18
1.1	Efluente da Indústria Petroquímica	18
1.2	Tratamento do efluente de refinaria de petróleo com membranas	23
1.2.1	Microfiltração e Ultrafiltração	26
1.2.2	Nanofiltração e Osmose inversa	28
1.2.3	Biorreatores com membranas (BRMs)	30
1.2.4	Incrustação das membranas e métodos de controle	33
1.3	Avanços recentes	36
1.4	Justificativa	44
1.5	Objetivos	45
1.5.1	Objetivo Geral	45
1.5.2	Objetivos específicos	45
1.6	Estrutura do documento	45
2	REJEIÇÃO, INCRUSTAÇÃO E LIMPEZA DE MEMBRANAS DE OSMOSE INVERSA MODIFICADAS COM NANOMATERIAIS DE GO-TIO₂ APLICADAS AO TRATAMENTO DE EFLUENTE DE REFINARIA DE PETRÓLEO	47
2.1	Introdução	47
2.2	Materiais e métodos	50
2.2.1	Nanomateriais de GO e TiO ₂	50
2.2.2	Coleta das amostras do efluente de refinaria	50
2.2.3	Reciclagem e síntese das membranas modificadas	51
2.2.4	Protocolo experimental	52
2.2.5	Métodos analíticos	53
2.2.6	Cálculos	53
2.2.7	Análises estatísticas	56
2.3	Resultados e discussão	56
2.3.1	Caracterização e desempenho das membranas	56
2.3.2	Mecanismos de incrustação	60
2.3.3	Protocolos de limpeza	64
2.4	Conclusões	67
3	MEMBRANAS MODIFICADAS FOTOCATALÍTICAS APLICADAS AO TRATAMENTO DO EFLUENTE DE REFINARIA DE PETRÓLEO	68
3.1	Introdução	68
3.2	Materiais e métodos	70
3.2.1	Condições operacionais e explicação do aparato experimental	70
3.2.2	Métodos analíticos	71

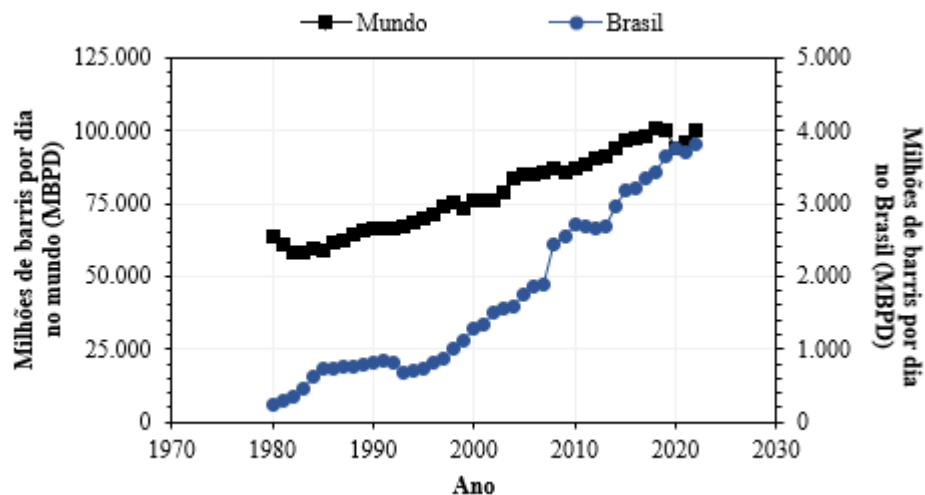
3.2.3	Cálculos	72
3.2.4	Análises estatísticas	73
3.3	Resultados e discussões.....	74
3.3.1	Desempenho das membranas fotocatalíticas	74
3.3.2	Incrustação da membrana fotocatalítica	77
3.3.3	Remoção de compostos poluentes.....	79
3.4	Conclusões	83
4	CONSIDERAÇÕES FINAIS.....	84
	REFERÊNCIAS.....	85
	APÊNDICE A – Tabela contendo os valores médios reportados por diversas literaturas dos principais contaminantes e parâmetros de qualidade monitorados para efluentes reais de refinaria.....	101
	APÊNDICE B - Tabela contendo os valores médios reportados por diversas literaturas de outros contaminantes e parâmetros de qualidade monitorados para efluentes reais de refinaria	104
	APÊNDICE C - Tabela dos artigos avaliados para a revisão bibliográfica referente ao tratamento de efluentes de refinaria com tecnologias de membrana desse estudo	106

1 INTRODUÇÃO

1.1 Efluente da Indústria Petroquímica

O petróleo se destaca como o principal combustível utilizado no mundo, respondendo por cerca de 30% do consumo global de energia (WORLD ENERGY COUNCIL, 2016). A Figura 1 mostra a evolução do consumo de barris de petróleo no Brasil e no mundo, evidenciando um crescimento na taxa de consumo anual nos últimos anos, sobretudo no Brasil. Dessa forma, é possível perceber o aumento da demanda de óleo refinado para atender a produção vertiginosa e as necessidades energéticas do mundo contemporâneo.

Figura 1 - Evolução do consumo de petróleo no Brasil e no mundo entre 1980 e 2022.



Fonte: Adaptado de U.S. Energy Information Administration, 2023.

Concomitantemente, as atividades industriais de refino do petróleo requerem grandes quantidades de água doce, cerca de $730 \text{ mil m}^3 \cdot \text{dia}^{-1}$ (PETROBRAS, 2018). Em contrapartida à crescente demanda por água nos diversos setores da sociedade, incluindo o segmento petroquímico, o lançamento contínuo de efluentes industriais e domésticos nos corpos hídricos reduz a oferta de mananciais com qualidade suficiente para atendimento aos diversos usos demandados. As atividades de refino do petróleo destacam-se sobremaneira nesse contexto. Estima-se que a indústria petroquímica produza entre $0,4$ a $1,5 \text{ m}^3$ de efluente para cada metro cúbico de óleo cru processado (THORAT; SONWANI, 2022).

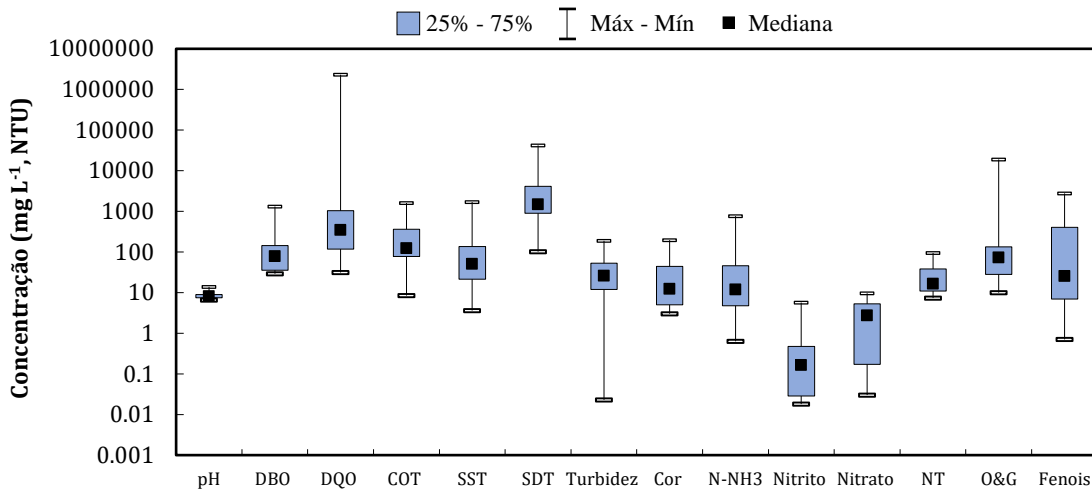
As atividades em refinarias e plantas petroquímicas envolvem vários processos que são fontes de geração de efluentes e distúrbios ambientais, como a perfuração e

exploração do petróleo, craqueamento, dessalinização, destilação fracionada, polimerização, isomerização, reformação catalítica, hidrotratamento, alquilação e transporte (JAIN *et al.*, 2020). A exploração e produção de petróleo envolve levantamentos geológicos com métodos geofísicos e sísmicos que, se aplicados de maneira inadequada, podem afetar gravemente o ecossistema aquático e prejudicar espécies marinhas. A perfuração de poços requer emulsões à base de água ou óleo tipo gel, que incluem vários polímeros, emulsificantes iônicos e não iônicos que entram em contato e contaminando o solo e as águas subterrâneas (JAIN *et al.*, 2020).

Os processos de craqueamento, destilação, reformação catalítica e alquilação, configuram a etapa de produção de produtos com grande demanda e alto valor agregado, como gasolina, querosene, diesel, óleo lubrificante, óleo combustível, graxa e ceras. No entanto, elevadas concentrações de sulfetos, amônia, cianeto, hidróxido de sódio e hidrocarbonetos são liberadas com os efluentes nesta etapa (JAIN *et al.*, 2020; RITA *et al.*, 2022). Além disso, as redes de transporte, tais como oleodutos, petroleiros e vias férreas, sofrem com derramamentos de petróleo, resultando na contaminação do meio ambiente.

A problemática se intensifica devido à elevada carga poluente dos efluentes gerados em refinarias de petróleo, os quais possuem uma complexa composição química, caracterizada pela presença de compostos orgânicos, nutrientes, elevada concentração de sólidos, óleos e graxas e compostos fenólicos aromáticos de difícil degradação, como pode ser observado na Figura 2, que apresenta o gráfico box-plots mostrando a variação na concentração dos principais contaminantes e parâmetros selecionados em efluentes reais de refinarias de petróleo a partir dos valores médios reportados em diversas literaturas, cujos dados podem ser consultados no Apêndice A.

Figura 2 - Box-plots da variação na concentração dos principais contaminantes e parâmetros selecionados em efluentes reais de refinarias de petróleo, conforme obtido de diversas literaturas.

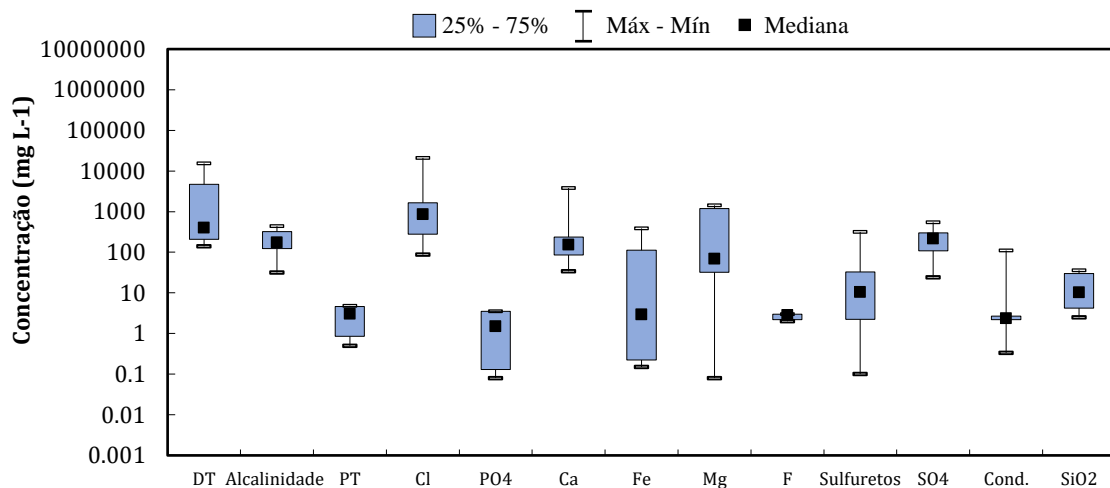


DBO: Demanda bioquímica de oxigênio; DQO: Demanda química de oxigênio; COT: Carbono orgânico total; SST: Sólidos suspensos totais; SDT: Sólidos dissolvidos totais; N-NH₃: Nitrogênio amoniacal; NT: Nitrogênio total; O&G: Óleos e graxas.

Foi possível perceber que a concentração de contaminantes varia com a localização e o tipo de planta petroquímica. A concentração máxima de DQO observada nas águas residuárias petroquímicas foi de 2.300.000 mg L⁻¹, relatada por (RAHMAN; AL-MALACK, 2006), um estudo localizado na Arábia Saudita. Por outro lado, concentrações de DQO de 310-530 mg L⁻¹ foram observadas no efluente de um complexo petroquímico da Espanha (SAN MARTÍN *et al.*, 2023). Elevadas concentrações de fenóis também foram mencionadas. RITA *et al.* (2022) detectaram uma concentração de 2.742 mg L⁻¹ de compostos fenólicos em um efluente cáustico gerado na etapa de pré-lavagem do querosene na refinaria de Sines, em Portugal. Destaca-se que, devido à sua toxicidade aguda e propriedades cancerígenas, estes poluentes causam consideráveis riscos para a saúde humana e danos ambientais (PANIGRAHY *et al.*, 2022). Em relação à toxicidade do efluente de refinaria, ressaltase que alguns estudos relataram a sua ecotoxicidade utilizando a bactéria marinha *Vibrio fischeri*, reportando valores da ordem de 8 EC-50-30 min, denotando a toxicidade aguda do efluente (ALKMIM *et al.*, 2017; MOSER *et al.*, 2018). Todavia, a avaliação global da toxicidade do efluente em diversos níveis tróficos, tanto aguda como crônica, é complexa e não foi encontrada na literatura disponível.

A Figura 3, adicionalmente, apresenta o gráfico box-plots da concentração de outros contaminantes presentes em efluentes reais de refinarias de petróleo a partir dos valores médios reportados em diversas literaturas, cujos dados podem ser consultados no Apêndice B. É possível perceber que, além dos compostos orgânicos e nitrogenados já mencionados, efluentes de refinaria podem conter altos níveis de dureza e cloretos, bem como a presença de metais, incluindo mercúrio, chumbo, arsênio, cobre, cromo, níquel e zinco (URGUN-DEMIRTAS et al., 2012; LIU et al., 2013; MUSTAPHA; VAN BRUGGEN; LENS, 2018), bem como a presença de compostos sulfurosos.

Figura 3 - Box-plots da variação na concentração de outros contaminantes e parâmetros presentes em efluentes reais de refinarias de petróleo, conforme obtido de diversas literaturas.



DT: Dureza total; PT: Fósforo total; Cl: Cloretos; PO₄: Fosfatos; Ca: Cálcio; Fe: Ferro; Mg: Magnésio; F: Fluoretos; SO₄: Sulfatos; Cond.: Condutividade elétrica; SiO₂: Sílica.

Percebe-se, desse modo, que na ausência de um tratamento adequado, os contaminantes presentes nos efluentes de refinaria são lançados nos corpos hídricos, acarretando inúmeros impactos ambientais e socioeconômicos, como a degradação da qualidade da água e potenciais danos à biota e à saúde humana. Uzoekwe e Oghosanine (2011) avaliaram que o despejo de efluentes de uma companhia petroquímica no rio Ubeji, localizado em Warri, na Nigéria, contribuiu negativamente para a vida aquática da região. Além disso, a exposição constante a substâncias orgânicas tóxicas presentes no efluente, mesmo que em pequenas concentrações, pode trazer danos aos seres humanos (ZHANG *et al.*, 2016).

Assim, devido à variada composição do efluente de refinaria, múltiplas barreiras devem ser utilizadas para o seu tratamento. A abordagem convencional compreende uma etapa de tratamento primário, responsável pela remoção de sólidos grosseiros, óleos e graxas e sólidos em suspensão mais facilmente sedimentáveis, seguido de um tratamento biológico secundário, o qual pretende remover a matéria orgânica dissolvida e uma fração dos nutrientes presentes na corrente afluyente ao sistema (JAIN *et al.*, 2020).

Há muito, métodos biológicos são aplicados ao tratamento de efluentes domésticos e industriais, visando, majoritariamente, a redução da carga orgânica devido à sua estabilidade e aos baixos custos de operação. No entanto, a complexidade composicional dos efluentes petroquímicos, a presença de sais e compostos recalcitrantes, somado a potenciais contaminantes com elevada toxicidade, reduzem a efetividade do tratamento biológico no contexto do efluente de refinaria (DIYA'UDDEEN; DAUD; ABDUL AZIZ, 2011). Salcedo *et al.* (2019), por exemplo, detectaram a presença de fenóis em amostras de efluente bruto e após o tratamento biológico em uma lagoa de estabilização utilizada no tratamento das águas de processo de uma refinaria localizada no estado do Rio Grande do Sul. Assim, faz-se necessário a utilização de técnicas avançadas para o tratamento eficaz desse efluente.

Concerne às refinarias, portanto, o controle da poluição gerada a partir de seus efluentes, a fim de atender aos padrões da legislação vigente e mitigar os impactos socioambientais. No Brasil, os principais marcos regulatórios no contexto do lançamento de efluentes industriais são as resoluções CONAMA 357/2005 (CONAMA, 2005) e CONAMA 430/2011 (CONAMA, 2011), que complementa a primeira. Tais subsídios legais dispõem sobre os limites de emissão de poluentes nos corpos hídricos, cabendo às indústrias adequarem-se à legislação mediante métodos de tratamento para as águas residuárias geradas em seus processos.

Para além do atendimento aos padrões de lançamento de efluentes nos corpos d'água, a prática do reuso do efluente gerado configura-se como uma estratégia adotada pelo setor industrial para reduzir o consumo de água e os impactos quanto ao despejo de efluentes no ambiente (HANSEN; SIQUEIRA RODRIGUES; DE

AQUIM, 2019). Além disso, o fechamento do ciclo da água em unidades de produção está em consonância com a lógica da economia circular e com os objetivos do desenvolvimento sustentável, o que aumenta as perspectivas de sustentabilidade econômica e ambiental das indústrias (VOULVOULIS, 2018).

Todavia, a prática do reúso na indústria demanda sistemas robustos de tratamento do efluente para atender aos padrões de qualidade da água dos processos produtivos ou dos sistemas de utilidade. A literatura aponta que processos de separação por membranas (PSM) são alternativas para aumentar a eficiência de remoção dos parâmetros de qualidade, a fim de proporcionar o reúso industrial do efluente tratado e a redução de custos com a aquisição de água tratada.

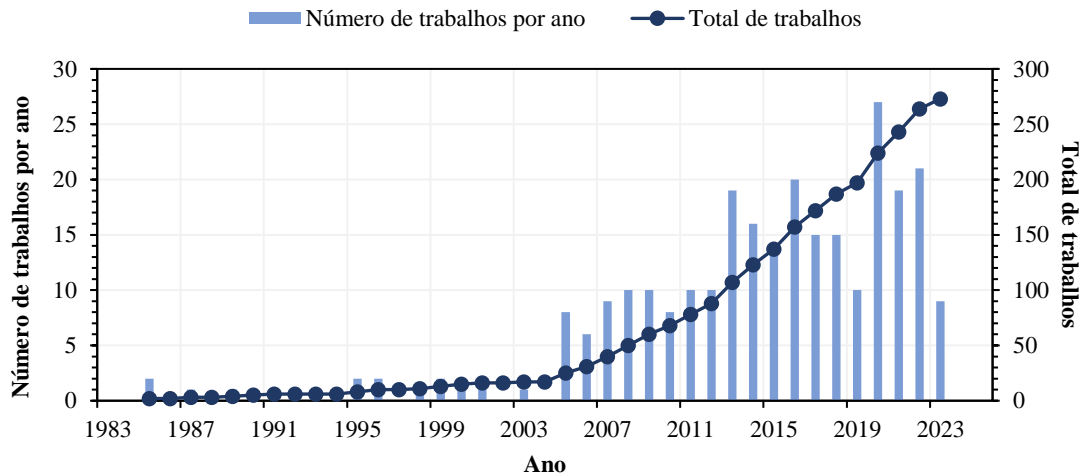
Cabe salientar que a aplicação de padrões de lançamento mais restritivos, a adoção de incentivos fiscais e a implementação de políticas públicas podem encorajar a instalação de sistemas de reúso industrial da água de processo, contribuindo para reduzir a pressão do setor industrial sobre os recursos hídricos.

1.2 Tratamento do efluente de refinaria de petróleo com membranas

Para a elaboração do presente item, foi realizado uma pesquisa na base de trabalhos acadêmicos *Scopus* com as palavras-chave: “refinery”, “wastewater” “membrane” e “treatment”. A *Scopus* é a maior base de dados de resumos e citações de literatura revisada por pares, com ferramentas bibliométricas para acompanhar, analisar e visualizar a pesquisa. Ela abrange as áreas de Ciência, Tecnologia, Medicina, Ciências Sociais e Artes e Humanidades. É uma base internacional com uma ampla representação da produção científica na América Latina.

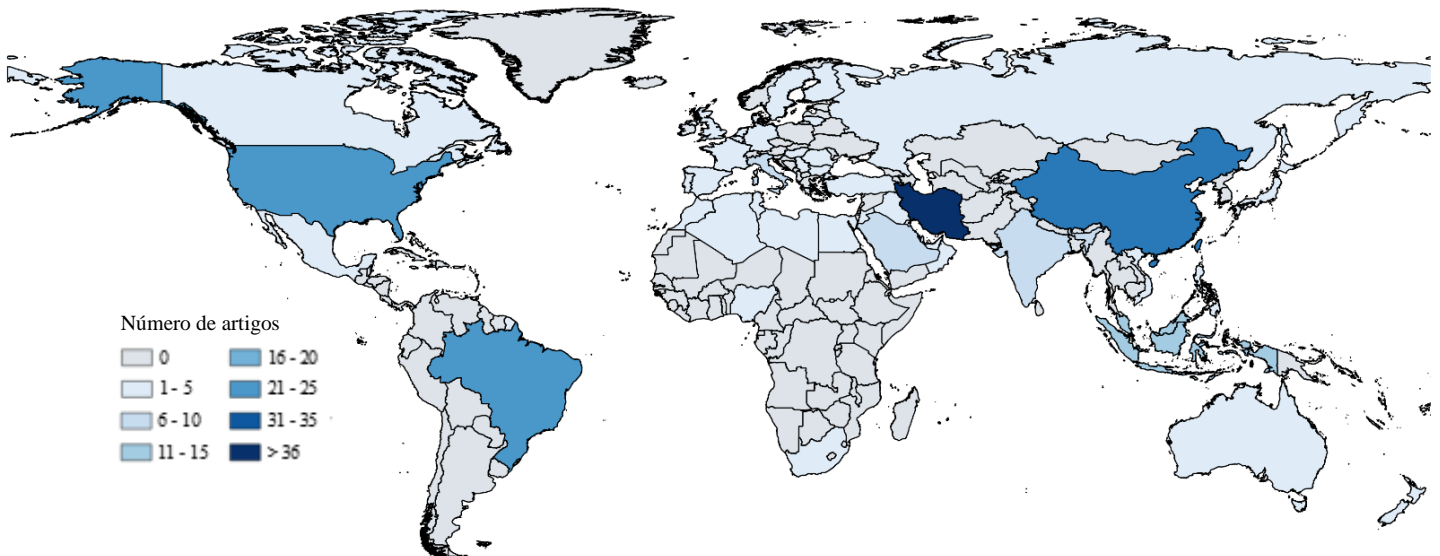
A partir da inclusão das palavras-chave inseridas, foram encontrados 276 documentos entre artigos em periódico, artigos em conferências científicas, capítulos de livros, livros, editorial e erratas. A Figura 4 apresenta a evolução temporal do número de documentos indexados na base *Scopus* entre 1985 e 2024. Nota-se um crescimento acentuado do número de trabalhos aplicando a tecnologia de membranas para o tratamento de efluentes advindos das refinarias de petróleo, particularmente entre 2005 e 2020.

Figura 4 - Evolução temporal do número de documentos indexados na base *Scopus* entre 1985 e 2023 a partir das palavras-chave: “refinery” “wastewater” “membrane” “treatment”.



Dentre os tipos de documentos exibidos na base bibliográfica, deu-se ênfase nos artigos publicados em periódicos. Foram encontrados 184 artigos. Como pode ser observado na Figura 5, a maioria dos estudos indexados na base *Scopus* estão localizados no Iran, China, Estados Unidos e Brasil.

Figura 5 - Distribuição global de estudos sobre o tratamento de efluentes de refinaria com membranas.



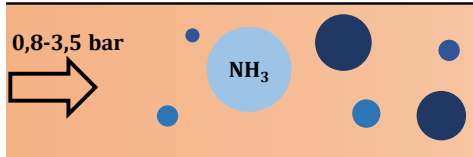
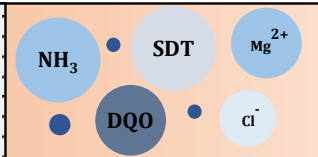
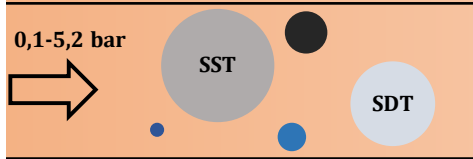
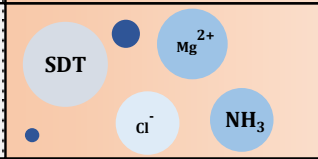
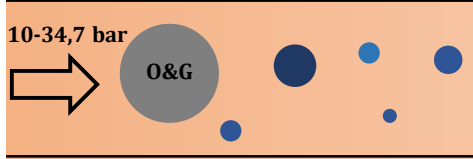
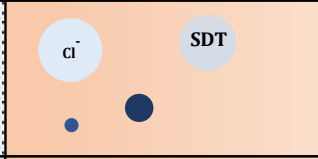
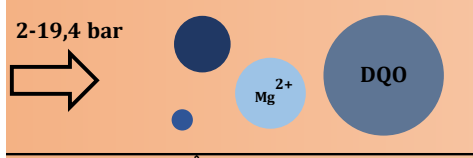


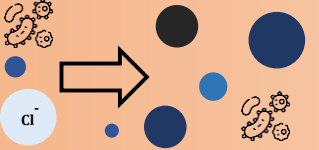
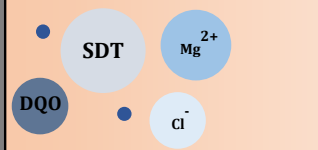
Posteriormente, os estudos foram selecionados com base em sua relevância e disponibilidade para os temas discutidos nesta revisão e organizados na tabela presente no Apêndice C, destacando de cada artigo a tecnologia empregada, algumas especificações das membranas, a taxa de remoção de DQO, o fluxo permeado e a pressão de operação dos sistemas.

Nota-se que a maioria dos dados encontrados foram coletados em estudos conduzidos na Ásia e na Europa. Foram encontrados 36 artigos oriundos da Ásia, 57,1% da quantidade global, com trabalhos gerados principalmente no Irã, na China e na Indonésia. Na Europa, foram encontrados 12 artigos, representando 19% do total, coletados especialmente na Itália, na França e em Portugal. Destaca-se que todos os 10 artigos encontrados na América do Sul foram desenvolvidos no Brasil, país com grandes reservas de petróleo. Na América do Norte foram encontrados 4 artigos conduzidos nos Estados Unidos e, na África, foi encontrado apenas 1 artigo advindo da Tunísia. Com base nos dados relatados na literatura, as tecnologias de membrana foram discutidas com foco no tratamento de efluentes de refinaria.

A Figura 6 mostra as remoções de matéria orgânica em termos de demanda química de oxigênio (DQO) do efluente bruto por cada processo de membrana com base nos dados coletados dispostos no Apêndice C. Considerando os resultados gerais, a tecnologia de membrana apresentou uma remoção de DQO do efluente de refinaria superior a 77%. É importante salientar que, em diversos casos, antes do uso de processos de membrana foram aplicados processos de tratamento primário ou secundário (ALKMIM *et al.*, 2017; GILLENWATER *et al.*, 2012b; GIOLI; SILINGARDI; GHIGLIO, 1987; JIANPING *et al.*, 2005; KUSWORO; KUMORO; UTOMO, 2021; MOSER *et al.*, 2018; TORRES; SANTIAGO; BORGES, 2008), assim como os biorreatores com membranas (BRM), os quais abarcam o tratamento secundário (biológico) e apresentaram um alto desempenho na remoção de DQO (64-99%).

Em geral, a eficiência encontrada nos estudos demonstra a importância do desenvolvimento de novos sistemas de tratamento envolvendo a tecnologia de membrana no âmbito dos efluentes petroquímicos para alcançar níveis de poluição aceitáveis para o lançamento da água tratada em corpos hídricos superficiais ou, ainda, preferencialmente, para reutilizar o permeado dentro da indústria.

Figura 6 - Características dos efluentes de refinaria de petróleo e permeados de processos de separação por membranas, fluxo médio e faixas de pressão hidráulica e de remoção de DQO relatadas na literatura.

Pressão hidráulica	Efluente	Permeado	Fluxo Médio	Remoção de DQO	Número de estudos
0,8-3,5 bar			206 L m ⁻² h ⁻¹	Não reportado	9
0,1-5,2 bar			227 L m ⁻² h ⁻¹	43-99%	29
10-34,7 bar			144 L m ⁻² h ⁻¹	45-100%	7
2-19,4 bar			28 L m ⁻² h ⁻¹	95-96,5%	11
			23 L m ⁻² h ⁻¹	64-99,7%	21

As seções seguintes pretendem aprofundar a discussão do tratamento de efluentes petroquímicos com membranas, detalhando as especificidades das principais tecnologias abordada nos estudos.

1.2.1 Microfiltração e Ultrafiltração

A tecnologia de microfiltração (MF) foi abordada em 8 artigos. Membranas de MF são caracterizadas por apresentar tamanho dos poros entre 0,1 e 10 μm e capacidade de operação em baixas pressões (média de 1,6 bar nos estudos avaliados, considerando os MF-BRMs). Além disso, membranas de MF denotam elevado fluxo permeado (Figura 6). Usualmente, são empregadas membranas poliméricas de poliéster (PES) (TORRES; SANTIAGO; BORGES, 2008), fluoreto de polivinilideno (PVDF) (ABASS *et al.*, 2018; LIU *et al.*, 2013) e polisulfona (PS) (HEMMATI *et al.*, 2012; SALAHI *et al.*, 2010), embora alguns estudos citaram a utilização de membranas cerâmicas de MF (ABADI *et al.*, 2011; RAHMAN; AL-MALACK, 2006). As membranas de MF são

capazes de remover 100% do conteúdo de sólidos suspensos do efluente e parte da concentração de óleos e graxas (ABADI *et al.*, 2011).

A ultrafiltração (UF), por sua vez, foi o método mais empregado para o tratamento de efluentes petroquímicos a partir da busca bibliográfica realizada, contabilizando 39 estudos, dos quais 25,6% foram aplicados em biorreatores com membranas. São caracterizadas com tamanho dos poros que variam entre 0,1 e 0,01 μm e operação em baixas pressões, como as membranas de MF (média de 1,3 bar nos estudos avaliados, considerando os UF-BRMs). As membranas poliméricas (principalmente poliacrilonitrila (PAN), PVDF e PS) são mais comumente aplicadas nos estudos com efluentes de refinaria, mas membranas cerâmicas de UF, mesmo que em menor monta, também foram utilizadas para o tratamento de águas residuárias desse segmento industrial (BAYAT *et al.*, 2016; SANTOS *et al.*, 2016). Os estudos indicam que a UF é favorável para o tratamento de efluentes de refinaria, devido a operações estáveis por longos períodos tanto em escala piloto como em sistemas em escala real (WANG; TONG; AERTS, 2011). Quanto à remoção de compostos poluentes, a remoção média de DQO nos estudos que avaliaram essa tecnologia foi de 72% UF, com remoção máxima de 98,6% (BARRIOS-MARTINEZ *et al.*, 2006), além de possibilitar a remoção total de sólidos em suspensão e parte do conteúdo de nitrogênio amoniacal dos efluentes (NOROUZBAHARI; ROOSTAAZAD; HESAMPOUR, 2009). Os trabalhos que reportaram menores remoções de matéria orgânica em UF notificaram que o efluente a ser tratado continha alto conteúdo de DQO, como no estudo de Santos *et al.* (2016), no qual o efluente de refinaria apresentava DQO de 2000 mg L^{-1} e o permeado tratado entre 800 e 860 mg/L , bem como alto conteúdo de compostos orgânicos dissolvidos (ASATEKIN; MAYES, 2009). Dessa forma, para aumentar a efetividade das membranas de UF, uma etapa prévia de tratamento, como a coagulação, poderia ser aplicada.

As membranas de MF e UF podem ser configuradas para operar em fluxo cruzado ou tangencial, em módulos pressurizados ou diretamente submersas na alimentação (ABBASI *et al.*, 2013; AL-MALACK, 2013). Salienta-se que além dessa configuração, as demais condições operacionais, tais como pressão, temperatura e pH, influenciam significativamente no fluxo permeado e na remoção de compostos poluentes em membranas de MF e UF, sendo necessário avaliar as melhores condições de

operação em cada caso particular para a membrana em questão (ABADI *et al.*, 2011; CHAKRABARTY; GHOSHAL; PURKAIT, 2008; LÓPEZ; ELMALEH; GHAFFOR, 1995).

1.2.2 Nanofiltração e Osmose inversa

Membranas de nanofiltração (NF) e osmose inversa (OI) são geralmente utilizadas para polimento da água tratada em sistemas prévios ou para a remoção de compostos dissolvidos que usualmente não são removidos pela MF ou UF, porém apresentam maiores restrições à qualidade da corrente afluyente para evitar severas incrustações nas membranas. A NF é um processo de membrana intermediário entre UF e OI em termos de tamanho de poro e capacidade de separação, como indicado na Figura 6. É relevante salientar, a priori, que se nota uma limitação em termos da quantidade de artigos que empregaram NF no tratamento de efluentes de refinaria de petróleo, sendo que foram encontrados apenas 6 estudos prévios. Foi possível verificar nesses estudos que membranas de NF operaram sob pressões superiores a 10 bar, com média de 16 bar (dados apresentados no Apêndice C).

Moser *et al.* (2018) investigaram o desempenho da NF para tratar o permeado de um BRM, utilizando uma etapa intermediária de fotólise direta assistida por peróxido de hidrogênio para reduzir a incrustação da membrana de NF. A etapa oxidativa mostrou potencial para a mitigação do declínio do fluxo devido à incrustação da membrana, melhorando a capacidade de limpeza da membrana, o que conseqüentemente prolonga a vida útil da membrana NF. Além disso, concluiu-se que a NF produz água de alta qualidade que pode ser reutilizada na cadeia de processos interna de refinarias como em sistemas de refrigeração, com um razoável fluxo de permeado, de $144 \text{ L m}^{-2} \text{ h}^{-1}$. Outro estudo reportou a utilização de membranas de NF para a remoção de mercúrio, cujo permeado atingiu o critério de concentração do metal avaliado ($< 1,3 \text{ ng L}^{-1}$) em pressões de 20,7 bar. Os autores concluíram que o mecanismo de incrustação predominante da membrana de NF foi a cobertura da superfície da membrana com substâncias presentes na alimentação e que a pressão de operação se apresenta como um fator de projeto decisivo para o desempenho do sistema, uma vez que foi observada uma severa incrustação em pressões mais elevadas, da ordem de 34,5 bar (URGUN-DEMIRTAS *et al.*, 2012). A NF também foi empregada para o tratamento de um efluente cáustico da indústria de refino do petróleo, obtendo como

resultados a redução de 99,9% no teor de óleo e graxa e quase 98% de redução da DQO do permeado, possibilitando, ainda, o reuso do concentrado rico em hidróxido de sódio dentro das refinarias, que pode ser empregado para fins de regulação de pH em unidades de dessalinização e em unidades de tratamento de águas residuárias, levando-se em conta, todavia que qualquer reutilização direta dessa corrente nas operações internas de refinarias deve ser realizada de maneira controlada para evitar possíveis impactos adversos (SANTOS *et al.*, 2016). Salienta-se que a possibilidade de recuperação de subprodutos no tratamento, além da água tratada, aumenta substancialmente a sustentabilidade econômica de tecnologias de membrana e deve ser levada em consideração em estudos de viabilidade para adoção da tecnologia de tratamento a ser empregada em plantas de refino.

Membranas OI, por sua vez, são descritas como uma etapa essencial quando se pretende a reutilização do permeado como água de reposição (*makeup water*) em caldeiras e outras aplicações que exigem um alto nível de qualidade da água. Essa tecnologia é reconhecida pelo potencial de retenção de partículas com diâmetro inferior a 0,001 μm , como sais, sólidos dissolvidos, contaminantes orgânicos, íons, vírus, bactérias e colóides. Para isso, pressões relativamente altas devem ser aplicadas, para superar a pressão osmótica dos efluentes, com uma pressão média de 19,4 bar entre os estudos avaliados.

Além disso, para a operação do sistema, recomenda-se uma alimentação com baixo teor de matéria orgânica, turbidez inferior a 1 NTU e índice de densidade de silte inferior a 5 a fim de minimizar a incrustação irreversível da membrana, o que requer, geralmente, uma etapa prévia de tratamento à OI, como aplicação de membranas de UF (ABBASI *et al.*, 2013; SALAHI; MOHAMMADI, 2010) ou processos oxidativos avançados (SOUZA *et al.*, 2016).

Sistemas híbridos de UF-OI foram empregados para o tratamento de efluentes de refinaria. O estudo de Noruzbahari, Roostaazad e Hesampour (2009) utilizou UF para remoção de gotículas de óleo emulsionadas e OI para a remoção de sólidos dissolvidos, reportando que o pré-tratamento com a UF é eficaz para garantir a correta operação da OI e que a membrana removeu mais de 95% dos sólidos dissolvidos do efluente em estudo. Um trabalho conduzido na refinaria de Theran com sistema de

UF-RO reportou rejeições de DQO, DBO5 e sólidos dissolvidos totais da ordem de 98%, 98% e 95%, respectivamente, evidenciando que o permeado final tem qualidade superior à água usualmente introduzida nas torres de resfriamento da unidade (SALAH e T, MOHAMMADI, 2010). Um sistema híbrido de MF-UF-RO, exibiu 100% de redução de sólidos suspensos, 99,43% de redução de turbidez, 97,43% de redução em carbono orgânico total (COT) e 97,93% de redução de sólidos dissolvidos, sendo possível concluir que o sistema integrado poderia ser recomendado para gerar água de reúso para caldeiras (ABBASI *et al.*, 2013). Nota-se, também, a utilização de processos oxidativos avançados como pré-tratamento para a OI. Souza *et al.* (2016) empregaram O₃, H₂O₂ e UV para redução da matéria orgânica recalcitrante que poderia contribuir para a incrustação da membrana.

A OI mostrou-se efetiva na retenção de fenóis em águas residuárias de refinaria, com rejeições de até 98% de fenóis e 99% tanto da DQO quanto de COT, mostrando que os níveis de DQO estavam alinhados aos padrões de qualidade de reúso de água para reposição em processos de resfriamento (BASTOS *et al.*, 2020). Destaca-se, além disso, a remoção de amônia e íons cloreto em membranas de NF e OI. O trabalho de Moser *et al.* (2018) constatou concentrações de amônia e cloretos iguais a 0,4 mg L⁻¹ e 7,2 mg L⁻¹, referentes a remoções de 98,60% e 98,75%, respectivamente, além da remoção completa da toxicidade do efluente utilizando um sistema híbrido de BRM seguido de NF. Além disso, para membranas de OI, foram reportadas baixas concentrações no permeado em termos de amônia (0,6 mg L⁻¹), cloretos (21-35 mg L⁻¹), sílica (0,37 mg L⁻¹) e magnésio (0,8-0,96 mg L⁻¹) (ABBASI *et al.*, 2013; NOROUZBAHARI; ROOSTAAZAD; HESAMPOUR, 2009; SOUZA *et al.*, 2016).

1.2.3 Biorreatores com membranas (BRMs)

Membranas de MF e UF podem se encontrar conjugadas ao processo biológico de tratamento por meio BRMs, uma tecnologia híbrida que une os processos de separação por membranas diretamente ao tratamento biológico, com módulos submersos em reatores biológicos ou pressurizados externos ao tanque biológico, como ilustrado na Figura 7 (ALKMIM *et al.*, 2017; TORRES; SANTIAGO; BORGES, 2008). Ressalta-se que os módulos submersos também podem ser instalados externos ao tanque biológico, nomeadamente em tanques de membranas (JUDD,

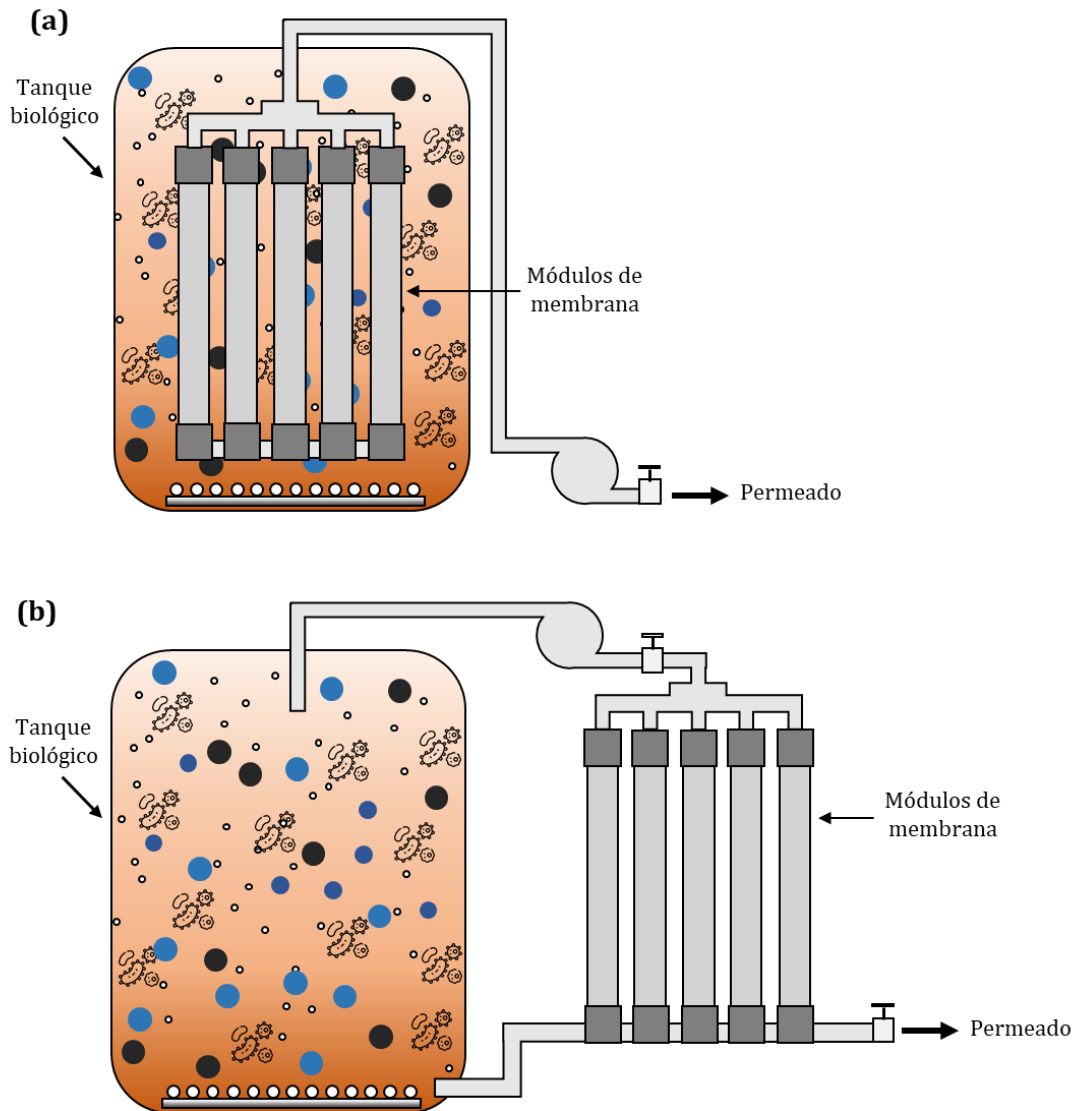
2011). Os microrganismos presentes no biorreator transformam a matéria orgânica e mineral em biomassa, enquanto a membrana separa a fase líquida do soluto conforme o tipo de membrana utilizada (AL-ASHEH; BAGHERI; AIDAN, 2021).

BRMs têm sido amplamente utilizados para tratamento efluentes domésticos e industriais devido ao tempo de detenção hidráulica reduzido, baixa produção de lodo e robustez do processo, além da excelente qualidade do permeado passível de reutilização em diversos usos (VIERO *et al.*, 2008). Outro benefício que deve ser considerado consiste no menor requerimento de área em comparação com o sistema clássico de lodos ativados e pode ser facilmente dimensionado, além de que a tecnologia está eficientemente consolidada no tratamento de águas residuárias, incluindo efluentes petroquímicos (AL-ASHEH; BAGHERI; AIDAN, 2021).

No que tange a essa revisão, o MBR mostrou-se efetivo na remoção de compostos orgânicos, sólidos suspensos e amônia em diversos estudos avaliados (ALKMIM *et al.*, 2017; DI FABIO *et al.*, 2013; ZHIDONG, 2010). Uma remoção média de 83% de DQO foi encontrada entre os estudos analisados em baixas pressões de operação entre membranas de MF e UF (0,01 - 0,75 bar). É importante evidenciar, também, que BRMs conseguiram reduzir efetivamente a concentração de fenóis de efluentes de refinaria, com percentuais de remoção de até 96% (ALKMIM *et al.*, 2017).

No contexto dos BRMs, a literatura apontou um avanço recente com o uso de membranas de osmose direta (OD). Membranas de OD operam a partir do gradiente de pressão osmótica gerado através da membrana semipermeável entre o efluente a ser tratado e uma solução osmótica extremamente concentrada. A OD apresenta alta rejeição a uma gama de compostos poluentes, mostrando-se eficiente na remoção de compostos orgânicos recalcitrantes de baixa massa molecular dentre outras moléculas tóxicas, além de rejeitar íons (VIET *et al.*, 2019). Dessa forma, o efluente tratado denota excelente qualidade, podendo ser utilizado como água de reúso em atividades mais nobres, que requerem água com padrões mais restritos em relação à concentração de contaminantes.

Figura 7 - Diagrama ilustrativo um BRM (a) com membranas submersas e (b) com membranas externas.



Os BRMs com membranas de OD também são conhecidos como biorreatores com membranas osmóticas (BRMOs) e já foram relatados na literatura no tratamento de efluentes de refinaria. Lebron *et al.*, (2021) constataram que o permeado obtido poderia ser utilizado mesmo em aplicações que exigem água com alta qualidade físico-química, devido à elevada rejeição de contaminantes. Nos BRMOs, em função da membrana de OD, a diferença de pressão no sistema é gerada por uma solução osmótica capaz de superar a pressão osmótica da alimentação, contribuindo para menores gastos energéticos em comparação a BRMs convencionais com MF e UF (VIET *et al.*, 2019). Porém, apesar dos benefícios mencionados, um problema crítico na operação do OMBR é o acúmulo de sal no biorreator devido à alta rejeição de sal pela membrana de OD e pelo fluxo inverso de sal, da solução osmótica em direção ao

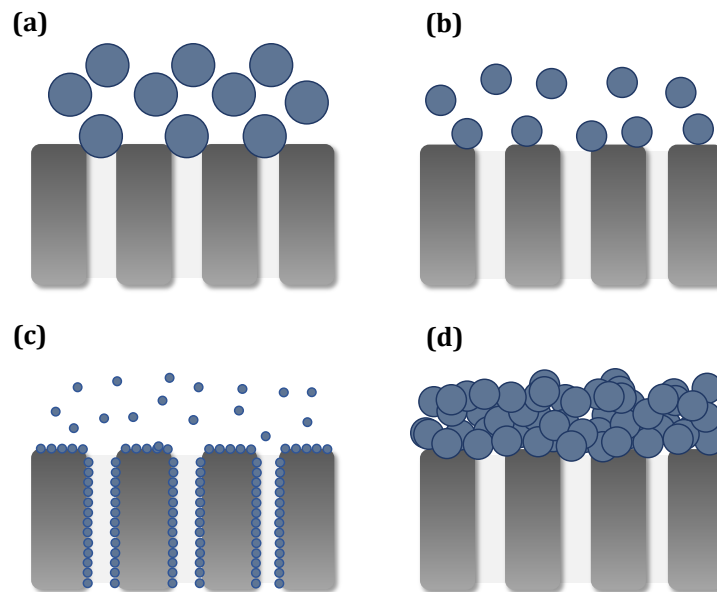
meio reacional, além da manutenção da pressão osmótica da solução salina, uma vez que ela é constantemente diluída pelo permeado (VIET *et al.*, 2019).

1.2.4 Incrustação das membranas e métodos de controle

As tecnologias de separação por membrana enfrentam um desafio intrínseco: o fenômeno de incrustação das membranas (amplamente citado na literatura como *fouling*). Tal fenômeno se caracteriza pelo acúmulo de algumas substâncias suspensas, ou dissolvidas presentes no efluente na superfície das membranas ou dentro de sua estrutura, levando a uma diminuição no fluxo do permeado, o que torna necessário procedimentos de limpeza e recuperação periódica do fluxo permeado para evitar a perda de desempenho da membrana e reduzir a necessidade de aumentar a pressão de operação e, conseqüentemente, o consumo de energia (ABASS *et al.*, 2018; MANOUCHEHRI, 2024). É relatado que a incrustação também reduz a vida útil das membranas (MORADI *et al.*, 2019).

É possível conceituar quatro tipos diferentes de incrustação de membrana, sendo elas a (i) Incrustação inorgânica, causada pela deposição ou precipitação de partículas inorgânicas e cristalização de sais e óxidos presentes na alimentação; (ii) Incrustação orgânica, causada pela deposição de substâncias orgânicas como polissacarídeos, proteínas, ácidos nucleicos, substâncias húmicas e ácidos graxos na superfície da camada de filtração ou no interior da estrutura porosa por adsorção; (iii) incrustação por partículas ou coloides, caracterizada pelo bloqueio ou entupimento dos poros das membranas por partículas de tamanho próximo ao tamanho dos poros da membrana, enquanto aquelas partículas muito maiores podem se acumular na superfície da membrana formando uma camada que oferece resistência hidráulica adicional ao fluxo de água. Esse tipo de incrustação encontra-se ilustrado na Figura 8; (iv) bioincrustação, definida como o desenvolvimento indesejado de biofilmes na membrana, que são agregados de microrganismos desenvolvidos a partir de substâncias poliméricas produzidas pelas células microbianas (DÍEZ; ROSAL, 2020).

Figura 8 - Representação dos diferentes mecanismos de incrustação por bloqueio ou entupimento dos poros, sendo eles (a) bloqueio completo, (b) bloqueio intermediário, (c) bloqueio padrão e (d) formação de torta.

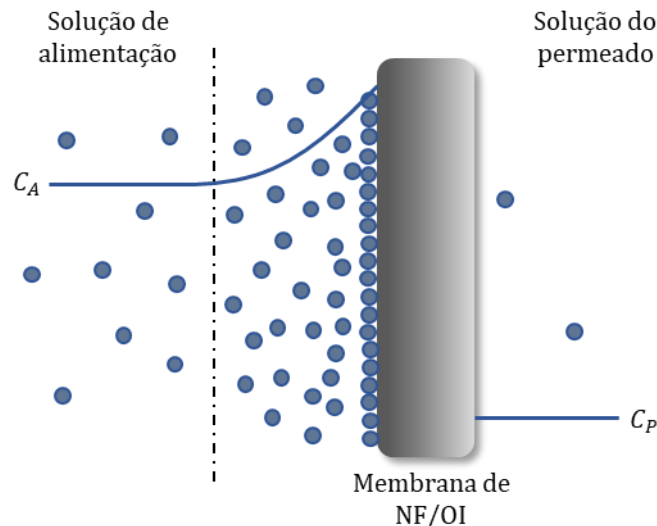


Em relação às membranas de MF e UF, foi possível observar na busca bibliográfica que a formação de uma camada de torta durante a filtração, classificada com incrustação por partículas ou coloides, é apontada como principal mecanismo de incrustação devido, principalmente, à precipitação de óleos e graxas, sólidos suspensos, materiais coloidais e minerais nas superfícies das membranas (SALAH *et al.*, 2009; SALAH *et al.* 2010). O controle de incrustação, nesse sentido, é geralmente feito com aeração das membranas, uma vez que as bolhas de ar em direção à superfície da membrana podem promover o desprendimento das partículas aderidas, reduzindo a formação da camada de torta (HEMMATI *et al.*, 2012); retrolavagem, na qual o permeado tratado é bombeado no sentido contrário para remover substâncias depositadas no interior e na superfície das membranas (ABADI *et al.*, 2011; ALKMIM *et al.*, 2017); e, para incrustações consideradas irreversíveis, com a limpeza química periódica, com a aplicação de agentes surfactantes ou oxidantes (SALAH *et al.*, 2010). Além disso, a operação em baixas pressões, da ordem de 0,5 bar, também se mostrou efetiva na mitigação da incrustação de membranas de UF, posto que, em menores pressões, há menor possibilidade de formação e compactação da camada de torta (ELMALEH; GHAFFOR, 1996).

No contexto das membranas de NF e OI, observam-se incrustações orgânicas e inorgânicas, com a deposição compostos dissolvidos em sua superfície. A incrustação

inorgânica é uma das principais preocupações para essas membranas, dado que a NF e a OI são capazes de reter espécies inorgânicas que, por sua vez, podem formar uma camada mais concentrada na interface membrana-líquido, fenômeno conhecido como polarização de concentração, ilustrado da Figura 9 (GUO; NGO; LI, 2012). Percebe-se, portanto, que há pretensão de uma incrustação inorgânica mais severa em maiores taxas de recuperação de permeado, associadas, geralmente, ao final da operação. Dessa forma, a incrustação orgânica ocorre mais intensamente em membranas de NF e OI no início da operação, enquanto a bioincrustação pode acontecer em qualquer estágio de filtração. É importante ressaltar que diferentes tipos de incrustação também podem ocorrer simultaneamente (TAWALBEH *et al.*, 2023).

Figura 9 - Representação do mecanismo de incrustação por polarização da concentração.



C_A : Concentração da alimentação; C_P : Concentração do permeado; NF: Nanofiltração; OI: Osmose inversa.

Fica evidente, por conseguinte, a necessidade de pré-tratamento do afluente a sistemas de NF e OI para reduzir o fenômeno de incrustação, bem como a adoção de outras técnicas durante a operação, com destaque para a adição controlada de anti-incrustantes comerciais para evitar a precipitação de sais solúveis e a redução da taxa de recuperação, em alguns casos, para inibir a concentração exagerada dos solutos na alimentação (TAWALBEH *et al.*, 2023).

Em se tratando do efluente de refinaria, é relevante considerar a formação de coloides de sílica no final da operação, sobretudo em membranas de OI, posto a existência

dessa substância nesse efluente (ABBASI *et al.*, 2013; SALAHI; MOHAMMADI, 2010; WANG; TONG; AERTS, 2011). A sílica possui tamanho reduzido e, desse modo, é dificilmente removida no pré-tratamento de sistemas de OI (WARSINGER *et al.*, 2015). A literatura aponta que esse tipo de composto causa grave incrustação em sistemas de OI, principalmente quando a sílica polimeriza nas membranas após a supersaturação que ocorre no final da operação (ANTONY *et al.*, 2011).

Em membranas de NF e OI, a pressão de operação também é um fator que pode conduzir à incrustação, visto que as concentrações dos compostos na alimentação podem ser levadas a exceder seu limite de solubilidade e, desse modo, podem se precipitar sobre a superfície da membrana. Nesse sentido, foi mencionado que a incrustação da membrana de OI aumenta significativamente em pressões mais elevadas e que as taxas de fluxo iniciais decrescem 85% após 3 horas de operação, o que foi imputado à polarização da concentração causada pelas características de incrustação das águas residuárias contendo compostos sólidos e orgânicos (GILLENWATER *et al.*, 2012). O aumento nas taxas de incrustação em pressões mais altas ($\geq 34,5$ bar) também foi relatado por Urgun-Demirtas *et al.* (2012).

A incrustação em BRMs, por sua vez, é condicionada principalmente ao tipo de membrana a ele associada. Além dos fenômenos de incrustação orgânica já mencionados em membranas de MF e UF, BRMs apresentam uma bioincrustação mais evidente em relação às tecnologias anteriores, uma vez que os microrganismos e os seus produtos metabólicos, como proteínas e carboidratos, permanecem em solução do meio reacional com os demais compostos presentes no efluente (VIERO *et al.*, 2008). Dessa forma, há uma maior deposição na superfície da membrana, além da possibilidade de formação de uma camada de biofilme formada pelos organismos do reator (LEBRON *et al.*, 2021). Assim, o manejo da incrustação da membrana também é usualmente feito com difusores de ar, retro lavagem e eventuais limpezas químicas.

1.3 Avanços recentes

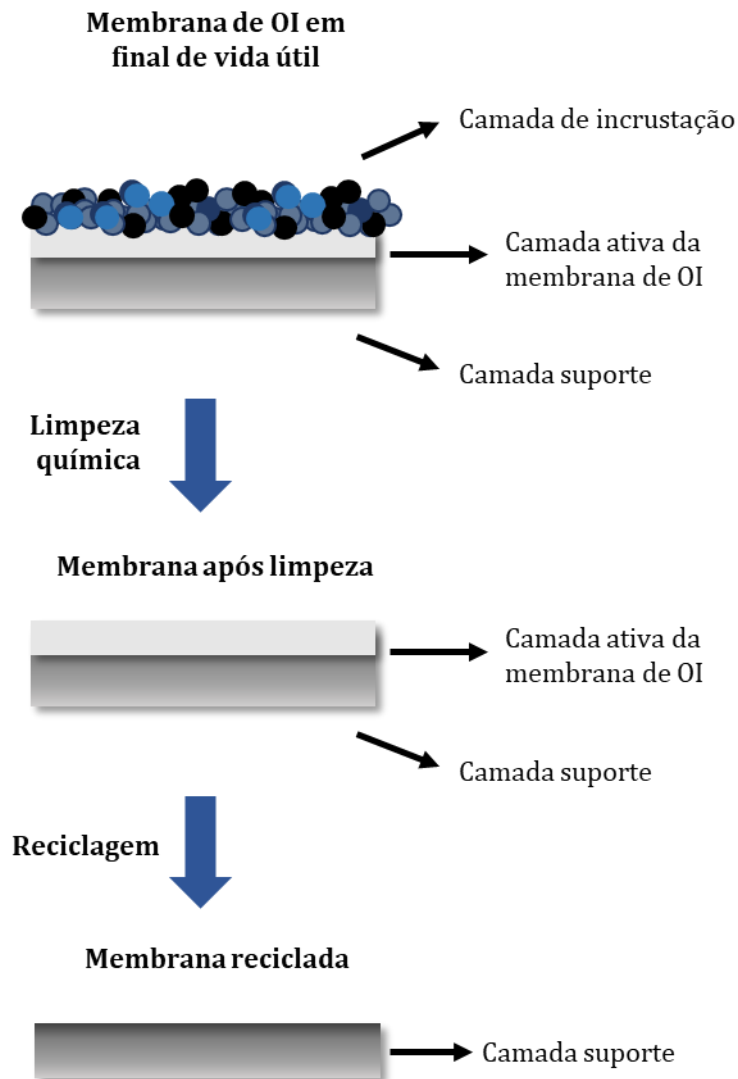
Tornou-se evidente nas seções anteriores que a tecnologia de membranas é uma realidade no tratamento de efluentes industriais. Porém, uma das limitações para sua implementação é o custo de aquisição das membranas. Nesse cenário, a utilização

de membranas de recicladas pode contribuir para a redução dos custos do processo e aumentar a sustentabilidade ambiental das unidades de refino.

Membranas de OI têm sido amplamente utilizadas para obtenção de água potável a partir da dessalinização e sua aplicação tem aumentado no tratamento de efluentes (COUTINHO DE PAULA; AMARAL, 2018). Além disso, tais membranas também são utilizadas nas indústrias de refino de petróleo brasileiras, seja para produção de água para uso no processo, seja para tratamento do efluente visando o reúso do permeado (SUEZ, 2021; VEOLIA WATER SOLUTIONS & TECHNOLOGIES, 2009).

Aliado ao crescimento do consumo de membranas de OI, o descarte das mesmas no fim de sua vida útil apresenta-se como um passivo ambiental. Em 2018, 16,5 mil toneladas desse resíduo foram dispostas em aterros sanitários mundialmente (MORADI *et al.*, 2019). No Brasil, Grossi *et al.* (2021) estimaram que a geração de resíduos de membranas de OI foi da ordem de 900 toneladas entre 2018 e 2021, e, ainda, que essa geração pode chegar em 1.800 toneladas até 2024, corroborando a premência do tema. Em detrimento do descarte em aterro sanitário ou de outra forma de disposição final, as membranas de OI após o tempo de uso podem ser recicladas por um tratamento oxidativo de baixo custo com hipoclorito de sódio comercial, produzindo, como resultado, uma membrana porosa com propriedades semelhantes às membranas de ultrafiltração (UF) (COUTINHO DE PAULA; AMARAL, 2018). O processo de reciclagem de membranas de OI pelo método proposto nesse estudo está ilustrado na Figura 10. Segundo os autores, a membrana de OI reciclada apresentaria um custo 98% menor em comparação ao custo de aquisição de novas membranas de UF, além dos ganhos ambientais associados reaproveitamento de uma membrana em final de ciclo de vida. Somado a isso, no contexto das refinarias, uma vez que membranas de OI já são aplicadas nos processos da unidade, há demanda de membranas para reciclagem interna, o que expande a possibilidade de ganhos econômicos e ambientais.

Figura 10 - Representação do processo de reciclagem de membranas de OI.



Na busca bibliográfica, foi encontrado um estudo que empregou a reciclagem de membranas de OI após seu encerramento operacional para o tratamento de efluentes da indústria petroquímica. O estudo de Oliveira *et al.* (2020) foi desenvolvido com membranas recicladas de OI em um sistema híbrido com fotocatalise com auxílio de dióxido de titânio (TiO_2) para o tratamento do permeado de um BRM e observou que o reator exibiu eficiência e estabilidade na remoção de matéria orgânica recalcitrante e que a membrana foi eficiente na retenção do catalisador em suspensão na solução de alimentação. É importante enfatizar que o conjunto dessas técnicas pode potencializar os efeitos benéficos isolados de cada uma e confluir para uma operação mais estável dos processos de separação por membrana, reduzindo a incrustação causadas por moléculas orgânicas recalcitrantes e aumentando a qualidade da corrente de permeado.

Além dos custos de aquisição das membranas, um fator adicional que restringe a aplicação da tecnologia é a incrustação da membrana, responsável pelo decaimento do fluxo de permeado. Nesse contexto, na presente revisão bibliográfica realizada para verificar os estudos de tratamento de efluentes de refinaria com membranas, observou-se que alguns trabalhos têm buscado modificar a superfície das membranas para potencializar sua seletividade, hidrofiliçidade, aumentar o fluxo permeado e reduzir o fenômeno de incrustação (DALANTA; KUSWORO; ARYANTI, 2022; KUSWORO *et al.*, 2021; KUSWORO; KUMORO; UTOMO, 2021; YULIWATI *et al.*, 2011a).

No contexto dos aditivos empregados, destaca-se a utilização de nanopartículas de TiO_2 , principalmente na fase cristalina anatásio, devido à sua estabilidade química, capacidade fotocatalítica, facilidade de ativação por radiação, baixa toxicidade e insolubilidade em água, mostrando promissora aplicação no tratamento de águas residuárias, (DALANTA; KUSWORO; ARYANTI, 2022; ETEMADI; FONOUNI; YEGANI, 2020; YULIWATI *et al.*, 2011b) e óxidos de grafeno devido à sua natureza hidrofílica e à abundância de grupos funcionais oxigenados em sua superfície, o que leva a uma maior permeabilidade e facilidade de modificação superficial (ALKINDY *et al.*, 2020; KUSWORO *et al.*, 2021). Ressalta-se que a conjugação de GO e TiO_2 apresentam melhores resultados em relação à sua aplicação individual no contexto das membranas modificadas, uma vez que o GO pode reduzir a lacuna de banda dos nanocompósitos GO- TiO_2 e permitir sua ativação por luz visível, ampliando as possibilidades de aplicações, além de evitar aglomeração das nanopartículas e promover uma superfície mais homogênea, aumentando a área modificada (OLIVEIRA *et al.*, 2022a).

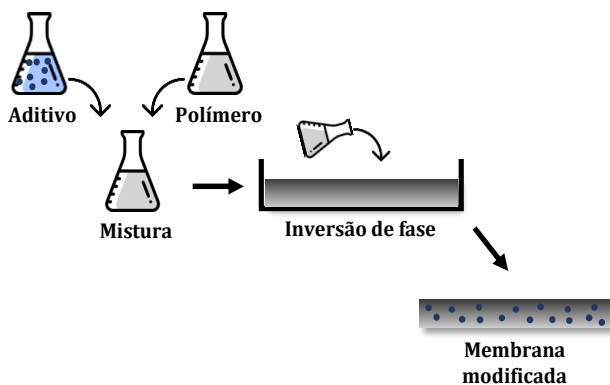
No âmbito da inserção de compostos aditivos com capacidade fotocatalíticas às membranas, conjugando processos oxidativos avançados à tecnologia de membranas, é importante elucidar que o fundamento desse tipo de processo é baseado na teoria de semicondutores em que elétrons migram da banda de valência para a banda de condução nas partículas de um catalisador, a partir da absorção de energia em comprimento de onda específico. Os elétrons na superfície do catalisador formam radicais livres, como OH^* e O_2^* , que reagem ativamente com os compostos presentes no meio reacional (MOZIA, 2010). Assim, quando a membrana é modificada

com compostos com propriedades fotocatalíticas, as substâncias poluentes podem ser mineralizadas na superfície da membrana, contribuindo para a remoção global.

A modificação das membranas consiste na adição de compostos inorgânicos ou orgânicos no processo de síntese das membranas, ou adicionados à sua superfície pós-sintetizada. A Figura 11 apresenta um diagrama esquemático de métodos de modificação de membranas poliméricas disponíveis na literatura.

Figura 11 - Diagrama ilustrativo dos métodos de (a) mistura ou *blending*, (b) recobrimento da superfície e (c) filtração para modificação de membranas poliméricas.

(a) Mistura



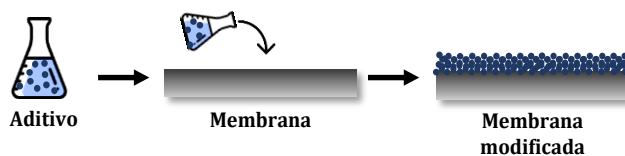
Vantagens

- Redução na lixiviação do aditivo.
- Dispersão uniforme.
- Maior aderência do material ao polímero.
- Maior estabilidade.

Desvantagens

- Menor rejeição em maiores concentrações de aditivos
- Possibilidade de comprometer as propriedades originais da membrana.
- Os materiais adicionados são pouco acessíveis após incorporação no polímero.

(b) Recobrimento superficial



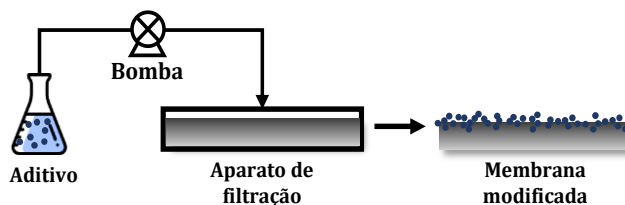
Vantagens

- Simplicidade operacional.
- Melhor desempenho na redução da incrustação.
- Possibilidade de maior seletividade pelo preenchimento de irregularidades na superfície da membrana.

Desvantagens

- Possibilidade de perda do aditivo.
- Uso de agentes adesivos pode aumentar a resistência da membrana.

(c) Filtração



Vantagens

- Simplicidade operacional.
- Possibilidade de maior seletividade pelo preenchimento de irregularidades na superfície da membrana.

Desvantagens

- Baixa estabilidade mecânica.
- Possibilidade de perda do aditivo.

Uma dessas metodologias pode ser nomeada como método de mistura ou *blending* (Figura 11a), a qual envolve a combinação de um ou mais compostos aditivos na solução polimérica da membrana em um solvente orgânico, posteriormente

solidificada por meio do método de inversão de fase, que pode ocorrer por indução térmica (TIPS), evaporação do solvente ou indução por não solvente (NIPS) (DÍEZ; ROSAL, 2020). Dessa forma, percebe-se que os aditivos são adicionados durante o processo de síntese da membrana, dispersos, portanto, em sua estrutura interna.

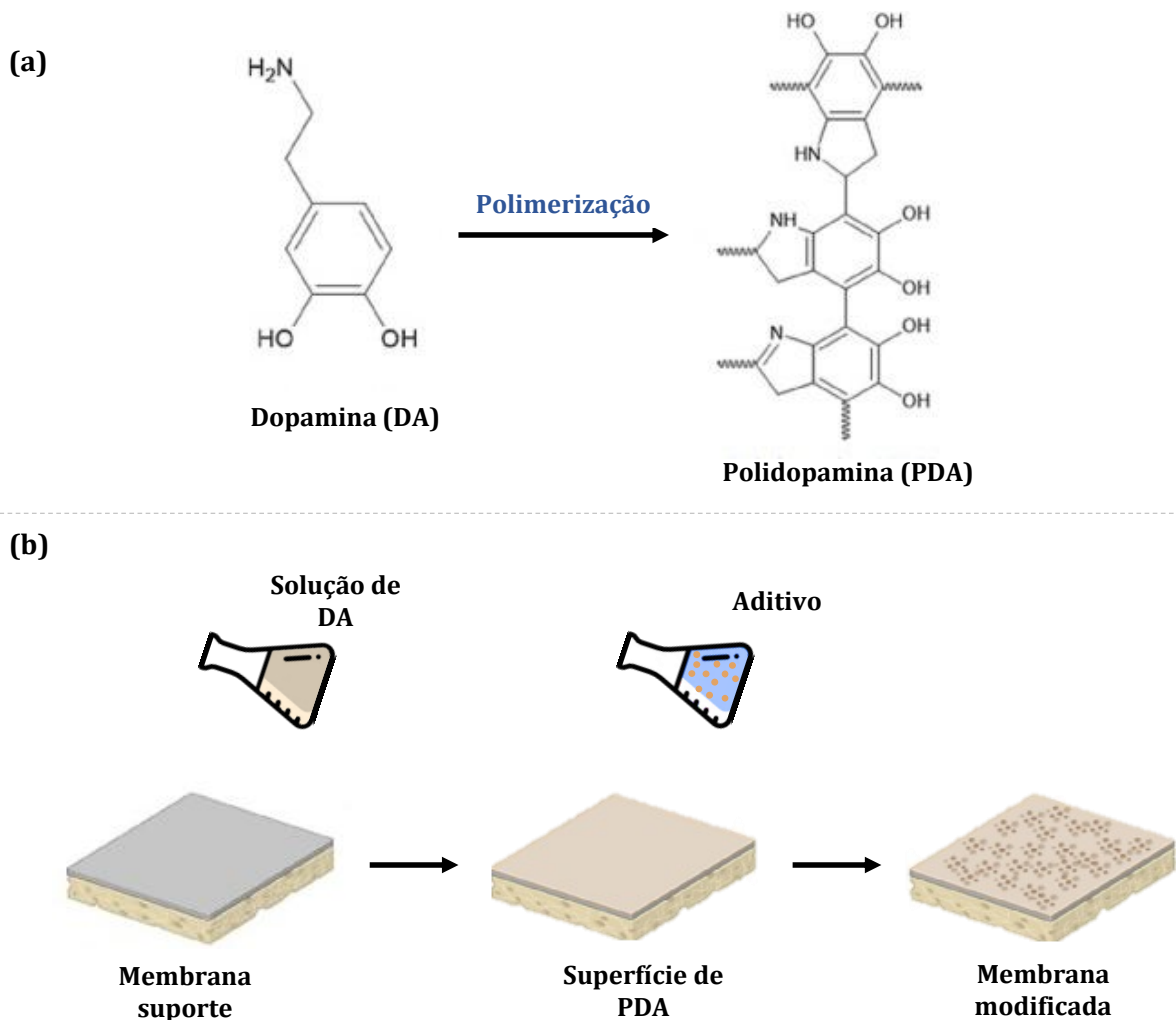
A principal vantagem da técnica de mistura é a redução do carreamento dos aditivos durante a filtração. Além disso, relata-se uma dispersão mais uniforme das partículas na membrana e observa-se uma maior aderência dos materiais à matriz polimérica em comparação com outras técnicas de preparação (OLIVEIRA *et al.*, 2022a). Salienta-se que na pesquisa bibliográfica realizada, até onde se pôde avançar, as membranas aditivadas aplicadas ao tratamento de efluentes de refinaria são majoritariamente modificadas pelo método de mistura, conforme pode ser observado na Tabela 1, que apresenta os tipos de polímero e aditivos usados em cada estudo avaliado, bem como os ganhos obtidos com a modificação das membranas.

Por sua vez, na preparação de membranas modificadas usando a técnica do recobrimento superficial (Figura 11b), os aditivos são depositados na superfície de uma membrana já sintetizada, formando uma espécie de camada adicional à membrana. O processo pode ocorrer por meio do simples contato dos materiais com a superfície da membrana, por meio de interações entre os grupos funcionais das membranas e o compostos aditivos, ou pelo uso de agentes adesivos que atuam como uma "cola" entre as estruturas (OLIVEIRA *et al.*, 2022a). Nesse contexto, destaca-se a dopamina como agente adesivo, que pode melhorar a estabilidade mecânica da membrana por ter uma estrutura reticulada e realizar ligações covalentes com a superfície, além de polimerização em meios alcalinos formando a polidopamina (MANOUCHEHRI, 2024), como ilustrado na Figura 12. Destaca-se que Filmes poliméricos finos de polidopamina podem ser preparados pela autopolimerização do monômero dopamina em condições alcalinas (DA SILVA *et al.*, 2023).

Geralmente, os materiais aditivos são colocados em contato com a superfície da membrana por um tempo e, em seguida, o resíduo não aderente é removido. Essa técnica enfrenta a possibilidade de perda do material ativo durante a filtração, condicionado à eficiência no processo de aderência dos aditivos à superfície da membrana. Além disso, a deposição excessiva pode diminuir a permeabilidade da

membrana devido ao bloqueio de poros e ao aumento da espessura da camada superficial (KASEMSET *et al.*, 2016). Foi possível verificar que membranas modificadas com GO-TiO₂ por meio do recobrimento superficial auxiliado com dopamina apresentam boa capacidade anti-incrustante e são capazes de degradar moléculas orgânicas como compostos farmacêuticos em uma matriz aquosa (OLIVEIRA *et al.*, 2022b; ZHANG *et al.*, 2017). É válido destacar que a simplicidade operacional para preparar as membranas modificadas nesse método é uma vantagem importante (OLIVEIRA *et al.*, 2022a).

Figura 12 - Diagrama ilustrativo da (a) reação simplificada da formação de polidopamina e da (b) modificação de membranas com auxílio de polidopamina.



Fonte: Adaptado de Da Silva *et al.* (2023).

Tabela 1 - Estudos com membranas modificadas pelo método de mistura aplicadas ao tratamento de refinarias de petróleo.

Polímero	Aditivos	Método de modificação	Ganhos	Referência
PVDF	LiCl-TiO ₂	Inversão de fase	Foi observado um fluxo e uma rejeição significativamente mais altos no tratamento do efluente de refinaria.	YULIWATI <i>et al.</i> , 2011b
PP	TiO ₂	TIPS	A membrana modificada mostrou maior hidrofiliçidade e melhores propriedades anti-incrustante em comparação com a membrana de PP puro.	ETEMADI; FONOUNI; YEGANI, 2020
PES	GO-SiO ₂	Inversão de fase	A adição de nanopartículas resultou em maior hidrofiliçidade. Foi constatado que as membranas modificadas apresentaram aumento na eficiência de remoção de óleo em comparação com a membrana de controle de PES.	ALKINDY <i>et al.</i> , 2020
PES	ZnO	Inversão de fase	A adição de nanopartículas de ZnO melhorou a hidrofiliçidade da superfície da membrana, bem como o fluxo de permeado. Porém esse fluxo diminuiu para concentrações de ZnO mais elevadas. A superfície da membrana modificada por uma combinação de irradiação UV melhorou significativamente a rejeição de N-NH ₃ , de 78% para 92%.	RATMAN <i>et al.</i> , 2020
PS	PVA/ZnO	NIPS	O revestimento de PVA contribuiu para reparar a superfície porosa da membrana. A adição de nanopartículas de ZnO e um revestimento de PVA melhorou significativamente a hidrofiliçidade ao introduzir grupos funcionais -OH. A membrana também apresentou uma melhoria na carga superficial, resistência mecânica, eficiência de remoção de poluentes e comportamento anti-incrustante. As remoções de fenol e amônia da membrana modificada foram de 82,68% e 92,42%, respectivamente.	KUSWORD; KUMORO; UTOMO, 2021
PS	GO-ZnO	NIPS	A incorporação de ambos os nanopartículas (GO e ZnO) resultou em um desempenho melhor da membrana em comparação com o uso individual delas. A adição de GO-ZnO na membrana de PS causa um impacto significativo na morfologia da superfície, porosidade, estrutura química e resistência mecânica. Com a adição de 2% de ZnO e 2% de GO, a membrana apresentou o desempenho mais significativo em termos de hidrofiliçidade e capacidade anti-incrustação. Observou-se rejeição de TDS de 70,21, e rejeição de COD de 74,68.	KUSWORD <i>et al.</i> , 2021
PS	Co-TiO ₂ -SiO ₂	NIPS	A adição de Co-TiO ₂ -SiO ₂ melhorou a porosidade da membrana, a hidrofiliçidade, a capacidade de absorção de água, afinidade com moléculas de água e resistência mecânica. A membrana modificada apresentou desempenho aprimorado no fluxo de permeado, rejeição de poluentes, estabilidade, reciclabilidade e durabilidade. O Co em TiO ₂ melhorou a foto-sensibilidade e a atividade fotocatalítica do compósito.	DALANTA; KUSWORD; ARYANTI, 2022

PES: Poliéster; PP: Polipropileno; PS: Polissulfona; PVA: Álcool polivinílico; PVDF: Fluoreto de polivinilideno; Co: Cobalto; GO: Óxido de grafeno; LiCl: Cloreto de lítio; SiO₂: Dióxido de sílica; TiO₂: Dióxido de titânio; ZnO: Óxido de zinco; TIPS: inversão de fase por indução térmica; NIPS: inversão de fase por indução por não solvente.

Já a técnica de filtração consiste em filtrar os compostos aditivos em direção à membrana (Figura 11c). Assim, os compostos penetram nos poros da membrana e são imobilizados por adsorção ou ligações entre os grupos funcionais das membranas e os materiais aditivos (OLIVEIRA *et al.*, 2022a). Em um estudo anterior, membranas de MF poliméricas de acetato de celulose foram modificadas por filtração com GO-TiO₂ mediante pressurização com gás nitrogênio em uma célula de extremidade fechada e testadas para a degradação de corantes orgânicos, sendo reportado que a membrana modificada exposta à luz UV foi capaz de degradar completamente as moléculas dos corantes enquanto a membrana não modificada removeu cerca de 40% dessas moléculas (GAO *et al.*, 2013). Embora o procedimento descrito seja bastante simples, as interações entre os materiais aditivos e a membrana podem ser fracas, o que pode conduzir ao desprendimento desses materiais e a contaminação da corrente de permeado.

É necessário destacar, diante do exposto, que a modificação das superfícies das membranas constitui um avanço no estado da arte em relação à tecnologia de filtração com membranas, sobretudo com a integração de processos oxidativos que podem intensificar os muitos benefícios e reduzir as limitações da aplicação de membranas no tratamento de efluentes de refinaria.

Nesse ponto, é possível vislumbrar, também, a modificação de membranas recicladas em final de vida útil pelos métodos de recobrimento ou filtração no contexto do tratamento de efluentes. Em um estudo anterior foi examinada a adição de nanopartículas de TiO₂ e GO para confecção de membranas de Ol recicladas modificadas (OLIVEIRA *et al.*, 2022b). O trabalho expõe que os nanomateriais aumentaram a hidrofiliabilidade da membrana e formaram uma camada que repele contaminantes orgânicos e reduz a incrustação, apresentando ganhos em relação à remoção de diferentes compostos farmacêuticos presentes no efluente do estudo, com mecanismos adicionais de remoção na membrana modificada, sendo elas a adsorção e a fotocatalise.

1.4 Justificativa

Considerando os impactos ambientais previamente mencionados que podem se originar nas atividades da indústria de refino do petróleo, destaca-se positivamente o

desenvolvimento de novas estratégias para o tratamento das águas residuárias da refinaria. Nessa conjuntura, os trabalhos mais recentes que avaliaram a utilização de membranas poliméricas modificadas ressaltam a maximização da recuperação de água e da rejeição de poluentes do efluente. Nota-se, até onde foi possível verificar, a ausência de aplicações de membranas recicladas modificadas no tratamento de efluentes de refinaria de petróleo e de estratégias de limpeza química para membranas modificadas na literatura.

1.5 Objetivos

1.5.1 Objetivo Geral

Investigar o desempenho de membranas de osmose inversa recicladas, modificadas com dopamina e os nanomateriais de óxido de grafeno (GO) e dióxido de titânio (TiO₂) no pós-tratamento do efluente de refinaria, após o tratamento biológico, objetivando o reúso industrial.

1.5.2 Objetivos específicos

- Avaliar a remoção de substâncias poluentes do efluente de refinaria pós-tratamento secundário biológico a partir da utilização de membranas modificadas com dopamina e GO-TiO₂ com propriedades fotocatalíticas;
- Analisar e caracterizar os mecanismos de incrustação da membrana modificada e sua interação com o efluente de refinaria;
- Investigar estratégias de limpeza das membranas modificadas;
- Analisar o potencial da membrana modificada em um reator fotocatalítico de membranas.

1.6 Estrutura do documento

Esta dissertação de mestrado está dividida em quatro capítulos: o Capítulo 1 é uma introdução e contém a apresentação do tema, objetivos e estrutura do documento; O Capítulo 2 avalia o desempenho de uma membrana reciclada modificada com nanocompósitos de GO-TiO₂ no tratamento do efluente de uma refinaria de petróleo, abordando os mecanismos de incrustação e estratégias de limpeza; O Capítulo 3 apresenta os resultados da operação de um reator fotocatalítico com as membranas modificadas submetidas ao tratamento do efluente. Por fim, o Capítulos 4 contém as

considerações finais do estudo. Os Apêndices contém tabelas com informações utilizadas para discussões apresentadas no Capítulo 1.

2 REJEIÇÃO, INCRUSTAÇÃO E LIMPEZA DE MEMBRANAS DE OSMOSE INVERSA MODIFICADAS COM NANOMATERIAIS DE GO-TIO₂ APLICADAS AO TRATAMENTO DE EFLUENTE DE REFINARIA DE PETRÓLEO

2.1 Introdução

O petróleo requer um grande volume de água para seu refino (aproximadamente 1 m³ de água é necessário para cada m³ de petróleo processado), além de causar uma alta geração de efluentes, estimada em 0,4 a 1,5 m³ para cada metro cúbico de óleo cru processado (THORAT; SONWANI, 2022). Dada a importância mundial da indústria do petróleo, que respondeu por cerca de 30% do fornecimento energético global em 2019 (IEA, 2021; UN-DESA, 2022), merece destaque a gestão correta dos recursos hídricos neste setor, por meio de técnicas adequadas para tratar os efluentes e a adoção de práticas de reutilização da água de processo.

Os processos de separação por membrana, nesse cenário, são tecnologias amplamente aplicadas de maneira eficaz no tratamento de efluentes industriais, incluindo efluentes petroquímicos, devido à sua robustez, facilidade de operação e modularidade (AMARAL *et al.*, 2015; JAIN *et al.*, 2020; RAZA *et al.*, 2019). Porém, apesar de seu uso difundido e diversas vantagens, o controle adequado de incrustações é fundamental para obter um desempenho estável da maioria das membranas impulsionadas por pressão. O fenômeno de incrustação contribui para a diminuição do fluxo e da qualidade físico-química da corrente permeada (ABASS *et al.*, 2018). Para manter o fluxo de permeado em membranas incrustadas, são necessárias pressões operacionais mais altas ou limpezas químicas mais frequentes, potencialmente promovendo danos irreversíveis à membrana, o que, por conseguinte, pode exigir sua substituição.

A maioria dos módulos de membrana opera por 2 a 7 anos (ALKMIM *et al.*, 2017; COUTINHO DE PAULA; AMARAL, 2018) até serem substituídos. Após o período de uso, sobretudo em países em desenvolvimento, as membranas geralmente são descartadas em aterros, constituindo uma fonte secundária de poluição. Grossi *et al.* (2021) estimaram que, no Brasil, a geração de resíduos de membranas de osmose inversa (OI) pode chegar em 1.800 toneladas até 2024. Adicionalmente, a quantidade global de membranas de OI descartadas mundialmente superou as 16 toneladas em 2018 (MORADI *et al.*, 2019).

Para mitigar os impactos ambientais do descarte de membranas em aterros ou de outra forma de disposição final, as membranas de OI em fim vida podem ser recicladas por um tratamento oxidativo de baixo custo com hipoclorito de sódio comercial, produzindo, como resultado, uma membrana porosa com propriedades semelhantes às membranas de ultrafiltração (UF) (COUTINHO DE PAULA; AMARAL, 2018). Ressalta-se que, além dos ganhos ambientais, as membranas recicladas também apresentaram menores custos de aquisição (por exemplo, os custos médios de membranas comerciais são de 25,13 US\$ m⁻², enquanto os de membranas recicladas são de 0,22 US\$ m⁻²) representando benefícios adicionais para seu uso (COUTINHO DE PAULA; AMARAL, 2018).

Além disso, estudos recentes têm buscado modificar a superfície das membranas com aditivos como óxidos de zinco, óxidos de sílica e dióxidos de titânio (TiO₂) para potencializar sua rejeição e hidrofobicidade, além de reduzir o fenômeno de incrustação das membranas no tratamento de efluentes (DALANTA; KUSWORD; ARYANTI, 2022; KUSWORD *et al.*, 2021; KUSWORD; KUMORO; UTOMO, 2021; YULIWATI *et al.*, 2011a). Dentre os materiais disponíveis para modificação das membranas, destaca-se a utilização de nanopartículas de TiO₂ devido à sua estabilidade química e baixa toxicidade, bem como sua capacidade fotocatalítica e facilidade de ativação por irradiação com luz UV, mostrando promissora aplicação no tratamento de águas residuárias (DALANTA; KUSWORD; ARYANTI, 2022; ETEMADI; FONOUNI; YEGANI, 2020; YULIWATI *et al.*, 2011b).

Apesar do desempenho promissor das membranas modificadas por TiO₂ mostrados na literatura, o seu desempenho pode ser melhorado quando outros nanomateriais, como o óxido de grafeno (GO), são incorporados. GO apresenta natureza hidrofílica e possui abundância de grupos funcionais em sua superfície, o que leva a uma maior permeabilidade e facilidade de modificação superficial (ALKINDY *et al.*, 2020; KUSWORD *et al.*, 2021). A adição de GO e óxido de zinco à camada polimérica da membrana de UF melhorou diversas propriedades da membrana, como composição química, porosidade, raio médio de poro, hidrofobicidade e permeabilidade (KUSWORD *et al.*, 2021). O uso de GO associado ao TiO₂ visa aumentar o desempenho e reduzir certas limitações do semicondutor, como o estreito espectro de absorção de luz, uma

vez que o nanocompósito GO-TiO₂ aumenta o desempenho das membranas modificadas (OLIVEIRA *et al.*, 2022b).

Contudo, há ainda lacunas na literatura quanto à aplicação de membranas modificadas com TiO₂-GO por longos períodos e as metodologias de limpeza aplicáveis que não sejam hostis aos nanocompósitos adicionados à superfície das membranas. Além disso, não foi encontrada, até onde foi possível verificar, a utilização de membranas nanocompósitas de GO-TiO₂ com propriedades fotocatalíticas no tratamento de efluentes de refinaria.

Todavia, Dalanta, Kusworo e Aryanti (2022) avaliaram a adição do fotocatalisador TiO₂ com cobalto e óxido de sílica no tratamento de efluentes da refinaria de Petarmina, na Indonésia, citando que a modificação da membrana colaborou com melhorias na porosidade e hidrofiliabilidade da membrana, contribuindo para o desempenho no fluxo de permeado e na rejeição de poluentes. Além disso, os autores verificaram maiores benefícios quando as membranas foram submetidas à irradiação de luz UV. Outrossim, em um estudo anterior, foi examinada a adição de nanopartículas de GO-TiO₂ para confecção de membranas de OI recicladas modificadas para a remoção de moléculas orgânicas de compostos farmacêuticos. O estudo concluiu que, além de otimizações nas características das membranas, os mecanismos de adsorção e fotocatalise auxiliaram na eficiência de remoção global dos poluentes avaliados (OLIVEIRA *et al.*, 2022b).

Desse modo, o presente estudo objetiva avaliar a síntese, desempenho e limpeza de membranas modificadas com dopamina e nanocompósitos de GO-TiO₂, seguindo a metodologia proposta em Oliveira *et al.* (2022b), aplicadas ao polimento de um efluente real de refinaria anteriormente submetido às etapas de tratamento preliminar e biológica em biodiscos. Além disso, pretende-se avaliar os mecanismos de incrustação predominantes na membrana modificada e metodologias para a limpeza das membranas.

2.2 Materiais e métodos

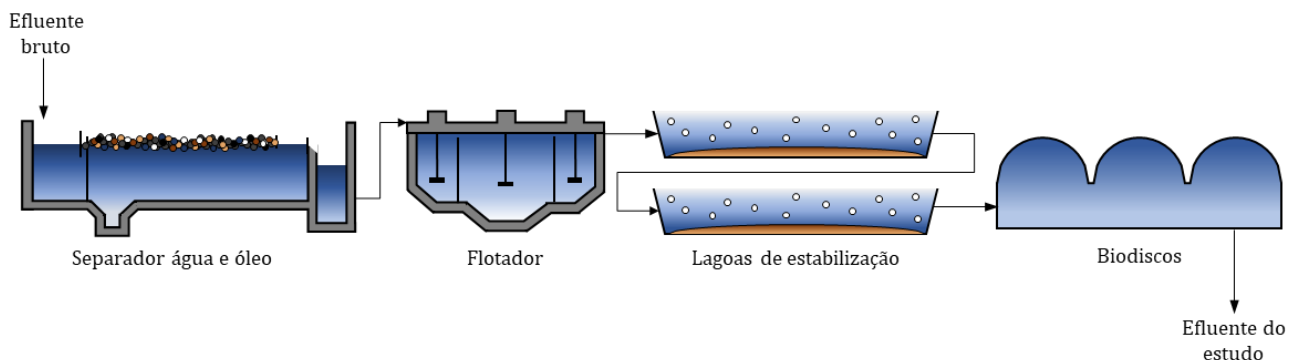
2.2.1 Nanomateriais de GO e TiO₂

O TiO₂ utilizado no recobrimento das membranas modificadas foi obtido por uma rota assistida por micro-ondas, de forma ecologicamente favorável, com consumo reduzido de reagentes e energia. Detalhes da rota podem ser encontrados no estudo de Oliveira *et al.*, 2020a. Em resumo, foram obtidas nanopartículas de TiO₂ na fase cristalográfica anatásio, com tamanho médio de partículas de 14 nm. O óxido de grafeno foi preparado a partir do pó de grafite natural segundo o método modificado de Hummers (PARK *et al.*, 2012), conforme Oliveira *et al.* (2022b). A porcentagem de oxigênio no GO é de 32,4%. Ressalta-se que a metodologia utilizada para produção dos nanomateriais foi desenvolvida em estudos anteriores.

2.2.2 Coleta das amostras do efluente de refinaria

As águas residuárias da refinaria foram coletadas em uma refinaria de petróleo localizada na Região Metropolitana de Belo Horizonte, Minas Gerais. A instalação conta com uma série de tratamentos compostos por separador óleo-água, flotação e dosagem de peróxido de hidrogênio para controle da concentração de sulfeto, lagoas de estabilização e sistemas de biodiscos, após os quais foi coletada a amostra de efluente utilizada no estudo, como ilustrado na Figura 13.

Figura 13 - Fluxograma esquemático do processo de tratamento de efluentes da refinaria de petróleo localizada na Região Metropolitana de Minas Gerais.



Depois de coletadas, as amostras foram armazenadas na ausência de luz e em temperatura inferior a 4 °C para evitar a possível degradação dos compostos presentes. As características físico-químicas do efluente são apresentadas na Tabela 2.

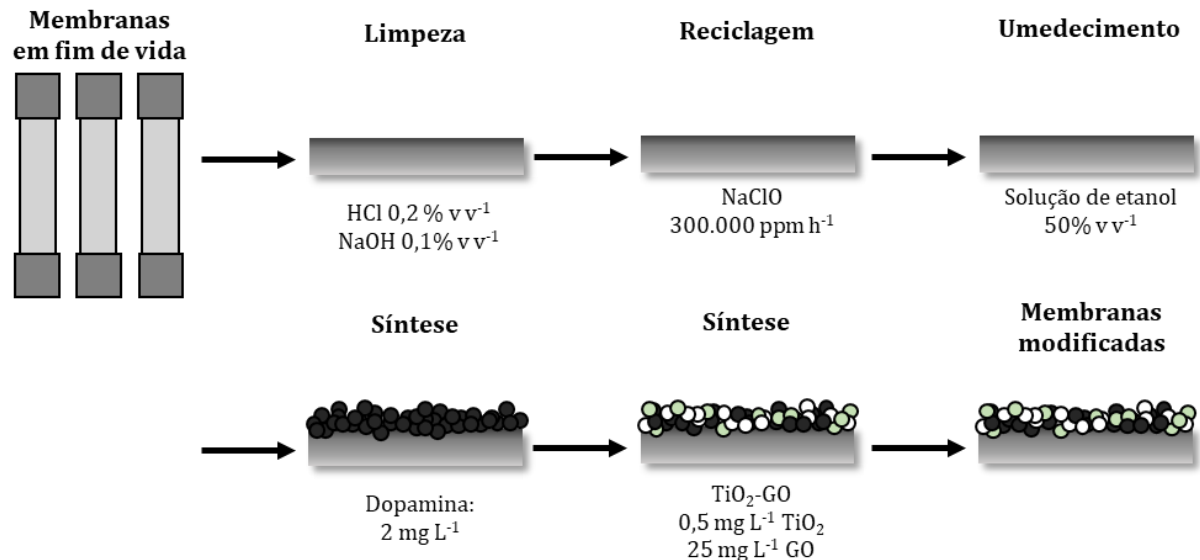
Tabela 2 - Características do efluente de refinaria após o tratamento biológico com biodiscos.

Parâmetro	Turbidez (NTU)	Cor (mg Pt-Co)	ABS ₂₅₄	pH	Condutividade elétrica ($\mu\text{S cm}^{-1}$)	DQO (mg L^{-1})	Toxicidade (EC50-30 min)
Valor	$0,4 \pm 0,2$	36 ± 16	$0,20 \pm 0,04$	$8,2 \pm 0,8$	1431 ± 170	78 ± 17	Não tóxico

2.2.3 Reciclagem e síntese das membranas modificadas

A Figura 14 apresenta o fluxograma de obtenção das membranas recicladas fotocatalíticas a partir da metodologia descrita.

Figura 14 - Fluxograma esquemático para a síntese de membranas recicladas fotocatalíticas.



As membranas modificadas, no contexto desse estudo, são compostas a partir de membranas de OI recicladas, dopamina e do nanocompósito GO-TiO₂. Inicialmente, para fins de limpeza química, as amostras de membrana de OI em final de ciclo de vida foram imersas por 24 horas em solução ácida de HCl (0,2% v v⁻¹) e, após lavagem com água deionizada, foram imersas em solução alcalina de NaOH (0,1 % v v⁻¹) por mais 24 horas.

As membranas recicladas são obtidas por oxidação com solução de hipoclorito de sódio comercial, com intensidade de contato de 300.000 ppm h⁻¹. O teor de cloro no hipoclorito comercial foi medido no mesmo dia da realização da reciclagem das membranas por titulação com tiosulfato de sódio, devido à possibilidade de rápida degradação do teor de cloro ativo. A amostra de membrana em fim de vida utilizada foi obtida de um módulo BW30 (DOW Filmtec) em configuração espiral de 8 polegadas

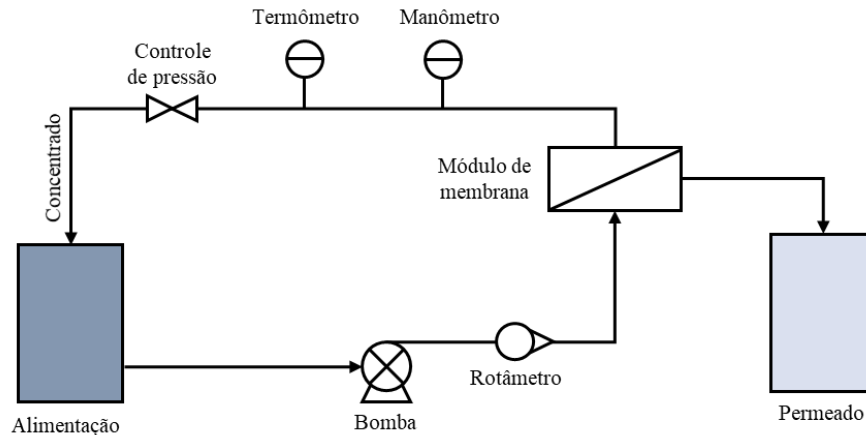
anteriormente aplicado em uma unidade de tratamento de águas superficiais na Refinaria Gabriel Passos, localizada em Minas Gerais. A rejeição salina original do módulo comercial era superior a 99%.

O procedimento para síntese das membranas fotocatalíticas, como descrito a seguir, pode ser encontrado em Oliveira *et al.* (2022). As membranas recicladas foram umedecidas em solução de etanol 50% v.v⁻¹ por 15 min e posteriormente lavadas com água deionizada. Uma suspensão de TiO₂ nanoparticulado foi preparada em meio básico (pH 12) e submetida ao ultrassom para dispersão das nanopartículas em solução. A solução aquosa de óxido de grafeno (GO) foi adicionada à suspensão de TiO₂ e, posteriormente, submetida ao ultrassom. Uma solução de dopamina também foi preparada em meio básico e, em seguida, foi transferida para a superfície da membrana reciclada e mantida até que se observasse a polimerização da dopamina, com a finalidade de aumentar a aderência dos nanocompósitos à superfície da membrana reciclada, agindo como um agente colante. A suspensão de GO-TiO₂ foi vertida sobre a membrana recoberta com a dopamina já polimerizada e mantida em repouso. A membrana foi, então, lavada com água deionizada para remoção do excesso de solução.

2.2.4 Protocolo experimental

O aparato experimental é apresentado esquematicamente na Figura 15. A camada ativa da membrana foi orientada para a alimentação. A pressão do sistema foi mantida em 1 bar por meio do controlador de pressão da unidade utilizada para os testes e os testes foram conduzidos à temperatura ambiente ($23,2 \pm 0,9$ °C). O fluxo permeado foi medido manualmente com o auxílio de uma proveta. Além disso, parte dos testes realizados no estudo, para verificação da incrustação da membrana pelo mecanismo de adsorção, consistiu em manter a membrana em contato direto com o efluente à temperatura ambiente e na ausência de luz para evitar a fotodegradação da membrana. Ainda, para avaliação da limpeza das membranas, foram utilizadas soluções de HCl e HNO₃ em pH 2,5, NaOH em pH 10 e NaClO em concentrações de 1.000 ppm. O tempo de contato foi de 24 horas para todas as soluções. Em seguida, foi preparada uma solução de 500 ppm de NaClO com tempo de contato de 30 min para avaliação da limpeza das membranas.

Figura 15 - Diagrama esquemático do protocolo experimental.



2.2.5 Métodos analíticos

As correntes de alimentação e permeado foram caracterizadas por meio dos seguintes parâmetros analíticos: condutividade elétrica (2510-B), pH, absorvância em 254 nm (ABS254), turbidez (2130B), cor (2120B) e DQO (5220B). Todos os métodos analíticos foram realizados conforme o *Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater* (APHA, 2017). Para a medição dos parâmetros monitorados, foram utilizados os equipamentos: medidor de condutividade Hanna HI3011, pHmetro Qualxtron QX 1500, Espectrofotômetro UV-Vis PerkinElmer e Turbidímetro Hach 2100. A toxicidade aguda das amostras foi caracterizada pela bactéria bioluminescente *Aliivibrio fischeri* usando um Analisador Microtox® (Modelo 500). Os resultados foram apresentados em EC50-30min (concentração efetiva mediana em 30 min).

O revestimento e incrustação das membranas foram investigados com a espectroscopia na região do Infravermelho por Transformada de Fourier (FTIR) no módulo ATR, utilizando o equipamento Perkin Elmer FTIR RXI, e com um microscópio óptico Olympus CX31, que permite um aumento de 100 vezes, para visualizar a macroestrutura das superfícies das membranas.

2.2.6 Cálculos

O fluxo permeado pela membrana foi calculado de acordo com a Equação (1).

$$J = \frac{\Delta V}{A \cdot \Delta t} \quad (1)$$

em que:

J = fluxo permeado pela membrana ($L \cdot m^{-2} \cdot h^{-1}$)

ΔV = variação de volume (L)

A = área da membrana (m^2)

Δt = variação de tempo em (h)

A remoção dos parâmetros avaliados foi calculada conforme a Equação (2).

$$R\% = \left(1 - \frac{C_P}{C_A}\right) \times 100 \quad (2)$$

em que:

$R\%$ = porcentagem de remoção do parâmetro avaliado

C_A = concentração do parâmetro avaliado na alimentação

C_P = concentração do parâmetro avaliado na solução osmótica

Para o cálculo resistência total relacionada à membrana de foi utilizada a Equação (3).

$$R_t = R_m + R_a + R_{bp} + R_f = R_m + R_i = \frac{\Delta p}{\mu \cdot J} \quad (3)$$

em que:

Δp = Diferença de pressão (bar)

R_t = resistência total da membrana (m^{-1})

R_m = resistência hidráulica da membrana (m^{-1})

R_a = resistência devido à adsorção (m^{-1})

R_{bp} = resistência devido ao bloqueio de poros (m^{-1})

R_f = resistência devido à formação de torta (m^{-1})

$R_i = R_a + R_{bp} + R_f$ = resistência à incrustação (m^{-1})

μ = viscosidade da água (Pa s)

J = fluxo permeado pela membrana de ($L \cdot m^{-2} \cdot h^{-1}$)

Para o cálculo resistência hidráulica da membrana foi utilizada a Equação (4).

$$R_m = \frac{\Delta p}{\mu \cdot J_0} \quad (4)$$

em que:

R_m = resistência hidráulica da membrana (m^{-1})

Δp = Diferença de pressão (bar)

μ = viscosidade da água (Pa s)

J_0 = fluxo de água pura permeado pela membrana ($L m^{-2} h^{-1}$)

Como meio para elucidar o fenômeno de incrustação, o modelo de Hermia foi utilizado (HERMIA, 1982). Este modelo de filtração tem sido utilizado em diversos estudos para analisar mecanismos de incrustação das membranas (MOREIRA *et al.*, 2021; REIS *et al.*, 2018; TAGHADDOSI; AKBARI; YEGANI, 2017). Os dados experimentais foram testados para quatro modelos diferentes de filtração (filtração com formação de torta, filtração com bloqueio intermediário, filtração com bloqueio padrão e filtração com bloqueio completo) e suas respectivas equações são apresentadas na Tabela 3. Um coeficiente dependente da taxa de fluxo e das propriedades da solução (k) foi obtido pela inclinação de cada curva, e as equações dos modelos foram usadas para calcular o coeficiente de regressão (R^2) e o fluxo inicial de permeado original (J_0). Para uma melhor interpretação dos resultados, os mecanismos descritos por Hermia foram representados na Figura 8.

Tabela 3 - Modelos de incrustação de Hermia e suas equações.

Modelo de incrustação	Equação completa	Equação linear	
Formação de torta	$J = \frac{J_0}{(1 + J_0 kt)^{0,5}}$	$\frac{1}{J^2} = \frac{1}{J_0^2} + kt$	(5)
Bloqueio Intermediário	$J = \frac{J_0}{(1 + J_0 kt)}$	$\frac{1}{J} = \frac{1}{J_0} + kt$	(6)
Bloqueio Padrão	$J = \frac{J_0}{(1 + J_0^{0,5} kt)^2}$	$\frac{1}{J^{0,5}} = \frac{1}{J_0^{0,5}} + kt$	(7)
Bloqueio Completo	$J = J_0 e^{-kt}$	$\ln\left(\frac{1}{J}\right) = \ln\left(\frac{1}{J_0}\right) + kt$	(8)

Para determinar a eficiência dos procedimentos de limpeza, foi calculada a taxa de recuperação de fluxo (TRF) a partir da Equação (9).

$$TRF (\%) = \frac{J_2}{J_1} \times 100 \quad (9)$$

em que:

TRF = taxa de recuperação de fluxo (%)

J_1 = fluxo de água pura permeado pela membrana recém modificada ($L m^{-2} h^{-1}$)

J_2 = fluxo de água pura permeado pela membrana após limpeza ($L m^{-2} h^{-1}$)

2.2.7 Análises estatísticas

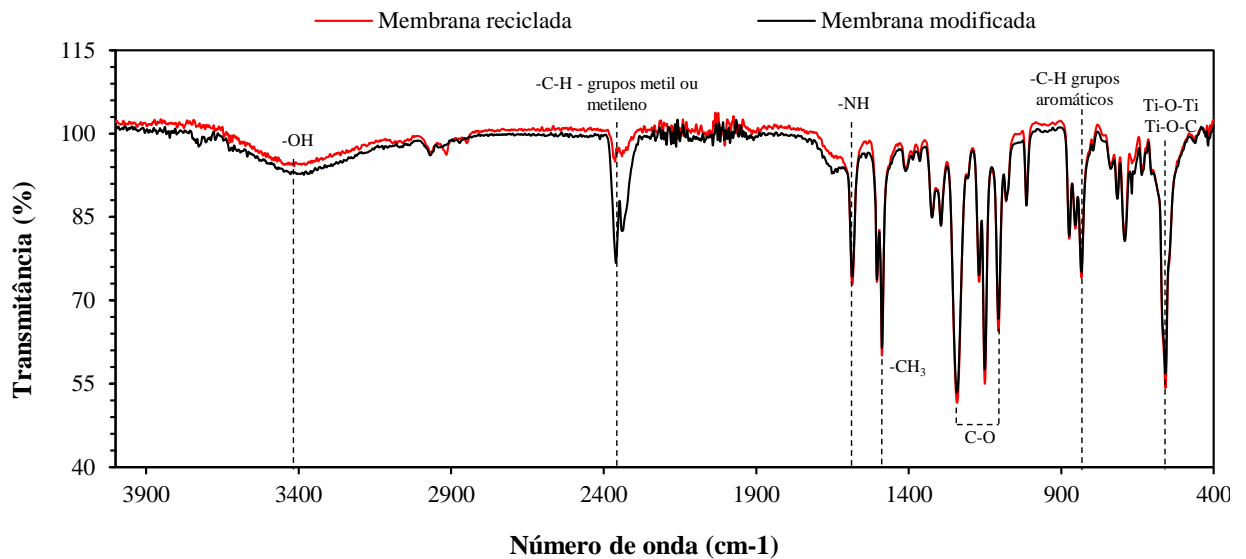
O software RStudio (2023.12.1) foi utilizado para as análises estatísticas. Foi verificada a normalidade dos dados por meio do teste de Shapiro-Wilk e foram realizados testes não paramétricos de Mann-Whitney para comparação dos conjuntos de dados de fluxo. Um nível de confiança de 95% foi estabelecido para todas as análises estatísticas realizadas.

2.3 Resultados e discussão

2.3.1 Caracterização e desempenho das membranas

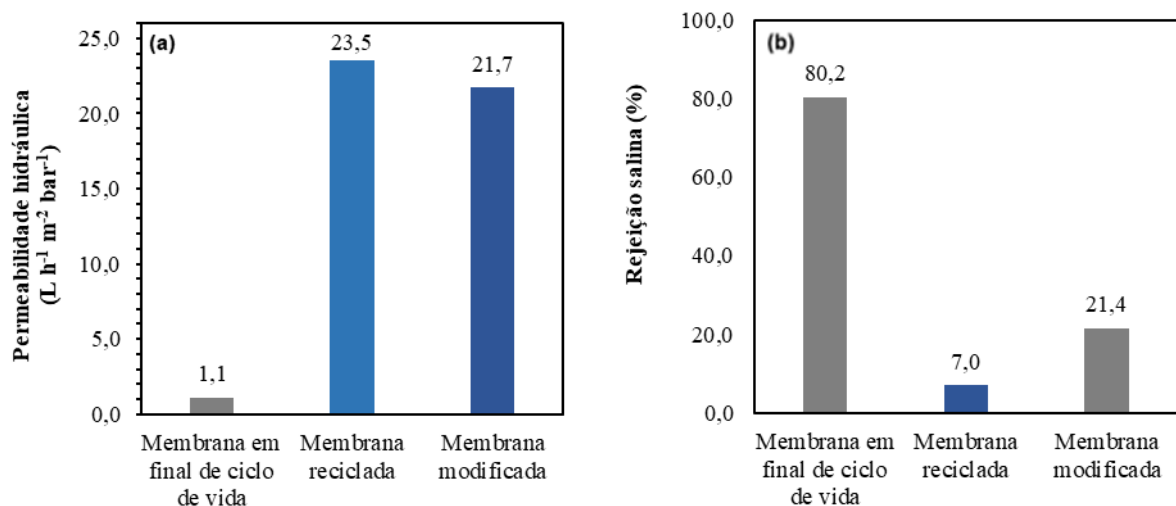
A análise de FTIR foi utilizada para caracterizar possíveis mudanças nos grupos funcionais na superfície da membrana reciclada e da membrana reciclada modificada com dopamina, TiO_2 e GO (Figura 16). A banda de transmitância próxima a $3.438 cm^{-1}$ pode estar relacionada à vibração do estiramento O-H (SIKDAR; SIKDAR, 2023), enquanto a banda próxima a $2.358 cm^{-1}$ corresponde a ligações C-H metil e metileno (SINGH *et al.*, 2018), características da matriz polimérica da membrana, grupos cuja intensidade das bandas aumentaram sensivelmente na membrana modificada em relação à membrana reciclada. O grupo funcional NH restante da camada de poliamida foi responsável pela banda em $1.585 cm^{-1}$ (OLIVEIRA *et al.*, 2022b). Outras bandas, como $1.100-1.300 cm^{-1}$ (vibração do estiramento C-O (MATWIJCZUK *et al.*, 2018)), $836 cm^{-1}$ (pertencente à vibração de grupamentos C-H aromáticos (RATMAN *et al.*, 2020) e como aquela observada próximo a $538 cm^{-1}$ (correlacionados com as interações entre as Ti-O-Ti e Ti-O-C (NGUYEN-PHAN *et al.*, 2011)), são similares entre os espectros das duas membranas, porém apresentam-se levemente maiores na membrana modificada em relação à membrana reciclada.

Figura 16 - Espectroscopia de infravermelho por transformada de Fourier da membrana reciclada e da membrana modificada.



Os ensaios de permeabilidade com água deionizada e a rejeição salina também foram realizados para a caracterização das membranas. A Figura 17 (a) mostra os valores de permeabilidade hidráulica obtidas para as diferentes membranas e a Figura 17 (b) apresenta a rejeição salina ao sal monovalente NaCl.

Figura 17 - Comparação da (a) permeabilidade hidráulica e (b) rejeição salina da membrana BW30 incrustada (membrana em final de ciclo de vida), da membrana reciclada e da membrana modificada.



Nota-se que a permeabilidade hidráulica da membrana em final de ciclo de vida, antes do processo de reciclagem, é muito menor em comparação às demais membranas, uma vez que o módulo original é de uma membrana de osmose inversa comercial em

fim de vida útil, e que a membrana reciclada apresenta características de UF após a remoção da camada ativa da membrana de OI original. Assim, o processo de reciclagem da membrana com NaClO foi responsável por um aumento de quase 20 vezes na sua permeabilidade, o que caracteriza a degradação da camada de poliamida aromática pela solução oxidante, conforme desejado, corroborada por estudos anteriores que avaliaram a reciclagem de membranas de osmose inversa (COUTINHO DE PAULA; AMARAL, 2018). Houve uma redução, porém, na permeabilidade hidráulica da membrana modificada, indicando que o recobrimento com dopamina aumenta a espessura da membrana e a adição dos nanomateriais GO-TiO₂ colabora para a obstrução dos canais de permeação com a redução do tamanho dos poros, o que conseqüentemente influi na sua resistência hidráulica, que aumentou 32% em relação à membrana reciclada, como evidenciado na Tabela 4.

Em relação à rejeição salina, observa-se que a membrana de osmose inversa antes do processo de reciclagem oxidativa exibe a maior rejeição ao NaCl, dada a presença da camada de poliamida aromática ainda não degradada. A rejeição salina decresce consideravelmente, nesse sentido, após a oxidação com NaClO e aumenta de 7,0% para 21,4% na membrana modificada, corroborando a redução do tamanho dos poros da membrana e o aumento de sua espessura, o que oferece uma maior capacidade de retenção. O ganho de seletividade da membrana modificada é aderente aos resultados reportados na literatura. Kusworo *et al.* (2021) observaram um aumento na rejeição de sólidos suspensos totais e COT incorporando nanoestruturas de GO e óxido de zinco (ZnO) à superfície de membranas poliméricas de polisulfona.

Também foi avaliado, nesse contexto, o fluxo permeado pela membrana reciclada e modificada a partir da alimentação com o efluente de refinaria pós tratamento biológico, como ilustrado na Figura 18. Verifica-se que o fluxo permeado pela membrana reciclada é significativamente maior em relação ao fluxo permeado pela membrana modificada (p -valor = $2,2 \times 10^{-16}$), cujo fluxo médio, apresentado na Tabela 4, reduz cerca de 35%. De acordo com a lei de Darcy do transporte de fluidos através de meios porosos, a maior resistência da membrana diminuiria a permeabilidade hidráulica e o fluxo do permeado (KUSWORO, KUMORO e UTOMO, 2021). Além disso, a redução da permeabilidade na membrana modificada pode estar atraída com

a redução do tamanho dos poros da membrana causada pela deposição dos nanomateriais de TiO₂-GO (OLIVEIRA *et al.*, 2022).

Foi possível observar, também, uma redução mais acentuada do fluxo inicial da membrana modificada (cerca de 18%) em comparação com a membrana reciclada (cerca de 7%). A Tabela 4 apresenta a resistência hidráulica da membrana, a resistência à incrustação, a relação entre fluxo inicial e final da membrana reciclada e modificada com GO-TiO₂, sendo possível constatar que a membrana modificada é mais propensa à incrustação pelo efluente em questão, haja vista o aumento de 1,6 vezes da resistência da membrana quando o teste foi conduzido com o efluente. Tal resultado pode indicar uma maior interação da superfície da membrana modificada com os compostos orgânicos presentes na alimentação, que podem ter sido adsorvidos pelos nanomateriais de GO. Além disso, a presença de dopamina e polidopamina poderiam ter um efeito incrustante adicional que deve ser considerado e melhor avaliado em estudos posteriores.

Figura 18 - Resultados do fluxo permeado com efluente de refinaria pós tratamento biológico pelas membranas reciclada e modificada.

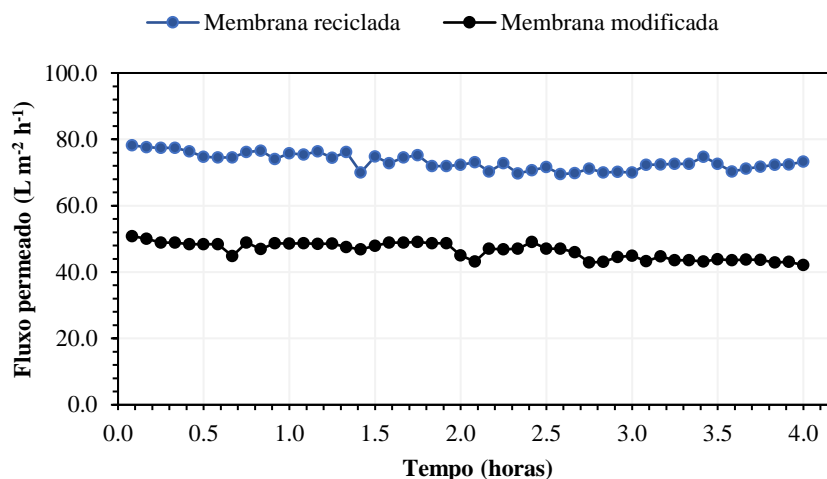


Tabela 4 - Resistência da membrana (R_m), resistência à incrustação (R_i), relação entre fluxo inicial (J) e final (J₀) e fluxo médio (J_{médio}) da membrana reciclada e modificada com GO-TiO₂

Membrana	R _m (m ⁻¹)	R _i (m ⁻¹)	J/J ₀	J _{médio} (L m ⁻² h ⁻¹)
Reciclada	5,6×10 ¹²	5,3×10 ¹²	0,94	73,27
Modificada	7,5×10 ¹²	8,4×10 ¹²	0,82	46,43

A remoção de contaminantes pode ser observada na Tabela 5. Dentre os resultados observados, destaca-se o aumento na remoção de DQO com a contribuição da camada de dopamina e GO-TiO₂, de 9,9% com a membrana reciclada para 28,6% com a membrana modificada, corroborando que os compostos orgânicos recalitrantes presentes na alimentação ficaram retidos na camada modificada da membrana, provavelmente por influência da adsorção pelas nanopartículas de GO. Os resultados do trabalho de Oliveira *et al.* (2022b) dialogam diretamente com este resultado, uma vez que os autores sugeriram que a adsorção de compostos farmacêuticos pela membrana modificada foi o principal mecanismo de remoção desses contaminantes da água em estudo. É válido destacar que a adsorção de compostos orgânicos pela membrana contribuiria sobremaneira para a degradação desses contaminantes em uma configuração fotocatalítica, com a exposição da membrana à uma fonte luminosa capaz de ativar as propriedades oxidativas do TiO₂. Nota-se, também, que não foi detectada toxicidade no permeado da membrana modificada.

Tabela 5 - Características do efluente e do permeado da membrana reciclada e da membrana modificada.

Parâmetro	Unidade	Efluente	Membrana reciclada		Membrana modificada	
			Valor	R%	Valor	R%
pH	-	8,68	8,2	-	8,45	-
Turbidez	NTU	0,72	0,4	44,7%	0,88	-
Cor	mg Pt-Co	62,3	28,0	55,1%	29,0	53,5%
ABS ₂₅₄	-	0,215	0,186	13,6%	0,145	32,7%
Condutividade elétrica	µS cm ⁻¹	1575	1090	30,8%	1048	33,5%
DQO	mg L ⁻¹	86,24	77,7	9,9%	61,57	28,6%
Toxicidade	EC50-30min	Não tóxico	-	-	Não tóxico	-

2.3.2 Mecanismos de incrustação

Para uma avaliação inicial dos mecanismos de incrustação da membrana modificada com dopamina e GO-TiO₂, a resistência em cada porção de incrustação foi avaliada, sendo elas a resistência hidráulica da membrana modificada, a resistência devida à adsorção após 7 dias de contato com o efluente, a resistência devida ao bloqueio de poros e a resistência devida à formação de torta durante filtração por uma hora. Os resultados dessa análise inicial estão dispostos na Tabela 6. Percebe-se que a própria

estrutura da membrana oferece a maior resistência à filtração, seguida da incrustação provocada pela camada de torta formada durante a filtração com o efluente de refinaria após o tratamento biológico, responsável por 67% da resistência devida à incrustação.

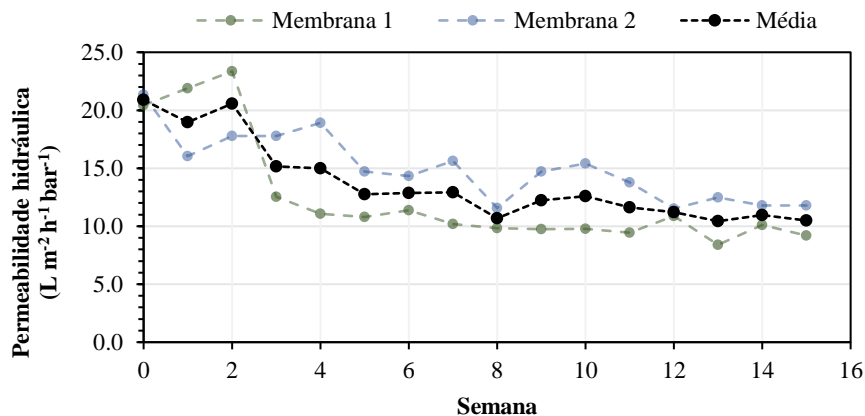
Tabela 6 - Avaliação da resistência da membrana modificada.

Tipo de resistência	R_m (m^{-1})	R_a (m^{-1})	R_{bp} (m^{-1})	R_{ft} (m^{-1})	R_i (m^{-1})	R_{total} (m^{-1})
Valor	$5,3 \times 10^{12}$	$1,7 \times 10^{11}$	$1,4 \times 10^{11}$	$6,0 \times 10^{11}$	$8,9 \times 10^{11}$	$6,2 \times 10^{12}$

R_m = Resistência da membrana; R_a = Resistência devida à adsorção; R_{bp} = Resistência devida ao bloqueio de poros; R_{ft} = Resistência devida à formação de torta; R_i = Resistência à incrustação.

Para uma melhor avaliação dos mecanismos de incrustação da membrana, avaliou-se a adsorção dos compostos presentes na alimentação pelo contato prolongado da membrana com o efluente. As membranas modificadas permaneceram em contato com o efluente durante 15 semanas, e a permeabilidade foi medida semanalmente. O mecanismo de formação de torta foi analisado a partir da filtração conduzida em pressão constante de 1 bar durante 14 horas.

Figura 19 - Variação temporal da permeabilidade hidráulica da membrana modificada em contato com o efluente ($R_m = 1,93 \times 10^{12} m^{-1}$).



A Figura 19 mostra a variação temporal da permeabilidade hidráulica da membrana modificada em contato com o efluente por um período de 15 semanas. O efeito de adsorção dos compostos presentes na alimentação é bem pronunciado na superfície da membrana e provocou uma diminuição de permeabilidade na membrana modificada de, em média, 50% e um aumento de resistência hidráulica de quase 2 vezes, cujos valores variaram de $1,93 \times 10^{12} m^{-1}$ para $3,85 \times 10^{12} m^{-1}$, ilustrado na Figura 20. É possível observar visualmente, a partir na Figura 21, as membranas recém

modificadas com GO-TiO₂ e a sua condição após 15 semanas em contato com o efluente, evidenciando o processo de incrustação por adsorção.

Figura 20 - Variação temporal da resistência da membrana modificada em contato com o efluente ($R_m = 1,93 \times 10^{12} \text{ m}^{-1}$).

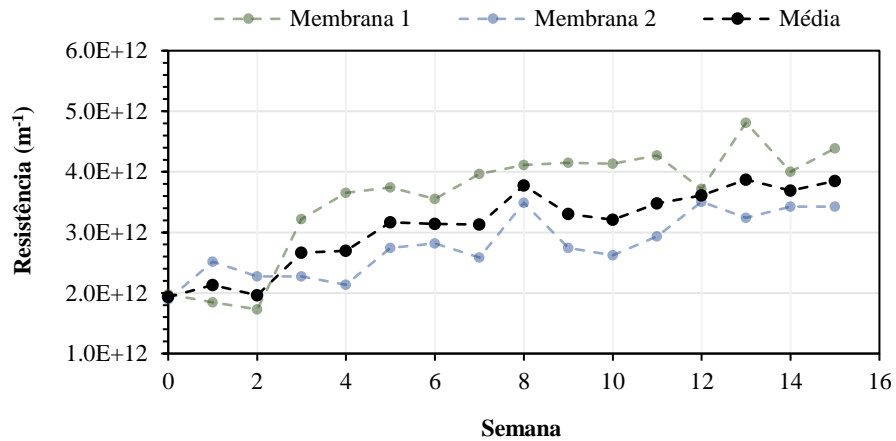
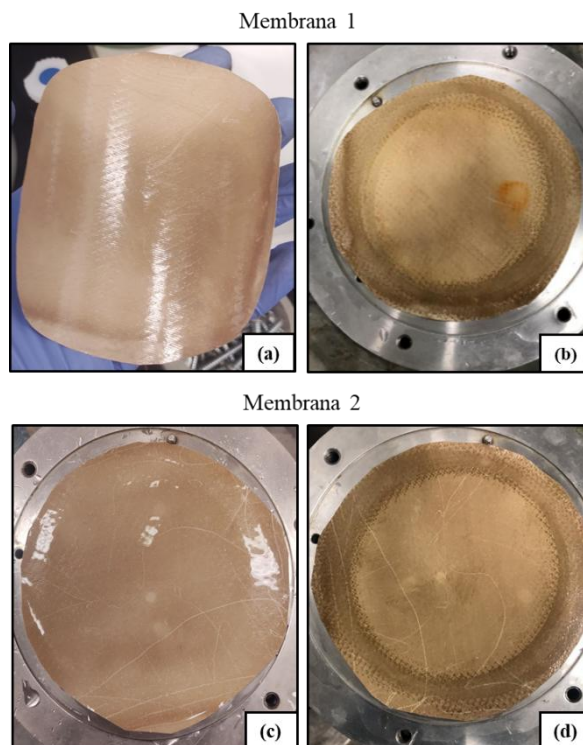


Figura 21 - Evolução visual da incrustação das membranas por adsorção durante 15 semanas. (a) e (c) são membranas recém modificadas, (b) e (d) são as membranas após 15 semanas em contato com o efluente.



Com o objetivo de analisar melhor a sua superfície, as membranas foram observadas ao microscópio óptico com um aumento de 100 vezes. Nota-se que o processo de limpeza e reciclagem com NaClO (Figura 22b) é altamente eficaz na remoção das

sujidades presentes na membrana original após o final de sua vida útil (Figura 22a). Vê-se, também, uma expressiva mudança na membrana reciclada após o recobrimento com a dopamina e o nanocompósito de GO-TiO₂ (Figura 22c), o que sugere que a modificação da membrana pela rota proposta foi obtida com êxito. Adicionalmente, foi possível perceber que mesmo após o período de 15 semanas em contato com o efluente (Figura 22d), a membrana não perdeu seu recobrimento de GO-TiO₂, denotando que a rota de modificação da membrana produz uma superfície estável.

Figura 22 - Imagens da (a) membrana de OI em final de vida útil, da (b) membrana de OI reciclada, da (c) membrana recém modificada com dopamina e GO-TiO₂ e da (d) membrana modificada após 15 semanas em contato com o efluente, observadas pelo microscópio óptico.

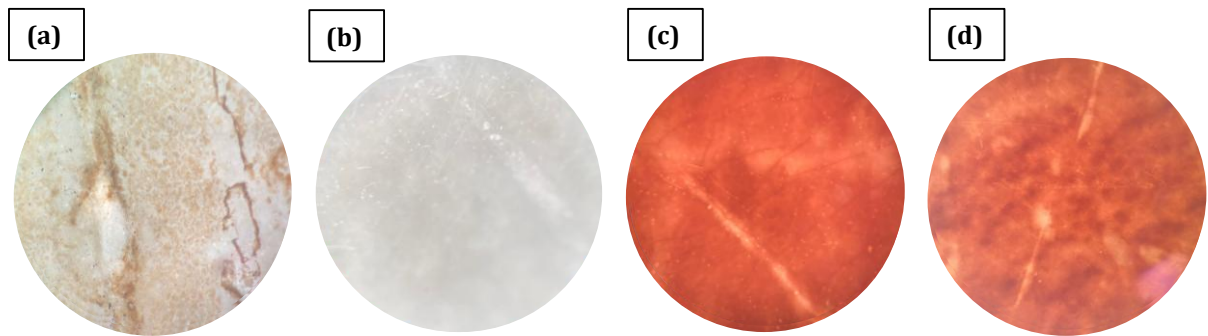
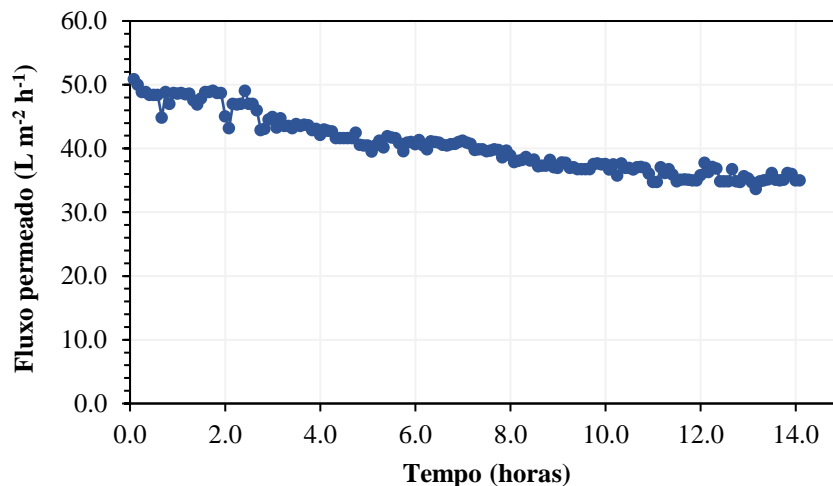


Figura 23 - Fluxo permeado com efluente de refinaria pós tratamento biológico pela membrana modificada ($R_m = 7,5 \times 10^{12} \text{ m}^{-1}$, $\Delta p = 1 \text{ bar}$).



A formação de torta, por sua vez, foi avaliada a a partir da permeação do efluente pela membrana modificada. A Figura 23 apresenta o fluxo permeado pela membrana modificada durante 14 horas de permeação, além dos protocolos de limpeza

aplicados. Foi observado relação $J/J_0 = 0,69$ após 14 horas de permeação e uma certa estabilização do fluxo permeado após 8 horas. Um aumento de resistência de mais de 68% foi observado no teste de permeação com o efluente $7,2 \times 10^{12} \text{ m}^{-1}$ para $1,1 \times 10^{13} \text{ m}^{-1}$. Assim, nota-se que ambos os mecanismos de incrustação avaliados são relevantes para a queda de fluxo permeado da membrana modificada.

Os resultados para o ajuste do modelo de Hermia estão apresentados na Tabela 7, permitindo uma melhor compreensão da influência da modificação da membrana no mecanismo de incrustação. Em função do coeficiente de correlação, percebe-se que os mecanismos de incrustação descritos no modelo não abarcam a filtração pela membrana reciclada, que apresentou baixa tendência à incrustação no tempo avaliado. Porém, em relação à membrana modificada, os mecanismos de bloqueio intermediário e formação de torta são os que melhor explicam o declínio de fluxo observado. Isso sugere que as partículas presentes no efluente são inferiores ao tamanho de poro da membrana, corroborando, também, a adsorção de compostos entre os poros da membrana modificada. Ressalta-se que, embora se possa considerar que um mecanismo de incrustação seja geralmente predominante em cada caso, outros fenômenos podem ocorrer concomitantemente.

Tabela 7 - Avaliação de mecanismos de incrustação utilizando o modelo de Hermia para a membrana reciclada e a membrana modificada tratando um efluente de refinaria.

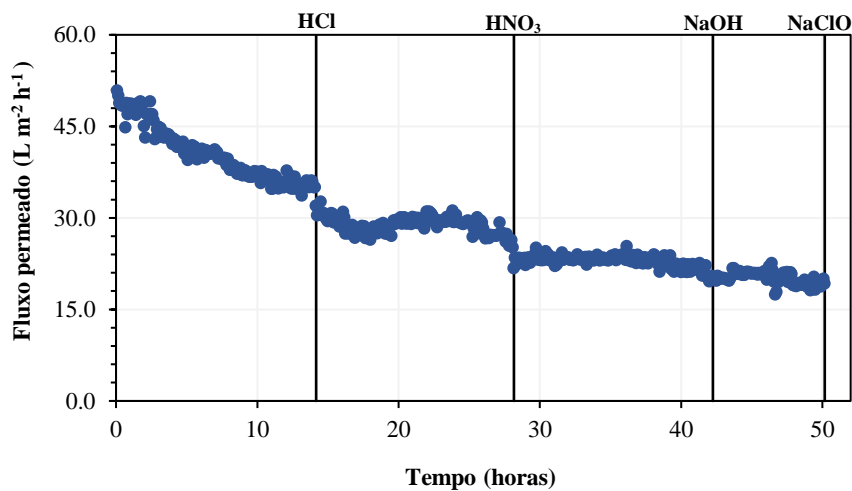
Membrana	Parâmetro	Mecanismo de incrustação			
		Bloqueio Padrão	Bloqueio Intermediário	Formação de torta	Bloqueio Completo
Membrana reciclada	J_0 ($\text{L m}^{-2} \text{ h}^{-1}$)	71,82	71,82	71,82	71,83
	k	0,001	0,0002	0,00001	0,013
	R²	0,380	0,379	0,377	0,381
Membrana modificada	J_0 ($\text{L m}^{-2} \text{ h}^{-1}$)	46,35	46,56	47,09	46,18
	k	0,0020	0,0006	0,00003	0,0251
	R²	0,92	0,93	0,93	0,92

2.3.3 Protocolos de limpeza

Para o controle da incrustação da membrana e a recuperação do fluxo permeado, os procedimentos de limpeza da membrana são essenciais. A Figura 24 mostra o fluxo permeado pela membrana modificada utilizada para os testes de limpeza após

limpeza química com as soluções de HCl e HNO₃ em pH 2,5, NaOH em pH 10 e NaClO 1000 ppm. Ressalta-se que todos as soluções permaneceram em contato com a membrana durante o período de 24 horas. Nota-se que não há evidente recuperação do fluxo permeado com as limpezas empregadas e que a remoção da incrustação da membrana modificada não foi bem sucedida com as estratégias de limpeza do estudo.

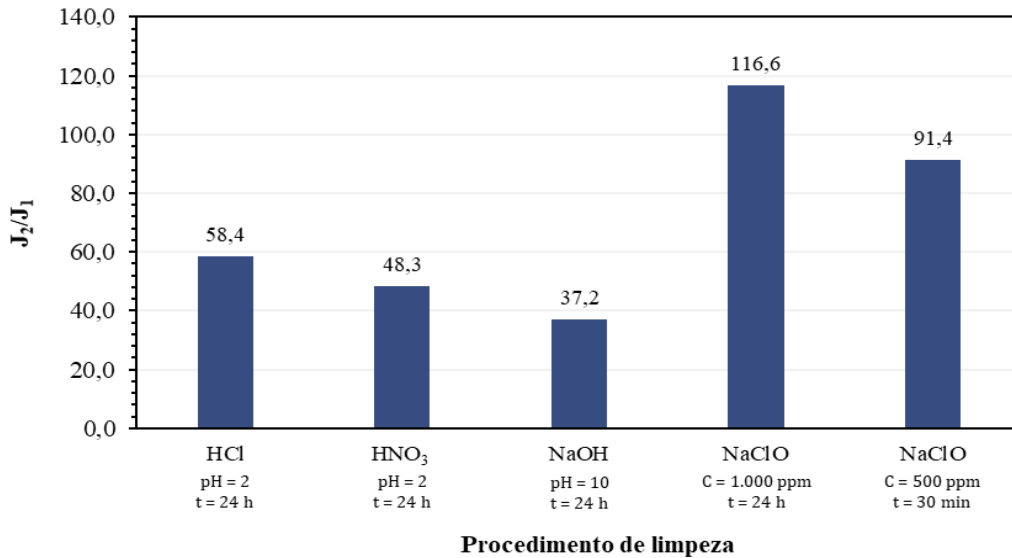
Figura 24 - Fluxo permeado com efluente de refinaria pós tratamento biológico pela membrana modificada e protocolos de limpeza avaliados ($R_m = 7,5 \times 10^{12} \text{ m}^{-1}$, $\Delta p = 1 \text{ bar}$).



A Figura 25, por sua vez, mostra o valor da TRF da membrana modificada em cada protocolo de limpeza empregado. Observou-se que as soluções de HCl, HNO₃ e NaOH não provocaram efeito no aumento do fluxo permeado, visto que se observa um decréscimo da TRF mesmo após as limpezas. Verificou-se, também, que, após 50 horas de operação, antes da limpeza química com NaClO, a membrana exibia uma remoção de DQO de 35%, evidenciando que, mesmo com a incrustação observada, a membrana permanece capaz de reter os poluentes da alimentação.

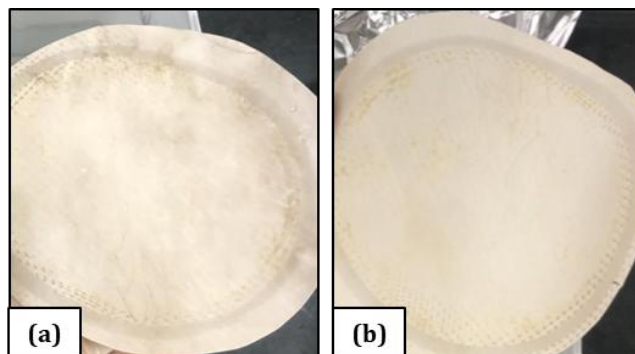
Em relação à solução de NaClO em 1000 ppm, durante 24 horas de contato, percebeu-se que ela foi efetiva na recuperação do fluxo de água na membrana em estudo, dado o aumento da TRF. Porém, verificou-se a degradação da camada de dopamina e GO-TiO₂ após a aplicação desse protocolo de limpeza, o que explica o aumento do fluxo permeado superior ao fluxo de água pura inicial da membrana recém sintetizada.

Figura 25 - Taxa de recuperação de fluxo da membrana modificada após cada ciclo de limpeza química de 24 horas com soluções de HCl (pH = 2), HNO₃ (pH = 2), NaOH (pH = 10) e NaClO (1000 ppm).



Em seguida, outra membrana foi modificada ($R_m = 6,4 \times 10^{12} \text{ m}^{-1}$, $\Delta p = 1 \text{ bar}$, $J_1 = 54,1 \text{ L m}^{-2} \text{ h}^{-1}$) para testar uma nova condição de limpeza, com NaClO em 500 ppm durante 30 min de contato. O efluente foi filtrado pela membrana por 4 h e observou-se uma queda de fluxo de 15% em relação ao fluxo permeado inicial. Submeteu-se, então, a membrana ao novo protocolo de limpeza e obteve-se uma TRF igual a 91,4%, indicando que em menores concentrações e tempo de contato, a solução de NaClO pode ser efetiva na limpeza da membrana modificada, sem evidente degradação da camada de dopamina e GO-TiO₂ (Figura 26). Todavia, em estudos futuros, é recomendável analisar outras soluções de limpeza, como soluções com surfactantes, para verificar se há regeneração do fluxo permeado sem a degradação da membrana modificada.

Figura 26 - Membrana modificada ($R_m = 6,4 \times 10^{12} \text{ m}^{-1}$, $\Delta p = 1 \text{ bar}$, $J_1 = 54,1 \text{ L m}^{-2} \text{ h}^{-1}$) (a) após 4 horas de filtração com o efluente de refinaria pós tratamento biológico e (b) após limpeza com NaClO em 500 ppm e tempo de contato de 30 min.



2.4 Conclusões

O presente estudo abordou a caracterização e desempenho de membranas de osmose inversa recicladas modificadas com dopamina e GO-TiO₂ no polimento de efluentes provenientes de uma refinaria de petróleo após o tratamento biológico em biodiscos. Verificou-se que a permeabilidade hidráulica da membrana incrustada original foi significativamente melhorada após o processo de reciclagem, indicando a degradação da camada de poliamida aromática. Ainda, observou-se que a adição da camada de dopamina, GO e TiO₂ resultou em uma redução da permeabilidade em relação à membrana reciclada em função do bloqueio de poros causado pela deposição dos nanomateriais e do aumento da espessura da membrana, o que elevou sua resistência e sua capacidade de rejeição de contaminantes. A remoção de DQO aumentou de 9,9% com a membrana reciclada para 28,6% com a membrana modificada. A membrana modificada apresentou maior propensão à incrustação pelo efluente, destacando interações com compostos orgânicos presentes na alimentação, que são adsorvidos pela superfície da membrana, como foi evidenciado na redução da permeabilidade após o contato da membrana com o efluente. A formação de torta durante a permeação indicou outra fonte de incrustação, levando a uma diminuição apreciável no fluxo permeado. Com a aplicação do modelo de filtração de Hermia, foi possível perceber que os mecanismos de bloqueio intermediário e de formação de torta são os que melhor explicam o declínio de fluxo observado, o que corrobora a maior resistência observada devido à formação de torta. Além disso, os protocolos de limpeza com soluções de HCl, HNO₃ e NaOH empregados para controlar incrustações não foram eficazes na recuperação do fluxo permeado e a solução de NaClO em 1000 ppm e com 24 horas de tempo de contato degradou a membrana modificada, removendo a camada adicional de dopamina e GO-TiO₂. Todavia, uma solução de NaClO em 500 ppm e 30 min de tempo de contato mostrou-se efetiva na recuperação do fluxo permeado sem evidente degradação da camada modificada da membrana. Percebe-se, portanto, que a membrana modificada foi aplicada com sucesso ao polimento de efluentes da indústria de refino do petróleo e que o mecanismo de adsorção foi relevante na remoção de compostos orgânicos do efluente após o tratamento biológico. Porém, pesquisas adicionais devem ser realizadas no âmbito da aplicação dessas membranas ao efluente em questão, para melhor avaliar os protocolos de limpeza e a remoção de compostos recalcitrantes.

3 MEMBRANAS MODIFICADAS FOTOCATALÍTICAS APLICADAS AO TRATAMENTO DO EFLUENTE DE REFINARIA DE PETRÓLEO

3.1 Introdução

As atividades em refinarias e plantas petroquímicas envolvem vários processos que são fontes de geração de efluentes e distúrbios ambientais, como a perfuração e exploração do petróleo, craqueamento, dessalinização, destilação fracionada, polimerização, isomerização, reforma catalítica, hidrotratamento, alquilação e transporte do óleo processado (JAIN *et al.*, 2020). Estima-se que durante sua operação, a indústria de refino produza entre 2 e 3 galões de efluentes para cada galão de petróleo bruto processado (DALANTA; KUSWORO; ARYANTI, 2022; RATMAN *et al.*, 2020). Os efluentes de refinarias, geralmente, contêm substâncias oleosas, alta carga de DQO, sólidos dissolvidos e suspensos, metais tóxicos (como mercúrio, chumbo, arsênio, cádmio, cobre, cromo, níquel e zinco), amônia, cloretos e compostos sulfurosos (AL-MALACK, 2006; RAHMAN; URGUN-DEMIRTAS *et al.*, 2012; LIU *et al.*, 2013; RATMAN *et al.*, 2020; MANSOUR; ABDEL-SHAFY; IBRAHIM, 2024).

Destaca-se que o despejo indevido de petróleo implica em graves efeitos ambientais negativos devido à sua toxicidade em praticamente todos os níveis de vida e que o descarte de águas residuárias de refinaria de petróleo não tratadas ou parcialmente tratadas no meio ambiente causa poluição nos ecossistemas aquáticos e nos solos (MOKIF; JASIM; ABDULHUSAIN, 2022). Além disso, a poluição do ar com compostos emitidos no refino do petróleo pode ser prejudicial para a saúde humana (SUN *et al.*, 2023). Nesse cenário, Uzoekwe e Oghosanine (2011) avaliaram que o despejo de efluentes de uma companhia petroquímica no rio Ubeji, localizado em Warri, na Nigéria, contribuiu negativamente para a vida aquática da região. Além disso, a exposição constante a substâncias orgânicas tóxicas presentes no efluente, mesmo que em pequenas concentrações, pode trazer danos à saúde humana (ZHANG *et al.*, 2016). Portanto, técnicas de tratamento eficazes devem ser empregadas antes do lançamento desses efluentes no ambiente ou para pleitear o reúso da água tratada nos sistemas internos da indústria, a fim de se evitar danos socioambientais decorrentes da contaminação com os poluentes presentes nessas águas residuárias e para reduzir custos de aquisição de água doce.

Dentre os métodos de tratamento disponíveis, os processos de separação por membranas surgem como uma opção extremamente viável devido a seus singulares benefícios, incluindo alta rejeição de contaminantes e possibilidade de reutilização do permeado tratado. Os estudos indicam que a tecnologia de membranas é altamente favorável para o tratamento de efluentes de refinaria de petróleo, devido a operações estáveis por longos períodos de tempo mesmo em sistemas em escala real (WANG; TONG; AERTS, 2011; ALKMIM *et al.*, 2017). Além disso, um trabalho conduzido na refinaria de Theran com sistema híbrido de ultrafiltração (UF) e osmose inversa (OI) reportou rejeições de DQO, DBO e sólidos dissolvidos totais da ordem de 98%, 98% e 95%, respectivamente, evidenciando que o permeado final tem qualidade superior à água usualmente introduzida nas torres de resfriamento da unidade (SALAH I e MOHAMMADI, 2010). Adicionalmente, Karray *et al.* (2020) observaram a remoção de 82,10% de DQO e 91,63% de fenóis em um biorreator com membranas (BRM) de UF tratando um efluente de refinaria proveniente da Tunísia.

No entanto, a aplicação de membranas para o tratamento de águas residuárias é limitada pelo fenômeno de incrustação, que reduz a vida útil e a seletividade da membrana ao longo do tempo (ABASS *et al.*, 2018). O controle de incrustação, nesse sentido, geralmente é feito com pulverização de ar (HEMMATI *et al.*, 2012), retrolavagem (ABADI *et al.*, 2011; ALKMIM *et al.*, 2017) e com a limpezas químicas periódicas com agentes surfactantes ou oxidantes (LEBRON *et al.*, 2021a; SALAH I *et al.*, 2010). Todavia, a limpeza química contribui progressivamente para a degradação da camada seletiva das membranas. Desse modo, observou-se que alguns estudos têm buscado modificar a superfície das membranas adicionando óxidos com capacidade fotoquímica para potencializar suas características positivas, tais como hidrofobicidade e rejeição de contaminantes, além de reduzir o fenômeno de incrustação, retardando a frequência de limpeza (DALANTA; KUSWORO; ARYANTI, 2022; KUSWORO *et al.*, 2021; KUSWORO; KUMORO; UTOMO, 2021; YULIWATI *et al.*, 2011a). É importante ressaltar que no fim da vida os módulos de membrana, usualmente, são descartados em aterros, sendo a reciclagem das membranas uma forma de ampliar a sua durabilidade e reduzir os danos ambientais de seu descarte (COUTINHO DE PAULA; AMARAL, 2018; GROSSI *et al.*, 2021).

A adição de nanopartículas de grafeno (GO) e dióxido de titânio (TiO₂) foi examinada na confecção de membranas de OI recicladas modificadas e posteriormente utilizadas na remoção de moléculas orgânicas de compostos farmacêuticos e verificou-se que além de otimizações nas características das membranas, os mecanismos de adsorção e fotocatalise com luz ultravioleta (UV) auxiliaram na eficiência de remoção das substâncias avaliadas (OLIVEIRA *et al.*, 2022b). Ressalta-se que o TiO₂ tem sido amplamente empregado na síntese de membranas modificadas devido à sua estabilidade química, capacidade fotocatalítica e baixa toxicidade e, também, o GO devido à sua natureza hidrofílica e à abundância de grupos funcionais em sua superfície, o que leva a uma maior permeabilidade e facilidade de modificação superficial, colaborando para potencializar os efeitos do TiO₂ (ALKINDY *et al.*, 2020; DALANTA; KUSWORO; ARYANTI, 2022; OLIVEIRA *et al.*, 2022b).

Desse modo, o presente estudo objetiva avaliar o desempenho de um reator fotocatalítico com membranas modificadas com o nanocompósito de GO-TiO₂, seguindo a metodologia de síntese proposta em Oliveira *et al.* (2022), aplicadas ao tratamento de um efluente real de refinaria anteriormente submetido às etapas de tratamento preliminar e biológica em biodiscos. Deu-se ênfase na avaliação da capacidade anti-incrustante das membranas modificadas, bem como na remoção de compostos orgânicos persistentes às etapas anteriores de tratamento.

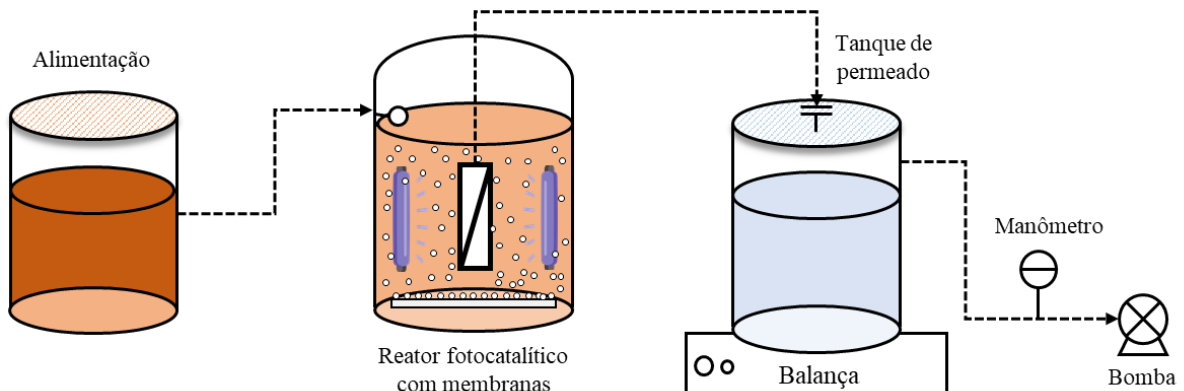
3.2 Materiais e métodos

3.2.1 Condições operacionais e explicação do aparato experimental

Os nanomateriais e os processos de reciclagem e síntese das membranas utilizadas no estudo são descritas no tópico de metodologia do Capítulo 2. O aparato experimental do estudo é apresentado esquematicamente na Figura 27, que mostra o reator fotocatalítico com membranas utilizado. A camada ativa da membrana foi orientada para a alimentação presente no meio reacional. O efluente utilizado como alimentação é proveniente do tratamento biológico por biodiscos de uma planta real de tratamento de efluentes industriais de uma refinaria local. As amostras coletadas foram armazenadas a 4 °C até o uso.

A pressão do sistema foi monitorada por meio de um manômetro, com uma pressão média de $0,88 \pm 0,02$ bar, e os testes foram conduzidos à temperatura ambiente, com média de 23 ± 1 °C. O fluxo permeado foi medido a partir do monitoramento do acúmulo de massa no tanque de permeado, colocado sobre uma balança analítica. Lâmpadas ultravioletas IP7 UV-C-Desinfection de 11 W de potência foram utilizadas no estudo. A distância entre as lâmpadas UV e as membranas variou entre 10 cm e 5 cm. O reator fotocatalítico foi aerado continuamente por aeradores presentes no fundo do tanque do reator para o fornecimento de ar com o objetivo de potencializar as reações fotoquímicas e auxiliar o controle da incrustação da membrana modificada. Para avaliação da adsorção dos compostos presentes na alimentação e sua degradação pela atividade fotocatalítica, a membrana modificada com dopamina e GO-TiO₂ permaneceu em contato com o efluente durante 15 semanas. Em seguida, foi submetida à irradiação UV durante 24 h.

Figura 27 - Diagrama esquemático do reator fotocatalítico com membranas.



3.2.2 Métodos analíticos

As correntes de alimentação e permeado foram caracterizados por meio dos seguintes parâmetros analíticos: condutividade elétrica (2510-B), pH, absorvância em 254 nm (ABS254), turbidez (2130B), cor (2120B) e DQO (5220B). Todos os métodos analíticos foram realizados conforme o *Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater* (APHA, 2017). Para a medição dos parâmetros monitorados, foram utilizados os equipamentos: medidor de condutividade Hanna HI3011, pHmêtro Qualxtron QX 1500, Espectrofotômetro UV-Vis PerkinElmer e Turbidímetro Hach 2100. A toxicidade aguda das amostras foi caracterizada pela bactéria bioluminescente *Aliivibrio fischeri* usando um Analisador Microtox® (Modelo 500). Os resultados foram apresentados em EC50-30min (concentração efetiva mediana em

30 min). A análise de matriz de excitação de fluorescência do efluente e das correntes de permeado foi realizada usando um espectrômetro de fluorescência Aqualog-UV-800 (Horiba JobinYvon).

A incrustação das membranas foi investigada com a Espectroscopia no Infravermelho por Transformada de Fourier (FTIR) com o módulo ATR, utilizando o equipamento Perkin Elmer FTIR RXI, e com um microscópio óptico Olympus CX31, que permite um aumento de 100 vezes, para visualizar a macroestrutura das superfícies das membranas. Para o FTIR, as amostras líquidas foram submetidas à estufa em 100 °C até a secagem das amostras para análise dos sólidos remanecentes.

3.2.3 Cálculos

O fluxo permeado pelas membranas foi calculado de acordo com a Equação (10).

$$J = \frac{\Delta m}{A \cdot \Delta t} \quad (10)$$

em que:

J = fluxo permeado pela membrana ($\text{kg m}^{-2} \text{h}^{-1}$)

Δm = variação de massa (kg)

A = área da membrana (m^2)

Δt = variação de tempo em (h)

A remoção dos parâmetros avaliados foi calculada conforme a Equação (2).

$$R\% = \frac{C_A - C_P}{C_A} \cdot 100 \quad (11)$$

em que:

R% = porcentagem de remoção do parâmetro avaliado

C_A = concentração do parâmetro avaliado na alimentação

C_P = concentração do parâmetro avaliado na solução osmótica

Para o cálculo resistência total relacionada à membrana de OD foi utilizada a Equação (12).

$$R_t = R_m + R_i = \frac{\Delta p}{\mu \cdot J} \quad (12)$$

em que:

Δp = Diferença de pressão (Pa)

R_t = resistência total da membrana (m^{-1})

R_m = resistência hidráulica da membrana (m^{-1})

R_i = resistência à incrustação (m^{-1})

μ = viscosidade da água em 25 °C (Pa s)

J = fluxo permeado pela membrana de ($L m^{-2} h^{-1}$)

Como meio para elucidar o fenômeno de incrustação, o modelo de Hermia foi utilizado (HERMIA, 1982). Este modelo de filtração tem sido utilizado em diversos estudos para analisar mecanismos de incrustação das membranas (SALAH; MOHAMMADI, 2010; TAGHADDOSI; AKBARI; YEGANI, 2017). Os dados experimentais foram testados para quatro modelos diferentes de filtração (filtração com formação de torta, filtração com bloqueio intermediário, filtração com bloqueio padrão e filtração com bloqueio completo) e suas respectivas equações são apresentadas na Tabela 3. Um coeficiente dependente da taxa de fluxo e das propriedades da solução (k) foi obtido pela inclinação de cada curva, e as equações dos modelos foram usadas para calcular o coeficiente de regressão (R^2) e o fluxo inicial de permeado original (J_0).

Tabela 8 - Modelos de incrustação de Hermia e suas equações.

Modelo de incrustação	Equação completa	Equação linear	
Formação de torta	$J = \frac{J_0}{(1 + J_0 kt)^{0,5}}$	$\frac{1}{J^2} = \frac{1}{J_0^2} + kt$	(13)
Bloqueio Intermediário	$J = \frac{J_0}{(1 + J_0 kt)}$	$\frac{1}{J} = \frac{1}{J_0} + kt$	(14)
Bloqueio Padrão	$J = \frac{J_0}{(1 + J_0^{0,5} kt)^2}$	$\frac{1}{J^{0,5}} = \frac{1}{J_0^{0,5}} + kt$	(15)
Bloqueio Completo	$J = J_0 e^{-kt}$	$\ln\left(\frac{1}{J}\right) = \ln\left(\frac{1}{J_0}\right) + kt$	(16)

3.2.4 Análises estatísticas

O software RStudio (2023.12.1) foi utilizado para a análise estatística. Foi verificada a normalidade dos dados por meio do teste de Shapiro-Wilk e foram realizados testes não paramétricos de Mann-Whitney e Kruskal-Wallis com testes post-hoc de Dunn-Bonferroni para comparação dos conjuntos de dados de fluxo. Um nível de confiança de 95% foi estabelecido para todas as análises estatísticas realizadas.

3.3 Resultados e discussões

3.3.1 Desempenho das membranas fotocatalíticas

A Figura 28 apresenta a relação entre o fluxo permeado pela membrana modificada sobre o fluxo inicial (J/J_0) com o efluente em estudo para as condições com as lâmpadas UV ativadas e desativadas com uma distância de 10 cm entre as lâmpadas e a superfície da membrana. Aplicando-se o teste de Mann-Whitney, verificou-se que o resultado evidencia que, a essa distância, não ocorre interferência significativa no fluxo permeado com o acionamento da luz UV ($p = 0,783$). Realizou-se, então, a redução da distância entre as lâmpadas UV e as membranas para 5 cm, como pode ser observado na Figura 29. A partir do teste de Mann-Whitney, constatou-se um retardo significativo na diminuição do fluxo normalizado com a presença da luz UV em relação ao teste conduzido com a luz UV desativada ($p = 4,0 \times 10^{-12}$), evidenciando uma influência da fotocatalise na superfície da membrana sobre o fluxo permeado quando há um aumento da intensidade de contato da luz UV com a membrana, com a distância entre elas de 5 cm.

Figura 28 - Relação J/J_0 com efluente de refinaria pós tratamento biológico pela membrana fotocatalítica modificada com dopamina e GO-TiO₂ com uma distância de 10 cm entre as lâmpadas UV e a membrana ($R_m = 1,5 \times 10^{13} \text{ m}^{-1}$).

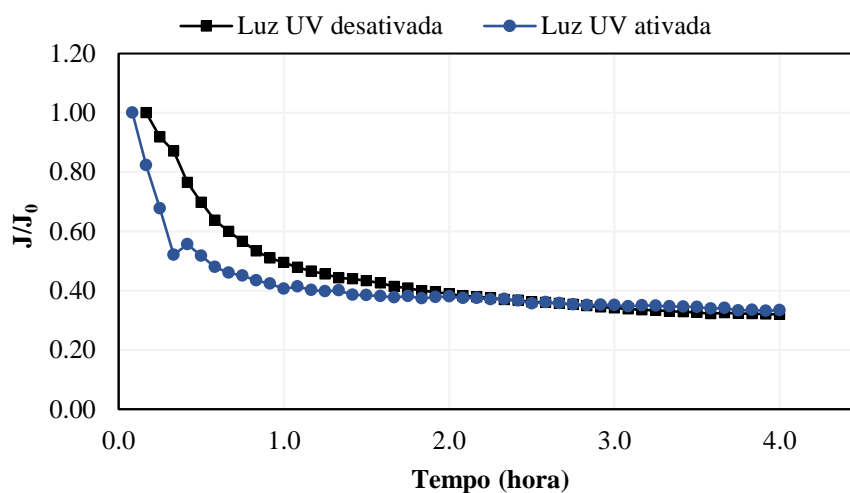
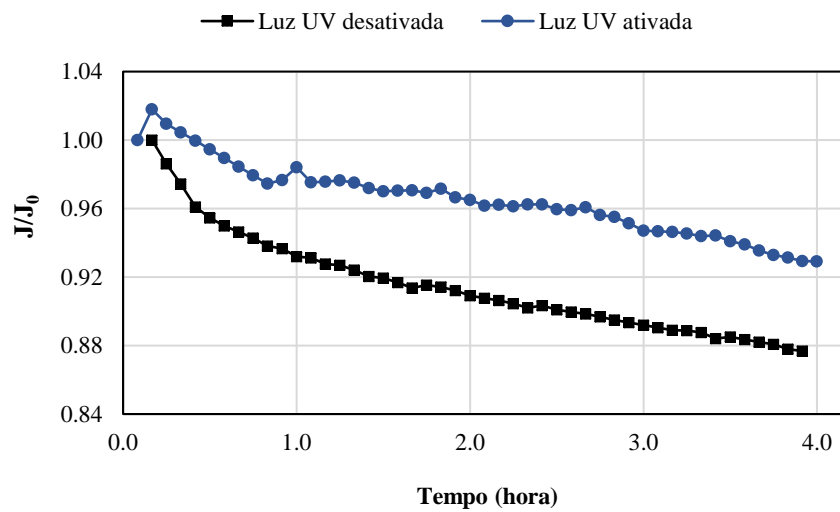


Figura 29 - Relação J/J_0 com efluente de refinaria pós-tratamento biológico pela membrana fotocatalítica modificada com dopamina e GO-TiO₂ com uma distância de 5 cm entre as lâmpadas UV e a membrana ($R_m = 4,5 \times 10^{12} \text{ m}^{-1}$).



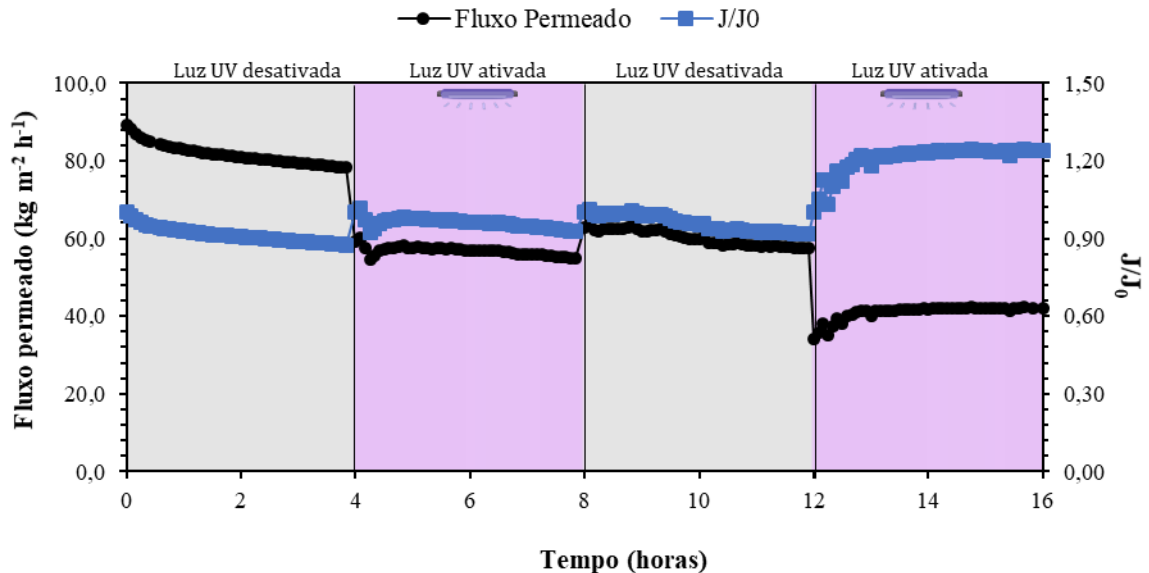
Tal resultado indica que a adição do catalisador TiO₂ à membrana, na presença de luz UV, é capaz de auxiliar no controle da incrustação da membrana, degradando compostos que podem ter sido depositados ou adsorvidos na superfície da membrana. Dalanta, Kusworo e Aryanti (2022) desenvolveram membranas de polisulfona nanohíbrida fotocatalítica baseada em Co-TiO₂-SiO₂ e verificaram que as membranas fotocatalíticas fabricadas também exibiram desempenho anti-incrustante e capacidade de recuperação de fluxo quando executadas sob irradiação de luz UV.

A Figura 30 mostra o fluxo permeado e a relação J/J_0 pela membrana modificada com ciclos de irradiação UV, inicialmente com a luz desativada e posteriormente com a luz ativada. Verifica-se uma diminuição acentuada de fluxo no primeiro e no segundo ciclo com a presença da irradiação UV. No primeiro ciclo a diminuição é de 24% entre o último valor de fluxo permeado com a luz desativada e o primeiro valor de fluxo permeado com a luz ativada. No segundo ciclo, essa diminuição é de 30%. É importante salientar que nenhum protocolo de limpeza foi realizado entre os ciclos de permeação.

Aplicando-se o teste de Kruskal-Wallis, foi possível constatar uma diferença significativa entre o fluxo em cada ciclo de permeação ($p = 1,97 \times 10^{-37}$). Além disso, percebe-se que o fluxo na condição de luz desativada é maior do que o fluxo na

condição ativada, mesmo com o retardo da incrustação observado com a irradiação da luz UV.

Figura 30 - Fluxo permeado e relação fluxo e fluxo inicial (J/J_0) com efluente de refinaria pós-tratamento biológico pela membrana fotocatalítica modificada com dopamina e GO-TiO_2 com uma distância de 5 cm entre as lâmpadas UV e a membrana ($R_m = 4,5 \times 10^{12} \text{ m}^{-1}$).

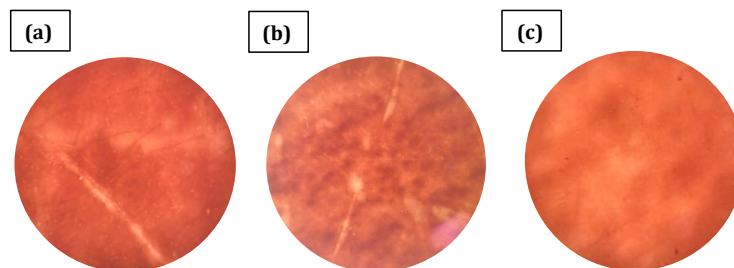


O resultado sugere que, havendo exposição com luz UV, a membrana modificada assume um caráter mais hidrofóbico em relação à ausência de luz. Nesse sentido, Almeida (2022), trabalhando com filmes poliméricos formados por compósitos de fluoreto de polivinilideno (PVDF) e GO-TiO_2 , observou que a irradiação com luz UV-A por um tempo de 180 min aumenta o ângulo de contato dos filmes, uma vez que os grupos hidrofílicos do TiO_2 e do GO podem ter sido removidos, contribuindo para um caráter mais hidrofóbico das amostras. Ainda, a autora concluiu que características hidrofóbicas das partículas de GO podem contribuir para um maior ângulo de contato observado para as amostras dos filmes poliméricos irradiadas. Todavia, cabe enfatizar que, mesmo com o aumento da hidrofobicidade da membrana, a capacidade anti-incrustante da membrana fotocatalítica consiste em uma importante vantagem do sistema avaliado. Nesse contexto, nota-se uma maior manutenção da relação J/J_0 com a irradiação UV ativada nos dois ciclos de permeação, visto que o valor de J/J_0 com luz UV desativada foi de 0,88 e 0,92 no primeiro e no segundo ciclo, respectivamente, e de 0,93 e 1,24 com a luz UV ativada, indicando que há uma apreciável manutenção do fluxo permeado durante os ciclos de permeado sob irradiação.

3.3.2 Incrustação da membrana fotocatalítica

Uma membrana modificada (permeabilidade hidráulica = $20,44 \text{ L m}^{-2} \text{ h}^{-1} \text{ bar}^{-1}$, $R_m = 1,98 \times 10^{12} \text{ m}^{-1}$) permaneceu em contato com o efluente durante 15 semanas, para verificar a incrustação da membrana devido à adsorção de compostos orgânicos presentes na alimentação. O efeito de adsorção dos compostos presentes na alimentação provocou uma diminuição de permeabilidade na membrana modificada de 55% e um aumento de resistência de mais de 2 vezes, cujo valor, após o tempo de 15 semanas, foi de $4,39 \times 10^{12} \text{ m}^{-1}$. Em seguida, a membrana foi submetida à irradiação com luz UV durante 24 h, na qual verificou-se um aumento de 71% na permeabilidade hidráulica e uma diminuição de 41% na resistência da membrana incrustada ($R_i = 2,97 \times 10^{12} \text{ m}^{-1}$). Tal resultado indica que o processo de irradiação da luz UV poderia funcionar como uma forma de limpeza da membrana, visando a recuperação do fluxo permeado, sem, no entanto, operar concomitantemente à permeação, visto o aumento da hidrofobicidade apontado no item anterior. É importante destacar que não foi observada a degradação do revestimento da superfície membrana, que foi observada ao microscópio óptico, como ilustrado na Figura 31.

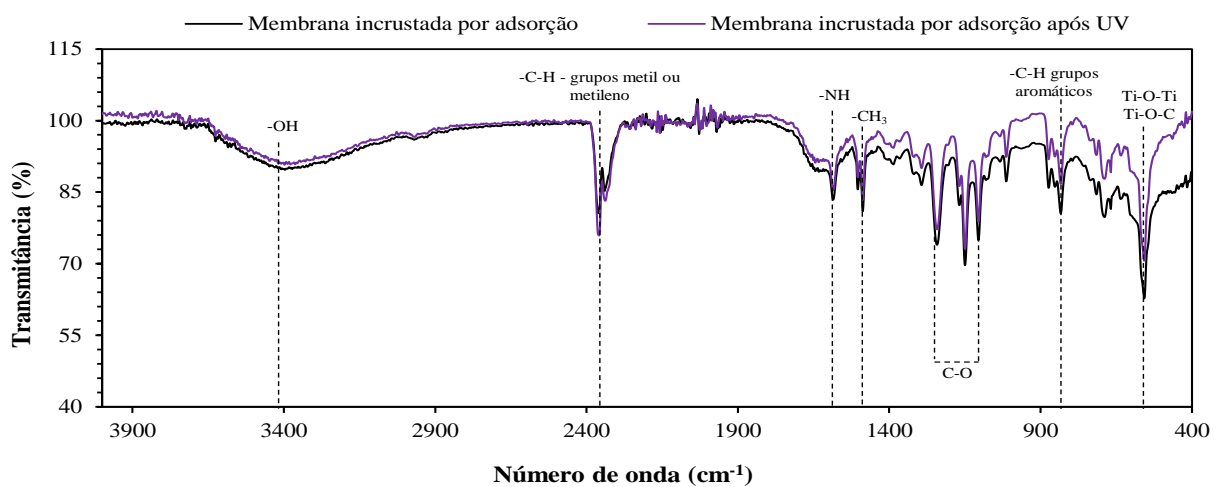
Figura 31 - Imagens da (a) membrana modificada ($R_m = 1,98 \times 10^{12} \text{ m}^{-1}$), da (b) membrana modificada incrustada com 15 semanas em contato com o efluente e da (c) membrana modificada incrustada após 24 horas de exposição à luz UV observadas pelo microscópio óptico.



A análise de FTIR foi utilizada para caracterizar possíveis mudanças nos grupos funcionais na superfície da membrana modificada após 15 semanas em contato com o efluente e após 24 horas sob incidência da luz UV (Figura 32). A banda próxima a 3.438 cm^{-1} pode estar relacionada à vibração do estiramento O-H (SIKDAR; SIKDAR, 2023), enquanto a banda próxima a 2.358 cm^{-1} corresponde a ligações C-H metil e metileno (SINGH *et al.*, 2018). O grupo funcional NH restante da camada de poliamida foi responsável pela banda em 1.585 cm^{-1} (OLIVEIRA *et al.*, 2022b). Outras bandas, como $1.100\text{-}1.300 \text{ cm}^{-1}$ (vibração do estiramento C-O (MATWIJCZUK *et al.*, 2018)),

836 cm^{-1} (pertencente à vibração de grupamentos C-H aromáticos (RATMAN *et al.*, 2020) e como aquele observado próximo a 538 cm^{-1} (correlacionados com as interações entre as Ti-O-Ti e Ti-O-C (NGUYEN-PHAN *et al.*, 2011)), foram sensivelmente reduzidos após aplicação da luz UV, indicando a remoção de compostos poluentes adsorvidos na superfície da membrana pela atividade fotocatalítica auxiliada pelo TiO_2 .

Figura 32 - Espectroscopia de infravermelho por transformada de Fourier da membrana modificada após 15 semanas em contato com o efluente de refinaria e após 24 h sob irradiação com luz UV.



Em relação à análise da incrustação da membrana pelo modelo de filtração empregado, os resultados para o ajuste do modelo de Hermia estão apresentados na Tabela 9. Em função do coeficiente de correlação, percebe-se que, para ambos os ciclos com a luz UV desativada, os mecanismos de bloqueio intermediário e formação de torta são os que melhor explicam o declínio de fluxo observado, corroborando com os resultados observados no Capítulo 2. Dessa forma, sugere-se que, tanto para a condição de operação em fluxo cruzado (Capítulo 2) como para módulo submerso no efluente, os mecanismos de incrustação predominante da membrana modificada são os mesmo. Os coeficientes de correlação diminuem sensivelmente, porém, com a ativação da luz UV, o que indica que o efeito da fotocatalise na superfície da membrana, o qual não é contemplado pelo modelo utilizado, exerce influência positiva sobre o fenômeno de incrustação. Constata-se, também, que a atividade fotocatalítica foi mais evidente no segundo ciclo, o que ratifica os resultados do decaimento de fluxo entre os ciclos já apresentados.

Tabela 9 - Avaliação de mecanismos de incrustação utilizando o modelo de Hermia para a membrana reciclada e a membrana modificada tratando um efluente de refinaria.

Condição da membrana	Parâmetro	Mecanismo de incrustação			
		Bloqueio Padrão	Bloqueio Intermediário	Formação de torta	Bloqueio Completo
Luz desativada - 1º Ciclo	J_0 (L m ⁻² h ⁻¹)	82,9	83,0	83,0	82,9
	K	0,002	0,0004	0,00001	0,032
	R ²	0,873	0,881	0,894	0,866
Luz ativada - 1º Ciclo	J_0 (L m ⁻² h ⁻¹)	57,0	57,0	57,0	57,0
	K	0,001	0,0004	0,00001	0,020
	R ²	0,769	0,772	0,779	0,765
Luz desativada - 2º Ciclo	J_0 (L m ⁻² h ⁻¹)	63,4	63,5	63,5	63,4
	K	0,002	0,0005	0,00002	0,027
	R ²	0,919	0,920	0,922	0,919
Luz ativada - 2º Ciclo	J_0 (L m ⁻² h ⁻¹)	38,5	38,5	38,4	38,5
	K	-0,003	-0,001	-0,00004	-0,032
	R ²	0,498	0,490	0,472	0,507

3.3.3 Remoção de compostos poluentes

A remoção de compostos poluentes da alimentação foi avaliada em termos da turbidez, cor, absorvância em 254 nm, condutividade elétrica e DQO, como disposto na Tabela 10. Observa-se que o tratamento biológico com biosdiscos apresenta boa remoção de sólidos suspensos do efluente, visto os baixos valores de turbidez, além de denotar características alcalinas, haja vista os valores de pH superiores a 8. Dessa forma, após a filtração com as membranas modificadas, a turbidez no permeado continua baixa. Porém, percebe-se uma variabilidade maior no parâmetro de cor aparente na alimentação e no permeado, sendo que o menor valor observado foi para a condição da membrana operando com a luz ativada à uma distância de 5 cm da fonte luminosa. Quanto à remoção de ABS₂₅₄, nota-se que os valores desse parâmetro no permeado são semelhantes aos valores na alimentação, o que denota pouca efetividade da membrana modificada, nesse contexto, na retenção de compostos aromáticos possivelmente presentes na alimentação, resistente às etapas de tratamento pretéritas (LEBRON *et al.*, 2021a). Todavia, nota-se uma maior remoção de DQO quando o reator operou com a luz ativada, a uma distância de 5 cm entre as

lâmpadas UV e a superfície da membrana modificada. É importante evidenciar que o ganho de remoção de DQO pela membrana modificada fotocatalítica apresenta-se como um promissor resultado para a remoção de compostos altamente resistentes ao tratamento de efluentes usualmente empregados em unidades de refino. Adicionalmente, Dalanta, Kusworo e Aryanti (2022) relataram uma remoção de DQO de 73,8% e de 81,45% de turbidez de um efluente bruto de refinaria da unidade de Petarmina, aplicando membranas modificadas com propriedades fotocatalíticas, sugerindo que essa tecnologia poderia ser utilizada mesmo para o tratamento de efluentes com maiores cargas poluentes. É importante destacar, também, que não foi detectada toxicidade aguda nas amostras do efluente de refinaria pós-tratamento biológico com biodiscos ou nas correntes de permeado geradas a partir do ensaio com a bactéria marinha *Aliivibrio Fischeri*, indicando que, mesmo com a luz UV ativada, não são formados subprodutos tóxicos oriundos da degradação fotocatalítica dos compostos presentes na alimentação.

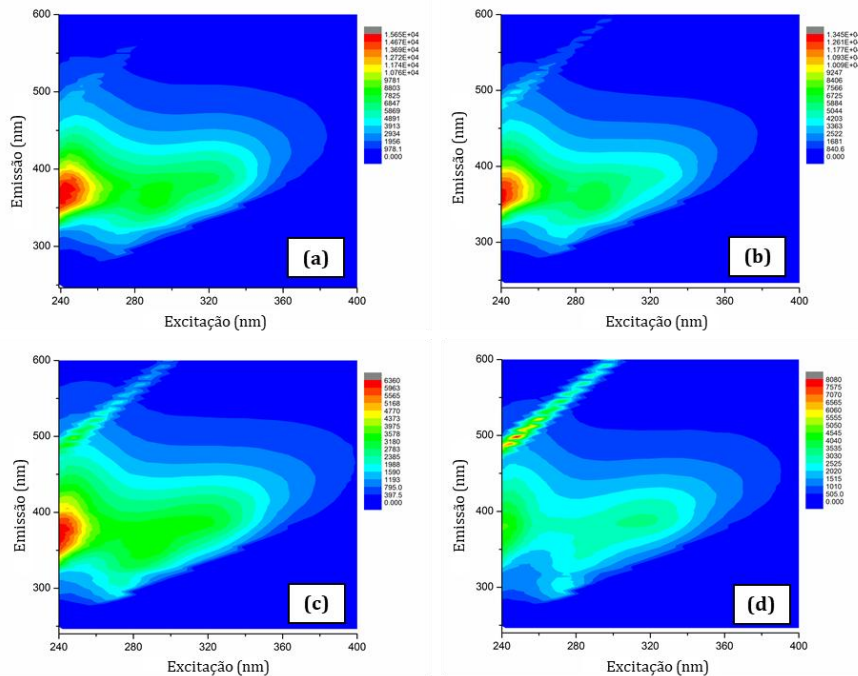
Tabela 10 - Parâmetros de qualidade do efluente de refinaria de petróleo pós-tratamento biológico e após a filtração com a membrana modificada nas condições avaliadas.

Parâmetro	Unidade	1 - Distância das lâmpadas de 10 cm				2 - Distância das lâmpadas de 5 cm			
		Luz UV desativada		Luz UV ativada		Luz UV desativada		Luz UV ativada	
		Efluente	Permeado	Efluente	Permeado	Efluente	Permeado	Efluente	Permeado
pH	-	8,68	8,31	8,76	8,26	8,78	8,09	8,59	7,93
Turbidez	NTU	0,7	1,0	0,3	1,8	0,4	0,6	0,2	0,2
Cor	mg Pt-Co	62,3	60,0	27,7	76,7	49,7	19,0	20,3	15,0
ABS ₂₅₄	-	0,215	0,271	0,276	0,382	0,175	0,199	0,166	0,179
Condutividade	$\mu\text{S cm}^{-1}$	1575	665	1495	944	1404	1670	1585	1534
DQO	mg L^{-1}	86,2	76,3	92,5	90,5	90,7	75,9	73,4	66,3

A Figura 33 mostra os resultados da espectroscopia de matriz de emissão de excitação das amostras de (a) alimentação, (b) permeado da membrana reciclada, (c) permeado da membrana modificada com luz UV desativada e (d) permeado da membrana modificada com luz UV ativada. É possível observar uma menor intensidade de emissão e excitação no permeado da membrana modificada submetida à luz UV, o que indica ganhos de remoção de compostos poluentes com a fotocatalise na superfície da membrana. Picos de fluorescência em $\text{Em} < 380 \text{ nm}$ foram atribuídos a compostos contendo anel de benzeno com carboxila, amino e hidroxila, enquanto

os picos de fluorescência em $Em > 380$ nm foram atribuídos a hidrocarbonetos aromáticos policíclicos com diferentes números de anéis (LI *et al.*, 2022). A região do maior pico de fluorescência ($Em/Ex = 300-400/240-250$) pode ser identificada como compostos semelhantes a proteínas aromáticas simples, como aquelas semelhantes à tirosina e substâncias semelhantes à triptofana, e a diminuição de intensidade no permeado da membrana modificada com a luz UV pode representar a degradação de compostos aromáticos policíclicos refratários (YE *et al.*, 2021; YU *et al.*, 2020).

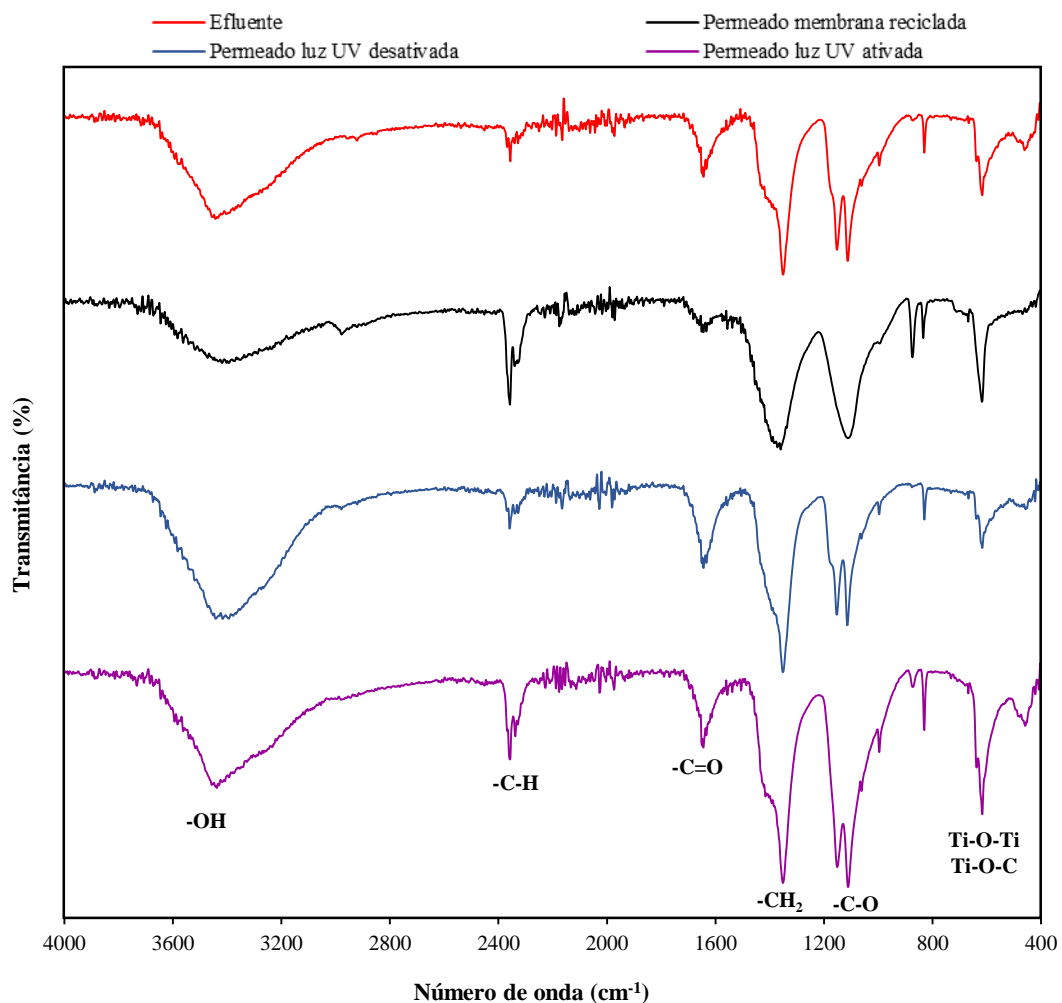
Figura 33 - Espectroscopia de matriz de emissão de excitação das amostras de (a) alimentação, (b) permeado da membrana reciclada, (c) permeado da membrana modificada com luz UV desativada e (d) permeado da membrana modificada com luz UV ativada.



A análise de FTIR foi utilizada para caracterizar as amostras de efluente e permeado pelas membranas reciclada e modificada com ausência de luz UV e sob incidência da radiação (Figura 34). A banda de transmitância próxima a 3.438 cm^{-1} pode estar relacionada à vibração de estiramento O-H (SIKDAR; SIKDAR, 2023), enquanto a banda próxima a 2.358 cm^{-1} corresponde à ligações C-H metil e metileno (SINGH *et al.*, 2018). As bandas observadas em 1.642 e 1.346 podem ser atribuídas à ligações C=O e $-\text{CH}_2$, respectivamente, compatível com a presença de ácidos e aldeídos (ABDULLAH; PUTRI; SUGANDI, 2019; CHEN *et al.*, 2016). As bandas entre 1.100 - 1.300 cm^{-1} estão relacionadas com a vibração do estiramento C-O (MATWIJCZUK *et al.*, 2018)), enquanto a banda próxima à 836 cm^{-1} pertence à vibração de grupamentos

C-H aromáticos (RATMAN *et al.*, 2020) e a banda observada próxima à 538 cm^{-1} pode ser correlacionada com as interações entre as Ti-O-Ti e Ti-O-C (NGUYEN-PHAN *et al.*, 2011)). De maneira geral, é possível perceber um aumento nas bandas verificadas no permeado da membrana modificada, sobretudo no ensaio conduzido sob a incidência de luz UV, o que pode indicar a formação de subprodutos produzidos nas reações fotocatalíticas ocorridas na superfície da membrana. Cabe ressaltar, porém, que esses compostos não contribuíram para o aumento do valor da DQO da corrente de permeado, tão pouco para o aumento da intensidade do espectro de emissão/excitação, uma vez que, em ambos os casos, percebeu-se uma redução dos compostos orgânicos presentes na alimentação.

Figura 34 - Espectroscopia de infravermelho por transformada de Fourier do efluente de refinaria de petróleo pós tratamento biológico, do permeado da membrana reciclada, do permeado da membrana modificada com a luz UV desativada e do permeado da membrana modificada com a luz UV ativada.



3.4 Conclusões

Este trabalho avaliou o desempenho de um reator fotocatalítico com membranas modificadas com dopamina e GO-TiO₂ no tratamento de efluente de refinaria de petróleo. Nota-se que a atividade fotocatalítica das membranas modificadas não foram observadas quando a distância das membranas em relação à fonte de luz UV foi de 10 cm. Todavia, quando a distância reduziu para 5 cm, foi observado que a membrana modificada submetida à luz UV apresentou melhorias no controle da incrustação em relação à desativação da luz UV, na qual constatou-se um menor decaimento do fluxo em relação ao fluxo inicial nos ciclos de permeação. Verificou-se ganhos de remoção de compostos poluentes com o mecanismo de fotocátalise na superfície da membrana modificada com a aplicação de luz UV. Adicionalmente, sob irradiação por um período de 24 h, observou-se a degradação de compostos orgânicos adsorvidos na superfície da membrana modificada e um aumento de 71% na sua permeabilidade, sugerindo que a aplicação da luz UV poderia se dar em seletos períodos para ativação da atividade fotocatalítica e limpeza da superfície da membrana. Percebe-se, portanto, que as membranas modificadas podem ser bem sucedidas no tratamento de efluentes da indústria petroquímica, embora ainda sejam necessários mais estudos para a análise da interação das membranas modificadas com o efluente quando submetidas à luz UV.

4 CONSIDERAÇÕES FINAIS

O presente trabalho investigou o desempenho de membranas de osmose inversa recicladas, modificadas com dopamina e o nanocompósito de GO-TiO₂ no pós-tratamento do efluente de refinaria de petróleo, após o tratamento biológico, objetivando o reúso industrial. Verificou-se que a permeabilidade hidráulica da membrana foi significativamente melhorada após o processo de reciclagem, indicando a degradação da camada de poliamida aromática. Ainda, observou-se que a adição da camada de dopamina, GO e TiO₂ resultou em uma redução da permeabilidade em relação à membrana reciclada em função do bloqueio de poros com a deposição das nanopartículas e do aumento da espessura da membrana, o que elevou sua resistência hidráulica e sua capacidade de rejeição de contaminantes. A membrana modificada apresentou ganhos em termos de remoção de DQO (58,6%). Todavia, na ausência de luz UV, a membrana modificada apresentou maior propensão à incrustação pelo efluente, destacando interações com compostos orgânicos presentes na alimentação, que são adsorvidos pela superfície da membrana. Destaca-se, também, que os protocolos de limpeza com soluções de HCl, HNO₃ e NaOH empregados para controlar incrustações não foram eficazes na recuperação do fluxo permeado e a solução de NaClO degradou a membrana modificada, removendo a camada de dopamina e GO-TiO₂, sugerindo a necessidade da avaliação posterior de outros protocolos de limpeza.

Em relação aos resultados observados com o reator fotocatalítico com as membranas modificadas, percebeu-se que a ativação do mecanismo de fotocatalise na superfície da membrana se dá com uma distância de 5 cm entre as membranas e a fonte de luz UV. Assim, foi observado que a membrana modificada submetida à luz UV apresentou melhorias no controle da incrustação em relação à desativação da luz UV além de ganhos de remoção de compostos poluentes com o mecanismo de fotocatalise. Percebe-se, dessa forma, que as membranas modificadas podem ser bem sucedidas no tratamento de efluentes da indústria petroquímica, embora ainda sejam necessários mais estudos para a análise da interação das membranas modificadas com o efluente quando submetidas à luz UV.

REFERÊNCIAS

- ABADI, S. R. H.; SEBZARI, M. R.; HEMATI, M.; REKABDAR, F.; MOHAMMADI, T. Ceramic membrane performance in microfiltration of oily wastewater. **Desalination**, v. 265, n. 1–3, p. 222–228, jan. 2011.
- ABASS, O. K.; FANG, F.; ZHUO, M.; ZHANG, K. Integrated interrogation of causes of membrane fouling in a pilot-scale anoxic-oxic membrane bioreactor treating oil refinery wastewater. **Science of the Total Environment**, v. 642, p. 77–89, 15 nov. 2018.
- ABBASI, M.; SEBZARI, M. R.; ABADI, S. R. H.; MOHAMMADI, T. Integrated membrane pilot plant for refinery wastewater treatment in order to produce boiler feedwater. **Desalination and Water Treatment**, v. 51, n. 13–15, p. 2543–2553, 2013.
- ABDULLAH, A. H. D.; PUTRI, O. D.; SUGANDI, W. W. EFFECTS OF STARCH-GLYCEROL CONCENTRATION RATIO ON MECHANICAL AND THERMAL PROPERTIES OF CASSAVA STARCH-BASED BIOPLASTICS. **Jurnal Sains Materi Indonesia**, v. 20, p. 162–167, jul. 2019.
- AL-ASHEH, S.; BAGHERI, M.; AIDAN, A. Membrane bioreactor for wastewater treatment: A review. **Case Studies in Chemical and Environmental Engineering**, v. 4, p. 100109, dez. 2021.
- ALKINDY, M. B.; NADDEO, V.; BANAT, F.; HASAN, S. W. Synthesis of polyethersulfone (PES)/GO-SiO₂ mixed matrix membranes for oily wastewater treatment. **Water Science and Technology**, v. 81, n. 7, p. 1354–1364, 1 abr. 2020.
- ALKMIM, A. R.; DA COSTA, P. R.; MOSER, P. B.; NETA, L. S. F.; SANTIAGO, V. M. J.; CERQUEIRA, A. C.; REIS, B. G.; AMARAL, M. C. S. Potential use of membrane bioreactor to treat petroleum refinery effluent: comprehension of dynamic of organic matter removal, fouling characteristics and membrane lifetime. **Bioprocess and Biosystems Engineering**, v. 40, n. 12, p. 1839–1850, 15 dez. 2017.
- AL-MALACK, M. H. Treatment of petroleum refinery wastewater using crossflow and immersed membrane processes. **Desalination and Water Treatment**, v. 51, n. 37–39, p. 6985–6993, 2013.

AL-MALACK, M. H.; SIDDIQUI, M. Treatment of synthetic petroleum refinery wastewater in a continuous electro-oxidation process. **Desalination and Water Treatment**, v. 51, n. 34–36, p. 6580–6591, 2013.

ALSALHY, Q. F.; ALMUKHTAR, R. S.; ALANI, H. A. Oil Refinery Wastewater Treatment by Using Membrane Bioreactor (MBR). **Arabian Journal for Science and Engineering**, v. 41, n. 7, p. 2439–2452, 24 jul. 2016.

AMARAL, M. C. S.; NETA, L. S. F.; BORGES, C. P.; CERQUEIRA, A. C.; TORRES, A. P.; MOSER, P. B.; FLORIDO, P. L.; SANTIAGO, V. M. J. Treatment of refinery effluents by pilot membrane bioreactors: pollutants removal and fouling mechanism investigation. **Desalination and Water Treatment**, v. 56, n. 3, p. 583–597, 16 out. 2015.

ANTONY, A.; LOW, J. H.; GRAY, S.; CHILDRESS, A. E.; LE-CLECH, P.; LESLIE, G. Scale formation and control in high pressure membrane water treatment systems: A review. **Journal of Membrane Science**, v. 383, n. 1–2, p. 1–16, nov. 2011.

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

ASATEKIN, A.; MAYES, A. M. Oil industry wastewater treatment with fouling resistant membranes containing amphiphilic comb copolymers. **Environmental Science and Technology**, v. 43, n. 12, p. 4487–4492, 15 jun. 2009.

BARRIOS-MARTINEZ, A. *et al.* Degradation of synthetic phenol-containing wastewaters by MBR. **Journal of Membrane Science**, v. 281, n. 1–2, p. 288–296, 15 set. 2006.

BASTOS, P. D. A.; SANTOS, M. A.; CARVALHO, P. J.; CRESPO, J. G. Reverse osmosis performance on stripped phenolic sour water treatment – A study on the effect of oil and grease and osmotic pressure. **Journal of Environmental Management**, v. 261, 1 maio 2020.

BAYAT, A.; MAHDAVI, H. R.; KAZEMIMOGHADDAM, M.; MOHAMMADI, T. Preparation and characterization of γ -alumina ceramic ultrafiltration membranes for pretreatment of oily wastewater. **Desalination and Water Treatment**, v. 57, n. 51, p. 24322–24332, 1 nov. 2016.

CHAKRABARTY, B.; GHOSHAL, A. K.; PURKAIT, M. K. Ultrafiltration of stable oil-in-water emulsion by polysulfone membrane. **Journal of Membrane Science**, v. 325, n. 1, p. 427–437, 15 nov. 2008.

CHEN, Z.; HU, M.; CUI, B.; LIU, S.; GUO, D.; XIAO, B. The effect of bioleaching on sewage sludge pyrolysis. **Waste Management**, v. 48, p. 383–388, fev. 2016.

CONAMA. Conselho Nacional do Meio Ambiente. **Resolução nº 357, de 17 de março de 2005**. Dispõe sobre a classificação dos corpos de água e diretrizes ambientais para o seu enquadramento, bem como estabelece as condições e padrões de lançamento de efluentes, e dá outras providências. Conselho Nacional do Meio Ambiente, 2005.

CONAMA. Conselho Nacional do Meio Ambiente. **Resolução no 430, de 13 de maio de 2011**. Dispõe sobre as condições e padrões de lançamento de efluentes, complementa e altera a Resolução no 357, de 17 de março de 2005. Conselho Nacional do Meio Ambiente, 2011.

COSTAMAGNA, P.; ROSELLINI, S.; LAVARONE, A.; SCARSI, G.; SATURNO, E.; MANTELLI, V. Experimental study of a reverse osmosis pilot plant for reuse of refinery wastewater. **Journal of Chemical Technology and Biotechnology**, v. 96, n. 10, p. 2852–2864, 1 out. 2021.

COUTINHO DE PAULA, E.; AMARAL, M. C. S. Environmental and economic evaluation of end-of-life reverse osmosis membranes recycling by means of chemical conversion. **Journal of Cleaner Production**, v. 194, p. 85–93, set. 2018.

DALANTA, F.; KUSWORO, T. D.; ARYANTI, N. Synthesis, characterization, and performance evaluation of UV light-driven Co-TiO₂@SiO₂ based photocatalytic nanohybrid polysulfone membrane for effective treatment of petroleum refinery wastewater. **Applied Catalysis B: Environmental**, v. 316, p. 121576, nov. 2022.

DÍEZ, B.; ROSAL, R. A critical review of membrane modification techniques for fouling and biofouling control in pressure-driven membrane processes. **Nanotechnology for Environmental Engineering**, v. 5, n. 15, 1 ago. 2020.

DI FABIO, S.; MALAMIS, S.; KATSOU, E.; VECCHIATO, G.; CECCHI, F.; FATONE, F. Are centralized MBRs coping with the current transition of large petrochemical areas? A pilot study in Porto-Marghera (Venice). **Chemical Engineering Journal**, v. 214, p. 68–77, 1 jan. 2013.

DUYVESTIJN, C. P. T. M. Water re-use in an oil refinery. **Desalination**, v. 119, n. 1–3, p. 357–358, set. 1998.

ELMALEH, S.; GHAFFOR, N. UPGRADING OIL REFINERY EFFLUENTS BY CROSS-FLOW ULTRAFILTRATION. **Wat. Sci. Ttch**, v. 34, p. 231–238, 1996b.

ESMAEILI, A.; SAREMNIA, B. Comparison study of adsorption and nanofiltration methods for removal of total petroleum hydrocarbons from oil-field wastewater. **Journal of Petroleum Science and Engineering**, v. 171, p. 403–413, 1 dez. 2018.

ETEMADI, H.; FONOUNI, M.; YEGANI, R. Investigation of antifouling properties of polypropylene/TiO₂ nanocomposite membrane under different aeration rate in membrane bioreactor system. **Biotechnology Reports**, v. 25, 1 mar. 2020.

FRATILA-APACHIETEI, L. E.; TEODOSIU, C. Polyacrylonitrile ultrafiltration membranes for recycling of refinery and petrochemical effluents. **Environmental Engineering and Management Journal**, v. 7, n. 3, p. 295–300, 2008.

GAO, P.; LIU, Z.; TAI, M.; SUN, D. D.; NG, W. Multifunctional graphene oxide–TiO₂ microsphere hierarchical membrane for clean water production. **Applied Catalysis B: Environmental**, v. 138–139, p. 17–25, jul. 2013.

GHAFFOUR, N.; NACEUR, M. W.; DROUICHE, N.; MAHMOUDI, H. Use of ultrafiltration membranes in the treatment of refinery wastewaters. **Desalination and Water Treatment**, v. 5, n. 1–3, p. 159–166, 2009.

GILLENWATER, P. S.; URGUN-DEMIRTAS, M.; NEGRI, M. C.; SNYDER, S. W. Comparative evaluation of As, Se and V removal technologies for the treatment of oil refinery wastewater. **Water Science and Technology**, v. 65, n. 1, p. 112–118, 1 jan. 2012.

GIOLI, P.; SILINGARDI, G. E.; GHIGLIO, G. High quality water from refinery waste. **Desalination**, v. 67, p. 271–282, dez. 1987.

GROSSI, L. B.; DA SILVA, B. R. S.; NEVES, E. F. O.; LANGE, L. C.; AMARAL, M. C. S. Reverse osmosis elements waste assessment: Screening and forecasting of emerging waste in Brazil. **Desalination**, v. 517, p. 115245, dez. 2021.

GUO, W.; NGO, H.-H.; LI, J. A mini-review on membrane fouling. **Bioresource Technology**, v. 122, p. 27–34, out. 2012.

HARA, R. V.; MARIN-MORALES, M. A. In vitro and in vivo investigation of the genotoxic potential of waters from rivers under the influence of a petroleum refinery (São Paulo State – Brazil). **Chemosphere**, v. 174, p. 321–330, 2017.

HEMMATI, M.; REKABDAR, F.; GHESHLAGHI, A.; SALAHI, A.; MOHAMMADI, T. Effects of air sparging, cross flow velocity and pressure on permeation flux enhancement in industrial oily wastewater treatment using microfiltration. **Desalination and Water Treatment**, v. 39, n. 1–3, p. 33–40, 2012.

HERMIA, J. Constant pressure blocking filtration laws - application to power-law non-Newtonian fluids. **TRANS INST CHEM ENG**, v. 60, n. N 3, p. 183–187, 1982.

IEA. International Energy Agency. **World Energy Balances: Overview**. 2021. Disponível em: <<https://www.iea.org/reports/world-energy-balances-overview/world>>. Acesso em: 04 abr. 2024.

JAIN, M.; MAJUMDER, A.; GHOSAL, P. S.; GUPTA, A. K. A review on treatment of petroleum refinery and petrochemical plant wastewater: A special emphasis on constructed wetlands. **Journal of Environmental Management**, v. 272, p. 111057, 15 out. 2020.

JIANG, Y.; KHAN, A.; HUANG, H.; TIAN, Y.; YU, X.; XU, Q.; MOU, L.; LV, J.; ZHANG, P.; LIU, P.; DENG, L.; LI, X. Using nano-attapulgite clay compounded hydrophilic urethane foams (AT/HUFs) as biofilm support enhances oil-refinery wastewater treatment in a biofilm membrane bioreactor. **Science of The Total Environment**, v. 646, p. 606–617, jan. 2019.

JIANPING, W.; QING, Y.; LEI, P.; GUOZHU, M. Treatment of the refinery wastewater in a gas-liquid-solid three-phase flow airlift loop bioreactor. **Journal of Chemical Technology and Biotechnology**, v. 80, n. 7, p. 767–771, jul. 2005.

JUDD, S. **The MBR Book: Principles and Applications of Membrane Bioreactors for Water and Wastewater Treatment**. 2^a ed. Oxford: Elsevier, 2011.

KARRAY, F.; ALOUI, F.; JEMLI, M.; MHIRI, N.; LOUKIL, S.; BOUHDIDA, R.; MOUHAN, S.; SAYADI, S. Pilot-scale petroleum refinery wastewaters treatment systems: Performance and microbial communities' analysis. **Process Safety and Environmental Protection**, v. 141, p. 73–82, set. 2020.

KASEMSET, S. *et al.* Effect of polydopamine deposition conditions on polysulfone ultrafiltration membrane properties and threshold flux during oil/water emulsion filtration. **Polymer**, v. 97, p. 247–257, 5 ago. 2016.

KHAZAIE, F.; HE, Z.; MILLER, D. J.; FREEMAN, B. D.; SHARMA, M. M. High-Flux sodium alginate sulfate draw solution for water recovery from saline waters and wastewaters via forward osmosis. **Chemical Engineering Journal**, v. 417, 1 ago. 2021.

KUSWORO, T. D.; DALANTA, F.; ARYANTI, N.; OTHMAN, N. H. Intensifying separation and antifouling performance of PSf membrane incorporated by GO and ZnO nanoparticles for petroleum refinery wastewater treatment. **Journal of Water Process Engineering**, v. 41, 1 jun. 2021.

KUSWORO, T. D.; KUMORO, A. C.; UTOMO, D. P. Phenol and ammonia removal in petroleum refinery wastewater using a poly(vinyl) alcohol coated polysulfone nanohybrid membrane. **Journal of Water Process Engineering**, v. 39, 1 fev. 2021.

LEBRON, Y.; MOSER, P. B.; Moreira, V. R.; SILVA, G. R. A.; SOALHEIRO, A.; SOUZA, B. P.; DE PAULA, E. C.; AMARAL, M. C. S. Osmotic membrane bioreactor (OMBR) in refinery wastewater treatment: The impact of a draw solute with lower diffusivity in the process performance. **Chemical Engineering Journal**, v. 406, p. 127074, fev. 2021a.

LEBRON, Y. A. R.; MOREIRA, V. R.; MOSER, P. B.; SANTOS, L. V. S.; AMARAL, M. C. S. Screening cost effectiveness and salinity build up control in osmotic membrane bioreactors for refinery wastewater treatment: A draw solute with lower diffusivity and ultrafiltration implementation. **Process Safety and Environmental Protection**, v. 151, p. 195–207, jul. 2021b.

LEBRON, Y. A. R.; MOREIRA, V. R.; COSTA, P. R.; ALKMIN, A. R.; NETA, L. S. F.; CERQUEIRA, A. C.; AMARAL, M. C. S. Chemical cleaning procedures on permeability recovery and lifespan of MBR membranes treating petroleum refinery wastewater: From bench- to pilot-scale applications. **Journal of Water Process Engineering**, v. 44, p. 102411, dez. 2021c.

LIU, C. FAROOQ, K.; DOLL, B.; VENKATADRI R. Economical and reliable mercury reduction in refinery and power plant discharge wastewater with robust microfiltration membrane technology. **Desalination and Water Treatment**, v. 51, n. 25–27, p. 4980–4986, 2013.

LI, Y.; WU, B.; HE, C.; NIE, F.; SHI, Q. Comprehensive chemical characterization of dissolved organic matter in typical point-source refinery wastewaters. **Chemosphere**, v. 286, p. 131617, jan. 2022.

LÓPEZ, R. V.; ELMALEH, S.; GHAFFOR, N. Cross-flow ultrafiltration of hydrocarbon emulsions. **Journal of Membrane Science**, v. 102, p. 55–64, jun. 1995.

MANOUCHEHRI, M. A comprehensive review on state-of-the-art antifouling super(wetting and anti-wetting) membranes for oily wastewater treatment. *Advances in Colloid and Interface Science*. **Advances in Colloid and Interface Science**, v. 323, p. 103073, 1 jan. 2024.

MANSOUR, M. S. M.; ABDEL-SHAFY, H. I.; IBRAHIM, A. M. Petroleum wastewater: Environmental protection, treatment, and safe reuse: An overview. **Journal of Environmental Management**, v. 351, p. 119827, fev. 2024.

MARIA LUIZA ANDRADE ALMEIDA. **Preparo e caracterização de filmes compósitos PVDF/TiO₂/OG com propriedades elétricas e de molhabilidade controladas**. Dissertação (Mestrado). Programa de Pós-graduação em Engenharia Metalúrgica, Materiais e de Minas. Escola de Engenharia. Belo Horizonte: Universidade Federal de Minas Gerais, 2022.

MATWIJCZUK, A.; ZAJĄC, G.; KARCZ, D.; CHRUSCIEL, E.; MATWIJCZUK, A.; KACHEL-JAKUBOWSKA, M.; ŁAPCZYŃSKA-KORDON, B.; GAGOŚ, M. Spectroscopic studies of the quality of WCO (Waste Cooking Oil) fatty acid methyl esters. **BIO Web of Conferences**, v. 10, p. 02019, 26 mar. 2018.

MOKIF, L. A.; JASIM, H. K.; ABDULHUSAIN, N. A. Petroleum and oily wastewater treatment methods: A mini review. **Materials Today: Proceedings**, v. 49, p. 2671–2674, 2022.

MORADI, M. R.; PIHLAJAMÄKI, A.; HESAMPOUR, M.; AHLGREN, J.; MÄNTTÄRI, M. End-of-life RO membranes recycling: Reuse as NF membranes by polyelectrolyte layer-by-layer deposition. **Journal of Membrane Science**, v. 584, p. 300–308, ago. 2019.

MOREIRA, V. R.; LEBRON, Y. A. R.; DE PAULA, E. C.; SANTOS, L. V. S.; AMARAL, M. C. S. Recycled reverse osmosis membrane combined with pre-oxidation for improved arsenic removal from high turbidity waters and retrofit of conventional drinking water treatment process. **Journal of Cleaner Production**, v. 312, p. 127859, ago. 2021.

MOSER, P. B.; RICCI, B. C.; REIS, B. G.; NETA, L. S. F.; CERQUEIRA, A. C.; AMARAL, M. C. S. Effect of MBR-H₂O₂/UV Hybrid pre-treatment on nanofiltration performance for the treatment of petroleum refinery wastewater. **Separation and Purification Technology**, v. 192, p. 176–184, 9 fev. 2018.

MOSER, P. B.; BRETAS, C.; DE PAULA, E. C.; FARIA, C.; RICCI, B. C.; CERQUEIRA, A. C.; AMARAL, M. C. S. Show more *et al.* Comparison of hybrid ultrafiltration-osmotic membrane bioreactor and conventional membrane bioreactor for oil refinery effluent treatment. **Chemical Engineering Journal**, v. 378, 15 dez. 2019.

MOZIA, S. Photocatalytic membrane reactors (PMRs) in water and wastewater treatment. A review. **Separation and Purification Technology**, v. 73, n. 2, p. 71–91, 18 jun. 2010.

MUSTAPHA, H. I.; VAN BRUGGEN, J. J. A.; LENS, P. N. L. Fate of heavy metals in vertical subsurface flow constructed wetlands treating secondary treated petroleum refinery wastewater in Kaduna, Nigeria. **International Journal of Phytoremediation**, v. 20, n. 1, p. 44–53, 2 jan. 2018.

NGUYEN-PHAN, T.-D.; PHAM, V. H.; SHIN, E. W.; PHAM, H. D.; KIM, S.; CHUNG, J. S.; KIM, E. J.; HUR, S. H. The role of graphene oxide content on the adsorption-enhanced photocatalysis of titanium dioxide/graphene oxide composites. **Chemical Engineering Journal**, v. 170, n. 1, p. 226–232, maio 2011.

NOROUZBAHARI, S.; ROOSTAAZAD, R.; HESAMPOUR, M. Crude oil desalter effluent treatment by a hybrid UF/RO membrane separation process. **Desalination**, v. 238, p. 174–182, 2009.

OLIVEIRA, C. P. M.; VIANA, M. M.; SILVA, G. R. A.; LIMA, L. S. F.; DE PAULA, E. C.; AMARAL, M. A. S. Potential use of green TiO₂ and recycled membrane in a photocatalytic membrane reactor for oil refinery wastewater polishing. **Journal of Cleaner Production**, v. 257, 1 jun. 2020.

OLIVEIRA, C. P. M.; FARAH, I. F.; KOCH, K.; DREWES, J. E.; VIANA, M. M.; AMARAL, M. C. S. TiO₂-Graphene oxide nanocomposite membranes: A review. **Separation and Purification Technology**, v. 280, p. 119836, 1 jan. 2022a.

OLIVEIRA, C. P. M.; MOREIRA, V. R.; LEBRON, Y. A. R.; VASCONCELOS, C. K. B.; KOCH, K.; VIANA, M. M.; DREWES, J. E.; AMARAL, M. C. S. Converting recycled

membranes into photocatalytic membranes using greener TiO₂-GRAPHENE oxide nanomaterials. **Chemosphere**, v. 306, p. 135591, nov. 2022b.

OLIVEIRA, C. P. M. DE; VIANA, M. M.; AMARAL, M. C. S. Coupling photocatalytic degradation using a green TiO₂ catalyst to membrane bioreactor for petroleum refinery wastewater reclamation. **Journal of Water Process Engineering**, v. 34, p. 101093, abr. 2020.

PAJOUMSHARIATI, S.; ZARE, N.; BONAKDARPOUR, B. Considering membrane sequencing batch reactors for the biological treatment of petroleum refinery wastewaters. **Journal of Membrane Science**, v. 523, p. 542–550, fev. 2017.

PANIGRAHY, N.; PRIYADARSHINI, A.; SAHOO, M. M.; VERMA, A. K.; DAVEREY, A.; SAHOO, N. K. A comprehensive review on eco-toxicity and biodegradation of phenolics: Recent progress and future outlook. **Environmental Technology & Innovation**, v. 27, p. 102423, ago. 2022.

PEZESHKI, H.; HASHEMI, M.; RAJABI, S. Removal of arsenic as a potentially toxic element from drinking water by filtration: **A mini review of nanofiltration and reverse osmosis techniques**. Heliyon, v. 9, n. 3, p. e14246, mar. 2023.

PETROBRAS. RECURSOS HÍDRICOS, 2018. Disponível em: <<https://petrobras.com.br/pt/sociedade-e-meio-ambiente/meio-ambiente/recursos-hidricos/>>. Acesso em: 18 jan. 2022.

RAHMAN, M. M.; AL-MALACK, M. H. Performance of a crossflow membrane bioreactor (CF-MBR) when treating refinery wastewater. **Desalination**, v. 191, n. 1–3, p. 16–26, maio 2006.

RATMAN, I.; KUSWORO, T. D.; UTOMO, D. P.; AZIZAH, D. A.; AYODYASENA, W. A. Petroleum Refinery Wastewater Treatment using Three Steps Modified Nanohybrid Membrane Coupled with Ozonation as Integrated Pre-treatment. **Journal of Environmental Chemical Engineering**, v. 8, n. 4, p. 103978, ago. 2020.

RAZA, W.; LEE., J.; RAZA, N.; LUO, Y.; KIM, K. H.; YANG, J. Removal of phenolic compounds from industrial waste water based on membrane-based technologies. **Journal of Industrial and Engineering Chemistry**, v. 71, p. 1–18, mar. 2019.

REIS, B. G.; ARAÚJO, A. L. B.; AMARAL, M. C. S.; FERRAZ, H. C. Comparison of Nanofiltration and Direct Contact Membrane Distillation as an alternative for gold mining effluent reclamation. **Chemical Engineering and Processing - Process Intensification**, v. 133, p. 24–33, nov. 2018.

RITA, A. I.; NABAIS, A. R.; NEVES, L. A.; HUERTAS, R.; SANTOS, M.; MADEIRA, L. M.; SANCHES, S. Assessment of the Potential of Using Nanofiltration Polymeric and Ceramic Membranes to Treat Refinery Spent Caustic Effluents. **Membranes**, v. 12, n. 1, 1 jan. 2022.

SAHA, S.; BADHE, N.; PAL, S.; BISWAS, R.; NANDY, T. Carbon and nutrient-limiting conditions stimulate biodegradation of low concentration of phenol. **Biochemical Engineering Journal**, v. 126, p. 40–49, 2017.

SALAH, A.; MOHAMMADI, T.; POUR, A. R.; REKABDAR, F. Oily wastewater treatment using ultrafiltration. **Desalination and Water Treatment**, v. 6, n. 1–3, p. 289–298, 2009.

SALAH, A.; GHESHLAGHI, A.; MOHAMMADI, T.; MADAENI, S. S. Experimental performance evaluation of polymeric membranes for treatment of an industrial oily wastewater. **Desalination**, v. 262, n. 1–3, p. 235–242, 15 nov. 2010.

SALAH, A.; MOHAMMADI, T.; NIKBAKHT, M.; GOLSHENAS, M.; NOSHADI, I. Purification of biologically treated Tehran refinery oily wastewater using reverse osmosis. **Desalination and Water Treatment**, v. 48, n. 1–3, p. 27–37, 2012.

SALAH, A.; MOHAMMADI, T. Experimental investigation of oily wastewater treatment using combined membrane systems. **Water Science and Technology**, v. 62, n. 2, p. 245–255, 2010.

SAN MARTÍN, J.; PUYOL, D.; SEGURA, Y.; MELERO, J. A.; MARTÍNEZ, F. A novel photoanaerobic process as a feasible alternative to the traditional aerobic treatment of

refinery wastewater. **Journal of Water Process Engineering**, v. 51, p. 103352, fev. 2023.

SANTOS, B.; CRESPO, J. G.; SANTOS, M. A.; VELIZAROV, S. Oil refinery hazardous effluents minimization by membrane filtration: An on-site pilot plant study. **Journal of Environmental Management**, v. 181, p. 762–769, 1 out. 2016.

SATHISH, T.; SARAVANAN, R.; VIJAYAN, V.; KUMAR, D. Investigations on influences of MWCNT composite membranes in oil refineries waste water treatment with Taguchi route. **Chemosphere**, v. 298, 1 jul. 2022.

SIKDAR, S.; SIKDAR, M. Green synthesis, optimization and analyzing of silver nanoparticles encapsulated with *Syzygium aromaticum* extract: Evaluating antibacterial and photocatalytic properties. **Bioresource Technology Reports**, v. 24, p. 101669, dez. 2023.

SILVA, C. C.; VIEIRO, A. F.; DIAS, A. C. F.; ANDREOTE, F. D.; JESUS, E. C.; DE PAULA, S. O.; TORRES, A. P. R.; SANTIAGO, V. M. J.; OLIVEIRA, V. M. Monitoring the bacterial community dynamics in a petroleum refinery wastewater membrane bioreactor fed with a high phenolic load. **Journal of Microbiology and Biotechnology**, v. 20, n. 1, p. 17–25, 2010.

SINGH, J. K.; SHARMA, R. K.; GHOSH, P.; KUMAR, A.; KHAN, M. L. Imidazolium Based Ionic Liquids: A Promising Green Solvent for Water Hyacinth Biomass Deconstruction. **Frontiers in Chemistry**, v. 6, 21 nov. 2018.

SOUZA, B. M.; SOUZA, B. S.; GUIMARÃES, T. M.; RIBEIRO, T. F. S.; CERQUEIRA, A. C.; SANT'ANNA, G. L.; DEZOTTI, M. Removal of recalcitrant organic matter content in wastewater by means of AOPs aiming industrial water reuse. **Environmental Science and Pollution Research**, v. 23, n. 22, p. 22947–22956, 1 nov. 2016.

SUEZ. Petrobras FPSO platforms employ SUEZ membranes. **Membrane Technology**, v. 2021, n. 10, p. 4, out. 2021.

SUN, X.; LIANG, X.; CHEN, L.; LIAO, C.; ZHANG, Y.; YE, D. Historical emission and reduction of VOCs from the petroleum refining industry and their potential for

secondary pollution formation in Guangdong, China. **Science of The Total Environment**, v. 904, p. 166416, dez. 2023.

TAGHADDOSI, S.; AKBARI, A.; YEGANI, R. Preparation, characterization and anti-fouling properties of nanoclays embedded polypropylene mixed matrix membranes. **Chemical Engineering Research and Design**, v. 125, p. 35–45, set. 2017.

TAWALBEH, M.; QALYOUBI, L.; AL-OTHMAN, A.; QASIM, M.; SHIRAZI, M. Insights on the development of enhanced antifouling reverse osmosis membranes: Industrial applications and challenges. **Desalination**, v. 553, p. 116460, maio 2023.

TORRES, A. P. R.; SANTIAGO, V. M. J.; BORGES, C. P. Performance evaluation of submerged membrane bioreactor pilot units for refinery wastewater treatment. **Environmental Progress**, v. 27, n. 2, p. 189–194, 2008.

THORAT, B. N.; SONWANI, R. K. Current technologies and future perspectives for the treatment of complex petroleum refinery wastewater: A review. **Bioresource Technology**, v. 355, p. 127263, jul. 2022.

UN-DESA. United Nations Department of Economic and Social Affairs. **Energy Statistics Pocketbook 2022**. Department of Economic and Social Affairs Statistics Division. New York: United Nations, 2022.

URGUN-DEMIRTAS, M.; BENDA, P. L.; GILLENWATER, P. S.; NEGRI, M. C.; XIONG, H.; SNYDER, S. W. Achieving very low mercury levels in refinery wastewater by membrane filtration. **Journal of Hazardous Materials**, v. 215–216, p. 98–107, 15 maio 2012.

U.S. ENERGY INFORMATION ADMINISTRATION. Annual petroleum and other liquids production. Disponível em: <
<https://www.eia.gov/international/data/world/petroleum-and-other-liquids/annual-petroleum-and-other-liquids->>. Acesso em: 4 fev. 2024.

UZOEKWE, S.; OGHOSANINE, F. The Effect of Refinery and Petrochemical Effluent on Water Quality of Ubeji Creek Warri, Southern Nigeria. **Ethiopian Journal of Environmental Studies and Management**, v. 4, n. 2, 1 set. 2011.

VEOLIA WATER SOLUTIONS & TECHNOLOGIES. Veolia Water awarded contract by Petrobras. **Membrane Technology**, v. 2009, n. 11, p. 6, nov. 2009.

VIERO, A. F.; MELO, T. M.; TORRES, A. P. N.; FERREIRA, N. R.; SANT'ANNA, G. L.; BORGES, C. P.; SANTIAGO, V. M. J. The effects of long-term feeding of high organic loading in a submerged membrane bioreactor treating oil refinery wastewater. **Journal of Membrane Science**, v. 319, n. 1–2, p. 223–230, 1 jul. 2008.

VIET, N. D.; , CHO, J.; YOON, Y.; JANG, A. Enhancing the removal efficiency of osmotic membrane bioreactors: A comprehensive review of influencing parameters and hybrid configurations. **Chemosphere**, v. 236, p. 124363, dez. 2019.

WANG, D.; TONG, F.; AERTS, P. Application of the combined ultrafiltration and reverse osmosis for refinery wastewater reuse in Sinopec Yanshan Plant. **Desalination and Water Treatment**, v. 25, n. 1–3, p. 133–142, 2011.

WARSINGER, D. M.; SWAMINATHAN, J.; GUILLEN-BURRIEZA, E.; ARAFAT, H. A.; LIENHARD, J. H. Scaling and fouling in membrane distillation for desalination applications: A review. **Desalination**, v. 356, p. 294–313, jan. 2015.

WEI, Y. JIE; LI, G. YI. Membrane fouling behavior and microbial community succession in a submerged membrane bioreactor treating harbor oily wastewater. **Journal of Zhejiang University: Science A**, v. 17, n. 9, p. 745–757, 1 set. 2016.

WORLD ENERGY COUNCIL. World Energy Resources. World Energy Council, 2016. Disponível em: <<https://www.worldenergy.org/assets/images/imported/2016/10/World-Energy-Resources-Full-report-2016.10.03.pdf>>. Acesso em: 2 fev. 2024.

XIANLING, L.; JIANPING, W.; QING, Y.; XUEMING, Z. The pilot study for oil refinery wastewater treatment using a gas-liquid-solid three-phase flow airlift loop bioreactor. **Biochemical Engineering Journal**, v. 27, n. 1, p. 40–44, 1 dez. 2005.

YE, H. *et al.* Influences of coagulation pretreatment on the characteristics of crude oil electric desalting wastewaters. **Chemosphere**, v. 264, p. 128531, fev. 2021.

YU, J.; CHEN, L.; KOU, Y.; HOW, Z. T.; CHELME-AYALA, P.; WANG, Q.; AN, Z.; GUO, S.; CHEN, C.; EL-DIN, M. G. Excitation-emission matrix (EEM) fluorescence spectroscopy for characterization of organic matter in membrane bioreactors: Principles, methods and applications. **Frontiers of Environmental Science & Engineering**, v. 14, n. 2, p. 31, 15 abr. 2020.

YULIWATI, E.; ISMAIL, A. F.; MATSUURA, T.; KASSIM, M. A.; ABDULLAH, M. S. Characterization of surface-modified porous PVDF hollow fibers for refinery wastewater treatment using microscopic observation. **Desalination**, v. 283, p. 206–213, 2011a.

YULIWATI, E.; ISMAIL, A. F.; LAU, W. J.; NG, B. C.; MATARAM, A.; KASSIM, M. A. Effect of modified PVDF hollow fiber submerged ultrafiltration membrane for refinery wastewater treatment. **Desalination**, v. 283, p. 214–220, dez. 2011b.

YULIWATI, E.; ISMAIL, A. F.; LAU, W. J.; NG, B. C.; MATARAM, A.; KASSIM, M. A. Effects of process conditions in submerged ultrafiltration for refinery wastewater treatment: Optimization of operating process by response surface methodology. **Desalination**, v. 287, p. 350–361, fev. 2012.

ZHANG, L.; QIN, J.; ZHANG, Z.; LI, Q.; HUANG, J.; PENGX.; QING, L.; LIANG, G.; LIANG, L.; HUANG, Y.; YANG, X.; ZOU, Y. Concentrations and potential health risks of methyl tertiary-butyl ether (MTBE) in air and drinking water from Nanning, South China. **Science of The Total Environment**, v. 541, p. 1348–1354, jan. 2016.

ZHANG, R. X.; BRAEKEN, L.; LIU, T. Y.; LUIS, P.; WANG, X. L.; BRUGGEN, B. V. Remarkable anti-fouling performance of TiO₂-modified TFC membranes with mussel-inspired polydopamine binding. **Applied Sciences (Switzerland)**, v. 7, n. 1, 2017.

ZHAO, S.; YUN, H.; KHAN, A.; SALAMA, E. S.; REDINA, M. M.; LIU, P.; LI, X. Two-stage microbial fuel cell (MFC) and membrane bioreactor (MBR) system for enhancing wastewater treatment and resource recovery based on MFC as a biosensor. **Environmental Research**, v. 204, 1 mar. 2022.

ZHIDONG, L.; NA, L.; HONGLIN, Z.; DAN, L. Study of an A/O submerged membrane bioreactor for oil refinery wastewater treatment. **Petroleum Science and Technology**, v. 27, n. 12, p. 1274–1285, ago. 2009.

ZHIDONG, L. Integrated submerged membrane bioreactor anaerobic/aerobic (ISMBR-A/O) for nitrogen and phosphorus removal during oil refinery wastewater treatment. **Petroleum Science and Technology**, v. 28, n. 3, p. 286–293, fev. 2010.

Referência	Origem do efluente	pH	DBO mg L ⁻¹	DQO mg L ⁻¹	COT mg L ⁻¹	SST mg L ⁻¹	SDT mg L ⁻¹	Turbidez NTU	Cor mg Pt-Co L ⁻¹	N-NH3 mg L ⁻¹	Nitrito mg L ⁻¹	Nitrato mg L ⁻¹	NT mg L ⁻¹	O&G mg L ⁻¹	Fenóis mg L ⁻¹
(ALSALHY; ALMUKHTAR; ALANI, 2016)	Pós bacia de equalização e antes das unidades de tratamento secundário, após clarificação	9,40		2.000,00						53,00				470,00	
(ALSALHY; ALMUKHTAR; ALANI, 2016)	Efluente cáustico coletado da unidade de lavagem de querosene cáustico	13,70		81.571,00										113.00,00	
SOUZA <i>et al.</i> , 2016	Pós tratamento biológico (Sistema Biológico Rotativo (RBS) ou Sistema Biodiscos) da refinaria REGAP	7,15		60,00	15,50	7,57		0,02	12,50	9,00					
BAYAT <i>et al.</i> , 2016	Piscina de separação da refinaria Shahid Dolati	8,00	237,00	456,00	215,00	30,00		173,00						69,00	
SAHA <i>et al.</i> , 2017	Efluente de refinaria	7,15	79,00	770,50		22,00	390,00								4,40
SAHA <i>et al.</i> , 2017	Efluente pós flotação	7,05	84,00	594,50		252,50	354,50								3,00
PAJOUNSHARIATI; ZARE; BONAKDARPOUR, 2017	O efluente da unidade de flotação por ar dissolvido da Refinaria de Petróleo de Tehran			191,80	123,40			42,00						21,50	
HARA; MARIN-MORALES, 2017	Saída do tratamento físico químico	7,574	1028	1209,6				47,51		32,14	0,02	9,70		27,8	
HARA; MARIN-MORALES, 2017	Saída do tratamento de lodos ativados	8,106	36,28	139,04				26,22		9,69	0,13	5,40		28,4	
HARA; MARIN-MORALES, 2017	Saída da lagoa de estabilização	8,246	34,62	149,92				20,69		4,77	5,72	3,35		25,6	
HARA; MARIN-MORALES, 2017	Efluente após separador óleo-água			702,00	93,00			187,00	194,00	26,00	0,20	0,30		116,00	9,40
MOSER <i>et al.</i> , 2018	Efluente de UF-MBR			4.226,50	1056,65		651,50	102,65						138,55	24,45
JIANG <i>et al.</i> , 2019	Estação de tratamento de esgoto da Lanzhou Petrochemical Company	8,23	85,00	444,42		171,30				14,96					
MOSER <i>et al.</i> , 2019	Efluente do tratamento primário da estação de tratamento de efluentes da REGAP	7,40		610,00				54,00		36,00				30,00	17,00
OLIVEIRA; VIANA; AMARAL, 2020	Efluente pós UF-MBR			45,45				8,34	44,25	9,80			94,80		
ALKINDY <i>et al.</i> , 2020	As águas residuárias oleosas brutas foram obtidas de uma refinaria de petróleo local em Abu Dhabi	11,00			361,80			15,00							
BASTOS <i>et al.</i> , 2020	As amostras de água ácida destilada do complexo de craqueamento da refinaria de Sines.	10,41		1.577,00	664,70		101,00	14,50						98,00	184,00
DE OLIVEIRA <i>et al.</i> , 2020	O efluente de uma refinaria de petróleo brasileira após tratamento primário			45,40				0,77	44,20	0,90			36,20		
RATMAN <i>et al.</i> , 2020	Saída da estação de tratamento físico-químico da Refinaria Pertamina	7,80		350,00			1.750,00	35,00		300,00					100,00
KARRAY <i>et al.</i> , 2020	Unidade de produção da indústria de refinaria de petróleo localizada no norte da Tunísia.	8,75	1.310,00	6.444,93		42,00									34,95
KUSWORO; KUMORO; UTOMO, 2021	Efluente de sedimentação-coagulação da Pertamina, Ltd.	6,60		31,34			1.503,00	32,00		335,09					855,00
ABNER ROCHA LEBRON <i>et al.</i> , 2021	Pós tratamento primário que inclui separador óleo-água, flotação e dosagem de peróxido de hidrogênio			336,00				54,00		36,00				30,00	17,00
KHAZAIE <i>et al.</i> , 2021	Efluente de refinaria	8,76	30,60	65,00		11,00	19.825,00	6,18	8,00	0,95	0,02	3,70			
KHAZAIE <i>et al.</i> , 2021	Efluente de refinaria	7,37	37,10	75,30		20,00	30.236,00	14,90	5,00	2,34	0,09	5,10			
KHAZAIE <i>et al.</i> , 2021	Efluente de refinaria	8,15	29,10	68,00		5,00	41.689,00	2,30	3,00	0,63	0,04	8,80			
COSTAMAGNA <i>et al.</i> , 2021	Efluente após o tratamento da refinaria, antes do descarte em águas superficiais na Refinaria Iplom	11,00		55,00		7,50				5,00					
RITA <i>et al.</i> , 2022	Efluente cáustico da Refinaria de Sines	13,90		102.190,00										18.970,00	1.908,00

Referência	Origem do efluente	pH	DBO mg L ⁻¹	DQO mg L ⁻¹	COT mg L ⁻¹	SST mg L ⁻¹	SDT mg L ⁻¹	Turbidez NTU	Cor mg Pt-Co L ⁻¹	N-NH3 mg L ⁻¹	Nitrito mg L ⁻¹	Nitrato mg L ⁻¹	NT mg L ⁻¹	O&G mg L ⁻¹	Fenóis mg L ⁻¹
RITA <i>et al.</i> , 2022	Efluente cáustico da Refinaria de Sines	13,90		88.360,00										17.837,00	2.742,00
ZHAO <i>et al.</i> , 2022	Estação de tratamento de águas residuárias da Lanzhou Petrochemical Company	7,80		20.65,83		1.364,00				33,88			37,91		23,00
DALANTA; KUSWORO; ARYANTI, 2022	Efluente de refinaria Pertamina	8,53		975,00	1614,00		4.770,00	45,31		763,00					763,00
SAN MARTÍN <i>et al.</i> , 2023	Efluente de refinaria de um complexo petroquímico na Espanha	7,30		530,00		130,00							8,10		
SAN MARTÍN <i>et al.</i> , 2023	Efluente de refinaria de um complexo petroquímico na Espanha	7,00		310,00		90,00							7,30		

pH: Potencial hidrogeniônico; DBO: Demanda bioquímica de oxigênio; DQO: Demanda química de oxigênio; COT: Carbono orgânico total; SST: Sólidos suspensos totais; SDT: Sólidos dissolvidos totais; N-NH3: Nitrogênio amoniacal; NT: Nitrogênio total; O&G: Óleos e graxas.

APÊNDICE C - Tabela dos artigos avaliados para a revisão bibliográfica referente ao tratamento de efluentes de refinaria com tecnologias de membrana desse estudo

ID	Referência	Ano	País	Tecnologia	Características da membrana	Efluente	R% DQO	Fluxo permeado (L m ⁻² h ⁻¹)	Pressão (bar)
1	GIOLI; SILINGARDI; GHIGLIO, 1987	1987	Itália	EDR	AR 204 *Anion e CR 61* Cation	Real	-	-	-
2	LÓPEZ; ELMALEH; GHAFFOR, 1995	1995	França	UF	(M9-Carbosep)	Sintético	-	-	-
3	ELMALEH; GHAFFOR, 1996	1996	França	UF	(M9-Carbosep)	Sintético	-	175,00	0,50
4	DUYVESTIEN, 1998	1998	Países Baixos	OI	-	-	-	22,00	-
5	RAHMAN; AL-MALACK, 200	2006	Arábia Saudita	MF-BRM	MeBRMana cerâmica - Alumina	Real	93	89,50	-
6	BARRIOS-MARTINEZ <i>et al.</i> , 2006	2006	França	UF	MeBRMana cerâmica ZrO ₂ -TiO ₂ (Carbosep M)	Sintético	98,6	90,00	0,85-1,1
7	TORRES; SANTIAGO; BORGES, 2008	2008	Brasil	MF-BRM	PES e PVDF	Real	84	7-30	0,01-0,45
8	FRĂȚILĂ-APACHIÉTEI; TEODOSIU, 2008	2008	Países Baixos	UF	PAN	Real	-	43-55	1,40
9	VIERO <i>et al.</i> , 2008	2008	Brasil	UF-BRM	PEI (Ultem 1000, GE)	Real	67	-	0,1-0,4
10	CHAKRABARTY; GHOSHAL; PURKAIT, 2008	2008	Índia	UF	PS (Sigma-Aldrich)	Sintético	-	60-113	0,69-1,7
11	GHAFFOR <i>et al.</i> , 2009	2009	Omã	UF	MeBRMana cerâmica C-Zr (Tech-Sep)	Sintético	-	200,00	2,00
12	SALAH <i>et al.</i> , 2009	2009	Irã	UF	PAN/PS	Real	63,3	28-45	3,00
13	NOROUZBAHARI; ROOSTAAZAD; HESAMPOUR, 2009	2009	Irã	UF	PS (PS-100H Nadir)	Real	75,72	-	-
				OI	PA (DOW Desal 1204694)		95,84	-	-
14	ASATEKIN; MAYES, 2009	2009	Estados Unidos	UF	PAN-PEO	Real	41-44	-	-
15	ZHIDONG <i>et al.</i> , 2009	2009	China	UF-BRM	PVDF	-	92	-	0-0,5
16	SILVA <i>et al.</i> , 2010	2010	Brasil	BRM	PEI	Real	61-68,2	-	-
17	ZHIDONG, 2010	2010	China	UF-BRM	PVDF (Toray)	Real	91	-	-
18	SALAH <i>et al.</i> , 2010	2010	Irã	MF	PS (Alfa Laval)	Sintético	-	76,00	3,00
				MF	PS (DOW)		-	73,10	3,00
				UF	OS (DOW Co.)		59,7-70,6	32,10	3,00
				UF	PAN (Sepro meBRManes)		61,3-61,8	53,70	3,00
				UF	PAN (Osmonics)		-	92,60	3,00
19	SALAH <i>et al.</i> , 2010	2010	Irã	UF	PAN e PS	Real	65	-	3,00
				OI	PA		96	50,00	15,00
20	YULIWATI <i>et al.</i> , 2011a	2011	Malásia	UF	PVDF-LiCl-TiO ₂	Sintético	-	27,07-82,6	0,50
21	YULIWATI <i>et al.</i> , 2011b	2011	Malásia	UF	PVDF-LiCl-TiO ₃	Sintético	-	82,49	0,50

ID	Referência	Ano	País	Tecnologia	Características da membrana	Efluente	R% DQO	Fluxo permeado (L m ⁻² h ⁻¹)	Pressão (bar)
22	WANG; TONG; AERTS, 2011	2011	China	UF	PVDF (DOW TM SFP2660)	Real	-	37,20	0,60
				OI	PA (BW30-365)		-	22,00	2-5
23	ABADI <i>et al.</i> , 2011	2011	Irã	MF	Cerâmica - α -AL2O3	Real	-	500,00	0,75-1,75
24	YULIWATI <i>et al.</i> , 2011b	2011	Irã	MF-BRM	PE	Sintético	-	45-48	-
25	HEMMATI <i>et al.</i> , 2012	2012	Irã	MF	PS (MF-GRM0)	Real	-	74-126	0,5-4,5
26	GILLENWATER <i>et al.</i> , 2012b	2012	USA	MF	PVFD	Real	-	-	1,01-4,18
				UF	PS		-	-	1,01-6,9
				NF	Tim film (GE Osmo nics)		-	-	20,7-48,6
				OI	PA		-	-	20,7-48,7
27	URGUN-DEMIRTAS <i>et al.</i> , 2012	2012	USA	MF	PVFD	Real	-	-	2,80
				UF	PS		-	-	3,40
				OI	PA		-	-	20,70
				NF	Tim film (GE Osmo nics)		-	-	20,70
28	YULIWATI <i>et al.</i> , 2012	2012	Malásia	UF	PVDF-LiCl-TiO ₃	Sintético	90,8	145,50	-
29	SALAHY <i>et al.</i> , 2012	2012	Irã	OI	PA (UTC70)	Real	95	80,00	20
30	AL-MALACK, 2013	2013	Arábia Saudita	-	MeBRMana submersa 0,04 μ m	Real	50,4	50,00	0,30
				-	MeBRMana não iônica e hidrofílica 0,1 μ m		32,9	-	1,90
31	AL-MALACK; SIDDIQUI, 2013	2013	Arábia Saudita	UF	(ZW-1)	Sintético	-	-	-
32	LIU <i>et al.</i> , 2013	2013	Estados Unidos	MF	PVDF	Real	-	-	-
33	ABBASI <i>et al.</i> , 2013	2013	Irã	MF	(MF190)	Real	-	≈ 280	1,25
				UF	PAN		-	≈ 230	2,00
				OI	(BW30-2540)		-	≈ 50	15,00
34	DI FABIO <i>et al.</i> , 2013	2013	Itália	UF-BRM	PVDF (ZeeWeed 230)	Real	69-86	10-18	-
35	(ALSALHY; ALMUKHTAR; ALANI, 2016)	2015	Iraque	UF-BRM	PVC	Real	71	4,77	-
36	WEI; LI, 2016	2016	China	UF-BRM	PVDF	Real	88-95	10,00	-
37	SANTOS <i>et al.</i> , 2016	2016	Portugal	UF	Cerâmica (Carbosep M2)	Real	59,52	≈ 20	0,5-1,4
				NF	(MPS-34 2540 A2Z)	Real	87,90	-	15,00
38	SOUZA <i>et al.</i> , 2016	2016	Brasil	OI	PA (BW30-2540)	Real	-	16,20	10,00
49	BAYAT <i>et al.</i> , 2016	2016	Irã	UF	Cerâmica - γ -Al2O3	Real	-	112,70	3,00
40	PAJOUSSHARIATI; ZARE; BONAKDARPOUR, 2017	2017	Irã	UF-BRM	-	Real	80	50,00	0,75
41	ALKMIM <i>et al.</i> , 2017	2017	Brasil	UF-BRM	PVDF	Real	61-81	16,00	0,70
42	MOSER <i>et al.</i> , 2018	2018	Brasil	NF	(Dow FilmTec NF90)	Real	100	144,00	10,00
43	ABASS <i>et al.</i> , 2018	2018	China	MF-BRM	PVDF	Sintético	95,3	12,70	0,23-0,28
44	ESMAEILI; SAREMNIA, 2018	2018	Irã	NF	-	Real	-	-	-

ID	Referência	Ano	País	Tecnologia	Características da membrana	Efluente	R% DQO	Fluxo permeado (L m ⁻² h ⁻¹)	Pressão (bar)
45	JIANG <i>et al.</i> , 2019	2019	China	BRM	PVDF	Real	99,7	22,00	-
46	MOSER <i>et al.</i> , 2019	2019	Brasil	UF-BRM	(ZeeWeed 1 – GEPVDF)	Real	80,7	-	0,50
				UF-BRMO	CTA		93,4	-	15,00
47	ETEMADI; FONOUNI; YEGANI, 2020	2020	Irã	BRM	PP/TiO ₂	Real	58-70	≈ 10-25	0,10
48	ALKINDY <i>et al.</i> , 2020	2020	Emirados Árabes Unidos	UF	PES/GO-SiO ₂	Real	-	2561,00	0,07
49	BASTOS <i>et al.</i> , 2020	2020	Portugal	OI	PA (DOW BW30 and SW30)	Real	>99	0,78	50,00
50	DE OLIVEIRA <i>et al.</i> , 2020	2020	Brasil	OI reciclada	-	Real	60	161,34	1,00
51	RATMAN <i>et al.</i> , 2020	2020	Indonésia	-	PES-ZnO	Real	66,7	7,50	6,00
52	KARRAY <i>et al.</i> , 2020	2020	Tunísia	UF-BRM	(KER 40 mineral)	Real	82,1	-	-
53	KUSWORO; KUMORO; UTOMO, 2021	2020	Indonésia	-	PS-ZnO	Real	>80	0,96	-
54	LEBRON <i>et al.</i> , 2021	2021	Brasil	BRMO	(OD - Hydration Technologies Inc)	Real	99,6	0,18	15,00
55	KUSWORO <i>et al.</i> , 2021	2021	Indonésia	UF	PS-GO-ZnO	Real	74,68	31,85	5,00
56	(LEBRON <i>et al.</i> , 2021b)	2021	Brasil	BRMO	(OD - Hydration Technologies Inc)	Real	-	0,18	15,00
				UF-BRMO	PVDF (ZeeWeed)		-	OD-1,07	OD-15 UF-0,5
57	KHAZAIE <i>et al.</i> , 2021	2021	Irã	FO	CTA	Real	-	1,3-7,5	-
58	COSTAMAGNA <i>et al.</i> , 2021	2021	Itália	OI	(FILMTEC® FT30)	Real	-	-	10-20
59	RITA <i>et al.</i> , 2022	2022	Portugal	NF	(SeIRO MPF-34)	Real	90-99,6	-	-
				NF	Cerâmica TiO ₂ - Al ₂ O ₃ (Inopor)		40-50	-	10,00
60	ZHAO <i>et al.</i> , 2022	2022	China	UF-MBR	PVDF	Real	92,5	-	-
61	SATHISH <i>et al.</i> , 2022	2022	Índia	UF	PVDF - Nanotubos de carbono	Real	78,51	-	-
62	DALANTA; KUSWORO; ARYANTI, 2022	2022	Indonésia	UF	PS-Co-TiO ₂ -SiO ₂	Real	73,86	12,89	5,00
63	SAN MARTÍN <i>et al.</i> , 2023	2023	Espanha	UF	Membrana submersa em configuração placa-quadro	Real	-	-	-

CTA: Triacetato de celulose; PA: Poliamida; PAN: Poliacrilonitrila; PEI: Polieterimida; PEO: Óxido de polietileno; PES: Poliéster; PP: Polipropileno; PS: Polissulfona; PVC: Policloreto de vinila; PVDF: Fluoreto de polivinilideno; MF: Microfiltração; UF: Ultrafiltração; NF: Nanofiltração; OI: Osmose inversa; OD: Osmose direta; EDR: Eletrodialise reversa; BRM: Biorreator com membranas; BRMO: Biorreator com membranas osmótico.