

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

Priscila Barbosa Moser

**BIORREATOR OSMÓTICO COM MEMBRANAS HÍBRIDO COMO ALTERNATIVA PARA
TRATAMENTO DE EFLUENTE DE REFINARIA DE PETRÓLEO**

Belo Horizonte
2021

Priscila Barbosa Moser

**BIORREATOR OSMÓTICO COM MEMBRANAS HÍBRIDO COMO ALTERNATIVA PARA
TRATAMENTO DE EFLUENTE DE REFINARIA DE PETRÓLEO**

Tese 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 Doutor em Saneamento, Meio Ambiente e Recursos Hídricos.

Área de concentração: Meio Ambiente

Linha de pesquisa: Caracterização, prevenção e controle de poluição

Orientador: Prof^a. Dra. Míriam Cristina Santos Amaral Moravia

Coorientador: Prof. Dr. Eduardo Coutinho de Paula

Belo Horizonte
2021

M894b	Moser, Priscila Barbosa. Biorreator osmótico com membranas híbrido como alternativa para tratamento de efluente de refinaria de petróleo [recurso eletrônico] / Priscila Barbosa Moser.- 2021. 1 recurso online (118 f. : il., color.) : pdf. Orientadora: Míriam Cristina Santos Amaral Moravia. Coorientador: Eduardo Coutinho de Paula. Tese (doutorado) - Universidade Federal de Minas Gerais, Escola de Engenharia. Apêndice: f. 118. Inclui bibliografia. Exigências do sistema: Adobe Acrobat Reader. 1. Engenharia sanitária - Teses. 2. Meio ambiente - Teses. 3. Biorreatores - Teses. 4. Osmose - Teses. 5. Água - Reutilização - Teses. 6. Efluente – Qualidade - Teses. 7. Petróleo - Refinarias - Teses. 8. Sustentabilidade e meio ambiente - Teses. I. Moravia, Míriam Cristina Santos Amaral. II. Paula, Eduardo Coutinho de. III. Universidade Federal de Minas Gerais. Escola de Engenharia. IV. Título. CDU: 628(043)
-------	--

Ficha catalográfica elaborada pela bibliotecária Roseli Alves de Oliveira CRB/6 2121
Biblioteca Prof. Mário Werneck, Escola de Engenharia da UFMG



UNIVERSIDADE FEDERAL DE MINAS GERAIS
[ESCOLA DE ENGENHARIA]
COLEGIADO DO CURSO DE GRADUAÇÃO / PÓS-GRADUAÇÃO EM [SANEAMENTO, MEIO AMBIENTE E
RECURSOS HÍDRICOS]

FOLHA DE APROVAÇÃO

["Biorreator osmótico com membranas híbrido como alternativa para tratamento de efluente de refinaria de petróleo "]

[Priscila Barbosa Moser]

Tese de Doutorado] defendida e aprovada, no dia [15 de junho de 2021], pela Banca Examinadora designada pelo [Colegiado do Programa de Pós-Graduação **EM SANEAMENTO, MEIO AMBIENTE E RECURSOS HÍDRICOS**] da Universidade Federal de Minas Gerais constituída pelos seguintes professores:

[Prof. Dr. Tiago José Belli - **Membro Externo**]

[UDESC]

[Prof. Dr. João Paulo Bassin] - **Membro Externo**]

[UFRJ]

[Profª. Drª. Luzia Sergina de França Neta] - **Membro Externo**]

[CEFET-MG]

[Prof. Dr. Eduardo Lucas Subti] - **Membro Externo**]

[UFABC]

[Prof. Dr. Eduardo Coutinho de Paula - **coorientador**]

[UFMG]

[Profª. Drª. Míriam Cristina Santos Amaral Moravia - **Orientadora**]

[UFMG]

APROVADA PELO COLEGIADO DO PPG SMARH

Sonaly Cristina Rezende Borges de Lima - Coordenadora

Belo Horizonte, 15 de junho de 2021.



Documento assinado eletronicamente por **Eduardo Coutinho de Paula, Professor do Magistério Superior**, em 30/06/2021, às 10:20, 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 **Luzia Sergina de França Neta, Usuário Externo**, em 17/11/2021, às 16:38, 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 11/02/2022, às 10:37, 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 **João Paulo Bassin, Usuário Externo**, em 31/03/2022, às 20:33, 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 Lucas Subtil, Usuário Externo**, em 07/04/2022, às 13:52, 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 **Tiago José Belli, Usuário Externo**, em 26/04/2022, às 14:06, 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 **Sonaly Cristina Rezende Borges de Lima, Coordenador(a) de curso de pós-graduação**, em 08/06/2022, às 14:11, 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?](https://sei.ufmg.br/sei/controlador_externo.php?acao=documento_conferir&id_orgao_acesso_externo=0)

[acao=documento_conferir&id_orgao_acesso_externo=0](https://sei.ufmg.br/sei/controlador_externo.php?acao=documento_conferir&id_orgao_acesso_externo=0), informando o código verificador 0777774 e o código CRC D57068ED.

Aos que amo, DEDICO.

AGRADECIMENTOS

Inicio meus agradecimentos com uma breve contextualização desse processo incrível e transformador que é a Pós-Graduação. São mudanças que foram além do intelecto, elas refletiram no meu físico, na minha forma de olhar e enxergar as pessoas e o mundo. Compreender como um trabalho em equipe é tão enriquecedor, como as pequenas atitudes e cada passo são tão grandiosos e, como a educação de fato, transforma a vida da gente. Foram experiências não somente no âmbito acadêmico e profissional, mas principalmente uma longa jornada de autoconhecimento e resiliência. Hoje, me sinto fortalecida e preparada para seguir em frente. E nessa caminhada tão dura, linda e transformadora, só tenho a agradecer pessoas que fizeram toda a diferença.

Inicialmente agradeço minha mãe, meu maior exemplo de fortaleza e dedicação. Com certeza sempre foi você minha maior inspiração e o que me movia para ter forças a chegar até aqui. Como gostaria da sua presença física. Contudo, tenho certeza de que sempre estive ao meu lado. Obrigada minha Pequena Grande Mulher!

À minha orientadora Míriam, por todo apoio e ensinamentos durante esse processo, por acreditar em mim, pela confiança, por tantas oportunidades a mim conferida, pelo exemplo de dedicação e profissionalismo. Míriam, meus sinceros agradecimentos. Você fez e faz muita diferença na minha vida!

Ao meu coorientador Eduardo, por seu exemplo de dedicação, disciplina, pela sua amizade e por tanto suporte. Agradeço profundamente.

Ao Paulo Aranha, que viveu dia a dia comigo na construção desse processo. Literalmente viveu! Obrigada pelos incansáveis testes, fabricação do módulo e suporte nas manutenções do biorreator. Como isso fez a diferença e como tive a oportunidade de ter um profissional e amigo como você. Obrigada pelo carinho, paciência, compreensão.

À minha pequena Júlia, tão pequena e tão compreensível. Obrigada, minha querida! Peço perdão pelos momentos que não pudemos estar juntas. Mas tenha certeza de que esse processo me tornou um ser mais forte e que com certeza reflete nas minhas atitudes como mãe.

Ao meu irmão Rafael, por me dar força e orientação nos momentos desesperadores. Pelo exemplo de persistência, garra, determinação. Suas colocações, apesar de duras, foram essenciais. Ao meu pai e meu irmão Luíz pelo carinho e confiança.

Aos bolsistas de iniciação científica Sofia, Keiliane, Gabriel Rodrigues, Gabriel Pádua, Luiz Fernando, Amanda, Bárbara, Júlia, Gabriela, por todo suporte no laboratório, no desenvolvimento da tese, pela dedicação ao projeto e pela amizade.

À Barbara Ricci, pela doçura, pelos ensinamentos, por toda base na realização desse estudo, pelas oportunidades oferecidas e pelo exemplo pessoal e profissional.

Ao Yuri e Victor, pela parceria e confiança durante as discussões dos dados do projeto.

À Aline Alkmin, pelo carinho e doçura. Pelas diversas oportunidades e incansáveis conversas de apoio e força. Por mais difícil que fosse a situação, sempre tinha um “no final vai dar certo”! E, hoje, digo que deu! Meu muito obrigada, minha querida.

À Luisa Grossi, pelo carinho e amizade, por me mostrar como podemos ir além do que imaginamos, por mostrar como podemos ser versáteis, além da Grande Profissional.

À Roberta Guimarães, pela amizade e carinho. Por me proporcionar colocar em prática todo meu aprendizado, além de missões desafiadoras. Tive e tenho a oportunidade de consolidar todo esse aprendizado. É incrível e transformador. Minha gratidão!

À Laura, Ana Flávia Silvia, Ana Flavia Fourx, Clara Faria, Natalie e Raquel, pelo exemplo de estudantes e profissionais, além do carinho e amizade.

Aos mestres do DESA, em especial Liséte, Lucilaine e Silvia, pelo exemplo e conhecimento transmitido.

Aos profissionais do CENPES/Petrobras que me permitiram, através do projeto “Reuso de efluentes no refino”, despertar como a pesquisa e a tecnologia nos permite alçar voos. À equipe da Planta Piloto/REGAP, em especial à Cintia, Marcelo, Ronilson, Ângelo, Mayrink e Deivid por todo suporte e carinho.

A todos os colegas do DESA, pelas palavras de apoio e incentivo e, por tornarem os dias mais suave.

Aos profissionais do laboratório do DESA, Gabriel e Érico

Ao CEFET e à PUC Minas pelo suporte na realização de análises instrumentais. Ao CNPQ pela bolsa concedida.

E a todos os amigos que participaram de alguma forma da realização desse trabalho. Sem vocês nada disso seria possível.

RESUMO

O crescente aumento da demanda de água e, conseqüentemente, elevada geração de efluentes nas refinarias de petróleo, impulsionam o desenvolvimento, o aperfeiçoamento de tecnologias e, a integração de processos que possibilitam o reuso industrial de água nos parques tecnológicos. Ademais, a característica do efluente do refino, constituído por hidrocarbonetos aromáticos, óleo e graxas, substâncias fenólicas e sulfurosas, além de compostos recalcitrantes, corroboram para que esse cenário possa ser cada vez mais praticado dentro do setor. Inserido neste contexto, os biorreatores osmóticos (BRMO), correspondendo à integração do processo de lodos ativados ao processo de separação com membranas de osmose direta (OD) e, suas variações, sistemas híbridos como $BRMO_{O+UF}$, vem sendo utilizados como uma tecnologia promissora, contribuindo para a redução dos gastos energéticos, remoção de compostos de difíceis degradações, além de possibilitar água de reuso com qualidade para aplicação em torres de resfriamento e caldeiras. Como uma importante variável do processo osmótico, as soluções osmóticas integram a força motriz do processo, sendo que sua integração e dinâmica interna do reator contribuem para a melhoria do sistema e, conseqüentemente, para a qualidade do efluente tratado. Ainda, podem ser destacados o efeito da salinidade, em decorrência do efeito difusivo do soluto pertencente à essa solução e sua implicação para o desempenho do biorreator. Neste contexto, o estudo teve por objetivo avaliar o desempenho do sistema osmótico e híbrido, tratando efluente real de uma refinaria de petróleo. Os resultados obtidos foram baseados no efeito de duas soluções osmóticas (SO) diferentes sobre a biodegradação de compostos recalcitrantes em um biorreator de membrana osmótico híbrido de ultrafiltração (UF) ($BRMO_{O+UF}$). A UF atuou como purga do sistema, assim contribuindo para a estabilização do efeito salino. A operação foi realizada de forma contínua (505 dias), tratando um efluente de refinaria de petróleo. Quando o cloreto de sódio (NaCl) foi usado como SO, o fluxo permeado de osmose direta foi $1,07 \pm 0,32$ (L/m²·h), enquanto para o acetato de sódio (CH₃COONa) o fluxo permeado foi menor ($0,60 \pm 0,15$ L/m²·h). Simulações mostraram que o acúmulo de salinidade em um BRMO convencional seria 10x e 5x vezes maior para NaCl e CH₃COONa, respectivamente, em comparação ao $BRMO_{O+UF}$. A UF, no entanto, não foi capaz de aliviar o acúmulo de compostos recalcitrantes no reator quando operado com NaCl, o que levou a um declínio na eficiência do processo. O uso de CH₃COONa como SO, por sua vez, favoreceu a atividade microbológica e aumentou a biodegradação dos compostos recalcitrantes. Avaliações considerando apenas o sistema osmótico, BRMO, quando operado com cloreto de magnésio (MgCl₂) como SO, apresentou permeado com melhor qualidade físico-química, devido ao aumento do tempo de retenção desses contaminantes, podendo ser utilizado mesmo em aplicações que demandem elevada qualidade operacional. Quando comparado a outros biorreatores, existe maior degradação de compostos recalcitrantes. Ademais, a diminuição do fluxo em função do aumento da salinidade, em virtude do fluxo inverso do magnésio, além da diluição da SO, pode favorecer o processo de nitrificação. Por fim, recuperar a solução osmótica, aumenta as taxas de operação do processo, reduzindo custos e promovendo a sustentabilidade do processo.

Palavras-chave: Biorreator osmótico. Solução osmótica. Reuso de água. Efluente. Refino. Petróleo e sustentabilidade.

ABSTRACT

The increasing demand for water and related high generation of oil refineries effluents, because of products with high degree of purity, which favors fuel potential, combined with restrictive environmental laws, grounded on sustainability concerns. It emerges as an attempt to reduce impact on catchment areas, promote development, technological improvements while integrating of processes that enable industrial water reuse in technology parks. Moreover, the refining effluent characteristic, consisting of aromatic hydrocarbons, oil and greases, phenolic and sulfur substances, in addition to recalcitrant compounds, corroborate the viable use of such methods in the industrial sector. Embedded in this context, osmotic bioreactors (BRMO), i.e., the integration of the activated sludge process with the membrane separation, direct osmosis (OD) process and its ramifications, hybrid systems such as BRMO + UF, have been used as novel sustainable technologies, contributing to energy costs savings, removal of difficult degradation compounds, as well enabling quality water reuse for application in cooling towers and boilers. As an important Osmotic process variable, saline / osmotic solutions integrate the driving forces of this process, whose integration and dynamics in the reactor contribute to system improvement and, consequently, to the quality of the treated effluent. Moreover, to be highlighted are the salinity effect, due to the diffusing effect of the solute of this solution, and related implications to the performance of the bioreactor. The results obtained so far were based on the effect of two different osmotic solutions (OS) on the biodegradation of recalcitrant compounds in a hybrid ultrafiltration osmotic membrane bioreactor (BRM+UF) UF acting as a system purge, contributed to the stabilization of the saline effect. The operation was carried out continuously (505 days), treating a real oil refinery effluent. When sodium chloride (NaCl) was used as SO, the permeate flow from direct osmosis (FO) was 1.07 ± 0.32 (L/m²·h), while for sodium acetate (CH₃COONa) the flow permeate was slightly lower (0.60 ± 0.15 L/m²·h). Simulations showed that the accumulation of salinity in a conventional BRMO would be 10x and 5x times greater for NaCl and CH₃COONa, respectively, compared to BRMO + UF. UF, however, was not able to alleviate the accumulation of recalcitrant compounds in the reactor when operated with NaCl, which led to a decline in the efficiency of the process. The use of CH₃COONa as SO, in turn, favored microbiological activity and increased the biodegradation of recalcitrant compounds. Evaluations considering only the osmotic system, BRMO, when operated with magnesium chloride (MgCl₂) as OS, presented the permeate with good physical-chemical quality, due to the increase in the time of retention of contaminants, and can be used even in applications that demand high operational quality. When compared to other bioreactors, there is greater degradation of recalcitrant compounds. Furthermore, the decrease in flow due to the increase in salinity, due to the reverse flow of magnesium, in addition to the dilution of OS, may favor the nitrification process. Finally, recovering the osmotic solution increases process operating rates, reducing costs, and promoting process sustainability.

Keywords: Osmotic bioreactor. Saline solution. Water reuse. Refining wastewater and sustainability.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 - Distribuição do consumo de água em refinarias	20
Figura 2 - Fluxo hídrico refino.....	21
Figura 3 - Publicações osmose direta ao longo dos anos	31
Figura 4 - Processos de osmose direta e inversa	37
Figura 5 - Representação esquemática para a configuração experimental híbrida do BRM _{O+UF}	57
Figura 6 - Fluxo permeado (para os processos de OD e UF), salinidade no biorreator, e pressão osmótica ao longo do monitoramento do BRM _{O+UF}	60
Figura 7 - Condutividade elétrica experimental e simulada (S) considerando BRM _{O+UF} e BRM _O	61
Figura 8 - Fluxo do permeado experimental e simulado (S) considerando BRM _{O+UF} e BRM _O	62
Figura 9 - Sólidos suspensos voláteis e totais ao longo do monitoramento do sistema BRM _{O+UF}	64
Figura 10 - Perfil de concentração de (a) SMP e (b) EPS durante o monitoramento com NaCl e CH ₃ COONa como soluções osmóticas.....	65
Figura 11 - (a) Carbono orgânico dissolvido (COD) e (b) N-NH ₃ para as correntes de permeado e suas remoções quando operado pelo UF-OMBR.....	66
Figura 12 - Concentração do fluxo de alimentação e porcentagem de remoção para N-NH ₃ e COD quando operados com NaCl e CH ₃ COONa como soluções osmóticas	67
Figura 13 - Tempo de retenção de contaminante (TRC) em termos de COD	68
Figura 14 - Análise FTIR entre 4000 - 600 cm ⁻¹ para amostras do BRM _{O+UF} após 505 dias de operação.....	68
Figura 15 - Comparação entre os sobrenadantes após as operações com NaCl e CH ₃ COONa (análise entre 4000 - 600 cm ⁻¹)	69
Figura 16 - Microfotografias MEV para (a) e (b), camada ativa nova e superfície porosa (c) e (d) camada ativa e superfície porosa após monitoramento com NaCl e (e) e (f) camada ativa e superfície porosa após monitoramento com CH ₃ COONa	71
Figura 17 - Espectros EDX da camada ativa da membrana OD. Em (a) membrana intacta; (b) após operação com NaCl; e (c) após operação com CH ₃ COONa	72
Figura 18 - Resistência total e à incrustação durante o monitoramento do BRM _{O+UF}	73

Figura 19 - Rotas de tratamento.....	80
Figura 20 - Sistema de osmose inversa	81
Figura 21 - Condutividade elétrica, fluxo operacional e grau de recuperação durante a recuperação da solução osmótica.....	85
Figura 22 - Comparação da osmose inversa em sistema de BRM convencional e osmótico	87
Figura 23 - Representação esquemática da configuração híbrida BRMO.....	95
Figura 24 - (a) Fluxo permeado OD medido e teórico e (b) pressão osmótica teórica e medida $\Delta\pi$, volume	98
Figura 25 - Porcentagens de remoção de COD, NT e N-NH ₃	99
Figura 26 - Grupos funcionais identificados no efluente bruto e tratado durante a operação com o BRMO.....	102
Figura 27 - Monitoramento de sólidos suspensos totais SST e sólidos suspensos voláteis SSV	103
Figura 28 - Concentrações de EPS e SMP em termos de proteínas “p” e carboidratos “c”	104
Figura 29 - Micrografias em diferentes ampliações para membrana nova (a) e (d) e incrustada (b), (c), (e) e (f) camada ativa e meio suporte, respectivamente.	105
Figura 30 - Espectro de EDX para: (a) Membrana nova, (b) camada ativa incrustada (c) camada suporte incrustada	106

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 - Tipos de solução osmótica.....	39
Tabela 2 - Desempenho do BRMO	41
Tabela 3 - Característica das membranas de osmose inversa.....	80
Tabela 4 - Aplicação do modelo de Hermia.....	87
Tabela 5 - Avaliação da resistência.....	88
Tabela 6 - Características do permeado	89
Tabela 7 - Características efluente de refinaria.....	94
Tabela 8 - Eficiência do processo biológico e da membrana	100

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

BRM	– Biorreator com Membranas
BMR _{O+DM}	– Biorreator Anaeróbio Osmótico Acoplado à Destilação com Membranas
BRM _{O+UF}	– Biorreator osmótico híbrido
BRM _{O+UF/MF}	– Biorreatores Osmóticos Híbridos
BRM _{UF}	– Biorreator com Membrana Convencional
BRMO	– Biorreator com Membranas Osmótico
BPC	– Biopolímeros Clusters
EC	– Condutividade Elétrica
CENPES	– Centro de Pesquisa da Petrobras
COD	– Carbono Orgânico Dissolvido
COT	– Carbono Orgânico Total
CTA	– Triacetato de Celulose
DBO	– Demanda Bioquímica Oxigênio
DQO	– Demanda Química de Oxigênio
DM	– Destilação com Membranas
ED	– Eletrodialise
EDX	– Espectroscopia de Energia Dispersiva de Raios-X
EPA	– Environmental Agency Protect
EPS	– Substâncias Extracelulares Poliméricas
ETA	– Estação de Tratamento de Água
ETE	– Estação de Tratamento de Efluente
ETRA	– Estação de Tratamento e Reúso de Água
FTIR	– Infravermelho por Transformada de Fourier
HTI	– Hydration Technologies Inc.
MEV	– Microscopia Eletrônica de Varredura
MF	– Microfiltração
ML	– Licor Misto
NaClO	– Hipoclorito de Sódio
NF	– Nanofiltração
OD-AnBRM	– Biorreator Anaeróbio com membrana de Osmose Direta
OD	– Osmose Direta

OI	– Osmose Inversa
PCI	– Polarização por Concentração Interna
PSM	– Processo de Separação por Membranas
REGAP	– Refinaria Gabriel Passos
SMP	– Substâncias Poliméricas Solúveis
SO	– Solução Osmótica
SST	– Sólidos Suspensos Totais
SSV	– Sólidos Suspensos Voláteis
TDS	– Tempo de Detenção Hidráulica
TRC	– Tempo de Retenção do Contaminante
TRL	– Tempo de Retenção do Lodo
UF	– Ultrafiltração
ΔP	– Variação de Pressão Hidráulica
π	– Pressão Osmótica
$\Delta\pi$	– Variação de Pressão Osmótica
BRMO _{AD}	– Biorreator Osmótico com Digestão Anaeróbia
BRMO _{OI}	– Biorreator Osmótico Acoplado à Osmose Inversa
BRM _{OI}	– Biorreator com Membrana Convencional Acoplado à Osmose Inversa

SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO	19
1.1	Contextualização e Problemas.....	19
1.1.1	Tratamento de água para o processo de refino	21
1.1.2	Reuso de água e tratamento de efluentes no refino	23
1.1.3	Biorreatores com membranas osmóticos	28
2	HIPÓTESES.....	30
3	JUSTIFICATIVA E ORIGINALIDADE.....	31
4	OBJETIVOS	32
4.1	Objetivo Geral	32
4.2	Objetivos Específicos	32
5	ESTRUTURA DO DOCUMENTO.....	33
6	BIORREATOR OSMÓTICO COM MEMBRANAS COMO ALTERNATIVA PARA TRATAMENTO DE EFLUENTE INDUSTRIAL.....	34
6.1	Tratamento de efluentes industriais e legislações aplicáveis	34
6.2	Biorreator osmótico com membranas.....	36
6.3	Configurações do BRMO	38
6.3.1	Membranas e variáveis do processo de OD para BRMO	38
6.3.2	Lodo	40
6.4	Aplicação do BRMO para o tratamento de efluentes industriais	40
6.5	Operação do BRMO tratando efluentes industriais: desafios.....	44
6.5.1	Acúmulo de salinidade e compostos recalcitrantes em BRMO	44
6.5.2	Incrustação em BRMO.....	46
6.5.3	Recuperação da solução osmótica	47
6.6	Perspectivas futuras.....	47
6.7	Referências - Capítulo 6.....	48
7	EFEITO DE SOLUÇÕES OSMÓTICAS ORGÂNICAS E INORGÂNICAS NO ACÚMULO DE COMPOSTOS RECALCITRANTES EM UM BIORREATOR OSMÓTICO HÍBRIDO COM MEMBRANAS DE ULTRAFILTRAÇÃO E OSMOSE INVERSA NO TRATAMENTO DE EFLUENTE DE REFINARIA DE PETRÓLEO.....	53
7.1	Introdução	53
7.2	Materiais e métodos	55
7.2.1	Efluente de refinaria	55
7.2.2	Soluções osmóticas	56
7.2.3	BRMO+UF: configuração experimental e protocolo	56
7.2.4	Métodos analíticos	57
7.2.5	Cálculos	58

7.3	Resultados e Discussões	60
7.3.1	Fluxo, salinidade, e pressão osmótica	60
7.3.2	Qualidade do lodo	63
7.3.3	Remoção de matéria orgânica e nitrogênio amoniacal	65
7.3.4	Incrustação da membrana	70
7.4	Conclusões.....	73
7.5	Referências – Capítulo 7	74
8	RECUPERAÇÃO DA SOLUÇÃO OSMÓTICA EM BIORREATOR OSMÓTICO HÍBRIDO	78
8.1	Contextualização.....	78
8.2	Objetivo	79
8.3	Metodologia e Protocolo experimental	79
8.3.1	Processos geradores da solução osmótica a ser recuperada.....	79
8.3.2	Protocolo experimental	80
8.3.3	Cálculos	81
8.3.4	Potencial de incrustação	83
8.4	Resultados e discussão	85
8.4.1	Condutividade elétrica, fluxo operacional e grau de recuperação.....	85
8.4.2	Comparação da integração da osmose inversa integrada ao BRMO e ao BRM	86
8.4.3	Qualidade do Permeado	88
8.5	Conclusão	89
8.6	Referências – Capítulo 8.....	90
9	TRATAMENTO DE EFLUENTE DE REFINARIA POR BIORREATOR OSMÓTICO E O IMPACTO DA SOLUÇÃO OSMÓTICA DE MENOR DIFUSIVIDADE NO DESEMPENHO DO PROCESSO	91
9.1	Introdução	91
9.2	Materiais e métodos	94
9.2.1	Efluente de refinaria	94
9.2.2	Solução osmótica.....	94
9.2.3	Membranas de osmose direta.....	94
9.2.4	Protocolo experimental	94
9.2.5	Metodologia Analítica.....	95
9.2.6	Cálculos	96
9.3	Resultados e discussão	98
9.3.1	Fluxo permeado	98
9.3.2	Remoção de matéria orgânica e compostos nitrogenados	99
9.3.3	Qualidade do lodo e caracterização do licor misto.....	103

9.3.4	Caracterização da membrana.....	105
9.4	Conclusões.....	107
9.5	Referências – Capítulo 9.....	108
10	CONSIDERAÇÕES FINAIS	112
	REFERÊNCIAS	115
	APÊNDICE A – Lista de Publicações.....	118

1 INTRODUÇÃO

1.1 Contextualização e Problemas

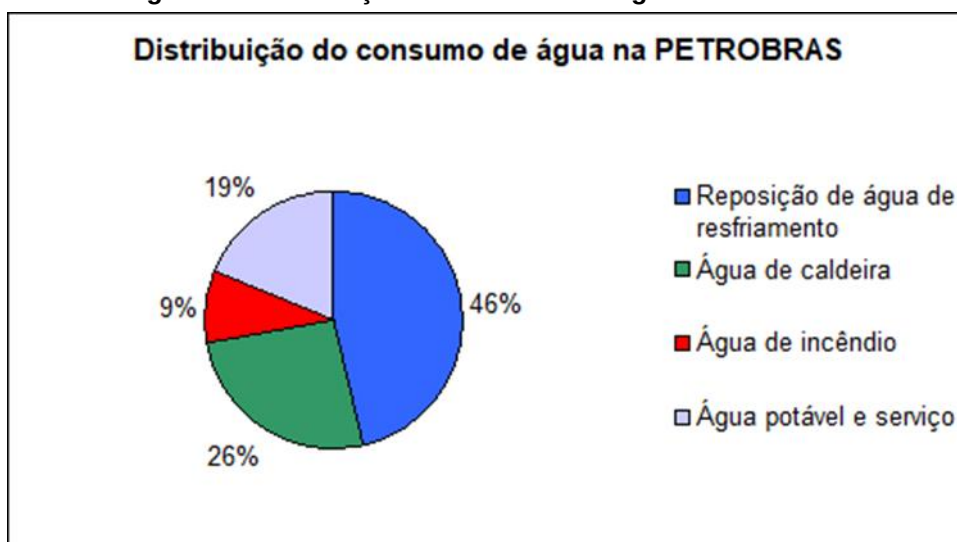
As refinarias de petróleo dispõem de um complexo sistema de captação, armazenamento, tratamento e transporte de água e efluentes. Assim como outros grandes usuários de recursos hídricos, como siderúrgicas integradas, indústrias farmacêuticas, de alimentos e eletrônicas, as refinarias demandam a maior diversidade de água, utilizando desde água bruta, água industrial, água potável e água desmineralizada (FARAHANI et al., 2016).

Os parques de refino se tornaram um dos polos de maior consumo hídrico. 0,5 a 1,5 litros de água por litro de óleo cru processado, é geralmente a faixa que representa a demanda de água em refinarias no mundo (TETER et al., 2015). Neste contexto, a diferenciação entre o consumo e o uso da água numa refinaria, sendo que a Soma Uso = Soma Consumo + Soma Reciclo (POMBO et al., 2013), merece destaque. O primeiro se refere à quantidade de água retirada efetivamente dos recursos hídricos pela unidade, desconsiderando a água que passou por recirculação. Já o uso, representa a quantidade utilizada pelas operações da refinaria.

Segundo Peres (2010), a água é utilizada, em refinarias de petróleo, a nível mundial, em duas aplicações principais: em torres de resfriamento e em caldeiras (geração de vapor), correspondendo a 60-70% e 20-30%, respectivamente. Os outros usos da água, que são as unidades de processo, o combate ao incêndio e para fins potáveis, correspondem a 9%. Nos sistemas de resfriamento, uma quantidade considerável de água é perdida devido a evaporação, respingos, vazamentos e drenagem, sendo necessária uma parcela elevada de água de reposição para manter o resfriamento da água.

Segundo Bastos e colaboradores (2020), a água de resfriamento é uma das maiores unidades que demandam água na indústria do refino, e um exemplo claro de onde a água recuperada pode ser usada diretamente se as condições operacionais forem alcançadas. Na Petrobras, por exemplo, o consumo de água é distribuído da seguinte forma: reposição de água de resfriamento, água de caldeira, água de incêndio, e água potável e serviço (Figura 1).

Figura 1 - Distribuição do consumo de água em refinarias



Fonte: Universidade Petrobras, 2018.

As refinarias de petróleo, em todo seu contexto hídrico e energético, inseridos nos objetivos de desenvolvimento sustentável da ONU, ODS 6 (água) e ODS 7 (energia), estão constantemente buscando alternativas para incorporar uma gestão sustentável em seus processos (MAHESHWARI et al., 2019). Ainda, em função das elevadas quantidades de purgas de torres de resfriamentos, escassez hídrica, e um aumento nos preços da água bruta, têm sido as principais motivações que impulsionam estudos e pesquisas sobre tratamento e reuso de água para essa finalidade (ZHANG et al., 2007; WANG et al 2014).

Na Petrobras, em 2017, foram captados (água doce) 177,7 milhões de m³, sendo: 115 milhões de m³ correspondendo a águas superficiais, 20,9 milhões de m³ de fontes subterrâneas e, 41,8 milhões de m³ de concessionárias/outras fontes. A geração de água de reuso foi de 25,4 milhões de m³, correspondendo a 12,5% da demanda total de água doce. Por fim, 293,2 milhões de m³ de efluentes foram tratados (INVENTÁRIO PETROBRAS, 2017).

Nos Estados Unidos, segundo Sun e colaboradores (2018), o consumo de água em refinarias (craqueamento, coque leve e pesado, foram respectivamente de 0,34; 0,44 e 0,47 barris de água/barris de petróleo bruto (L de água/L de petróleo).

Na comunidade europeia, a média de consumo de água em refinarias é estimada em 5,89 m³ por tonelada de matéria prima refinada, considerando uma variedade de

sistemas, incluindo o processo de destilação, craqueamento de hidrocarbonetos, sistemas de resfriamento, operações de limpeza e outros (MUNÕZ et al., 2020).

Diante o elevado consumo de água, é importante conhecer todo o fluxo que envolve a água no parque de refino, desde sua captação no corpo hídrico, passando pelos processos de tratamento para adequar sua qualidade diante o uso final, o qual consequentemente, irão gerar efluentes que precisam ser tratados para descarte em conformidade com as legislações vigentes. Conhecer a origem do efluente é importante para que os processos aplicados possam ser otimizados. Neste sentido, considerando o uso da água em dois fluxos macros, tem-se:

- i. Água potável para consumo humano e serviços;
- ii. Água que envolve os processos e serviços relacionados à operação de uma refinaria.

A Figura 2 apresenta o fluxograma macro que envolve o uso e configuração de tratamento de água geralmente adotada em parques de refino.



Fonte: Elaborado pela autora.

1.1.1 Tratamento de água para o processo de refino

De forma global, a água bruta é captada no corpo hídrico mais próximo das refinarias e, recebe inicialmente, pré-cloração utilizando cloro gás com o objetivo de oxidar a matéria orgânica presente, além de amônia e metais. A depender da qualidade da água bruta captada, pode ser necessário sistemas adicionais, como por exemplo o

uso de dióxido de cloro prévio à pré-cloração. O Dióxido de cloro tem como grande finalidade complementar a oxidação da matéria orgânica, principalmente quando a demanda de cloro está muito alta, além de contribuir para a remoção do manganês. Destaca-se que o manganês ataca ligas amarelas e que, ao entrar em contato com produtos à base de fosfato, geralmente dosados em sistemas de resfriamento, pode contribuir para o aumento da corrosão por deposição. Ainda, o manganês pode contribuir para a diminuição da vida útil das membranas utilizadas no processo, quando aplicável.

Posteriormente, a água é direcionada para a Estação de Tratamento de Água (ETA), passando por sistemas de clarificação e filtração, sendo que a água filtrada, água de *make up*, é enviada para as torres de resfriamento e utilizada nos processos do refino. Ademais, é utilizada para a geração de água desmineralizada, sendo a corrente de entrada dos sistemas de osmose inversa e/ou troca iônica, tendo como objetivo adequar a água para o uso em caldeiras, processo responsável pela geração de vapor de uma refinaria. A depender da salinidade da água captada, alguns compostos como por exemplo o manganês e a sílica, que pode ser solúvel no vapor, podem contribuir para a deposição e, conseqüentemente aumentar corrosão dentro desse equipamento, levando a paradas de manutenção mais frequentes, vindo a causar grandes impactos para o processo.

Os processos de separação por membranas vêm sendo amplamente aplicados para o tratamento de água de processos (JAMALY et al., 2015). Inserida nesse contexto, a osmose inversa (OI), consiste em uma membrana semipermeável, uma barreira seletiva, sobre a qual é aplicada uma pressão externa, que permite a passagem de água e rejeita constituintes nela dissolvidos (SHENVI et al., 2015). Os mecanismos de transporte de solvente e solutos através da estrutura da membrana depende essencialmente do tamanho relativo dos poros. Para as membranas consideradas densas, tais como as de OI, os “poros” são na realidade o volume livre correspondente aos pequenos espaços vazios que surgem entre as cadeias poliméricas causados pelo movimento natural das moléculas. Por outro lado, os poros das membranas verdadeiramente porosas correspondem a volumes livres relativamente grandes e fixos, que não apresentam alterações de tamanho e posição na escala de tempo do transporte através da membrana. Esse é o caso das membranas de microfiltração

(MF) e ultrafiltração (UF). Em geral, a transição entre estruturas de membranas porosas e densas corresponde a tamanhos de poros entre 5 e 10 Å, próximos aos das membranas de nanofiltração (NF) (BAKER, 2004). Desse modo, um sistema de membranas de OI é constituído por três fluxos de fluidos: a alimentação, o permeado e o concentrado. À medida que parte da água de alimentação passa através da membrana, são produzidos o permeado, de alta qualidade, e o concentrado, que é o rejeito de salinidade elevada (FRAVEL JR., LINDSEY, 2014). A membrana de OI é a tecnologia de dessalinização mais amplamente utilizada devido à sua simplicidade e custo relativamente baixo de energia, em comparação com a evaporação/destilação, que é uma tecnologia baseada em processos térmicos (SHENVI et al., 2015).

Como exemplo, tem-se um processo de refino que utiliza a OI, o qual são gerados em torno de 360 m³/h, contribuindo para a remoção de salinidade e sílica em 97% e 94% respectivamente (PETROBRAS, 2020).

Processos por troca iônica, também são utilizados para garantir que a água seja adequada ao uso de caldeiras. Os íons dissolvidos na água entram em contato com determinadas substâncias sólidas, ou seja, meio filtrante/resinas, que são insolúveis na água, o qual serão adsorvidos e permutados por outros íons. Essa troca só vai ocorrer com íons de mesma carga (cátions como o H⁺ com cátions e ânions como o OH⁻ com demais ânions). Desta forma, eliminando grande parte dos sais remanescentes.

1.1.2 Reuso de água e tratamento de efluentes no refino

Com foco em resiliência hídrica, diversos estudos apontam a preocupação e medidas que possam mitigar a crise da água em diversos setores. A literatura aponta que no período de 2018 a 2022, é esperado um crescimento de 5% em sistemas de reuso de água. Neste contexto, os dois principais fatores são os incentivos fiscais para reutilização de água e leis mais rígidas para o uso de água nas indústrias. No âmbito de incentivo de reutilização de águas, é apresentado como causa principal, o aumento brusco de demanda de água pela população aliada a urbanização. Com isso, tem-se um crescimento da escassez de água e do preço da energia elétrica, o que incentiva a procura de alternativas para melhor distribuição. Deste modo, vem ganhando espaço não apenas os projetos tradicionais de reutilização de água, e sim aqueles

que buscam a melhor eficiência energética. O estudo aponta o continente americano como líder mundial em uso de sistemas para monitoramento de água, correspondendo a 32% do mercado. Tecnologias de reuso de água para fins não potáveis são as que estão ganhando mais atenção, utilizam águas residuárias e da chuva, sobretudo para serem utilizadas em irrigação, lavagem e resfriamento (BASTOS et al., 2020)

Outro estudo publicado pela *Grand View Research*, sobre tratamento de água e efluente no período de 2019 a 2027, mostra que: o mercado de água, em 2018, foi avaliado em 30 bilhões de dólares e, estima-se que, haverá um crescimento de 3,68% até 2027 (Grand View Research, 2020). O aumento dos investimentos em equipamentos nessa esfera e o crescimento das indústrias de petróleo e gás, são os principais fatores para impulsionamento do setor. Os mercados emergentes asiáticos podem vir a se tornar os principais impulsionadores do mercado de reuso de água, e para legalizar, diversos órgãos governamentais, como *United States Environmental Protection Agency* (EPA), estão implementando regulamentos acerca do uso e tratamento da água. Ademais, inserido neste contexto, destaca-se:

- i. Processo: tratamentos terciários lideram em participação. Neles, estão incluídas as tecnologias de nanofiltração, osmose inversa, biorreator com membranas, eletrodíálise reversa, e outros. Já o tratamento secundário, que se baseia sobretudo na remoção de matéria orgânica, nitratos e fósforo, é esperado também um grande impacto no mercado;
- ii. Equipamentos: os principais segmentos são os de separação por membranas, desinfecção, retirada de matéria orgânica e lodo. A separação por membrana tem a maior fatia do mercado, tendo valor estimado de 6,16 bilhões de dólares em 2018. Equipamentos biológicos têm a segunda maior participação, sendo de aproximadamente 17% em 2018. Legislações mais rigorosas em menor nível, como o municipal e na manufatura, faz com que a procura por esses equipamentos esteja crescendo cada vez mais;
- iii. Aplicações: resíduos municipais e industriais são a principal aplicação do tratamento de água. O tratamento de resíduos industriais corresponde a 72,84% em 2018. Espera-se que, em 2025, o setor atinja 28,13 bilhões de dólares. Mercados emergentes, como Brasil, China, Turquia e Arábia Saudita, são uma demanda crescente em projetos municipais de tratamento de água;

- iv. Regiões: estima-se que a Ásia seja o líder mundial em 2025, tendo 35,69% de participação no mercado. A crescente urbanização, investimento estrangeiro e o grande aumento da população, são os principais fatores para que isso ocorra. Na Europa, região com a segunda maior participação em 2018, é estimado um crescimento estável, visto que a rigorosa regulamentação impulsiona o mercado de tratamento de água. Por fim, o oriente médio, que não tem grandes reservas de água doce disponíveis, apresentará um crescimento de 4,69% entre 2019 e 2025.

Diante o exposto, e abrangendo a indústria do refino, onde a pressão por produtos derivados do petróleo com melhor qualidade, aliada ao aumento da eficiência dos processos, a sustentabilidade (como um dos pilares da indústria 4.0) e a poluição das águas, reforçam a importância de leis cada vez mais restritivas que evidenciam a cobrança para a captação de água, reduzindo na fonte, forçando a implementação de sistemas que possam tratar efluentes sanitários por exemplo e adequá-los ao processo, fazendo com que as indústrias busquem novas formas de gerenciamento desse recurso. Assim, nesse contexto, a recuperação de água de efluente, cada vez mais vem sendo vista como uma boa alternativa tanto econômica, ambiental e social.

É importante ressaltar que a praticabilidade do reuso e o grau de tratamento são específicos de cada setor. Os critérios para o tratamento da água a ser reutilizada estão associados à qualidade necessária para o uso. A possibilidade e forma de reutilização dependem do estado de poluição que a água se encontra. Ademais, existem as condições locais econômicas, culturais e sociais.

Nas refinarias, os sistemas de resfriamento são uma boa alternativa para recebimento de água de reuso, principalmente por representar uma das maiores parcelas de consumo de água nesse setor, uma vez que grande quantidade de água é perdida por evaporação, drenagem (purga) e vazamentos (FARAHANI et al., 2016). A recuperação de água a partir de efluente industrial, para fins de reuso, pode reduzir a captação de água doce e a poluição ambiental (HASHEMI et al., 2020). As caldeiras de pressão também são uma outra possibilidade, contudo requer uma água com qualidade superior.

Considerando a prática da Petrobras com reuso de água no refino, o Centro de Pesquisas da Petrobras (CENPES) iniciou, em julho de 2012, a operação da Estação de Tratamento e Reuso de Água (ETRA) responsável pelo tratamento dos esgotos sanitários e industriais de todo o empreendimento. Integrado ao projeto da ETRA, a captação da água de chuva contribui também para evitar o descarte anual estimado de 600 milhões de litros de água, o que representa uma economia de R\$ 12 milhões em consumo de água potável e tratamento de esgoto, assim como a autonomia de consumo de água por quatro dias, sem a necessidade de recorrer ao abastecimento público.

No parque de refino destaca-se a introdução de processos pioneiros no mundo para reuso de efluentes. Nas refinarias, a corrente que é encaminhada para os sistemas de resfriamento e caldeira, precisa passar por tratamento para remoção de íons que possam causar corrosão, além da presença de compostos orgânicos recalcitrantes oriundos de processos anteriores. Nesse sentido, é necessário realizar o polimento dessa corrente, podendo ser empregados os processos de separação por membranas (PSM). Dentre os PSM podem ser destacados os biorreatores por membranas (BRM). Tecnologia que combina o processo biológico ao de separação por membranas (ERKAN et al., 2020), os quais já são bem consolidados para essa aplicação. É um processo que aponta vantagens quando comparado a sistemas convencionais, apresentando menor produção de lodo, baixa manutenção, garantia na qualidade da água do efluente independente das propriedades do lodo do biorreator e, maior remoção de matéria orgânica, nutrientes e poluentes orgânicos persistentes (ERKAN et al., 2018, JEGATHEESAN et al., 2016).

Entretanto, para garantir a qualidade de água com a finalidade de uso para torres de resfriamento e caldeiras, outros processos de membranas, com os empregados para dessalinização, precisam ser considerados e/ou conjugados, como a osmose inversa, nanofiltração, eletrodialise reversa (EDR) e os biorreatores osmóticos híbridos (ANDRADE et al., 2014, JACOB et al., 2010, Moser et al., 2019). Inserida neste contexto, a Refinaria Gabriel Passos (REGAP), em Minas Gerais, foi a primeira a fazer reuso de efluente em seu sistema de resfriamento, empregando o processo de dessalinização por eletrodialise reversa. Com essa tecnologia, a unidade economizou,

em 2012, entorno de 420 milhões de litros de água, equivalente ao consumo de 8 mil habitantes.

É importante destacar o grande desafio quando incorporado tais sistemas de polimento para aplicação em efluentes de refinaria de petróleo em virtude do elevado potencial de incrustação, dos desafios associados a disposição e tratamento de concentrado, decorrentes da concentração de matéria orgânica residual que inibe processos como a cristalização. Como alternativa para mitigar tais efeitos, os biorreatores osmóticos possibilitam melhor atuação frente a esses desafios.

O efluente de refinaria é resultante das diversas atividades e uso da água que envolve o processamento do petróleo, onde o óleo bruto é convertido em uma gama de produtos, como por exemplo a gasolina, querosene de aviação, óleo lubrificante e diesel (JAMALI et al., 2015). Considerado um efluente complexo, tem como característica a presença de hidrocarbonetos aromáticos, compostos nitrogenados, sulfurosos, fenólicos, substâncias inorgânicas, metais pesados, cianetos e óleo e graxas (AL KHALID e EL-NAAS, 2018). Dos contaminantes presentes nos efluentes de refinarias, o óleo pode ser considerado um dos mais críticos, por ser menos biodegradável (SANTOS et al., 2016), que se descartado em corpo d'água, pode formar uma película na superfície, causando danos ambientais.

Ao lado do elevado consumo/uso de água, é produzido um grande volume de efluente que deve receber tratamento para posterior descarte. Nabzar e Ducan (2010) estimam de 400 – 1000 m³/h de água bruta, gerando uma quantidade de efluente de 200 – 600 m³/h. Pombo e colaboradores (2013) apresentaram dados referentes à produção de efluente no setor petroquímico brasileiro. Segundo esses autores, são gerados aproximadamente 118 mil m³/dia, que normalmente são tratados por uma combinação de tratamentos físico-químicos e biológicos.

A fim de atingir os requisitos preconizados pelas leis vigentes para descarte no corpo receptor, são empregados uma série de tratamentos físico, químicos e biológicos. Segundo Barth e colaboradores (2015), uma planta típica de tratamento de efluente de refinaria compreende quatro etapas. Remoção de óleo livre, utilizando separadores do tipo API, contemplando o tratamento preliminar, uma segunda etapa para remoção de sólidos suspensos, por sistema de flotação (geralmente é utilizado o flotador de

fluxo ascendente), etapa para remoção de substâncias solúveis incluindo o tratamento biológico e clarificação. Ainda, biodiscos podem ser utilizados para a remoção extra de amônia. É importante destacar que os processos convencionais têm suas limitações e nem sempre são suficientes para enquadrar o efluente nos padrões de lançamento. Ademais, o reuso vem se tornando cada vez mais presente neste contexto. Neste sentido, os sistemas avançados podem ser aplicados, e os processos de separação por membranas tornam uma alternativa interessante.

1.1.3 Biorreatores com membranas osmóticas

A interface dos processos biológicos com a osmose direta surge como um conceito de tratamento por tecnologias de membranas associado à eficiência energética para a remoção de poluentes, promovendo recuperação de água, além de altas porcentagens de remoções de contaminantes, a partir de várias fontes de águas residuárias (YANG et al., 2020, KRZEMINSKI et al., 2016).

A otimização de processos vem sendo cada vez mais aplicada para que variáveis como diminuição de consumo energéticos e reuso completo do fluxo hídrico possam ser praticados. Incluindo a remoção de compostos recalcitrantes e a incrustação das membranas (inerente aos processos de separação por membranas), a integração de processos no refino contribui para atender aos requisitos de usos mais nobres, como por exemplo as caldeiras.

Em estudo prévio, Moser e colaboradores (2019), compararam um sistema convencional de biorreator com membranas com uma configuração de biorreator osmótico híbrido (BRM_{O+UF}), com o objetivo de reduzir o *fouling*, avaliar as características do lodo reacional aliado ao efeito da salinidade, além do processo como um todo. Os resultados mostraram que o aumento da salinidade foi controlado devido à presença das membranas de UF (em função do tamanho da molécula ser menor que o poro da membrana), atuando como purga do sistema. Ainda, remoção de carbono orgânico dissolvido foi atenuado no sistema com a osmose direta, incluindo remoção de compostos recalcitrantes devido ao maior tempo de retenção nesses sistemas.

A integração de processos no setor petroquímico, além de possibilitar a otimização do sistema, contribuindo para sua sustentabilidade, permite a geração de mais correntes de permeado com diferentes finalidades. Entretanto, melhor entendimento de algumas variáveis que envolvem o efluente do refino de petróleo, e a aplicação dos processos para seu reuso, precisam ser mais compreendidos, a saber:

- i. Compostos recalcitrantes;
- ii. A incrustação da membrana, que acarreta o declínio de fluxo de permeado ou aumento da pressão transmembranar, aumento da frequência de limpezas, implicando no aumento de gastos energéticos, (LIN et al., 2013);
- iii. Solução osmótica.

Por fim, a avaliação da demanda energética de todo o processo, se torna atrativa, a fim de equilibrar custos e sustentabilidade.

2 HIPÓTESES

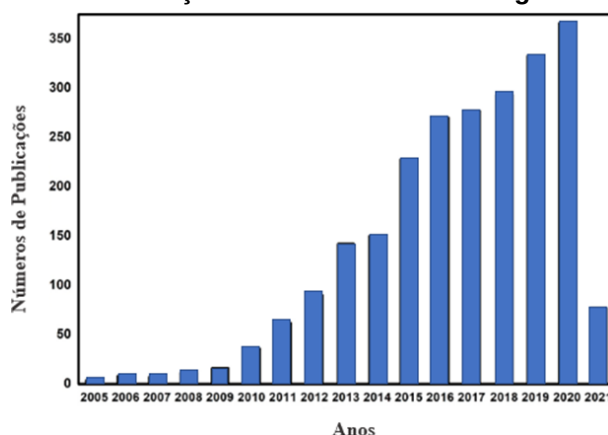
O presente estudo apresenta como hipóteses:

- i. A membrana de UF tem contribuição efetiva para mitigar acúmulo de sais, mas não possui o mesmo desempenho para acúmulo de matéria orgânica que, geralmente, corresponde a macromoléculas;
- ii. Soluções osmóticas orgânicas favorecem a degradação de compostos recalcitrantes de modo melhor que soluções osmóticas inorgânicas;
- iii. Biorreatores com membranas osmóticas, operados exclusivamente com membranas de osmose direta, aumentam a remoção de compostos de difícil degradação e contribuem para a nitrificação;
- iv. A seleção do soluto para composição da solução osmótica deve considerar o seu efeito na recuperação posterior da solução.

3 JUSTIFICATIVA E ORIGINALIDADE

A escolha pelos processos de separação por membranas é devido ao crescente interesse mundial nessas tecnologias, principalmente por requerer menor espaço de instalação nos parques tecnológicos, elevadas porcentagens de remoção de poluentes, incluindo os recalcitrantes, além de possibilitar efluentes com qualidade de reuso para a indústria. Inserido nos processos de separação por membranas, os biorreatores osmóticos apresentam grandes perspectivas no tratamento de efluentes, principalmente para a remoção de compostos de baixa massa molar. Ainda, diante as características do efluente de refinaria, pela presença de compostos fenólicos e de difícil degradação, os sistemas que integram o uso da osmose direta mostram-se atrativos. Nos últimos anos, o número de publicações para esse tipo de tecnologia teve um aumento considerável, como mostra a Figura 3. Singh e colaboradores (2021), reportaram um crescimento superior a 20% e aproximadamente 1850 artigos compreendido de 2005 a 2021.

Figura 3 - Publicações osmose direta ao longo dos anos



Fonte: Scopus *apud* Singh et al. (2021).

Entretanto, a maioria dos estudos aborda o impacto da salinidade no processo e não destaca o impacto da osmose direta na remoção de compostos recalcitrantes. Ainda, a grande parte dos estudos considera efluentes industriais sintéticos ou sanitários. Destaca-se que até o momento não foi identificado estudo com efluente de refinaria de petróleo. Além de um período superior a 500 dias de operação do reator. Dessa forma, este estudo propôs compreender os mecanismos envolvidos nas tecnologias propostas para o tratamento do efluente de refinaria, possibilitando sua inserção nos parques tecnológicos, com menor impacto ambiental e operacional, redução de custos, além da contribuição para fronteira do conhecimento.

4 OBJETIVOS

4.1 Objetivo Geral

Avaliar o desempenho do processo de biorreator com membranas osmótico e híbrido no tratamento de efluente de refinaria de petróleo.

4.2 Objetivos Específicos

- Avaliar o uso da ultrafiltração como atenuador da salinidade do sistema biológico;
- Comparar o desempenho do BRM_{O+UF} operado com diferentes soluções osmóticas;
- Avaliar o desempenho do sistema, bem como o impacto no lodo (efeito salino), ao operar o biorreator apenas com as membranas de osmose direta;
- Avaliar a recuperação da solução osmótica.

5 ESTRUTURA DO DOCUMENTO

Além do Capítulo 1, introdutório, e as referências, o presente documento é estruturado em mais quatro capítulos, sendo 2 em formato de artigo publicados (Capítulos 6 e 7).

O Capítulo 6 aborda o biorreator com membrana osmótico como alternativa de tratamento de efluentes industriais para fins de reúso industrial de água.

No Capítulo 7 é abordado a comparação de duas soluções osmóticas durante a operação de um sistema de biorreator com membrana híbrido.

O Capítulo 8 aborda os efeitos operacionais durante a recuperação das soluções osmóticas operadas em sistema híbrido.

O Capítulo 9 abrange os aspectos observados durante a operação do sistema de biorreator com membrana osmótico, utilizando uma solução osmótica com menor potencial de difusividade, sem a membrana de ultrafiltração no tratamento de efluente de refinaria.

Por fim, o Capítulo 10 com as considerações finais.

6 BIORREATOR OSMÓTICO COM MEMBRANAS COMO ALTERNATIVA PARA TRATAMENTO DE EFLUENTE INDUSTRIAL

6.1 Tratamento de efluentes industriais e legislações aplicáveis

Grande parte dos efluentes industriais são caracterizados por possuírem em sua composição química óleos e graxas, gorduras, metais pesados e outras substâncias orgânicas e inorgânicas. Tais compostos podem ser identificados e/ou quantificados por meio de técnicas analíticas como a DQO, que diz respeito a quantidade de oxigênio necessário para a degradação química da matéria orgânica e inorgânica, e de DBO, que se trata da matéria orgânica que pode ser biodegradada no meio. Tão importante é a medida desses parâmetros que, se o efluente for descartado em corpos hídricos contendo uma alta concentração de, por exemplo, compostos voláteis como o fenol, o tolueno e substâncias tóxicas como o cianeto e metais pesados pode haver uma redução drástica na concentração de oxigênio dissolvido no meio, prejudicando a fauna aquática.

Segundo Mutamim e colaboradores (2012) o descarte correto dos efluentes industriais deve ser feito sem que haja altos impactos ambientais ao ecossistema, além de que, para uma possível reutilização do efluente, é necessário um tratamento que consiga adequá-lo aos padrões de reuso.

No Brasil, a normativa CONAMA 430 regulamenta padrões para o descarte adequado de efluentes sanitários. Apesar de o Brasil ainda não ter uma regulamentação para reuso, existe a norma NBR 13.969/97 para sua prática e algumas instituições como a Federação das Indústrias do Estado de São Paulo (FIESP) e o Centro das Indústrias do Estado de São Paulo (CIESP) que publicaram em 2004 o Manual de Conservação e Reuso de Água, com o objetivo de apresentar uma metodologia para a implementação de um programa de conservação e reuso da água. Ainda, alguns Estados Brasileiros já dispõem de normativas para adequar o reuso, a saber:

- Minas Gerais – DN CERH MG n. 65/2020: Estabelece diretrizes, modalidades e procedimentos para o reuso direto de água não potável, proveniente de ETE de sistemas públicos e privados;
- Ceará – Lei n. 16.033/2016: Dispõe sobre a política de reuso de água não potável no âmbito do Estado do Ceará;

- Espírito Santo – Lei n. 7.599/2017: Dispõe sobre a prática de reuso de efluentes de ETE's para fins industriais;
- São Paulo:
 - i. Resolução conjunta SES/SMA/SSRH n. 0/2017: Disciplina o reuso não potável de água para fins urbanos, proveniente de ETE e dá providências correlatadas;
 - ii. Decreto n. 56.634/2015: Regulamenta a Lei n. 16.160, 13 de abril de 2015, onde cria o programa de reuso de água em postos e serviços e abastecimento de veículos e lava- rápidos no município de SP;
 - iii. Orientação para apresentação de projeto visando a aplicação de água de reuso de ETE na agricultura – CETESB -SP.

A nível internacional, as seguintes normativas têm sido utilizadas:

- Espanha - Decreto Real 1620/2007: Reuso de efluentes tratados;
- ISO 23043:2021- Métodos de avaliação para processos de reutilização de tratamento de águas residuais industriais;
- ISO 23044:2020 - Diretrizes de dessalinização de águas residuais industriais para reutilização;
- ISO 22524:2020 - Plantas piloto para instalações de tratamento de águas residuais industriais no objetivo de reuso de água;
- ISO 23070:2020 - Reutilização de água em áreas urbanas - Diretrizes para tratamento de água recuperada: Princípios de projeto de um sistema de tratamento de OI de águas residuais municipais;
- ISSO 21939-1:2019 - Método para calcular e expressar o consumo de energia de tratamento de águas residuais industriais para fins de reuso de água;
- ISSO 20419:2018: Reutilização de águas residuais tratadas para irrigação - Diretrizes para a adaptação de sistemas de irrigação e práticas para águas residuais tratadas.

Para o setor industrial, a aplicação do reuso e o grau de tratamento são específicos de cada setor. De forma global, os padrões que regulamentam o controle da poluição hídrica podem se dar por critérios desenvolvidos em projetos de sistemas de tratamento de efluentes. Para isso são necessários tratamentos que associem uma

alta eficiência de remoção dos poluentes com um baixo custo de operação, o que tem sido difícil, tendo em vista os tratamentos convencionais de efluentes da indústria. Dessa forma, visando superar esse problema, o biorreator osmótico com membranas, surgem como um processo alternativo de tratamento de efluentes industriais.

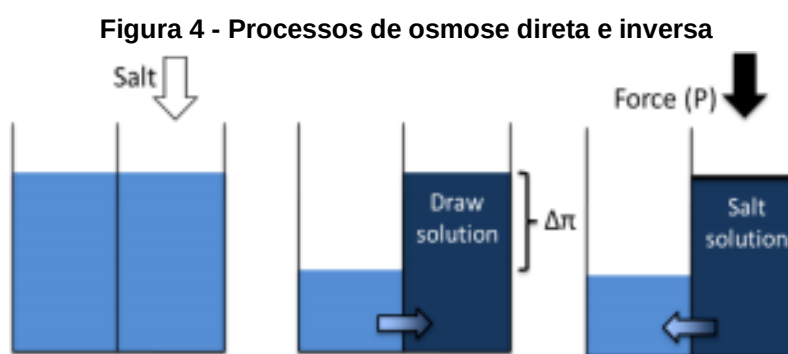
6.2 Biorreator osmótico com membranas

Os biorreatores com membranas osmóticas (BRMO) compreendem o processo biológico de lodos ativados e o de separação por membranas (ACHILLI et al 2009; LUO et al., 2015; NGUYEN et al., 2012). Entretanto, utilizam membranas densas, de osmose direta (OD), ao invés de membranas porosas como a UF e MF, incluindo um sistema de solução osmótica que tem a função de criar o diferencial de pressão osmótica. Segundo Qiu e colaboradores (2015), é uma tecnologia promissora, que gera um efluente com elevada qualidade da água e, devido a não compactação da torta na superfície da membrana, minimiza o processo de incrustação, diminuindo os custos operacionais (YAP et al., 2012). Da mesma forma que os sistemas convencionais, podem ser anaeróbios ou aeróbios e, com módulos internos ou externos.

A OD tem atraído interesse em muitas aplicações, em diversos campos como por exemplo: dessalinização, processos da indústria de alimentos, geração de energia e tratamento de efluentes (RAY et al., 2018a; RAY et al., 2018b; MUNSHI et al., 2018; ZHAO et al., 2012). A tecnologia de OD baseia-se no processo de osmose natural, no qual a água, através de uma membrana semipermeável, permeia do lado menos concentrado para o de maior concentração (ORTEGA-BRAVO et al., 2016). É uma tecnologia em rápido desenvolvimento, que abrange um leque de possibilidades em aplicações de tratamento de água (BUCKS et al., 2016).

A força motriz é criada naturalmente pela diferença de pressão osmótica ($\Delta\pi$) entre a alimentação do processo, menor pressão osmótica, e uma com maior pressão osmótica, denominada solução osmótica, assim facilitando a difusão da água através da membrana, enquanto rejeita quase todos os componentes dissolvidos e suspensos (WANG et al., 2016b).

Além disso, proporciona grandes vantagens quando comparado, por exemplo, à OI que tem como força motriz a pressão hidráulica (ΔP) (CHEKLI et al., 2016). É um processo sem custo de energia para o fluxo transmembranar, exceto o necessário para a recirculação da solução osmótica (BINGER et al., 2020). A Figura 4 representa os dois processos de osmose.



Fonte: Mohammadifakhr et al. (2020).

Para membranas densas, o fluxo permeado ocorre por difusão e a força motriz para o transporte através da membrana é a diferença de potencial químico entre os lados da alimentação e do permeado. No caso da OI, a permeabilidade do solvente através do material da membrana é maior que a dos solutos, fazendo com que o permeado gerado tenha menor concentração de sais e compostos orgânicos dissolvidos que a alimentação. Dessa forma, é necessária a aplicação de uma pressão superior à pressão osmótica para garantir que o potencial químico da alimentação seja maior que o do permeado e o fluxo ocorra no sentido inverso à osmose convencional (HABERT et al., 2004). Assim, uma das maiores vantagens da OD diante os demais que utilizam pressão hidráulica, como NF e OI é o baixo consumo de energia (SHE et al., 2016), incluindo ainda menor predisposição ao *fouling* e elevada rejeição de contaminantes.

No sistema de BRMO, a água permeia através de uma membrana de OD, devido à diferença de pressão osmótica entre o lodo biológico e uma solução osmótica (BINGER et al., 2020; TAN et al., 2015). Apresenta menor gasto energético, além da elevada qualidade de permeado produzido, caracterizado pela alta remoção de nutrientes, matéria orgânica e contaminantes dissolvidos, consequência da elevada capacidade seletiva da membrana de OD (PRAVEEN e LOH, 2016). A escolha da solução osmótica tem papel fundamental, uma vez que a diferença da concentração

do sal entre o efluente bruto e as soluções osmóticas podem causar o fluxo inverso de sal devido à lei de Fick (LUJÁN-FACUNDO et al., 2017). Ainda, a interface entre o efluente e a solução osmótica é primordial para melhoria do processo.

6.3 Configurações do BRMO

6.3.1 Membranas e variáveis do processo de OD para BRMO

A osmose direta já é reconhecida, desde 1968, como processo viável de separação (SUBRAMANI et al., 2015). Sua aplicabilidade na concentração de sucos também é reconhecida a cerca de 50 anos. Já na última década, diversos estudos vêm sendo realizados e, nos últimos 3 a 5 anos, demonstrações em escala real (AWAD et al., 2019). Ainda, inerente às variáveis do processo e objetivos de avaliar o consumo energético, estudos são realizados incluindo a recuperação da solução osmótica (SUWAILEH et al., 2020).

Parte principal do processo, as membranas de OD tem seus respectivos estudos sobre fabricação tanto com membranas de CTA (Triacetato de Celulose) e TFC (*Thin Film Composite*), incluindo novas avaliações de matéria e aditivos (concentrações e polímeros distintos), o que proporciona a modificação em sua estrutura, buscando alcançar melhor desempenho das camadas suporte e seletiva (SUWAILEH et al., 2018).

Outra variável dessa tecnologia, é a solução osmótica (SO), que impacta diretamente, em conjunto com o efluente a ser tratado, na força motriz do processo. Assim, para que a pressão seja suficiente e, seja estabelecido um fluxo de água efetivo através da membrana, a escolha dos componentes da solução osmótica deve ser bem avaliada (WANG et al., 2016). De maneira geral, os agentes escolhidos para compor a SO devem ter elevada solubilidade, massa molar suficientemente grande para minimizar o fluxo inverso de sal, ser economicamente viáveis, de fácil reconcentração e não serem tóxico. Além disso, devem ser capazes de proporcionar uma elevada pressão osmótica (WANG et al., 2016).

A literatura reporta, dentro das características das soluções osmóticas que uma alta pressão osmótica da SO e, baixa pressão osmótica do efluente a ser tratado, induz alto fluxo de água através da membrana; que a uma baixa viscosidade aliada à

elevada difusividade, leva a altos fluxos de água e que o fluxo de água aumenta em concentrações mais altas de solução osmótica, mas o aumento não é linear (CHEKLI et al., 2012; SUWAILEH et al., 2020).

Os sais inorgânicos são amplamente utilizados como solutos da SO para processos de OD, uma vez que são geralmente de baixo custo e capazes de gerar altas pressões osmóticas. Além disso, esses solutos possuem partículas pequenas e consequentemente um alto coeficiente de difusão.

No entanto, essas propriedades, geralmente, promovem um elevado fluxo inverso de sal (SHAFFER et al., 2015). A Tabela 1 apresenta tipos de solução osmótica que tem sido utilizada para o processo que envolve a osmose direta e o respectivo ano em que seu uso foi evidenciado.

Tabela 1 - Tipos de solução osmótica	
Solução osmótica	Ano
Álcoois	1965
Solutos voláteis (SO ₂)	1965
Glicose	1992
Bicarbonato de amônio	2006
Nanopartículas magnéticas	2007
Polímero <i>Hydrogel</i>	2011
Fertilizantes	2011
Copolímero Termo responsivo	2014

Fonte: Elaborado pela autora.

Outra abordagem promissora para controlar o acúmulo de salinidade na operação do BRMO é usar solventes orgânicos iônicos, uma vez que os sais orgânicos que se difundem no biorreator podem ser biodegradados pelo processo biológico. Nesse caso, o acetato de sódio (NaOAc) é bastante utilizado como soluto orgânico para a SO (LUO et al., 2016). O soluto apresenta boa interação com o sistema biológico, sendo que o fluxo inverso de sal pode fornecer fontes de carbono para o metabolismo e crescimento bacteriano, assim aumentando a atividade da microbiana do sistema (ANSARI et al., 2015; LUO et al., 2016).

6.3.2 Lodo

O líquido reacional, compondo o lodo do reator do processo, é o meio onde diversos mecanismos ocorrem e, entender sua dinâmica e interface com as diversas variáveis (efluentes, solução osmótica, tipo de membrana) contribui para o melhor desempenho do processo.

A salinidade que tende a aumentar, em função da difusividade e fluxo inverso de sal, aliado aos constituintes do efluente, como os compostos recalcitrantes, impactam diretamente no desempenho dos microrganismos, levando à impactos negativos. Contudo, entender toda essa interface e integrá-la a modos de operação robustos e efetivos, são as medidas de contorno para melhor desempenho dos biorreatores osmóticos.

6.4 Aplicação do BRMO para o tratamento de efluentes industriais

Diversos são os setores industriais responsáveis pela produção de efluentes contendo contaminantes, incluindo metais pesados, que, se forem descartados sem tratamento adequado, provocam o desequilíbrio ambiental dos recursos hídricos e, consequentemente, a vida de seres aquáticos. Assim, tratar esses efluentes, de forma a atender padrões de lançamento, é um requisito inerente a esses processos. Contudo, cada vez mais, vem sendo promissor nos parques tecnológicos, sistemas como os biorreatores osmóticos, que possibilitam a geração de água de reuso, a recuperação de nutrientes, soluto e energia, tornando o processo sustentável e economicamente atrativo.

A Tabela 2 apresenta estudos de avaliação do desempenho do BRMO com efluentes distintos.

Tabela 2 - Desempenho do BRMO

Efluente	Solução osmótica	Membrana	Configuração	Resultados	Referência
Efluente de curtume	NaCl (25, 100 e 200 mg L ⁻¹)	Osmose direta triacetato de celulose (CTA); A = 0,42 m ²	Sistema BRMO para avaliar fluxo inverso de sal, características da membrana e biomassa. A operação foi de 70 dias	Na operação do BRMO, por 62 dias, foi possível avaliar que a concentração de compostos fenólicos nos primeiros dias, aumentou devido à alta concentração desses compostos na alimentação. A partir do 24º dia, a concentração de fenóis permaneceu, relativamente estável até o 45º dia, sendo que, ao final da operação, a concentração de fenóis decresceu. Desse modo, foi possível evidenciar o alto desempenho do sistema osmótico.	Facundo et al., (2019)
Efluente de curtume	Sulfato de amônio	Membrana OD CTA-NW da HTI	O monitoramento do processo biológico foi realizado com indicadores biológicos, como atividades enzimáticas hidrolíticas microbianas, trifosfato de adenosina dissolvida e total. Aliou-se fluxo de água da membrana, a massa de água permeada do reator biológico para a solução osmótica (a cada 20 minutos usando uma balança digital e o software. Além disso, as condutividades elétricas de soluções de alimentação e osmótica também foram registradas a cada 20 minutos.	A deterioração do processo ocorre quando a condutividade elétrica atinge 35 mS cm ⁻¹ . Como a matéria orgânica na corrente de permeado era desprezível devido à alta rejeição da membrana OD, os resultados de eficiência foram quase 100%. O desempenho deficiente do processo foi associado a um aumento das atividades de lipase e protease, o que indicou um aumento de lipídios e proteínas associados à lise celular (foi observada a atividade bacteriana e índice de estresse bacteriano para avaliar mais precisamente o processo biológico.)	Waters et al. (2018)
Efluente de curtume	SO ₄ ⁻² e N-NH ₄	Membrana de OD de CTA.	Sistema híbrido BRMO operado por 72 dias	Os resultados mostraram alta remoção total de COD de, no mínimo, 98% durante todo o período de experimento. Tais resultados, encontrados na literatura, demonstram a aplicabilidade do uso do BRMO na degradação de diversos tipos de compostos, como substâncias fenólicas, matéria orgânica, dentre outros, no âmbito industrial.	Luján-Facundo et al., (2020)

Fonte: Elaborado pela autora.

Tabela 2 - Desempenho do BRMO (continuação)

Efluente	Solução osmótica	Membrana	Configuração	Resultados	Referência
Efluente sintético industrial	NaCl 5M	Membrana de triacetato de celulose com área efetiva de filtração de 0,12m ²	BRMO para avaliar remoção de metais pesados em diferentes concentrações (Cr e Pb)	A viabilidade do tratamento, em termos de remoção de metais pesados do permeado foi de 100%, além de que a média de remoção de PO ₄ ³⁻ – P e de Carbono Orgânico Total (COT) no permeado foi de 98% devido à rejeição da membrana de OD. Ainda, a média de remoção de 80% de NH ⁺ – N foi percebida. Contudo, tratar efluentes industriais com compostos como Cr > 5mg/L ou Pb > 2mg/L não é satisfatório, por conferir toxicidade. Assim, integrar processos, como os oxidativos avançados são uma opção.	Aftab et al. (2017) e Raghavan et al. (2018)
Efluente do processo de fermentação da azeitona	NaCl	Osmose direta triacetato de celulose (CTA); A= 0,42 m ²	BRMO com alimentação contínua de solução osmótica. Foram avaliados o efeito do fluxo inverso de sal e decaimento de fluxo.	Os resultados indicaram que o efluente hipersalino foi capaz de produzir a força motriz necessária ao processo. Os fluxos permeados variaram entre 1 e 1,5 L m ⁻² .h ⁻¹ após a queda do fluxo dos primeiros dias de operação	Luján-Facundo et al. (2020)
Efluente hospitalar	NaCl de 49g/L	OD feita de triacetato de celulose, com área de 0,036m ²	BRMO – diferentes tipos de antibióticos de concentração igual a 500mg/L cada um, e uma concentração de COD, de NH ⁺ – N, e de PO ₄ ³⁻ – P de 600 mg/L, 50,0 mg/L e 8,0 mg/L	Os resultados da pesquisa mostraram uma remoção de COT de mais de 98%, remoção de NH ⁺ – N de mais de 97% e remoção total dos 4 antibióticos de mais de 75%. Esses números demonstram a aplicabilidade do tratamento utilizando o OMBR em efluentes contendo composto farmacêuticos.	Raghavan; Qiu; Ting (2018).
Água sintética residuária	EDTA acoplado a sódio com surfactantes (800: 1)	Triacetato de celulose com membranas OD incorporadas - suporte de tela de poliéster (CTA- ES). A = 120cm ² .	A concentração constante de solução osmótica foi mantida por um controlador de condutividade elétrica conectado a um reservatório de SO concentrada. Já o tanque de alimentação foi colocado em uma balança e o fluxo de água foi calculado com base nas alterações de massa. Foram coletadas amostras do biorreator e do tanque SO para medir o carbono orgânico dissolvido, amônia, fosfatos.	O sistema híbrido atingiu um fluxo de água estável, baixo acúmulo de sal por 68 dias de operação e NH ₄ ⁺ -N e PO ₄ ³⁻ -P foram removidos ~ (N99%). Além disso, houve uma fina camada de incrustação semelhante a gel na membrana de OD a qual foi reversível e removida por uma técnica de limpeza física.	Nguyen et al. (2015)

Fonte: Elaborado pela autora.

Tabela 2 - Desempenho do BRMO (continuação)

Efluente	Solução osmótica	Membrana	Configuração	Resultados	Referência
Efluente indústria cervejeira	NaCl	Camada suporte de polietersulfona, camada ativa de poliamida	de Biorreator anaeróbio com membrana de e osmose direta (OD-AnBRM) para avaliar a produção do gás metano, pelas bactérias, ao degradarem a matéria orgânica.	Os resultados mostraram uma produção de $276,3 \pm 37,7$ NmLCH ₄ g ⁻¹ , assim indicando que a matéria orgânica do efluente da indústria de cerveja foi degradada.	Schneider et al. (2021).

Fonte: Elaborado pela autora.

Cabe destacar ainda, que os sistemas de BRMO, além do tratamento de efluentes industriais, podem ser aplicados para o tratamento de esgoto sanitário. A exemplo, conforme estudo de Arcanjo (2020), a utilização de um biorreator osmótico anaeróbio acoplado à destilação com membranas (BRMO-DM) teve o objetivo de tratar esgoto doméstico visando a remoção da atividade estrogênica causada por compostos recalcitrantes (desreguladores endócrinos). A operação assistida por 41 dias, incluiu o cloreto de magnésio ($MgCl_2$) como solução osmótica e membrana de OD de triacetato de celulose. A eficiência de remoção de atividade estrogênica foi de no mínimo 99,2%.

Da mesma forma, Ricci (2019) avaliou o tratamento de esgoto doméstico pelo BRMO-DM durante 54 dias, utilizando cloreto de sódio ($NaCl$) como SO e uma membrana de OD de triacetato de celulose, focando na água para reuso primário. Os resultados mostraram elevadas rejeições de Carbono Orgânico Dissolvido (COD) pela membrana de OD de 96,5%, além da viabilidade do uso do BRMO-DM no tratamento para a potabilização do esgoto doméstico. Tais resultados demonstram a potencialidade do uso do tratamento biológico associado às membranas de OD para a remoção de poluentes em efluentes domésticos.

Diante o contexto, a tecnologia de biorreatores osmóticos, por possibilitar: i) menores propensões à incrustação; ii) remoção de compostos de baixa massa molar; iii) tendência à menores gastos energéticos, em função da força motriz utilizada; tem despertado a busca por melhor compreensão desses fenômenos, além de avaliar a integração com demais sistemas de tratabilidade.

6.5 Operação do BRMO tratando efluentes industriais: desafios

6.5.1 Acúmulo de salinidade e compostos recalcitrantes em BRMO

O Biorreator osmótico apresenta grandes perspectivas para o preenchimento das lacunas dos sistemas convencionais. Entretanto, ainda existem alguns desafios que merecem destaque, tais como o acúmulo de sais, que pode consistir na maior desvantagem desse processo (WANG et al., 2016a). O acúmulo de sal, que tem impacto efetivo nos microrganismos presentes no lodo biológico (BELL et al., 2016), contribui para o aumento da produção das substâncias poliméricas solúveis (SMP) e

das substâncias poliméricas extracelulares (EPS), sendo grandes causas do *fouling* (NGUYEN et al., 2012), razão pela qual tem sido objeto de vários estudos. Os SMP e as EPS podem ocasionar em incrustação das membranas devido aos efeitos de adsorção, bloqueio de poros ou formação de torta ou biofilme. Dessa forma, o outro aspecto que deve ser atentamente considerado são as características dessas substâncias, tais como distribuição de massa molar e potencial de incrustação.

A literatura reporta que, ao se trabalhar com uma idade de lodo menor, a carga salina pode ser aliviada (XIAO et al., 2011). Entretanto, a atividade microbiológica, especialmente das espécies que promovem o processo de nitrificação, pode ser comprometida (ERSU et al., 2010). Como alternativa, visando à redução do impacto da salinidade nos reatores biológicos, Wang e colaboradores (2016b) e Holloway e colaboradores (2015) acoplaram membranas porosas como a UF e MF aos biorreatores osmóticos, surgindo então os biorreatores osmótico híbridos, BRMO_{+UF/MF}.

No sistema híbrido, BRMO_{+UF/MF}, os sais inorgânicos e outros constituintes dissolvidos são removidos do sistema através das membranas porosas de UF/MF. É possível também recuperar nutrientes como nitrogênio e fósforo, que são rejeitados pela membrana de OD. Nessa configuração são geradas duas correntes de reúso, o permeado da ultrafiltração e, permeado da osmose direta. Essas vantagens são aliadas ao tempo de retenção do contaminante no lodo biológico, aumentando sua biodegradabilidade (ALTURKI et al., 2012).

A remoção de sal pela membrana de UF, em função da relação de exclusão por poros (tamanho da molécula x tamanho dos poros da membrana) alivia a salinidade, entretanto, não alivia o acúmulo da matéria orgânica recalcitrante. Portanto, é importante a escolha da solução osmótica que ofereça menor impacto aos microrganismos, de forma que a degradação efetiva desses compostos não seja prejudicada.

O trabalho de Luján-Facundo e colaboradores (2017), por exemplo, avalia a utilização do BRMO para tratar um efluente sintético, caracterizado por uma concentração de DQO de 4000 mg/L e uma proporção de COD:Nitrogênio(N):Fósforo(P) de 100:5:1 mg/L. Foram feitos dois testes utilizando os mesmos parâmetros, mudando apenas o

tipo de solução osmótica, sendo uma o cloreto de sódio, 53g/L, e a outra um efluente industrial composto, principalmente, por SO_4^{2-} e $\text{NH}_4\text{-N}$, nas concentrações de 153 g/L e 19 g/L, respectivamente. A membrana de OD era feita de triacetato de celulose, suportada por uma tela de poliéster. Os resultados da pesquisa concluíram que, para ambas as SO, houve uma remoção satisfatória de COD, acima de 80%, e a SO do efluente industrial, se comparada a SO de NaCl, apresentou maior fluxo inverso de sal. Apesar disso, essa SO provocou um maior fluxo de permeado e uma menor incrustação da membrana de OD. Esses resultados demonstram a importância da escolha de uma SO que apresente os melhores resultados, tendo em vista uma alta eficiência do processo.

6.5.2 Incrustação em BRMO

Como todo PSM, o potencial de incrustação ainda é um impacto negativo nesses sistemas. Entretanto, essa tecnologia mostrou que esse tipo de fenômeno é menos severo que nos processos de OI (YOON et al., 2013). As membranas de OD permitem ser posicionadas de duas formas, ou seja, a camada ativa pode ser voltada para a solução osmótica ou para a alimentação. Por apresentar menor tendência à incrustação, a última configuração é desejável.

Devido ao efeito de transporte difusivo, que é característica desse processo, nos fenômenos de transporte reverso de sal, o soluto da solução osmótica passa para a alimentação do sistema. Além disso, a polarização por concentração interna (PCI), que é um gradiente de concentração estabelecido dentro da camada suporte da membrana e a camada ativa, dificulta que o soluto atravesse a camada densa. Estes aspectos podem ser considerados limitantes para o processo (AKTHER et al., 2015). Uma das causas da PCI é devido à fina camada seletiva da membrana sobre um suporte poroso (SONG et al., 2016). O efeito de transporte difusivo e a PCI ocasionam o declínio do fluxo de permeado e contribuem para a formação da incrustação na membrana. A regeneração da solução osmótica também é um desafio para a OD (YEN et al., 2010). Portanto, são necessários mais estudos para melhor compreensão e avanços da tecnologia.

6.5.3 Recuperação da solução osmótica

Nos processos de biorreatores osmóticos, a medida em que o efluente permeia a membrana densa, a diferença de pressão osmótica decai, em virtude da difusividade do soluto e da diluição pela presença da corrente tratada, sendo necessária a reposição da solução concentrada a fim de garantir a pressão inicial do sistema. Assim, com o objetivo de aumentar a porcentagem de recuperação, minimizar o descarte e o custo do processo, a recuperação dessa solução se torna atrativa. Ademais, para possibilitar o aporte da corrente de reuso para aplicações de interesse, os fluidos precisam ser separados. Neste sentido, o acoplamento de tecnologias posterior ao BRMO faz-se necessário.

Tecnologias de membranas têm sido empregadas para viabilizar a separação do efluente tratado da solução osmótica, promovendo sua reconcentração, tornando possível o aporte para o mesmo processo. Cabe destacar que a separação das correntes neste contexto é basicamente do soluto presente na solução osmótica, visto que o uso da membrana de OD, é possível de reter composto de baixa massa molar, e a tecnologia adequada dependerá do soluto empregado. Das tecnologias existentes para a recuperação da SO, o processo de destilação por membranas (DM) e osmose inversa podem ser aplicados.

6.6 Perspectivas futuras

O sistema de osmose direta e suas ramificações como os biorreatores osmóticos, apresentaram ao longo da última década, ser uma promissora tecnologia para diversas formas de tratar efluentes. Empenhos em desenvolver melhores membranas, a fim de integrar menor propensão à incrustação e aumento do fluxo permeado, bem como a integração de demais processo para recuperar a solução osmótica e, paralelamente, desenvolver solutos que possam garantir o equilíbrio da força motriz do processo.

Suwaileh e colaboradores (2020), apontaram que foram poucos os estudos relatados na avaliação de larga escala. Existem limitações quanto ao protocolo de operação padrão para os módulos, incrustação e custo. Incluindo procedimentos de limpeza não efetivos ao longo do tempo e garantia de que a membrana não restauraria sua

eficiência inicial, sendo preciso realizar trocas frequentes do módulo de membrana, o que impacta diretamente em energia. Por outro lado, o crescente número em publicações a cada ano, evidência o potencial do processo e que, aumentar o conhecimento na integração das variáveis, melhor compreensão dos fenômenos envolvidos e sua interface com o efluente que será tratado, impulsiona o mercado e academia, na busca de melhores resultados.

6.7 Referências - Capítulo 6

ACHILLI, A.; CATH, T. Y.; MARCHAND, E. A.; CHILDRESS, A. E. The forward osmosis membrane bioreactor: a low fouling alternative to MBR processes. **Desalination**, v. 239, p. 10-21, 2009.

AFTAB, B.; KHAN, S. J.; MAQBOOL, T.; HANKINS, N. P. Heavy metals removal by osmotic membrane bioreactor (OMBR) and their effect on sludge properties. **Desalination**, v. 403, p. 117-127, 2017.

AKTHER, N.; SODIQ, A.; GIWA, A.; DAER, S.; ARAFAT, H. A.; HASAN, S. W. Recent advancements in forward osmosis desalination: a review. **Chemical Engineering Journal**, v. 281, p. 502-522, 2015.

ALTURKI, A.; MCDONALD, J.; KHAN, S. J.; HAI, F. I.; PRICE, W. E.; NGHIEM, L. D. Performance of a novel osmotic membrane bioreactor (OMBR) system: flux stability and removal of trace organics. **Bioresource Technology**, v. 113, p. 201-206, 2012.

ARCANJO, G. S. **Biorreator osmótico anaeróbico acoplado à destilação com membranas para a remoção de micropoluentes e estrogenicidade em esgoto doméstico**. Tese (Qualificação de Doutorado) –Universidade Federal de Viçosa, UFV, Viçosa, 2020.

ASSOCIAÇÃO MINEIRA DE MUNICÍPIOS. **Página Inicial**. Disponível em: <https://portalamm.org.br/>. Acesso em 05/06/2021

BELL, E. A.; HOLLOWAY, R. W.; CATH, T. Y. Evaluation of forward osmosis membrane performance and fouling during long-term osmotic membrane bioreactor study. **Journal of Membrane Science**, v. 517, p. 1-13, 2016.

BINGER, Z. M.; ACHILLI, A. Forward osmosis and pressure retarded osmosis process modeling for integration with seawater reverse osmosis desalination. **Desalination**, v. 491, p. 114583, 2020.

BUCKS, S. S.; LINARES, R. V.; VROUWENVELDER, J. S.; PICIOREANU, C. Biofouling in forward osmosis systems: an experimental and numerical study. **Water Research**, v. 106, p. 86-97, 2016.

CHEKLI, L.; PHUNTSHO, S.; KIM, J. E.; KIM, J.; CHOI, J. Y.; CHOI, J. S.; SHON, H. K. A comprehensive review of hybrid forward osmosis systems: performance, applications, and future prospects. **Journal of Membrane Science**, v. 497, p. 430-449, 2016.

CHEKLI, L., PHUNTSHO, S., SHON, H. K., VIGNESWARAN, S., KANDASAMY, J., & CHANAN, A. A review of draw solutes in forward osmosis process and their use in modern applications. **Desalination and Water Treatment**, 43(1-3), 167-184, 2012.

ERSU, C. B.; ONG, S. K.; ARSLANKAYA, E.; LEE, Y. W. Impact of solids residence time on biological nutrient removal performance of membrane bioreactor. **Water Research**, v. 44, p. 3192-3202, 2010.

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

LUJÁN-FACUNDO, M. J.; SOLER-CABEZAS, J. L.; MENDOZA-ROCA, J. A.; VINCENT-VELA, M. C.; BES-PIÁ, A.; DOÑATE-HERNÁNDEZ, S. A study of the osmotic membrane bioreactor process using a sodium chloride solution and an industrial effluent as draw solutions. **Chemical Engineering Journal**, v. 322, p. 603-610, 2017.

LUJÁN-FACUNDO, M. J.; MENDOZA-ROCA, J. A.; SOLER-CABEZAS, J. L.; BES-PIÁ, A.; VINCENT-VELA, M. C.; PASTOR-ALCAÑIZ, L. Use of the osmotic membrane bioreactor for the management of tannery wastewater using absorption liquid waste as draw solution. **Process Safety and Environmental Protection**, v. 131, p. 292- 299, 2019.

LUJÁN-FACUNDO, M. J.; MENDOZA-ROCA, J. A.; SOLER-CABEZAS, J. L.; BES-PIÁ, A.; VINCENT-VELA, M. C.; CUARTAS-URIBE, B.; PASTOR-ALCAÑIZ, L. Management of table olive processing wastewater by an osmotic membrane bioreactor process. **Separation and Purification Technology**, v. 248, p. 117075, 2020.

LUO, W.; PHAN, H. V.; XIE, M.; HAI, F. I.; PRICE, W. E.; ELIMELECH, M.; NGHIEM, L. D. Osmotic versus conventional membrane bioreactors integrated with reverse osmosis for water reuse: Biological stability, membrane fouling, and contaminant removal. **Water Research**, v.109, p. 122-134, 2016.

LUO, W.; HAI, F. I.; KANG, J.; PRICE, W. E.; NGHIEM L. D.; ELIMELECH, M. The role of forward osmosis and microfiltration in an integrated osmotic-microfiltration membrane bioreactor system. **Chemosphere**, v. 136, p. 125-132, 2015.

MOHAMMADIFAKHR, M.; DE GROOTH, J.; ROESINK, H. D. W.; KEMPERMAN, A. J. B. Forward Osmosis: A Critical Review. **Processes**, v. 8, p. 404, 2020.

MUNSHI, F. M.; CHURCH, J.; MCLEAN, R.; MAIER, N.; SADMANI, A. H. M. A.; DURANCEAU, S. J.; LEE, W. H. Dewatering algae using an aquaporin-based

polyethersulfone forward osmosis membrane. **Separation and Purification Technology**, v. 204, p. 154–161, 2018.

MUTAMIM, N. S. A.; NOOR, Z. Z.; HASSAN, M. A. A.; OLSSON, G. Application of membrane bioreactor technology in treating high strength industrial wastewater: a performance review. **Desalination**, v. 305, p. 1-11, 2012.

NGUYEN, N. C.; CHEN, S. S.; NGUYEN, H. T.; NGO, H. H.; GUO, W.; HAO, C. W.; LIN, P. H. Applicability of a novel osmotic membrane bioreactor using a specific draw solution in wastewater treatment. **Science of the Total Environment**, v. 518-519, p. 586- 594, 2015.

NGUYEN, T.; RODDICK, F. A.; FAN, L. Biofouling of water treatment membranes: a review of the underlying causes, monitoring techniques and control measures. **Membranes**, v. 2, p. 804-840, 2012.

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

PATHAK, N.; LI, S.; Kim, Y.; CHEKLI, L.; PHUNTSO, S.; JANG, A.; GHAF FOUR, N.; LEIKNES, T.; SHON, H. K. Assessing the removal of organic micropollutants by a novel baffled osmotic membrane bioreactor-microfiltration hybrid system. **Bioresource Technology**, v. 262, p. 98-106, 2018.

PRAVEEN, P.; LOH, K. Osmotic membrane bioreactor for phenol biodegradation under continuous operation. **Journal of Hazardous Materials**, v. 305, p. 115-122, 2016.

QIU, G.; LAW, Y. M.; DAS, S.; TING, Y. P. Direct and complete phosphorus recovery from municipal wastewater using a hybrid microfiltration-forward osmosis membrane bioreactor process with seawater brine as draw solution. **Environmental Science & Technology**, v. 49, p. 6156-6163, 2015.

RAGHAVAN, D. S. S.; QIU, G.; TING, Y. P. Fate and removal of selected antibiotics in an osmotic membrane bioreactor. **Chemical Engineering Journal**, v. 334, p.198-205, 2018.

RAY, S. S.; CHEN, S. S.; SANGEETHA, D.; CHANG, H. M.; THANH, C. N. D.; LE, Q. H.; KU, H. M. Developments in forward osmosis and membrane distillation for desalination of waters. **Environmental Chemistry Letters**, v. 16, p. 1247– 1265, 2018a.

RAY, S. S.; CHEN, S. S.; NGUYEN, N. C.; NGUYEN, H. T.; DAN, N. P.; THANH, B. X.; TRANG, L. T. Exploration of polyelectrolyte incorporated with Triton-X 114 surfactant based osmotic agent for forward osmosis desalination. **Journal of Environmental Management**, v. 209, p. 346–353, 2018b.

RICCI, B. C. **Biorreator anaeróbio osmótico acoplado à destilação assistida por membranas como alternativa para potabilização de esgoto doméstico**. Tese (Doutorado em Saneamento, Meio Ambiente e Recursos Hídricos) – Escolha de Engenharia, Universidade Federal de Minas Gerais, UFMG, Belo Horizonte, MG, 2019.

SCHNEIDER, C.; OÑORO, A. E.; HÉLIX-NIELSEN, C.; FOTIDIS, I. A. Forward-osmosis anaerobic-membrane bioreactors for brewery wastewater remediation. **Separation and Purification Technology**, v. 257, p. 117786, 2021.

SHE, Q.; WANG, R.; FANE, A. G.; TANG, C. Y. Membrane fouling in osmotically driven membrane processes: a review. **Journal of Membrane Science**, v. 499, p. 201- 233, 2016.

SONG, X.; WANG, L.; TANG, C. Y.; WANG, Z.; GAO, C. Fabrication of carbon nanotubes incorporated double-skinned thin film nanocomposite membranes for enhanced separation performance and antifouling capability in forward osmosis process. **Desalination**, v. 369, p. 1-9, 2016.

SUBRAMANI, Arun; JACANGELO, Joseph G. Emerging desalination technologies for water treatment: a critical review. **Water research**, v. 75, p. 164-187, 2015.

SUWAILEH, W., PATHAK, N., SHON, H., & HILAL, N. Forward osmosis membranes and processes: A comprehensive review of research trends and future outlook. **Desalination**, 485, 114455, 2020.

SUWAILEH, W. A., JOHNSON, D. J., SARP, S., & HILAL, N. Advances in forward osmosis membranes: Altering the sub-layer structure via recent fabrication and chemical modification approaches. **Desalination**, 436, 176-201, 2018.

TAN, J. M.; QIU, G.; TING, Y. P. Osmotic membrane bioreactor for municipal wastewater treatment and the effects of silver nanoparticles on system performance. **Journal of Cleaner Production**, v. 88, p. 146-151, 2015.

WANG, X.; CHANG, V. W.; TANG, C. Y. Osmotic membrane bioreactor (OMBR) technology for wastewater treatment and reclamation: Advances, challenges, and prospects for the future. **Journal of Membrane Science**, v. 504, p.113-132, 2016a.

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

XIAO, D.; TANG, C. Y.; ZHANG, J.; LAY, W. C.; WANG, R.; FANE, A. G. Modeling salt accumulation in osmotic membrane bioreactors: implications for FO membrane selection and system operation. **Journal of Membrane Science**, v. 366, p. 314-324, 2011.

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

YEN, S. K.; SU, M.; WANG, K. Y.; CHUNG, T. S. Study of draw solutes using 2-methylimidazole-based compounds in forward osmosis. **Journal of Membrane Science**, v. 364 (1), p. 242-252, 2010.

YOON, H.; BAEK, Y.; YU, J.; YOON, J. Biofouling occurrence process and its control in the forward osmosis. **Desalination**, v. 325, p. 30-36, 2013.

ZHAO, J.; LI, Y.; PAN, S.; TU, Q.; ZHU, H. Performance of a forward osmotic membrane bioreactor for anaerobic digestion of waste sludge with increasing solid concentration. **Journal of Environmental Management**, v. 246, p. 239-246, 2019.

ZHAO, S.; ZOU, L.; TANG, C. Y.; MULCAHY, D. Recent developments in forward osmosis: opportunities and challenges. **Journal of Membrane Science**, v. 396, p. 1-21, 2012.

7 EFEITO DE SOLUÇÕES OSMÓTICAS ORGÂNICAS E INORGÂNICAS NO ACÚMULO DE COMPOSTOS RECALCITRANTES EM UM BIORREATOR OSMÓTICO HÍBRIDO COM MEMBRANAS DE ULTRAFILTRAÇÃO E OSMOSE INVERSA NO TRATAMENTO DE EFLUENTE DE REFINARIA DE PETRÓLEO

7.1 Introdução

Há um contínuo aumento das limitações por recursos hídricos devido ao crescimento da população mundial, e, conseqüentemente, de seu consumo de água. Além disso, há uma grande demanda destes recursos pelos setores industriais (TRUSSEL, 2012; KIN et al., 2017). Por este motivo, um dos principais desafios deste século é conciliar uma demanda crescente de água com baixo custo energético e com um baixo impacto ambiental (CHEKLI et al., 2016). Deste modo, estratégias para o reuso de água estão se tornando cada vez mais atrativas. Inserida neste cenário, a indústria de refino de petróleo é responsável por consumir um grande volume de água em seus processos. É estimado que as maiores refinarias consomem quantidades na ordem de 1 m³ de água para cada metro cúbico de petróleo processado ao longo de seus processos para a obtenção do produto final (PETROBRAS, 2018). Como resultado do alto consumo de água, é produzido um grande volume de efluentes que, se submetido a tecnologias de tratamento adequadas, pode promover o reuso de água e tornar o processo de refino mais sustentável.

Nos últimos anos, biorreatores com membranas têm se destacado em processos industriais para tratamento de águas residuárias, além disso, há diversos estudos visando seu uso para o reuso de água (ALKIMIM et al., 2017; WANG et al., 2017a). Na indústria de refino, diversos estudos destacaram o uso do BRM no tratamento de seus efluentes. Por esta razão, o uso de BRM está sendo integrado a processos de osmose inversa e eletrodialise para remoção de matéria orgânica e inorgânica residual e, assim, viabilizar o uso da água reutilizada em processos que requerem melhor qualidade físico-química. Em geral, resultados promissores têm sido reportados para o fluxo de permeado em BRM, que atingiu os requisitos mínimos para ser reutilizado em processos industriais, especialmente em termos de remoção de matéria orgânica e de nutrientes (ALKIMIM et al., 2017; WANG et al., 2017a).

Os sistemas convencionais de BRM são equipados com membranas de UF ou MF. Entretanto há uma nova configuração, chamada de Biorreator com membranas

osmóticas, que opera com membranas de OD (LUJÁN-FACUNDO et al., 2017). No processo de OD, água flui de um meio de baixa concentração para um de alta, através de uma membrana semipermeável (HAMDAN et al., 2015). Portanto, a diferença de pressão osmótica entre o líquido de reação e uma solução iônica altamente concentrada é responsável pela força motriz do processo (KESSLER, MOODY, 1975; CORNELISSEN et al., 2008). As principais vantagens da tecnologia BRMO são a baixa tendência à incrustação, já que não requer pressão hidráulica (em alguns casos, uma pressão muito baixa) para o fluxo de água, e a elevada porcentagem de remoção de compostos de baixa massa molar, o que garante uma qualidade superior para o permeado gerado se comparado ao BRM convencional (VIET et al., 2019). No entanto, o BRMO sofre acúmulo de salinidade dentro do lodo devido à alta rejeição de sais pela membrana de OD, além do fluxo inverso de sal da SO. O aumento da salinidade no sistema biológico pode levar a maiores concentrações de produtos microbianos solúveis (SMP) e de substâncias poliméricas extracelulares (EPS), que são as principais responsáveis pela incrustação biológica na membrana (LUO et al., 2017b; SHI et al., 2017). Além disso, a precipitação de sais, ou incrustação na superfície da membrana, podem ser elevadas (LUO et al., 2017a). Para mitigar o impacto da salinidade nos biorreatores, estudos recentes sugerem a adição de membranas de UF ou MF ao lodo (WANG et al., 2017a; HOLLOWAY et al., 2015). Nos sistemas híbridos, sais inorgânicos e outros compostos dissolvidos são removidos pelas membranas porosas. Além disso, para as aplicações que não requerem alta qualidade físico-química, o permeado de UF e de MF atingiram os requisitos.

Muitos estudos recentes abordando BRM_{O+UF} são focados em como lidar com o acúmulo de salinidade dentro do biorreator durante o tratamento de esgoto doméstico (WANG et al., 2017b; SONG et al., 2018). Todavia, quando BRM_{O+UF} são usados para efluentes mais complexos, como efluentes de refinaria - que contém em sua composição compostos recalcitrantes, ou mesmo inertes - deve-se considerar não apenas a salinidade, mas também o acúmulo de compostos recalcitrantes. Estes aspectos são raramente discutidos na literatura. Em um estudo anterior (MOSER et al., 2019), foi apontado que o uso de membranas de UF podem mitigar a salinidade no sistema BRM_{O+UF} , que foi capaz de manter estável a concentração de sais dentro

do biorreator e de manter estável o fluxo de OD. Entretanto, a discussão sobre o acúmulo de compostos recalcitrantes não foi contemplada.

Resultados encontrados na literatura mostram que quando cloreto de sódio (NaCl) é considerado como SO, o MBR_{O+UF} apresenta menor decaimento no fluxo do permeado, porém aumenta o nível de salinidade quando comparado com o acetato de sódio (CH₃COONa). Por outro lado, a solução com CH₃COONa tem um menor fluxo reverso de sais devido à sua grande massa molar e, consequentemente, menor coeficiente de difusão (LUO et al., 2016; SIDDIQUE et al., 2018). Além disso, uma SO orgânica pode diminuir efeitos adversos na microbiota, já que é biodegradável, servindo de substrato para o processo biológico (LUO et al., 2016; LUJÁN-FACUNDO et al., 2017). No entanto, o fluxo de permeado é, aparentemente, menor quando usadas as soluções orgânicas, pois podem favorecer o crescimento microbiano na superfície da membrana, que atua como uma barreira extra à permeação (LUO et al., 2016; PATHAK et al., 2018).

De acordo com o que foi mencionado, lidar com os compostos recalcitrantes acumulados no biorreator é fundamental para o seu melhor desempenho, além do controle da salinidade. Nesse contexto, o objetivo do estudo foi avaliar o impacto de duas SO diferentes no desempenho de um BRM_{O+UF} com efluentes de refino de petróleo. As SO escolhidos foram NaCl e CH₃COONa, e os principais parâmetros abordados foram o fluxo de permeado, a estabilidade biológica, remoção de matéria orgânica e de nitrogênio, bem como a incrustação na membrana. A intenção de usar um sal biodegradável é, além de prevenir o aumento na salinidade, promover melhores condições para o processo biológico e melhor remoção de compostos recalcitrantes.

7.2 Materiais e métodos

7.2.1 Efluente de refinaria

O efluente utilizado neste estudo foi fornecido por uma planta de refinaria localizada no Estado de Minas Gerais, Brasil. O efluente contém 36 ± 4 mg/L de amônia, 336 ± 190 mg/L DQO, 57 ± 21 mg/L COD, $2,3 \pm 0,6$ mS/cm de condutividade elétrica, 30 ± 225 mg/L de óleos e graxas, 17 ± 4 mg/L de fenol, e 54 ± 35 NTU de turbidez. As

amostras foram armazenadas a 4 °C e protegidas da luz antes do uso para evitar degradação.

7.2.2 Soluções osmóticas

O desempenho e o impacto de duas soluções osmóticas diferentes foram avaliados sobre o desempenho da operação do BRM_{O+UF}. Por isso, dois sais, um inorgânico (NaCl) e um orgânico (CH₃COONa) foram selecionados. Ambos os solutos já foram amplamente citados em diversos estudos relacionados à OD. Há um consenso que o fluxo de água é maior quando se utiliza NaCl, quando comparado com o CH₃COONa, entretanto, este apresenta melhor biodegradação e, portanto, menor propensão ao acúmulo dentro do biorreator (LUO et al., 2016; SIDDIQUE et al., 2018; BOWDEN et al., 2018; ANSARI et al., 2015).

A pressão osmótica (π) escolhida foi a de 15 bar, tendo como base estudos prévios, que resultou em um maior fluxo de permeado e uma osmose direta mais estável (MOSER et al., 2019). Para atingir a pressão desejada, a concentração de NaCl foi de 18 g/L, enquanto a concentração de CH₃COONa foi de 24 g/L, ambas as soluções foram preparadas com água destilada.

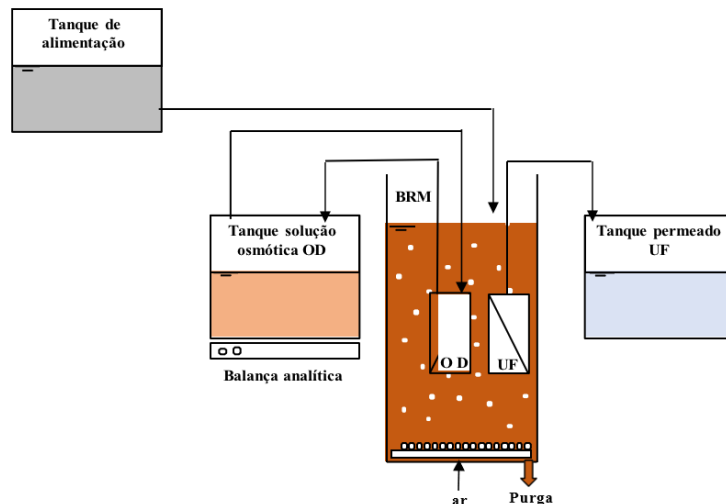
7.2.3 BRM_{O+UF}: configuração experimental e protocolo

O BRM_{O+UF} (3.36 L) operou em um regime contínuo (505 dias). Membranas UF ZeeWeed 1, fabricadas pela Suez e membranas OD fabricadas pela *Fluid Technology Solutions* (FTS) (Albany, OR, USA), composta por Triacetato de Celulose de resistência média da membrana (R_m): 6.1×10^{14} 1/m; permeabilidade média de água: 0.67 L/m².h.bar) foram usadas em um BRM_{O+UF} híbrido com membranas de UF e OD, com área efetiva de 0,0047 m² e 0,028 m², respectivamente.

Os módulos de UF e de OD foram posicionados de modo a estarem submersos em lodo biológico. O módulo UF foi acoplado junto a uma bomba à vácuo, enquanto da OD operou com uma bomba peristáltica (*Provitec*, AWM 5000) com a camada seletiva voltada para o lodo. Durante a operação com o BRM_{O+UF}, o soluto foi trocado semanalmente e a membrana UF foi submetida à retrolavagem (1,6 L/h) por 15 s a cada 15 min para manter a operação a fluxo constante. O tempo de retenção do lodo

(TRL) foi fixado em 30 dias e o tempo de retenção hidráulica (TRH) $6,32 \pm 0,24$ h. Um diagrama esquemático do sistema é apresentado na Figura 5.

Figura 5 - Representação esquemática para a configuração experimental híbrida do BRM_{O+UF}



Fonte: Elaborado pela autora.

7.2.4 Métodos analíticos

7.2.4.1 Caracterização do efluente

O permeado gerado pelos processos de separação por membrana e a remoção de poluentes foram monitorados usando os seguintes parâmetros analíticos: COD (carbono orgânico dissolvido), condutividade elétrica e nitrogênio amoniacal (N-NH_3), de acordo com o proposto por *Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater* (APHA, 2019). O equipamento usado foi: analisador TOC-Shimadzu TOC-V CNP, condutímetro Hanna, cromatógrafo Metrohm 940 Professional IC Vario, Espectrômetro Hach DR 3900, turbidímetro Hach 2100 e analisador de amônia Buchi.

7.2.4.2 Caracterização da biomassa

Para avaliar a dinâmica de remoção e retenção de poluentes pelo biorreator, amostras do efluente de alimentação, do permeado, do lodo, do permeado de UF e de OD, foram analisadas por espectroscopia de infravermelho com transformada de Fourier (FTIR), usando um equipamento IR Prestige 2.1 da Shimadzu.

Para monitorar a qualidade do lodo usado no BRM_{O+UF} e o potencial de incrustação, SMP e EPS carboidratos e proteínas foram analisados pelos métodos de ácido fenol-sulfúrico (DUBOIS et al., 1956) e pelo método de Folin com um padrão de albumina

bovina (LOWRY et al., 1951). Para avaliar a concentração de sólidos durante o processo, os parâmetros de sólidos suspensos totais no lodo (SST) e sólidos suspensos voláteis no lodo (SSV) foram avaliados semanalmente, também de acordo com Apha (2019).

Tanto a membrana OD, nova quanto após o uso, foram caracterizadas em termos de morfologia e composição por Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) (Jeol JSM 6360LV) (Pioneer Si (Li) com uma resolução de 134eV) e um raio-X por difusão de energia (EDX) analisador (Pioneer Si (Li) com resolução de 134eV).

7.2.5 Cálculos

O fluxo permeado OD (J_{OD}) foi estimado pela Equação (1, considerando um incremento de massa na SO dentro de um intervalo de tempo.

$$J_{OD} = A\sigma\Delta\pi = A\sigma(\pi_{SO} - \pi_f) = \frac{m_{SO_{t+1}} - m_{SO_t}}{\Delta t \cdot A_m} \quad (1)$$

em que A é o coeficiente de permeabilidade da membrana; σ é o coeficiente de reflexão, que é igual a 1 quando há a completa rejeição do sal; $\Delta\pi$ é a diferença de pressão osmótica entre a camada ativa da membrana; A_m é a área da membrana e $m_{SO_{t+1}} - m_{SO_t}$ é o aumento da massa de SO no intervalo de tempo (Δt).

A pressão osmótica π foi determinada de acordo com a equação de Van't Hoff (Equação (2), em que β corresponde ao fator de Van't Hoff para soluções iônicas, R_g é a constante dos gases ideais, T a temperatura absoluta e C a concentração molar do soluto.

$$\pi = \beta R_g T C \quad (2)$$

O fluxo de permeado teórico ($J_{OD(S)}$) foi calculado considerando as equações (3 e (4. Os modelos simplificados foram inicialmente desenvolvidos por Loeb et al. (1997) que considera a camada seletiva voltada para a alimentação (AL-FS, *diluted* ICP). Nesse caso, a redução no fluxo de permeado OD vem da diluição da solução de extração dentro do suporte poroso.

$$J_{OD(S)} = K_m \cdot \ln \left[\ln \left(\frac{A\pi_{draw} + B}{A\pi_{alimentação} + J_{OD(S)} + B} \right) \right] \quad (3)$$

$$K_m = \ln \left[\ln \left(\frac{A\pi_{draw} + B}{A\pi_{alimentação} + J_{OD} + B} \right) \cdot J_{OD,0}^{-1} \right] \quad (4)$$

Nas Equações (4 e (5, $J_{OD(S)}$ corresponde ao fluxo de permeado simulado e B a permeabilidade do soluto. A salinidade teórica foi, também, simulada. Para isso, a Equação (5 foi usada, a qual foi desenvolvida por Xiao et al. (2011).

Na Equação (5, $C_{lodo}^{permanete}$ corresponde à salinidade dentro do lodo, θ_{SRT} ao tempo de retenção e θ_{HRT} ao tempo de retenção hidráulico.

$$C_{lodo}^{permanente} = \frac{\theta_{SRT}}{\theta_{HRT}} \cdot C_{in} + \left(\frac{\theta_{SRT}}{\theta_{HRT}} - 1 \right) \cdot \frac{B}{A\beta R_g T} \quad (5)$$

A resistência total (R_t) e a resistência à incrustação (R_f) foram calculadas pela Equação (6, em que μ corresponde à viscosidade da água.

$$R_t = R_f + R_m = \frac{\Delta\pi}{\mu J_{OD}} \quad (6)$$

A contribuição conjunta entre a rejeição biológica e a da membrana OD (R_{BRMO}) no sistema $BRMO+UF$ foi determinada pela Equação (7. Um conceito similar, considerando a remoção por uma degradação biológica e uma retenção da membrana de UF, foi usada na Equação (8.

$$R_{BRMO} = \left[1 - \frac{C_{SO}(V_{0,SO} - \Delta V_{SO})}{\Delta V_{SO} C_f} \right] \cdot 100 \quad (7)$$

$$R_{BRMO-UF} = \left(1 - \frac{C_{UF}}{C_f} \right) \cdot 100 \quad (8)$$

em que C_{SO} corresponde às concentrações dos respectivos parâmetros de SO, C_{UF} à concentração do fluxo permeado UF, $V_{0,SO}$ ao volume inicial de SO, ΔV_{SO} ao volume do fluxo de permeado OD e C_f à concentração no fluxo de alimentação.

Finalmente, o tempo de retenção do contaminante (θ_{CRT}) foi calculado pela Equação (9) (QIU et al., 2016), em que R_v corresponde ao volume do reator, Q_{UF} à taxa volumétrica de UF e Q_{OD} à taxa volumétrica de OD.

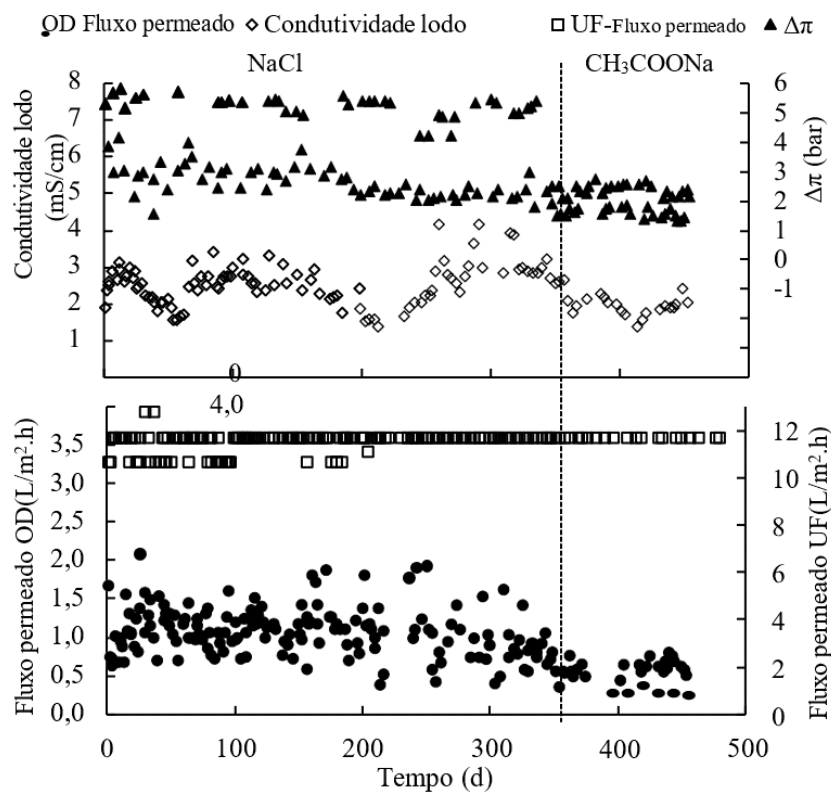
$$\theta_{CRT} = \frac{R_v}{Q_{UF} \cdot (1 - R_{UF} - R_{BRMO}) + Q_{OD} \cdot (1 - R_{BRMO})} \quad (9)$$

7.3 Resultados e Discussões

7.3.1 Fluxo, salinidade, e pressão osmótica

O monitoramento do sistema em termos de fluxo de permeado (para ambos os processos UF e OD), bem como a salinidade no biorreator e a diferença de pressão osmótica, são mostrados na Figura 6. Vale ressaltar que a condutividade elétrica da solução osmótica era ajustada semanalmente para equilibrar a força motriz do processo.

Figura 6 - Fluxo permeado (para os processos de OD e UF), salinidade no biorreator, e pressão osmótica ao longo do monitoramento do BRM_{O+UF}

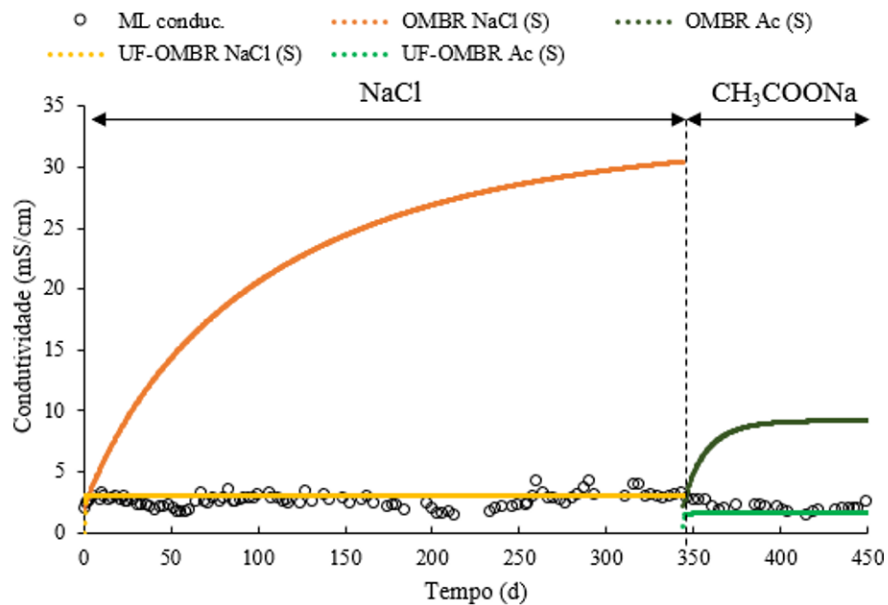


Fonte: Elaborado pela autora.

A salinidade, em função da condutividade elétrica, permaneceu em cerca de $2,4 \pm 0,5$ mS/cm em ambos os períodos de monitoramento. Durante o período monitorado, nenhum aumento repentino na salinidade foi observado, nem uma tendência visível para este parâmetro, visto que a membrana UF promoveu o alívio da carga salina do sistema e contribuiu para a qualidade e manutenção da biomassa. Além disso, observou-se que o fluxo permeado UF manteve-se relativamente constante, mesmo em condições que favoreceram a presença de SMP e EPS e incrustação. A estabilidade do fluxo, também pode ser atribuída em função das limpezas físicas realizadas semanalmente, além da retrolavagem a cada 15 minutos de operação. Contudo, é importante destacar, que as limpezas químicas não foram necessárias, pois a permeabilidade foi mantida durante a operação do sistema.

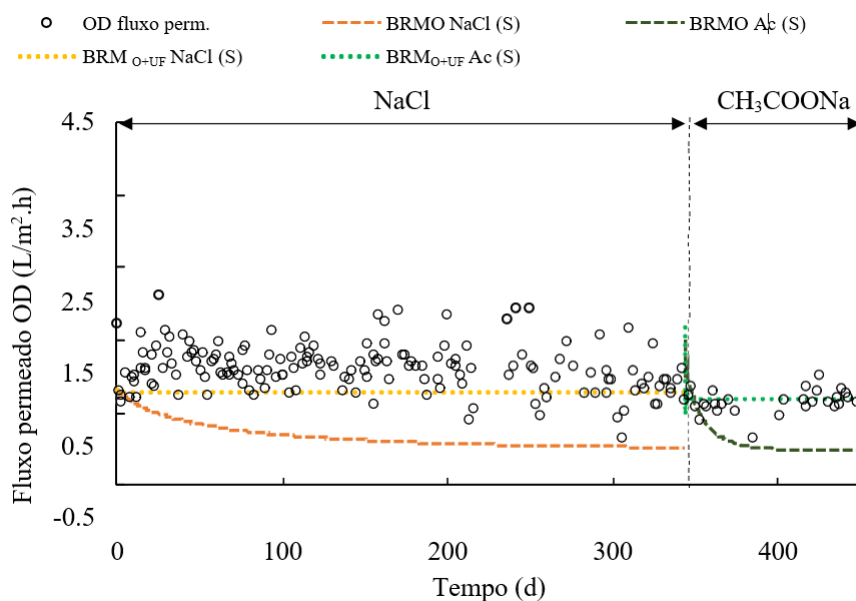
Simulações do BRM_O e do BRM_{O+UF} operando com as duas SO (Figura 7 e Figura 8), mostraram ter valores próximos com os valores experimentais.

Figura 7 - Condutividade elétrica experimental e simulada (S) considerando BRM_{O+UF} e BRM_O



Fonte: Elaborado pela autora.

Figura 8 - Fluxo do permeado experimental e simulado (S) considerando BRM_{O+UF} e BRM_O



Fonte: Elaborado pela autora.

De acordo com a simulação, a salinidade acumulada no BRMO alcançaria aproximadamente 30 mS/cm na operação com NaCl e 10 mS/cm com CH₃COONa, condições em que o fluxo de OD diminuiria consideravelmente e a qualidade do lodo seria comprometida. Além disso, um maior pico de salinidade para o NaCl na simulação pode ser atribuído ao fluxo significativamente maior alcançado por esta solução osmótica, o que reduziu a operação do TDH e causou uma maior concentração de sal no lodo. Outro fator que pode ter culminado em uma maior salinidade é a menor massa molar e maior coeficiente de difusão do NaCl, tendo um comportamento similar ao reportado por Luo e colaboradores (2016). Por fim, a operação com BRM_{O+UF}, em comparação com a simulada com BRMO, fez com que houvesse uma redução de 10x na salinidade no lodo na operação com NaCl e de 5x na operação com CH₃COONa. Dessa forma, destaca-se o uso de UF integrada ao sistema BRMO.

No processo de OD, o fluxo de permeado foi menor quando operado com CH₃COONa ($0,60 \pm 0,15$ L/m².h) se comparado com o mesmo período usando NaCl ($1,07 \pm 0,32$ L/m².h). Os resultados estão de acordo com o que foi reportado em outros estudos (valores médios: 1,0 L/m².h), embora considerado inferior quando comparado a outro processo de separação por membrana (valores médios: 10 – 150 L/m².h) (WANG et al., 2016). Isso ainda representa uma lacuna na pesquisa de sistemas de OD que deve ser mais investigada, incluindo BRMO, uma vez que valores menores de fluxo

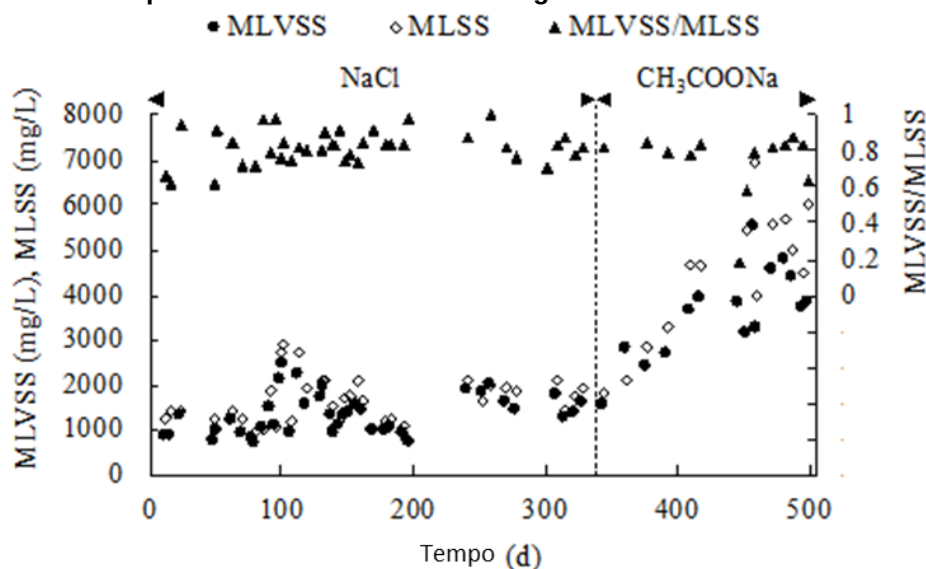
implicam em maiores investimentos em termos de aquisição, manutenção e substituição de membranas.

Por fim, os efeitos de polarização de concentração também devem ser levados em consideração ao discutir uma redução no fluxo de permeado para diferentes solutos de extração. O fenômeno é influenciado, dentre outros fatores, pela espessura da membrana, tortuosidade e porosidade, além do coeficiente de difusão do soluto e seu fluxo reverso. Foi relatado que solutos de coeficientes de difusão mais baixos podem apresentar efeitos de concentração de polarização interna mais pronunciados, logo, reduzindo a pressão osmótica efetiva responsável pela permeação (LUO et al., 2016; ZHAO et al., 2011). Este fato pode explicar o motivo de o fluxo de permeado BRM_{O+UF} com CH_3COONa ter sido menor do que o fluxo de permeado BRM_{O+UF} com $NaCl$.

7.3.2 Qualidade do lodo

O acúmulo de salinidade no lodo pode levar à desidratação e plasmólise das células bacterianas (LUO et al., 2016), o que reduz a viabilidade do processo e consequentemente, uma diminuição na razão SSV/SST é observada, assim indicando que a atividade biológica do BRM_{O+UF} pode ter se deteriorado. Durante o monitoramento das duas soluções osmóticas, uma alta razão SSV/SST foi observada (Figura 9) com valores próximos a 1, indicando, assim, o potencial não mineralizado do lodo e/ou um aumento na porcentagem em termos de matéria orgânica e, que a atividade biológica não foi deteriorada. Além disso, Pathak et al. (2018a) menciona que em um BRM_{O+UF} , um valor médio para a razão SSV/SST maior que 0,8 sugere uma abundância de microrganismos vivos. No presente estudo, SSV/SST foi de 0,81.

Figura 9 - Sólidos suspensos voláteis e totais ao longo do monitoramento do sistema BRM_{O+UF}

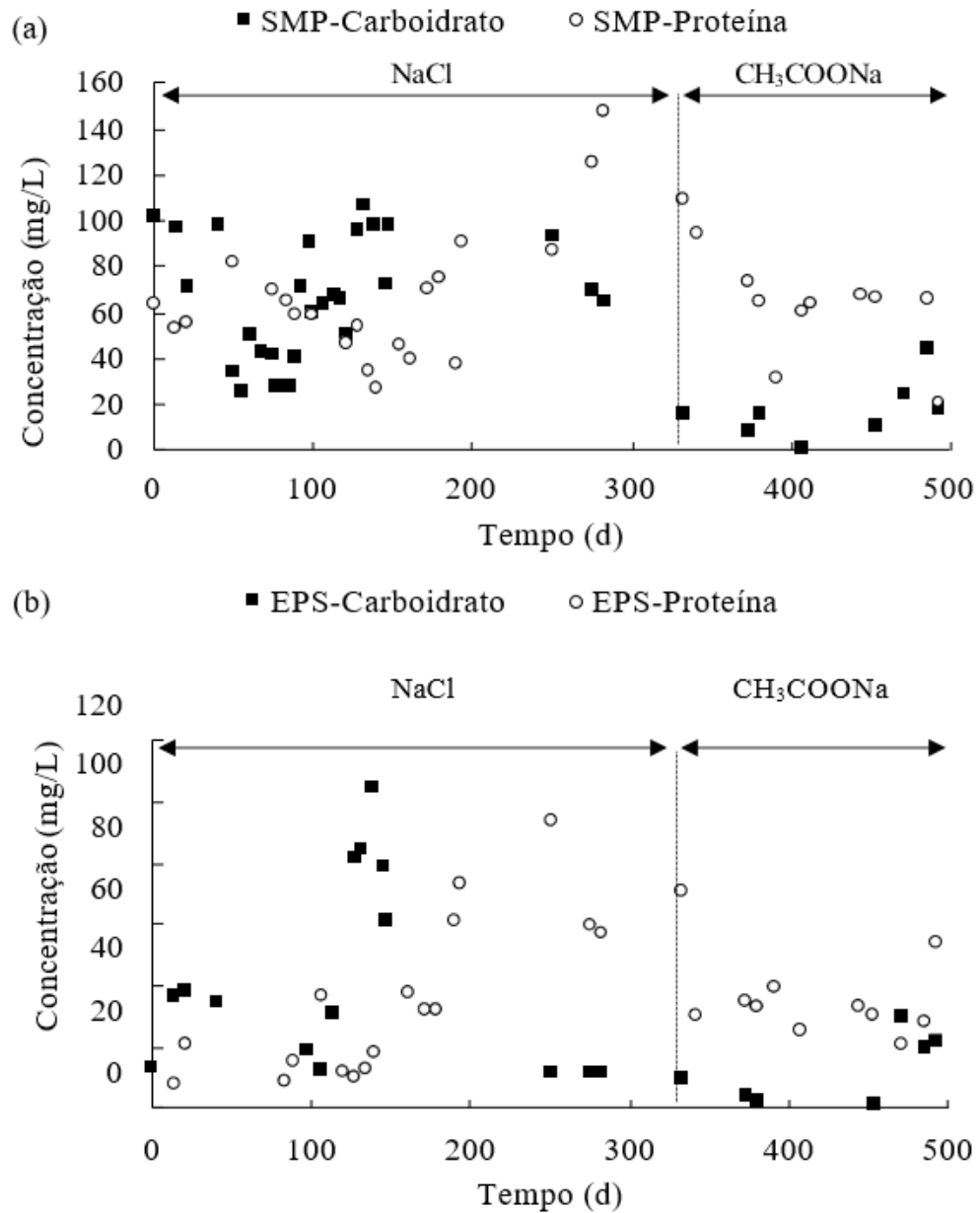


Fonte: Elaborado pela autora.

Apesar de não haver diferença estatística ($p > 0,05$) entre SSV/SST quando operado com as duas soluções osmóticas, houve um incremento de biomassa (SSV) quando o sistema foi operado com CH₃COONa. Este aumento, de acordo com Siddique et al. (2018), pode ser devido à alta degradabilidade do íon CH₃COO⁻, que, além de fornecer mais matéria orgânica a ser assimilada pelos microrganismos, também contribui para o controle da salinidade no biorreator, promovendo, assim, um meio mais favorável para o desenvolvimento biológico quando comparado à solução de NaCl.

Os resultados em relação ao SMP e EPS são mostrados na Figura 10. Artigos anteriores mostram que o aumento desses compostos, em condições de alta salinidade, é devido à resposta de microrganismos ao estresse causado pelo acúmulo de sais, aumentando a respiração endógena acompanhada de secreção de constituintes celulares orgânicos (MOSER et al., 2019; CHEN et al., 2014). Neste estudo, as diferenças estatisticamente significativas ($p < 0,05$) na produção de SMP e EPS, não puderam ser atribuídas ao acúmulo de salinidade. A concentração significativamente mais baixa de SMP e EPS na operação com CH₃COONa pode ser atribuída à condição de menor estresse causada pela presença do íon acetato, que, como afirmado anteriormente, pode ser usado como substrato pelos microrganismos.

Figura 10 - Perfil de concentração de (a) SMP e (b) EPS durante o monitoramento com NaCl e CH₃COONa como soluções osmóticas



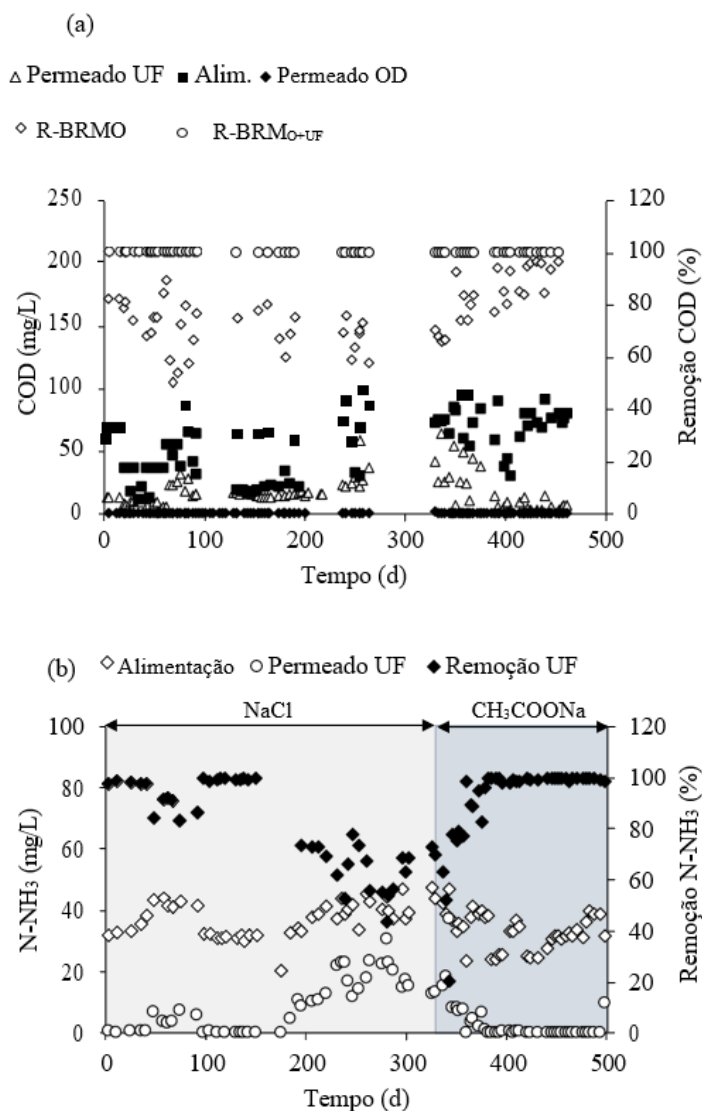
Fonte: Elaborado pela autora.

7.3.3 Remoção de matéria orgânica e nitrogênio amoniacal

As remoções de COD foram superiores a 99,9% (considerando o permeado de OD em todo o monitoramento BRM_{O+UF} (Figura 11). Além disso, o valor da remoção de N-NH₃ foi de $85,46 \pm 19,57\%$ (considerando o permeado de UF) e, visto que o processo de desnitrificação praticamente não ocorre em ambientes aeróbios, a contribuição da UF para o alívio salino no lodo é, novamente, reforçada. Em comparação com BRMs convencionais para tratamento de efluentes de refinaria, um ganho expressivo em termos de remoção de COD é alcançado (BRMs convencionais: ~80% (ALKMIM et

al., 2017; MOSER et al., 2018), o que conta como uma vantagem para o uso de membranas OD.

Figura 11 - (a) Carbono orgânico dissolvido (COD) e (b) N-NH₃ para as correntes de permeado e suas remoções quando operado pelo UF-OMBR



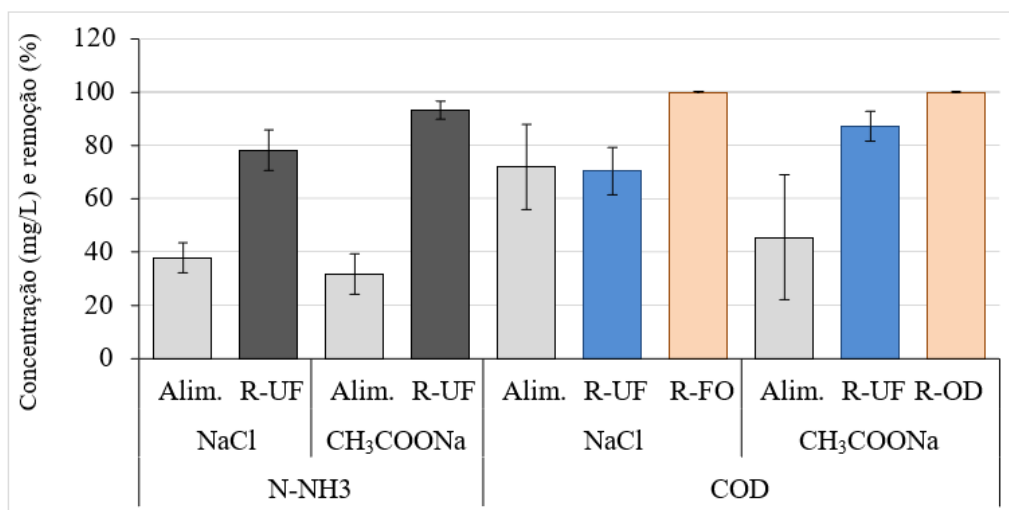
Fonte: Elaborado pela autora.

Quando operado com NaCl, a rejeição de COD e N-NH₃ pela membrana UF começou a diminuir ao longo do tempo e os valores de concentração residual encontrados no permeado de UF começaram a aumentar. Como afirmado anteriormente, efluentes de refinaria geralmente contém compostos recalcitrantes que são lentamente biodegradados ou, até mesmo, inertes. Devido a este fato, a operação a longo prazo do BRMO+UF permitiria o controle da salinidade dentro do reator, entretanto o acúmulo de compostos recalcitrantes começaria a acontecer uma vez que a membrana de UF

rejeita parcialmente esses compostos, já a membrana OD, tem altas porcentagens de rejeição, o que torna o processo mais complexo. Por fim, este acúmulo de compostos recalcitrantes começaria a impedir os processos de degradação biológica. Em concentrações mais altas de compostos recalcitrantes, a rejeição da UF diminui e leva a porcentagens de remoção mais baixas, como as observadas para a operação com NaCl.

De acordo com o teste não paramétrico de Mann-Whitney entre dois grupos independentes, houve uma diferença significativa ($p < 0,05$) para a remoção de DOC e N-NH₃ quando o sistema foi operado com CH₃COONa, remoção UF DOC: $87,00 \pm 5,62$ %; Remoção UF N-NH₃: $93,33 \pm 3,38$ %; Remoção OD DOC: $> 99,99$ %) em comparação com NaCl); Remoção UF DOC: $70,46 \pm 8,9$ %; Remoção UF N-NH₃: $78,31 \pm 7,64$ %; Remoção FO DOC: $> 99,99$ %).

Figura 12 - Concentração do fluxo de alimentação e porcentagem de remoção para N-NH₃ e COD quando operados com NaCl e CH₃COONa como soluções osmóticas

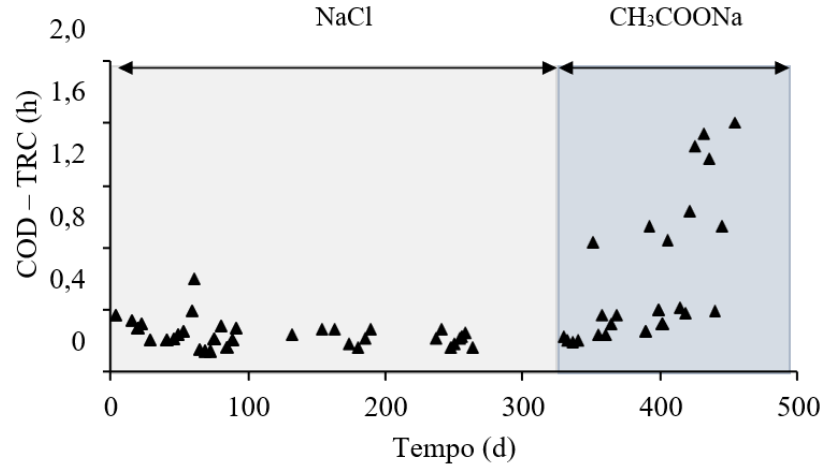


Fonte: Elaborado pela autora.

De maneira distinta, quando CH₃COONa foi usado como SO, concentrações de COD residual e NH₃ começaram a diminuir no fluxo de permeado de UF, e, conseqüentemente, a eficiência da rejeição aumentou, aumentando o tempo de retenção do contaminante (TRC). Considerando que o íon CH₃COO⁻ pode ser usado como um substrato fácil pelos microrganismos no lodo, e, portanto, um ambiente mais favorável para o processo de degradação microbiológica, a degradação de compostos recalcitrantes é facilitada. Portanto, é destacado que, para efluentes industriais, o sistema BRM_{O+UF}, é capaz de resolver o problema de acúmulo de salinidade, mas o

acúmulo de compostos recalcitrantes precisa receber atenção especial, e para isso, a escolha da SO certa pode ser a solução para um funcionamento estável e eficiente.

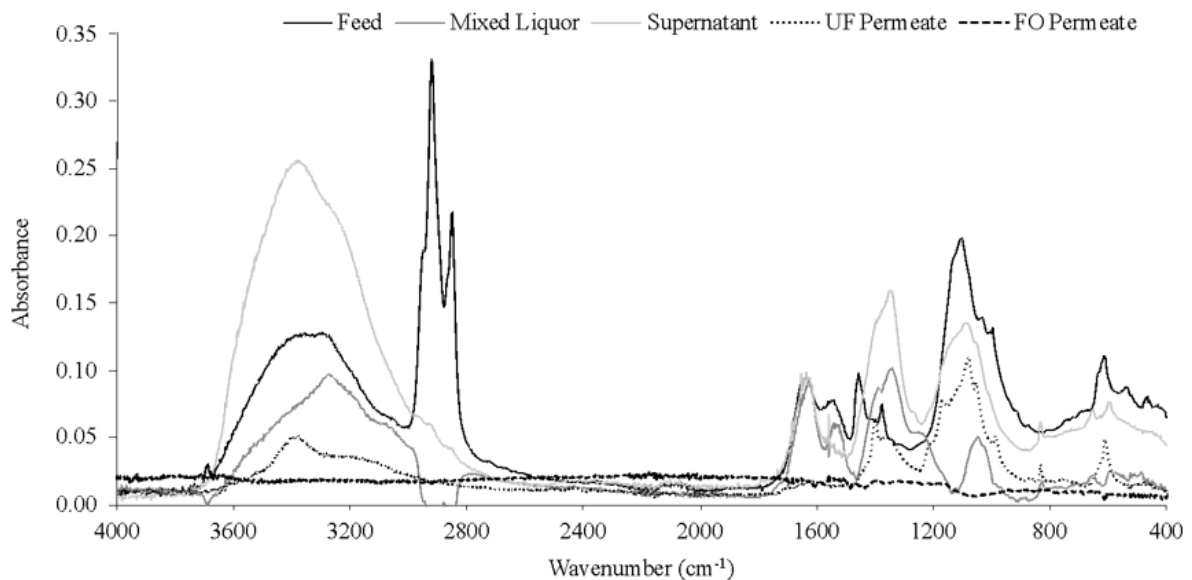
Figura 13 - Tempo de retenção de contaminante (TRC) em termos de COD



Fonte: Elaborado pela autora.

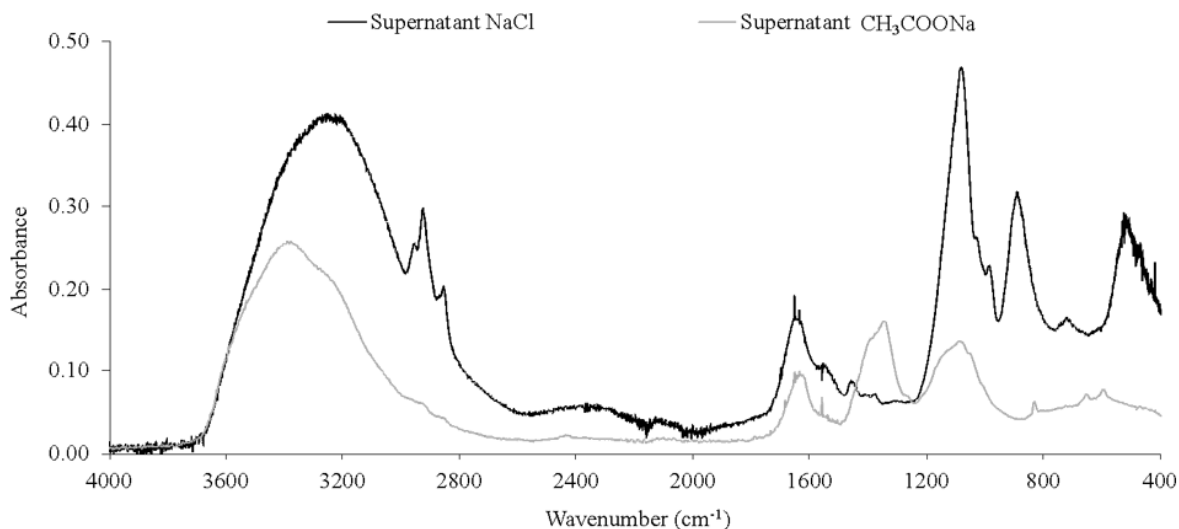
A remoção e retenção de poluentes pelo BRM_{O+UF} foram analisadas por um espectrômetro de FTIR. Os grupos funcionais identificados, bem como a comparação entre as diferentes amostras, são mostradas nas Figura 14 e Figura 15.

Figura 14 - Análise FTIR entre 4000 - 600 cm⁻¹ para amostras do BRM_{O+UF} após 505 dias de operação



Fonte: Elaborado pela autora.

Figura 15 - Comparação entre os sobrenadantes após as operações com NaCl e CH₃COONa (análise entre 4000 - 600 cm⁻¹)



Fonte: Elaborado pela autora.

O resultado referente à corrente de alimentação indica a presença de vários compostos recalcitrantes e altamente tóxicos, como hidrocarbonetos aromáticos policíclicos (1413 cm⁻¹), nitratos (3277- 3300 cm⁻¹), amidas (1653 cm⁻¹), fenóis (1248 cm⁻¹) e grupos contendo enxofre (609 cm⁻¹). Essas espécies são consideradas recorrentes em águas residuárias de refinaria, sendo também detectadas em outros estudos (IBRAHIM et al., 2013). O espectro do sobrenadante de ambas as operações, com NaCl e CH₃COONa, foram também comparados. É possível observar maior intensidade nas bandas de absorção na operação com NaCl, especialmente aquelas anteriormente mencionadas, e a diminuição na operação com CH₃COONa, o que reforça a hipótese de que CH₃COONa favorece a degradação de compostos recalcitrantes com os grupos funcionais mencionados anteriormente.

Outros compostos detectados nas águas residuárias são considerados biodegradáveis e foram removidos por degradação biológica, o que foi evidenciado pelo desaparecimento de suas bandas de absorção no espectro de permeado e lodo (1437 e 995 cm⁻¹). A maior absorção em 1012 cm⁻¹ (correspondente a fosfatos alifáticos) e a diminuição da intensidade em 2953 cm⁻¹ (alongamento assimétrico de CH em CH₃) e 2850 cm⁻¹ (alongamento simétrico de CH em CH₂) no lodo em relação ao efluente, indica mudanças de longas cadeias alifáticas no efluente para estruturas menos abundantes e mais ramificadas após a degradação biológica. Observa-se que outros compostos são retidos pelo biorreator devido à sua adsorção no lodo (em 2850,

2916 e 2953 cm^{-1}), indicada pela redução ou ausência da respectiva banda de absorção nos espectros de permeado de UF e OD, mas detectada no lodo.

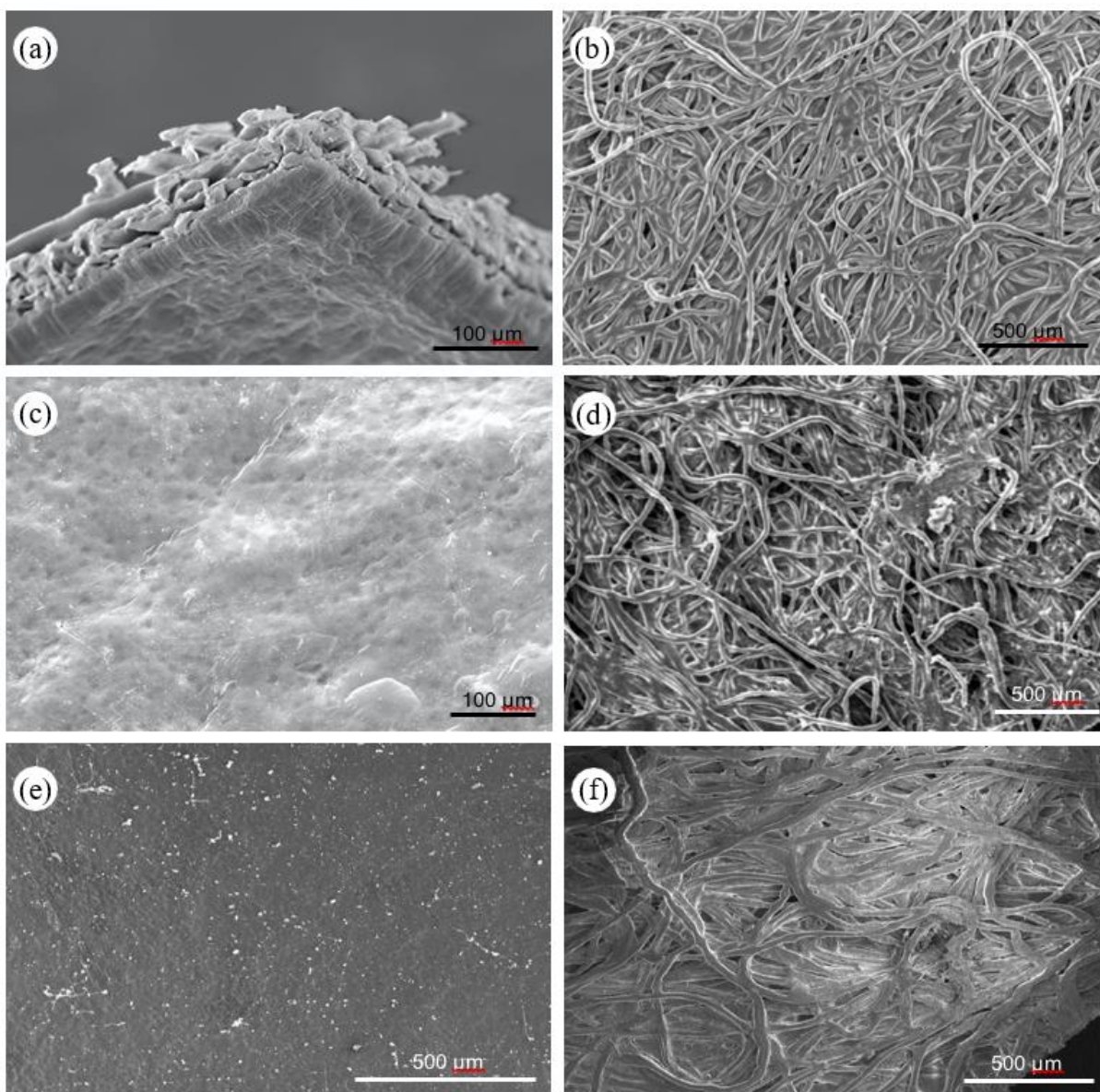
Outro mecanismo envolvido na remoção dos compostos é a sua retenção pela membrana, evidenciada pela detecção de algumas bandas de absorção no sobrenadante e sua ausência nos espectros de permeado de UF e OD, por exemplo, a absorção de bandas em 1076, 1377 e 1556 cm^{-1} para o espectro do permeado de UF. A retenção de compostos orgânicos com um tamanho molar menor que o tamanho dos poros da membrana ocorreria após a formação de uma camada de torta de lodo, composto principalmente por microrganismos, material celular, proteínas, dentre outros, que atua como uma camada dinâmica responsável por um aumento na eficiência de filtração. Observa-se que nenhuma banda de absorção foi identificada no espectro relacionado ao permeado de OD, assim sugerindo uma retenção completa dos compostos pela membrana.

Por fim, nota-se que alguns compostos não foram removidos ou retidos durante o processo (exceto para o processo de OD) sendo encontrados no permeado de UF, no lodo e no sobrenadante, conforme indicado pelas bandas de absorção em 609, 831 e 3277-3300 cm^{-1} . Esses compostos residuais podem corresponder a subprodutos da degradação, que podem contribuir para a incrustações da membrana.

7.3.4 Incrustação da membrana

A camada de incrustação sobre a membrana OD foi analisada usando MEV em que membranas novas e incrustadas foram comparadas após operações de NaCl e CH_3COONa (Figura 16). A superfície das membranas incrustadas apresenta materiais depositados, independentemente da SO usada durante o monitoramento. No entanto, efeitos mais pronunciados são perceptíveis na Figura 16 (e), (f), o que corresponde ao período em que CH_3COONa foi usado como SO. Os resultados estão de acordo com o que foi discutido anteriormente, em que um soluto iônico orgânico de extração pode favorecer o crescimento microbiano sobre a superfície da membrana, levando a formação de camada de bioincrustação e menor fluxo de permeado.

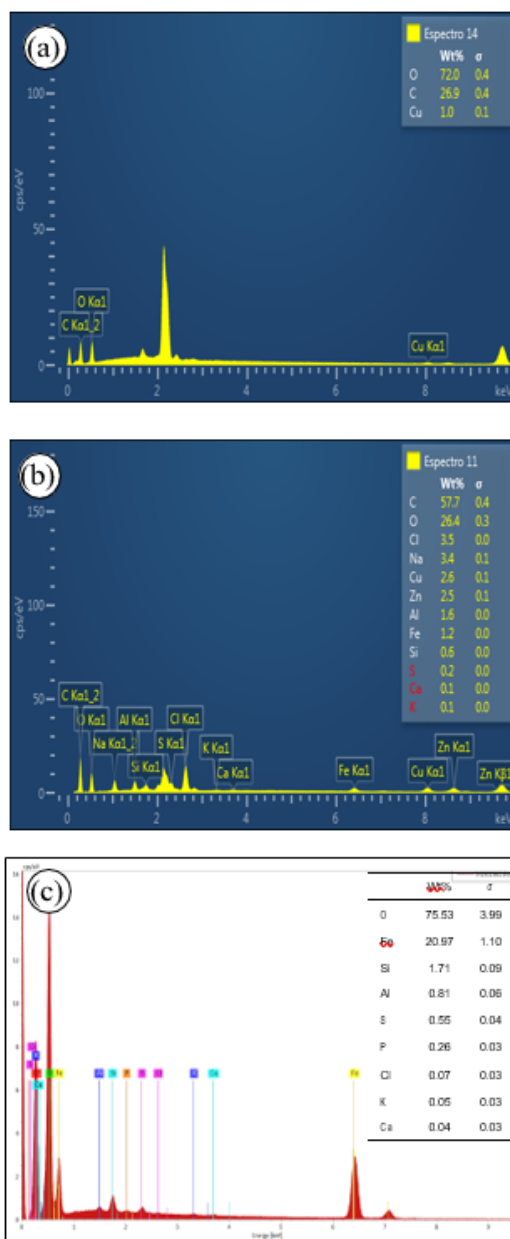
Figura 16 - Microfotografias MEV para (a) e (b), camada ativa nova e superfície porosa (c) e (d) camada ativa e superfície porosa após monitoramento com NaCl e (e) e (f) camada ativa e superfície porosa após monitoramento com CH_3COONa



Fonte: Elaborado pela autora.

Comparando os espectros EDX apresentados na Figura 17, é possível identificar diferentes espécies depositadas na superfície da membrana (Figura 17 (b-c)), que não foram identificadas em membranas novas (Figura 17 (a)). Esses elementos incluem ferro, alumínio, potássio, enxofre, cloreto, entre outros comumente encontrados em amostras de águas residuárias de refinaria (MOSER et al., 2019; MUSTAPHA et al., 2018).

Figura 17 - Espectros EDX da camada ativa da membrana OD. Em (a) membrana intacta; (b) após operação com NaCl; e (c) após operação com CH₃COONa

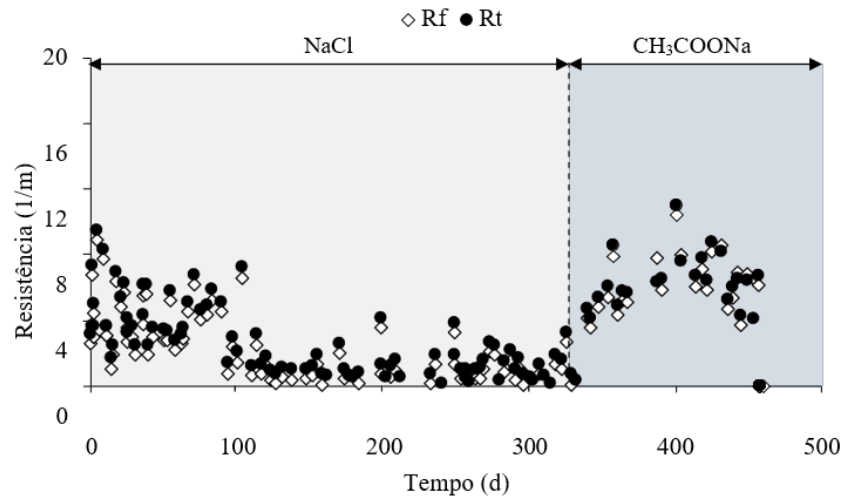


Fonte: Elaborado pela autora.

A incrustação ainda é uma deficiência no processo de separação por membrana, embora as membranas de OD sejam menos sujeitas a ela em comparação ao processo de separação por membrana acionado por pressão. No entanto, as membranas de OD ainda estão sujeitas à deposição de partículas e formação de biofilme, especialmente em sistemas BRMOs que envolvem lodo ativado e composição de solução de alimentação complexa. Não apenas uma redução no fluxo permeado é observada, mas sua qualidade físico-química também pode ser comprometida sob condições severas de incrustação (WANG et al., 2016).

À medida que a incrustação aumenta, sua contribuição para a resistência total do processo se torna maior e leva a um fluxo permeado menor (Figura 18).

Figura 18 - Resistência total e à incrustação durante o monitoramento do BRM_{O+UF}



Fonte: Elaborado pela autora.

Embora a ocorrência de incrustação tenha sido relatada durante a operação híbrida OBRM_{UF} uma queda de fluxo $\left(\frac{J_{OD}}{J_{OD,0}}\right)$ de apenas 94% e 88% foi observada quando operada com NaCl e CH₃COONa como solutos de extração, respectivamente. Além de uma formação de uma biocamada, em condições de maior biodegradabilidade (como no caso quando CH₃COONa foi usado) há uma maior propensão para a geração de compostos de menor peso molecular devido à biodegradação de compostos recalcitrantes, e sua penetração posterior nos poros da membrana, portanto, bloqueio (SUN et al., 2016).

7.4 Conclusões

Em um tratamento de efluente de refinaria de petróleo, embora o fluxo de permeado tenha sido maior quando o biorreator de membrana osmótico híbrido foi operado com cloreto de sódio, o acetato de sódio foi considerado como a solução osmótica mais adequada devido ao seu menor impacto na biomassa. A relação SSV/SST corrobora com essa afirmação, em que valores superiores a 0,8 foram obtidos ao longo do período de monitoramento.

Concentrações significativamente menores de SMP e EPS ($p < 0,05$) na operação com acetato de sódio também foram observadas. Além disso, as remoções de matéria

orgânica e nitrogênio amoniacal foram significativamente maiores quando o agente salino orgânico foi adotado. As vantagens gerais favoreceram as atividades microbiológicas e a biodegradação de compostos recalcitrantes. Porém, por ser um soluto biodegradável, ocorreu favorecimento de crescimento microbiano sobre a superfície da membrana, levando à formação de camada de bioincrustação e menor fluxo de permeado.

Sendo um dos impasses para BRM_{O+UF} , o fluxo reverso de sal deve ser abordado mais detalhadamente em pesquisas futuras, uma vez que a perda de solutos de extração impacta na substituição da SO. Tendo em vista a maior remoção de DOC, e outros resultados discutidos anteriormente, a operação BRM_{O+UF} com CH_3COONa se mostrou uma opção viável para tratamento de efluentes de refinaria e biodegradação de compostos recalcitrantes.

7.5 Referências – Capítulo 7

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 Biosystems Engineering*, v. 40, p. 1839-1850, 2017.

ANSARI, A. J.; HAI, F. I.; GUO, W.; NGO, H. H.; PRICE, W. E.; NGHIEM, L. D. Selection of forward osmosis draw solutes for subsequent integration with anaerobic treatment to facilitate resource recovery from wastewater. *Bioresource Technology*, v. 191, p. 30-36, 2015.

APHA. Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater. 2019.

BOWDEN, K. S.; ACHILLI, A.; CHILDRESS, A. E. Organic ionic salt draw solutions for osmotic membrane bioreactors. *Bioresource Technology*, v. 122, p. 207-216, 2012.

CHEKLI, L.; PHUNTSHO, S.; KIM, E. J.; KIM, J.; CHOI, Y. J.; CHOI, J.; KIM, S.; KIM, H. J.; HONG, S.; SOHN, J.; SHON, H. K. A comprehensive review of hybrid forward osmosis systems: Performance, applications and future prospects. *Journal of Membrane Science*, v. 497, p. 430-449, 2016.

CHEN, L.; GU, Y.; CAO, C.; ZHANG, J.; NG, J.; TANG, C. Performance of a submerged anaerobic membrane bioreactor with forward osmosis membrane for low-strength wastewater treatment. *Water Research*, v. 50, p. 114-123, 2014.

CORNELISSEN, E. R.; HARMSSEN, D.; DE KORTE, K. F.; RUIKEN, C. J.; QIN, J.; OO, H.; WESSELS, L. P. Membrane fouling and process performance of forward osmosis

membranes on activated sludge. *Journal of Membrane Science*, v. 319, p. 158- 168, 2008.

DUBOIS, M.; GILLES, K. A.; HAMILTON, J. K.; REBERS, P. A.; SMITH, F. Colorimetric Method for Determination of Sugars and Related Substances. *Analytical Chemistry*, v. 28, p. 350-356, 1956.

HAMDAN, M.; SHARIF, A. O.; DERWISH, G.; AL-AIBI, S.; ALTAEE, A. Draw solutions for Forward Osmosis process: Osmotic pressure of binary and ternary aqueous solutions of magnesium chloride, sodium chloride, sucrose and maltose. *Journal of Food Engineering*, v. 155, p. 10-15, 2015.

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

IBRAHIM, D. S.; LATHALAKSHMI, M.; MUTHUKRISHNARAJ, A.; BALASUBRAMANIAN, N. An alternative treatment process for upgrade of petroleum refinery wastewater using electrocoagulation. *Petroleum Science*, v. 10, p. 421-430, 2013.

KESSLER, J. O.; MOODY, C. D. Drinking water from sea water by forward osmosis. *Desalination*, v. 18, p. 297-306, 1976.

KIM, Y.; LI, S.; CHEKLI, L.; WOO, C. Y.; WEI, C.; PHUNTSHO, S.; GHAF FOUR, N.; LEIKNESS, T.; SHON, H. K. Assessing the removal of organic micro-pollutants from anaerobic membrane bioreactor effluent by fertilizer-drawn forward osmosis. *Journal of Membrane Science*, v. 533, p. 84-95, 2017.

LOEB, S.; TITELMAN, L.; KORNGOLD, E.; FREIMAN, J. Effect of porous support fabric on osmosis through a Loeb-Sourirajan type asymmetric membrane. *Journal of Membrane Science*, v. 129, p. 243-249, 1997.

LOWRY, O. H.; ROSEBROUGH, N. J.; FARR, A. L.; RANDALL, R. J. Protein measurement with the folin phenol reagent. *Journal of Biological Chemistry*, v. 193, p. 265-275, 1951.

LUJÁN-FACUNDO, M. J.; SOLER-CABEZAS, J. L.; MENDOZA-ROCA, J. A.; VINCENT-VELA, M. C.; BES-PIÁ, A.; DOÑATE-HERNÁNDEZ, S. A study of the osmotic membrane bioreactor process using a sodium chloride solution and an industrial effluent as draw solutions. *Chemical Engineering Journal*, v. 322, p. 603-610, 2017.

LUO, W.; HAI, F. I.; PRICE, W. E.; ELIMELECH, M.; NGHIEM, L. D. Evaluating ionic organic draw solutes in osmotic membrane bioreactors for water reuse. *Journal of Membrane Science*, v. 514, p. 636-645, 2016.

LUO, W.; PHAN, H. V.; LI, G. X.; HAI, F. I.; PRICE, W. E.; ELIMELECH, M.; NGHIEM, L. D. An Osmotic Membrane Bioreactor–Membrane Distillation System for

Simultaneous Wastewater Reuse and Seawater Desalination: Performance and Implications. *Environmental Science & Technology*, v. 51, p. 14311–14320, 2017a.

LUO, W.; PHAN, H. V.; XIE, M.; HAI, F. I.; PRICE, W. E.; ELIMELECH, M.; NGHIEM, L. D. Osmotic versus conventional membrane bioreactors integrated with reverse osmosis for water reuse: Biological stability, membrane fouling, and contaminant removal. *Water Research*, v. 109, p. 122-134, 2017b.

MOSER, P. B.; BRETAS, C.; PAULA, E. C.; FARIA, C.; RICCI, B. C.; CERQUEIRA, A. C. F. P.; AMARAL, M. C. S. Comparison of hybrid ultrafiltration-osmotic membrane bioreactor and conventional membrane bioreactor for oil refinery effluent treatment. *Chemical Engineering Journal*, v. 378, p. 121952, 2019.

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, 2018.

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, p. 44-53, 2018.

PATHAK, N.; FORTUNATO, L.; LI, S.; CHEKLI, L.; PHUNTSO, S.; GHAFFOR, N.; LEIKNES, T.; SHON, H. K. Evaluating the effect of different draw solutes in a baffled osmotic membrane bioreactor-microfiltration using optical coherence tomography with real wastewater. *Bioresource Technology*, v. 263, p. 306–316, 2018a.

PATHAK, N.; LI, S.; KIM, Y.; CHEKLI, L.; PHUNTSO, S.; JANG, A.; GHAFFOR, N.; LEIKNES, T.; SHON, H. K. Assessing the removal of organic micropollutants by a novel baffled osmotic membrane bioreactor-microfiltration hybrid system. *Bioresource Technology*, v. 262, p. 98-106, 2018b.

PETROBRAS. Recursos Hídricos. Disponível em: <https://petrobras.com.br/pt/>. Acesso em: 19 de Outubro 2019.

QIU, G.; ZHANG, S.; RAGHAVAN, D. S. S.; DAS, S.; TING, Y. The potential of hybrid forward osmosis membrane bioreactor (FOMBR) processes in achieving high throughput treatment of municipal wastewater with enhanced phosphorus recovery. *Water Research*, v. 105, p. 370-382, 2016.

SHI, Y.; HUANG, J.; ZENG, G.; GU, Y.; CHEN, Y.; HU, Y.; TANG, B.; ZHOU, J.; YANG, Y.; SHI, L. Exploiting extracellular polymeric substances (EPS) controlling strategies for performance enhancement of biological wastewater treatments: An overview. *Chemosphere*, v. 180, p. 396-411, 2017.

SIDDIQUE, M. S.; KHAN, S. J.; SHAHZAD, M. A.; NAWAZ, M. S.; HANKINS, N. P. Insight into the effect of organic and inorganic draw solutes on the flux stability and

sludge characteristics in the osmotic membrane bioreactor. *Bioresource Technology*, v. 249, p. 758-766, 2018.

SONG, X.; XIE, M.; LI, Y.; LI, G.; LUO, W. Salinity build-up in osmotic membrane bioreactors: Causes, impacts, and potential cures. *Bioresource Technology*, v. 257, p. 301-310, 2018.

SUN, Y.; TIAN, J.; ZHAO, Z.; SHI, W.; LIU, D.; CUI, F. Membrane fouling of forward osmosis (FO) membrane for municipal wastewater treatment: A comparison between direct FO and OMBR. *Water Research*, v. 104, p. 330–339, 2016.

TRUSSEL, R. R. *Understanding Water Reuse*. Washington: National Academies Press, 2012.

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, 2019.

WANG, X.; CHANG, V. W. C.; TANG, C. Y. Osmotic membrane bioreactor (OMBR) technology for wastewater treatment and reclamation: Advances, challenges, and prospects for the future. *Journal of Membrane Science*, v. 504, p. 113-132, 2016.

WANG, X.; WANG, C.; TANG, C. Y.; HU, T.; LI, X.; REN, Y. Development of a novel anaerobic membrane bioreactor simultaneously integrating microfiltration and forward osmosis membranes for low-strength wastewater treatment. *Journal of Membrane Science*, v. 527, p. 1-7, 2017a.

WANG, X.; ZHAO, Y.; LI, X.; REN, Y. Performance evaluation of a microfiltration-osmotic membrane bioreactor (MF-OMBR) during removing silver nanoparticles from simulated wastewater. *Chemical Engineering Journal*, v. 313, p. 171-178, 2017b.

XIAO, D.; TANG, C. Y.; ZHANG, J.; LAY, W. C. L.; WANG, R.; FANE, A. G. Modeling salt accumulation in osmotic membrane bioreactors: Implications for FO membrane selection and system operation. *Journal of Membrane Science*, v. 366, p. 314- 324, 2011.

ZHAO, S.; ZOU, L. Relating solution physicochemical properties to internal concentration polarization in forward osmosis. *Journal of Membrane Science*, v. 379, p. 459-467, 2011.

8 RECUPERAÇÃO DA SOLUÇÃO OSMÓTICA EM BIORREATOR OSMÓTICO HÍBRIDO

8.1 Contextualização

Nos processos de biorreatores com membranas osmóticas, à medida em que o efluente permeia a membrana densa, a diferença de pressão osmótica diminui, em virtude da difusividade do soluto e da diluição pela presença da corrente tratada. Assim, é necessária a reposição periódica da solução concentrada a fim de garantir a pressão inicial do sistema, além da manutenção do gradiente de pressão osmótica através da membrana (Van Der Bruggen et al., 2015). Desse modo, é possível aumentar a porcentagem de recuperação, minimizar o descarte de soluções e o custo do processo, e a recuperação da solução osmótica se torna atrativa. Sobretudo, para possibilitar o aporte da corrente de reuso para aplicações de interesse, os fluidos precisam ser separados. Neste sentido, o acoplamento de tecnologias que possibilitem a reconcentração da solução osmótica, faz-se necessário (Shahzad et al., 2019).

Tecnologias de membranas têm sido empregadas para viabilizar a separação do efluente tratado da solução osmótica, promovendo sua reconcentração e tornando possível o aporte para o mesmo processo. Cabe destacar que a separação das correntes neste contexto é basicamente do soluto presente na solução osmótica, visto que, com o uso da membrana de osmose direta, é possível reter composto de baixa massa molar.

Inseridas neste contexto, os processos de osmose inversa, destilação por membranas e nanofiltração podem ser empregados. Faz-se necessário avaliar potenciais de incrustação, resistência das membranas, além do decaimento do fluxo e consumo energético.

Parveen e Hankins (2021), acoplaram as tecnologias de osmose direta e destilação por membranas para garantir a operação contínua do sistema integrado, com o objetivo de avaliar seu desempenho no tratamento de efluente sintético municipal. Segundo os autores, a operação conjugada proporciona elevada qualidade do permeado gerado, visto que a membrana só permite a passagem de vapores, baixa tendência à incrustação (por causa da membrana ser hidrofóbica).

No que tange a integração da osmose inversa à osmose direta, a literatura reporta diversos estudos. Conforme Awad e colaboradores (2019), o uso da osmose inversa tem sido avaliado como processo de recuperação da solução osmótica, tanto teoricamente e experimentalmente, na última década. Nesse trabalho de revisão, dos 15 projetos avaliados, 8 utilizaram a osmose inversa como última etapa do processo e integração com o sistema osmótico, o que se pode inferir, como a tecnologia de OI é amplamente utilizada para separar as correntes geradas no processo híbrido (solução osmótica e água de reuso).

Avaliações técnicas e econômicas apontaram que ao utilizar o processo de OI à jusante da OD, o consumo energético global do sistema pode ser reduzido (SINGH et al., 2021). Tais avaliações foram também observadas quando, ao utilizar a água do mar vermelho como solução osmótica no tratamento de efluente sanitário, Yangali-Quintanilla e colaboradores (2011), verificaram uma economia energética de 1,3 - 1,5 kWh/m³, evidenciando um fator promissor para o uso em escala comercial. Ainda, Wan e colaboradores (2018), também evidenciaram que o consumo pode ser reduzido de 1,95 para 1,47 kWh/m³ nesse tipo de integração. Concomitante, demais avaliações reportam que o processo híbrido, OD-OI, é economicamente favorável em recuperações que alcancem até 63% (Cath et al., 2010).

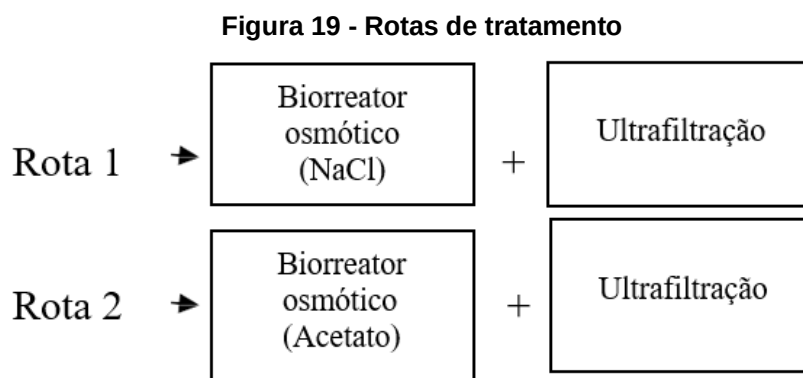
8.2 Objetivo

Diante o exposto, o objetivo do capítulo foi avaliar o processo de osmose inversa na recuperação das soluções osmóticas, utilizadas no processo de biorreatores híbridos operados com NaCl e CH₃COONa, a fim de utilizá-las novamente no processo. Além de separar a corrente de água a ser reutilizada no processo de refinaria de petróleo. Dessa forma, reduzir gastos energéticos e operacionais.

8.3 Metodologia e Protocolo experimental

8.3.1 Processos geradores da solução osmótica a ser recuperada

Durante a operação do biorreator híbrido, as soluções osmóticas foram preservadas com o objetivo de avaliar sua recuperação. Os processos propostos para a tratabilidade do efluente de refinaria de petróleo, o qual geraram soluções osmóticas distintas, estão representados conforme Figura 19.



Fonte: Elaborado pela autora.

Ambas as soluções osmóticas foram preparadas para atingir a pressão osmótica de 15 bar. Semanalmente, era realizada a troca no tanque de recirculação e as correntes foram preservadas até que o processo fosse finalizado.

8.3.2 Protocolo experimental

A tecnologia de osmose inversa (OI) foi selecionada para a recuperação da solução osmótica. Para o processo utilizando o cloreto de sódio, foi selecionada a membrana BW60. Já para a operação com o acetato de sódio, a membrana LP2540 foi utilizada, Tabela 3.

Tabela 3 - Característica das membranas de osmose inversa

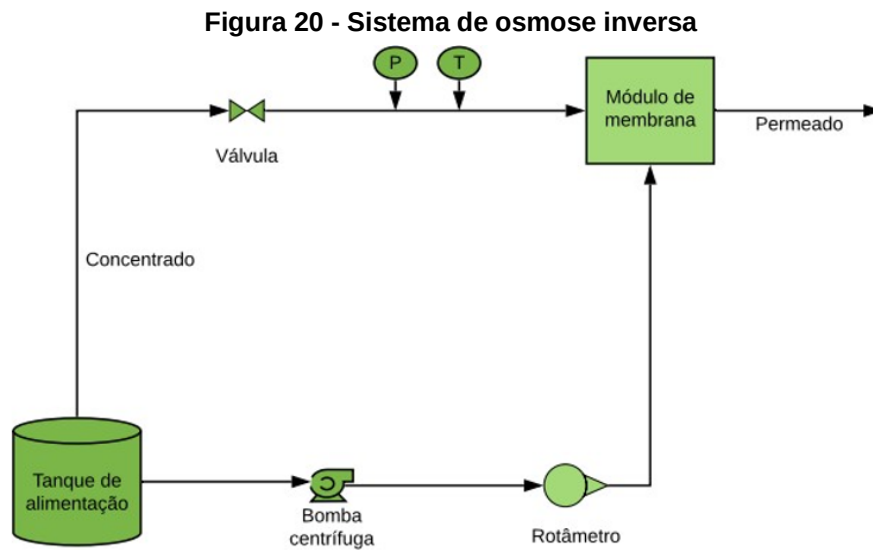
Membrana	BW 60 Dupont	LP 2540 Dupont
Área (m ²)	0,5	2,6
Configuração	Espiral	Espiral
Composição química	Poliamida	Poliamida
Rejeição sal	99%*	> 99,2%* NaCl

*Condições de teste especificadas pelo fabricante: 500ppm NaCl (LP2540) e 250 ppm (BW60) 25°C, 15% de recuperação a 10 bar.

Fonte: Elaborado pela autora.

As correntes originadas do biorreator osmótico, permeado e solução osmótica foram encaminhadas para uma unidade adaptada de osmose inversa, para serem separadas. Essa unidade compreende um tanque de alimentação (permeado juntamente da solução osmótica), uma bomba centrífuga conectada a um rotâmetro

para verificar a vazão de alimentação, válvula para ajuste de pressão, termômetro e uma célula de aço inoxidável para inserir a membrana Figura 20.



A área de membrana disponível para a configuração espiral é de 0,5 m².

8.3.3 Cálculos

O fluxo permeado volumétrico (J) de osmose inversa foi calculado em termos de litros por metro quadrado por hora ($L \cdot m^{-2} \cdot h^{-1}$) de acordo com a Equação (10).

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

em que A é a área efetiva do módulo de membrana para permeação, V é o volume de permeado coletado no intervalo Δt .

O fluxo normalizado a 25°C foi corrigido em relação a viscosidade do fluido, conforme Equação (11).

$$J = \frac{V}{A \cdot \Delta t} \cdot \frac{\mu(T)}{\mu(25^\circ\text{C})} \quad (11)$$

em quem J é fluxo permeado normalizado à 25°C; $\mu(T)$ é a viscosidade da água na temperatura do processo e $\mu(25^\circ\text{C})$ é a viscosidade da água à 25°C.

A permeabilidade hidráulica da membrana (K) foi obtida por meio da linearização da relação do fluxo de permeado de água pura normalizado (J) pela pressão aplicada (ΔP) à 12, 10, 8, 6 e 4 bar. A medição foi realizada em fluxo tangencial-axial. Os ensaios foram realizados em triplicata, mantendo uma vazão constante e variando a pressão aplicada.

De acordo com a série de modelos simplificados de resistência, a resistência à filtração total pode ser dividida em resistência à membrana e resistência à filtração. A resistência à filtração da membrana (R_M) foi determinada conforme Equação (12).

$$R_M = \frac{1}{K \cdot \mu (25^\circ C)} \quad (12)$$

na qual K é a permeabilidade hidráulica da membrana e $\mu(25^\circ C)$ é a viscosidade da água à $25^\circ C$.

A resistência total à incrustação à filtração (R_f) foi calculada baseada nos valores normalizados do fluxo de permeado do efluente (J_{sd}) obtido próximo ao final de cada experimento (Equação (13)). A resistência inclui a concentração de polarização, adsorção de componentes na superfície da membrana e o *scaling*.

$$R_f = \frac{\Delta P - \Delta \pi}{\mu (25^\circ C) \cdot J_{sd}} - R_M \quad (13)$$

na qual $(\Delta P - \Delta \pi)$ é a pressão efetiva do processo (pressão aplicada menos pressão osmótica).

A resistência à incrustação (R_f) é a combinação da resistência causada pelo *fouling* reversível (R_{fr}) e a camada do *fouling* irreversível (R_{fir}).

O consumo de energia específico (SEC) foi calculado a partir da relação entre a taxa de trabalho realizada pela bomba (W_{pump}) e a taxa de fluxo permeado (Q_p) conforme Equação (14 (Zhu et al., 2009) e Equação (15.

$$SEC = \frac{W_{pump}}{Q_p} \quad (14)$$

$$W_{pump} = \Delta P \cdot Q_f \quad (15)$$

na qual Q_f é o fluxo volumétrico da alimentação e Δp é a pressão aplicada.

A recuperação do permeado pelo processo de OI (Y) foi calculada usando a Equação (16).

$$Y = \frac{Q_p}{Q_f} \quad (16)$$

na qual Q_p é a taxa de fluxo permeado e Q_f é o fluxo volumétrico da alimentação.

Combinando as Equações (13, (14, (15 e (16, a equação para determinar o SEC pode ser escrita da forma

$$SEC = \frac{\Delta P}{Y} \quad (17)$$

na qual SEC é o consumo de energia específico, ΔP é a variação de pressão e Y é a recuperação do permeado pelo processo de OI.

8.3.4 Potencial de incrustação

Para investigar os mecanismos de incrustação (reversíveis ou irreversíveis), o modelo empírico/matemático de Hermia tem sido utilizado com sucesso, podendo ser aplicado na maior parte dos casos práticos. O "modelo de Hermia" (HERMIA, 1982) caracteriza a incrustação por meio da análise do fluxo de permeado em processos com configuração de escoamento transversal. Tal modelo assume que o transporte de sólidos para a superfície da membrana ocorre por convecção, não considerando o fluxo em direção oposta por difusão ou outras forças. Além disso, as partículas são consideradas esféricas e a membrana plana com poros uniformes. Hermia (1982) desenvolveu quatro modelos para os principais tipos de incrustação de membranas em regime de permeação transversal, sendo eles: bloqueio completo, bloqueio padrão, bloqueio intermediário e formação de torta. Posteriormente, Field e

colaboradores (1995) adaptaram o modelo para aplicação em sistemas com fluxo tangencial.

$$\frac{d^2t}{dV^2} = k \cdot \left(\frac{dt}{dV}\right)^n \quad (18)$$

$$-\frac{dJ}{dt} \cdot J^{n-2} = k \cdot (J - J^*) \quad (19)$$

onde k e n são constantes de característica do mecanismo de permeação e do *fouling*, enquanto J é o fluxo inicial e J^* fluxo em estado estacionário.

As equações linearizadas dos mecanismos de bloqueio de poros descrito pelo modelo de Hermia são:

i. Formação de torta ($n = 0$)

$$\frac{1}{J_P^2} = \frac{1}{J_0^2} + k \cdot t \quad (20)$$

ii. Bloqueio intermediário ($n = 1$)

$$\frac{1}{J_P} = \frac{1}{J_0} + k \cdot t \quad (21)$$

iii. Bloqueio padrão ($n = 1,5$)

$$\frac{1}{J_P^{0,5}} = \frac{1}{J_0^{0,5}} + k \cdot t \quad (22)$$

iv. Bloqueio completo

$$\ln J_P = \ln J_0 - k \cdot t \quad (23)$$

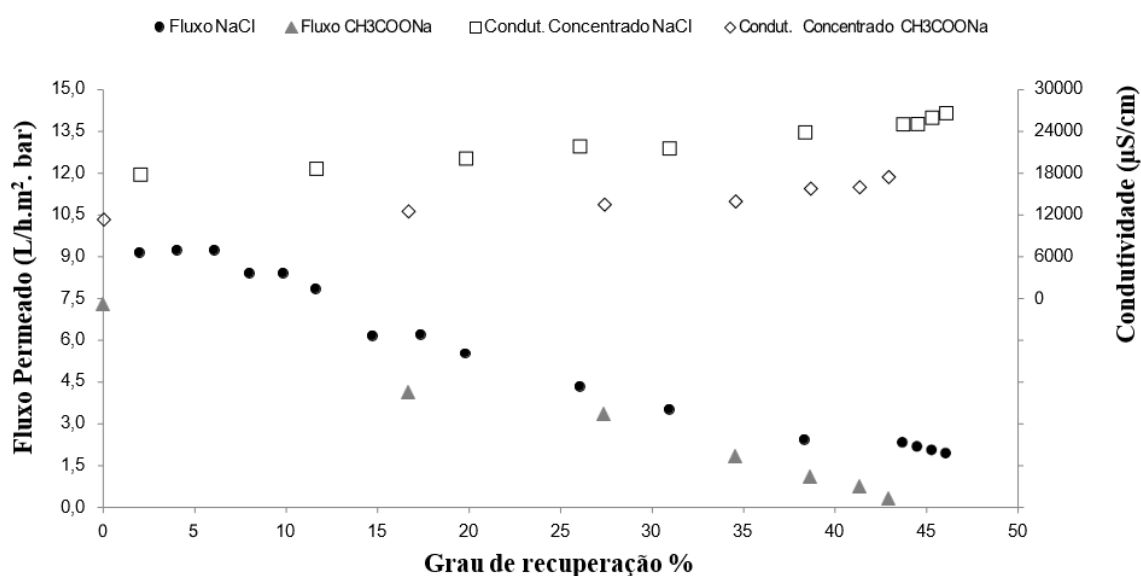
onde J_p é o fluxo de permeado, J_0 é o fluxo inicial, k é a constante e t é o tempo.

8.4 Resultados e discussão

8.4.1 Condutividade elétrica, fluxo operacional e grau de recuperação

A alimentação da unidade de osmose inversa consistiu na solução osmótica e permeado produzidos pela membrana de OD no $\text{BRM}_{\text{O}+\text{UF}}$. Com o objetivo de gerar uma corrente com característica aplicáveis ao processo do refino. Durante o processo de recuperação da solução osmótica, a vazão foi mantida em 2,4 L/h (estabilidade da unidade de trabalho). O sistema de osmose inversa foi operado em batelada com retorno do concentrado da solução osmótica de $0,3 \text{ mol.L}^{-1}$, equivalente à pressão osmótica de 15 bar ser alcançada. A solução inicial do NaCl e CH_3COONa , apresentaram valores de 9,46 mS/cm e 17,70 mS/cm, respectivamente, como mostra a Figura 21.

Figura 21 - Condutividade elétrica, fluxo operacional e grau de recuperação durante a recuperação da solução osmótica



Nota: Faixa condutividade elétrica solução matriz: NaCl 26 à 27mS/cm, CH_3COONa 5 à 17mS/cm.

Fonte: Elaborado pela autora.

Observa-se um declínio exponencial do fluxo de permeado com o aumento do grau de recuperação, que pode ser atribuído aos fenômenos de polarização por concentração, incrustação da membrana e/ou deposições.

Os valores de fluxo permeado reduzidos em relação ao fluxo permeado da membrana alimentada com água foram percebidos desde o início da operação e, podem se dar por alguns fatores. O primeiro pode estar relacionado à alta pressão osmótica da SO

a ser recuperada que reduz a força motriz efetiva ($\Delta\pi$) que consequentemente reduz o fluxo. Enquanto o outro fator é formação de incrustação, que tem seu efeito observado no decaimento do J/J_0 . Inicialmente o fluxo do acetato de sódio foi maior que o NaCl, isso pode se dar pelo fato de que o acetato possui menor osmolalidade que o NaCl, o que faz com que o $\Delta\pi$ exercido pelo acetato por uma mesma quantidade de acetato e NaCl seja menor. Além disso, a condutividade elétrica inicial do teste do acetato (9,46 mS/cm) é menor que o NaCl (16,42 mS/cm). Esses fatores levam a menores valores de $\Delta\pi$ na recuperação do acetato e, consequentemente, maiores valores de fluxo permeado (menor perda de fluxo em comparação à membrana nova permeando água).

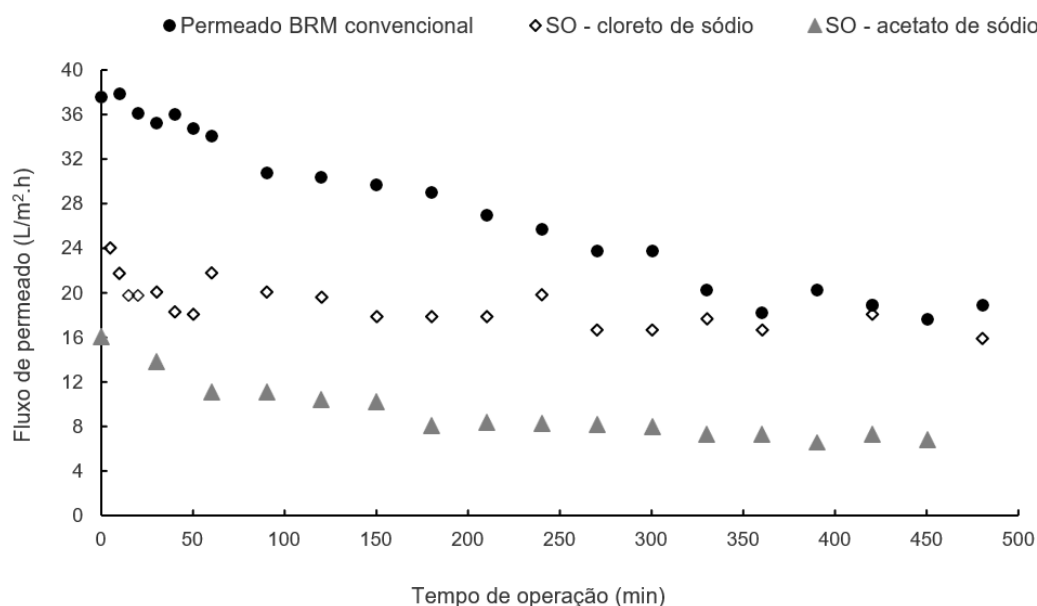
Em função dos dados obtidos, o grau de recuperação foi avaliado até 46% para a solução de cloreto de sódio e de aproximadamente 43% para o acetato de sódio, valor que permitiu a completa recuperação da solução osmótica. Ademais, a inclinação do gráfico na recuperação do NaCl foi de -0,018 e para o acetato foi de - 0,016. Desse modo, pode ser atribuído o maior potencial incrustante da solução osmótica de acetato em comparação ao cloreto de sódio, o que corrobora o maior potencial incrustante do líquido reacional durante a operação com este fluido. Além disso, alguns compostos do líquido reacional provavelmente podem ter passados através da OD e atingidos a OI.

8.4.2 Comparação da integração da osmose inversa integrada ao BRMO e ao BRM

A Figura 22 apresenta o fluxo permeado durante o tempo de operação em sistema convencional de biorreator com membrana e, sistema osmótico com soluções osmóticas distintas, em sistemas de osmose inversa.

Observa-se que durante a operação da osmose inversa com a solução osmótica de acetato de sódio, o potencial de incrustação foi mais acentuado comparado ao permeado de BRM convencional e à solução osmótica de cloreto de sódio. Contudo, é provável que num tempo maior de experimentação a queda no fluxo com permeado do BRM seja maior que as outras, levando a uma menor atratividade da configuração BRM+OI em comparação a BRM_{O+OI}.

Figura 22 - Comparação da osmose inversa em sistema de BRM convencional e osmótico



O resultado corrobora com o maior valor da constante k (Tabela 4), que indica uma severa incrustação quando seu resultado é elevado. Segundo Vela e colaboradores (2009), depende da pressão transmembranar, da viscosidade dinâmica do permeado, da área bloqueada por unidade de fluxo de permeado e da resistência intrínseca da membrana. Neste contexto, a operação com maior pressão aplicada durante o uso da osmose inversa contribuiu para o aumento da incrustação.

Tabela 4 - Aplicação do modelo de Hermia

Alimentação	Bloqueio completo			Bloqueio padrão		
	J_0^a ($L.m^2.h^{-1}$)	k^b (m)	R^2	J_0 ($L.m^2.h^{-1}$)	k (m)	R^2
Permeado BRM _{UF}	35,0	0,0813	0,96	36,9	0,0094	0,98
SO NaCl	19,3	0,0188	0,78	19,3	0,0022	0,80
SO	13,1	0,1020	0,88	13,2	0,0160	0,89
Alimentação	Bloqueio intermediário			Torta		
	J_0 ($L.m^2.h^{-1}$)	k^b (m)	R^2	J_0 ($L.m^2.h^{-1}$)	k (m)	R^2
Permeado BRM _{UF}	40,9	0,0045	0,98	35,6	0,0005	0,96
SO NaCl	19,3	0,0011	0,82	20,2	0,0002	0,93
SO	13,4	0,0110	0,91	12,9	0,0005	0,93

Fonte: Elaborado pela autora.

No modelo de Hermia, modificado para membranas densas, os mecanismos de incrustação para o permeado BRM_{UF} ocorreram principalmente devido ao bloqueio padrão e intermediário dos poros. Já para o sistema alimentado com as soluções osmóticas de cloreto de sódio e de acetato de sódio, a incrustação ocorreu

principalmente por formação de torta, o que pode estar atribuída provavelmente pela formação de *scaling*, devido à alta concentração de sal. Para a operação do biorreator convencional, a formação de SMP e EPS, caracterizada pela presença de compostos recalcitrantes de origem do efluente de refinaria, também pode ter contribuído para a formação de torta.

Observa-se que o bloqueio completo de poros durante a operação com a solução osmótica de acetato de sódio, demonstrou ser aproximadamente 1,3 vezes maior comparado ao efluente de sistema convencional e, 5,4 vezes maior que a solução de cloreto de sódio.

Ao observar as resistências nas operações distintas (Tabela 5), infere-se que os resultados de resistência total e à filtração, foi maior quando o sistema de osmose inversa foi alimentado com a solução osmótica de acetato de sódio.

Tabela 5 - Avaliação da resistência

Alimentação	J_W^a (L/m ² .h)	$J_{SD_0}^b$ (L/m ² .h)	$J_{SD_f}^c$ (L/m ² .h)	π (bar)	Resistência Hidráulica		SEC ^f (kWh m ⁻³ m ⁻²)
					R _t ^d	R _f ^e	
Permeado BRM _{UF}	56,70	37,90	17,60	0,21	2,25 E ⁺¹⁴	1,55 E ⁺¹⁴	0,87
S. Osmótica NaCl	46,60	24,00	15,80	4,03	1,53 E ⁺¹⁴	1,01 E ⁺¹⁴	0,97
S. Osmótica CH ₃ COONa	56,5	18,67	6,75	3,88	3,66 E ⁺¹⁴	3,23 E ⁺¹⁴	2,28

a - fluxo água, b - fluxo permeado inicial, c - fluxo permeado final, d - resistência total, e - resistência à filtração, f - consumo de energia específico.

Fonte: Elaborado pela autora.

A literatura reporta que os sistemas híbridos de osmose direta oferecem várias vantagens operacionais incluindo a redução da incrustação orgânica e inorgânica (Bamaga et al., 2011) e, como observado na operação com o cloreto de sódio, contribui para a diminuição do consumo energético. Apesar da operação da osmose inversa com a solução de acetato de sódio demandar um consumo energético superior às demais operações, destaca-se a importância de realizar a recuperação da solução osmótica com outro sistema.

8.4.3 Qualidade do Permeado

Em função do elevado gasto energético quando utilizada a solução osmótica de acetato de sódio, tornando inviável separar o permeado quando comparado ao uso

do cloreto de sódio, considerou-se a caracterização da corrente de permeado para a operação que conferiria menor custo operacional (Tabela 6).

Tabela 6 - Características do permeado

Parâmetro	Unidade	Alimentação	BRM _{UF}		BRM _{O+UF} (NaCl)		Sistemas de Resfriamento ^a
			UF	OI		OI	
Amônia	mg.L ⁻¹	36,00 ± 4,00	2,0 ± 4,0	-	2,0 ± 4,0	0,2	1
DQO	mg.L ⁻¹	336,00 ± 190,00	68,0 ± 25,0	1,53	34,0 ± 20,0	n.d.	75
COD	mg.L ⁻¹	48,54 ± 16,05	17,02 ± 3,20	1,10	9,04 ± 1,86	< 1,0	-
Turbidez	NTU	54,00 ± 35,20	0,61 ± 0,59	-	1,11 ± 0,32	-	50
Condutividade	mS.cm ⁻¹	2,30 ± 0,60	2,30 ± 0,70	0,05	2,40 ± 0,40	3,7	-
Cloreto	mg.L ⁻¹	484,00 ± 75,00	465,00 ± 37,00	21,00	498,00 ± 75,00	443,0	500
Alcalinidade	mg.L ⁻¹	236,00 ± 45,00	55,00 ± 46,00	-	47,00 ± 29,00	-	350
Sulfato	mg.L ⁻¹	146,00 ± 25,00	140,00 ± 17,00	20,00	155,00 ± 31,00	15	200
Cálcio	mg.L ⁻¹	-	-	-	-	1,6	100
Magnésio	mg.L ⁻¹	-	-	-	-	n.d.	-
SST	mg.L ⁻¹	-	-	-	-	21,0	100

Fonte: Elaborado pela autora.

O permeado gerado apresentou requisitos para reuso em sistemas de resfriamento nas refinarias de petróleo. Pode ser observada a qualidade da corrente em termos de matéria orgânica, COD e amônia.

Devido à limitação da unidade (no presente estudo) de osmose inversa em operar com pressões superiores a 10 bar, observou-se a redução da rejeição ao cloreto de sódio, evidenciado pelo aumento da concentração (condutividade e cloreto) do permeado da OI do BRM_{O+UF}. Esse fato está relacionado ao aumento da concentração do NaCl retido, que resulta em uma maior difusão do soluto, devido à elevação do gradiente de concentração.

8.5 Conclusão

Durante a recuperação das soluções osmóticas, a recuperação foi de 43 e 46 % para o CH₃COONa e NaCl respectivamente, sendo atribuído o maior potencial incrustante da solução osmótica de acetato, o que corrobora o maior potencial incrustante do líquido reacional durante a operação com este fluido.

Recuperar a solução osmótica implica em economia para o processo, além do aumento da sustentabilidade no parque do refino e demais processos industriais. Apesar de ser necessário incluir o uso de outra tecnologia subsequente, como a osmose inversa, é importante destacar que a corrente a ser recuperada, por conter

menor teor de íons e, conseqüentemente menos compostos recalcitrantes, aumenta a vida útil da membrana a ser aplicada, assim contribuindo para a redução dos custos operacionais e menor geração de resíduos. Ademais, busca-se a efetividade em relação ao tempo para a permeação e geração de permeado pronto para aplicação na indústria.

8.6 Referências – Capítulo 8

AWAD, A. M., JALAB, R., Minier-Matar, J., ADHAM, S., Nasser, M. S., & Judd, S. J. The status of forward osmosis technology implementation. **Desalination**, 461, 10-21, 2019.

CATH, Tzahi Y. et al. A multi-barrier osmotic dilution process for simultaneous desalination and purification of impaired water. **Journal of membrane science**, v. 362, n. 1-2, p. 417-426, 2010.

HERMIA, J. Constant pressure blocking filtration laws - application to power-law non-new tonian fluids. Transactions of the Institution of Chemical Engineers, v. 60, p. 183–187, 1982. PARVEEN, Fozia; HANKINS, Nick. Integration of Forward Osmosis Membrane Bioreactor (FO-MBR) and Membrane Distillation (MD) units for water reclamation and regeneration of draw solutions. **Journal of Water Process Engineering**, v. 41, p. 102045, 2021.

YANGALI-QUINTANILLA, V., Li, Z., Valladares, R., Li, Q., & Amy, G. (2011). Indirect desalination of Red Sea water with forward osmosis and low-pressure reverse osmosis for water reuse. **Desalination**, 280(1-3), 160-166, 2011.

SHAHZAD, Muhammad Aamir; KHAN, Sher Jamal; SIDDIQUE, Muhammad Saboor. Draw solution recovery using direct contact membrane distillation (DCMD) from osmotic membrane bioreactor (Os-MBR). **Journal of Water Process Engineering**, v. 30, p. 100484, 2019.

SINGH, Satish Kumar; SHARMA, Chhaya; MAITI, Abhijit. A comprehensive review of standalone and hybrid forward osmosis for water treatment: Membranes and recovery strategies of draw solutions. **Journal of Environmental Chemical Engineering**, p. 105473, 2021.

VAN DER BRUGGEN, Bart; LUIS, Patricia. Forward osmosis: understanding the hype. **Reviews in Chemical Engineering**, v. 31, n. 1, p. 1-12, 2015.

WAN, Chun Feng; CHUNG, Tai-Shung. Techno-economic evaluation of various RO+ PRO and RO+ FO integrated processes. **Applied energy**, v. 212, p. 1038-1050, 2018.

9 TRATAMENTO DE EFLUENTE DE REFINARIA POR BIORREATOR OSMÓTICO E O IMPACTO DA SOLUÇÃO OSMÓTICA DE MENOR DIFUSIVIDADE NO DESEMPENHO DO PROCESSO

9.1 Introdução

Uma visão geral dos diferentes usos de consumo da água demonstrou que as atividades industriais são um dos setores que mais demandam água (ONU, 2017). Neste contexto, as indústrias de refino de petróleo precisam de aproximadamente um metro cúbico de água por metro cúbico de óleo processado, o que pode resultar em até 1,6 metros cúbicos de efluente para posterior tratamento e disposição (MOSEER et al., 2019). Para assumir parte de suas responsabilidades ambientais, as indústrias de refino de petróleo passaram a dar atenção especial ao reuso da água (RONQUIM et al., 2020; HANSEN et al., 2019). Os benefícios relacionados a essa prática representam não apenas uma alternativa para garantir os recursos naturais, mas também garantir a competitividade das refinarias no futuro.

Os BRMO combinam processos físicos e biológicos visando o tratamento de águas residuárias e obtenção de permeados de alta qualidade. A tecnologia foi proposta inicialmente com o objetivo de superar duas grandes desvantagens relacionadas aos biorreatores de membrana convencionais, que operam com membrana de UF ou MF. Originalmente, as membranas porosas (UF e MF) teriam uma rejeição menor para compostos de baixa massa molar, incluindo íons, contaminantes orgânicos e compostos recalcitrantes. Além disso, as membranas de UF e MF apresentam elevado potencial de incrustação, o que por sua vez impacta a produtividade do processo, aumenta os requisitos de energia e os custos de operação (HOLLOWAY et al., 2015).

Por outro lado, as membranas de OD em sistemas BRMO têm uma alta taxa de rejeição de espécies dissolvidas e um menor potencial de incrustação. Nestes processos, a permeação de água ocorre devido a um gradiente de pressão osmótica através da interface da membrana. Mas, pode ocorrer o acúmulo de salinidade e a interferência no processo biológico.

Considerando a complexidade do efluente de refinaria e o alto teor de compostos recalcitrantes (ALKMIM et al., 2017), o controle da salinidade torna-se um fator importante quando o BRMO é considerado para seu tratamento.

Em estudo anterior (MOSEER et al., 2019), compararam a operação de um BRMO_{UF} híbrido à um BRM convencional no tratamento de efluente de refinaria. O BRMO_{UF} operou com solução de cloreto de sódio como SO. A inclusão de um módulo OD levou a um aumento na remoção de COD, que melhorou de 66 para 99,6% ao introduzir o módulo de OD no BRM. Apesar dos resultados promissores, as simulações demonstraram que o acúmulo de salinidade dentro do reator pode atingir valores próximos a 17 g/L devido às altas porcentagens de rejeição pela membrana OD, o que é aumentado pela difusão inversa do sal. Neste contexto, fica evidente a importância do uso da membrana de UF para aliviar a carga salina do sistema, sendo que, sua não utilização, a salinidade poderia alcançar valores bem expressivos. Contudo, o reuso do permeado da UF é restrito, principalmente em indústria de refino de petróleo, onde o grau de pureza da água é elevado. Assim, avaliar demais alternativas para o controle da salinidade se torna atrativo.

Uma alternativa para controlar o acúmulo de salinidade em um BRMO é usar um sal de baixa difusividade. Luo et al. (2016) avaliaram dois sais orgânicos iônicos (acetato de sódio e ácido etilenodiaminotetracético dissódico) durante uma operação de um BRMO, e compararam seu desempenho quando operado com cloreto de sódio (NaCl) em um tratamento de esgoto municipal sintético. Apesar do fluxo de água ligeiramente menor quando os sais orgânicos foram usados, o fluxo inverso foi consideravelmente menor em comparação ao NaCl, além da menor taxa de incrustação. Além disso, quando operado com acetato de sódio, a atividade da biomassa aumentou e resultou em uma maior taxa de biodegradação. Moser e colaboradores (2021), ao avaliarem o impacto da solução osmótica no processo de tratamento de efluente de refinaria de petróleo, observaram que a aplicação da solução osmótica de acetato de sódio contribuiu para a manutenção da biomassa quando comparado à operação com a solução osmótica de cloreto de sódio.

A importância de uma SO adequada foi reforçada no estudo realizado por Achilli et al. (2010), porém para as de base inorgânica. Após um processo de triagem, o cloreto de

magnésio (MgCl_2) foi apontado como uma SO promissora, promovendo considerável fluxo de água com menor difusão inversa de sal. Ainda, em estudo de Arcanjo e colaboradores 2020, o uso do MgCl_2 foi avaliado e, incluindo o fator da baixa difusividade, apresentou resultados que impactaram positivamente no desempenho do biorreator osmótico. Além disso, em um processo de osmose inversa, o MgCl_2 teria um baixo potencial de incrustação, o que, segundo os autores, favoreceria a aplicação da solução osmótica em sistemas de tratamento de água e esgoto que possuam precursores de incrustação.

Ademais, sais de maior difusividade, maior fluxo inverso, como NaCl , implicam em uma reposição constante da solução osmótica, a fim de assegurar a força motriz adequada para a permeação de água e posterior recuperação. A partir dessas observações, é importante estabelecer uma SO adequada que garanta a viabilidade técnica e econômica dos BRMOs.

Diante o exposto, o estudo considerou a operação de BRMO no tratamento de efluente de refinaria de petróleo, no qual o desempenho do processo foi avaliado em termos de rejeição de contaminantes dissolvidos, degradação de compostos recalcitrantes e propensão a incrustação sobre membranas de OD. A fim de superar o acúmulo de salinidade dentro do reator, uma SO de menor difusividade (MgCl_2) foi investigada (a seleção deste soluto teve como base os estudos anteriores (ARCANJO et al., 2020), que resultou em maior fluxo de permeado e operações de OD mais estáveis). Além disso, devido à alta taxa de rejeição, característica das membranas OD, um maior tempo de residência do contaminante seria alcançado em um BRMO, o que se espera que aumente a eficiência do biorreator em termos de degradação de compostos recalcitrantes. Após a operação, espera-se que a configuração de reator utilizado nessa pesquisa possa gerar um permeado de elevada qualidade físico-química, atingindo as atuais perspectivas de reuso de água na indústria de refino de petróleo.

9.2 Materiais e métodos

9.2.1 Efluente de refinaria

Amostras foram coletadas após o processo de tratamento primário empregado por uma refinaria de Minas Gerais. As principais características físico-químicas são apresentadas na Tabela 7.

Tabela 7 - Características efluente de refinaria

Parâmetro	Unidade	Efluente
Amônia	mg/L	36,0 ± 4,0
DQO	mg/L	75,0 ± 21,0
Condutividade	mS/cm	2,3 ± 0,6
Óleos e graxas	mg/L	30,0 ± 225,0
Fenol	mg/L	17,0 ± 4,0
COD	mg/L	75,0 ± 21,0
Turbidez	NTU	54,0 ± 35,0

Fonte: Elaborado pela autora.

9.2.2 Solução osmótica

Solução de $MgCl_2$ foi utilizada como solução osmótica para operação do BRMO objetivando avaliar o seu desempenho quando um soluto de baixa difusividade é empregado. A pressão osmótica (π_{DS}) da solução preparada foi 15 bar (concentração de $MgCl_2$: 19.21 g/L preparada com água destilada).

9.2.3 Membranas de osmose direta

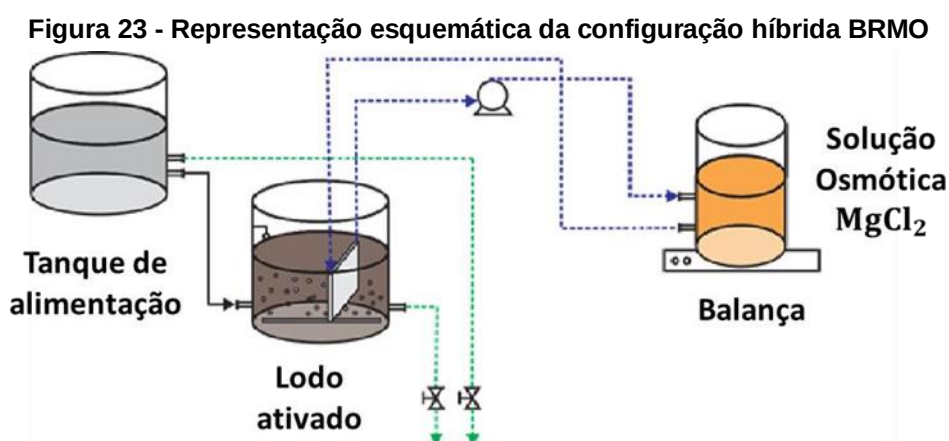
Membranas de osmose direta fabricadas pela *Fluid Technology Solutions* (FTS) (Albany, OR, USA), apresentada em estrutura assimétrica e composta por triacetato de celulose com suporte de poliéster, de resistência média da membrana (R_m): $6,1 \times 10^{14}$ 1/m), foi utilizada no BRMO, com uma área efetiva de membrana de 0,028 m².

9.2.4 Protocolo experimental

O BRMO (volume útil de 3,36 L) operou em regime contínuo (102 dias). Os módulos de OD foram posicionados submersos no lodo biológico (Figura 23).

O módulo foi acoplado a uma bomba peristáltica (Provitec, AWM 5000) para circulação da solução osmótica. A membrana OD foi operada continuamente sem qualquer procedimento de limpeza. Além disso, o sistema foi constantemente aerado por meio

de uma mangueira difusora instalada no fundo do tanque a uma vazão de $0,5 \text{ Nm}^3/\text{h}$. Durante a operação do BRMO, a concentração da SO foi ajustada semanalmente para garantir a força motriz necessária para a permeação da água. O tempo de retenção do lodo (TRL) foi fixado em 30 dias e o tempo de retenção hidráulica (TRH), em função das restrições do aparato experimental, foi de 25 ± 15 dias. É importante destacar que, em escala industrial, tempos consideravelmente reduzidos, podem ser aplicados. Além disso, a temperatura média dentro do reator foi de $24,5 \pm 1,1^\circ\text{C}$.



Fonte: Elaborado pela autora.

9.2.5 Metodologia Analítica

O efluente de refinaria, o permeado da OD e o sobrenadante do lodo, foram caracterizados seguindo os procedimentos estabelecidos *Standards Methods for Water and Wastewater Examination* (APHA, 2017) e os seguintes parâmetros: COD (analisador TOC-Shimadzu TOC- V CNP), condutividade elétrica (Hanna medidor de condutividade) nitrogênio total (TN, Cromatógrafo Metrohm 940 Professional IC Vario) e nitrogênio amoniacal (N-NH_3 ; Cromatógrafo Metrohm 940 Professional IC Vario). Absorbância em 254 nm foi medida usando um espectrofotômetro DR 3900 (Hach®). A espectroscopia de infravermelho com transformada de Fourier (FTIR; Shimadzu's IR Prestige 2.1) foi usada para identificar a dinâmica de remoção e retenção de poluentes pelo sistema BRMO. O potencial de incrustação, foi monitorado através de parâmetros como as substâncias poliméricas extracelulares (EPS) e produtos microbianos solúveis (SMP), além da qualidade do lodo. Para a quantificação de carboidratos e proteínas, foi utilizado o método fenol-ácido sulfúrico (DUBOIS et al., 1956) e Folin com um padrão de albumina bovina (LOWRY et al., 1951) respectivamente. Os sólidos suspensos totais do lodo (SST) e sólidos suspensos

voláteis (SSV) foram avaliados semanalmente, também de acordo com as orientações do *Standards Methods for Water and Wastewater Examination* (APHA, 2017). Finalmente, as membranas de OD foram caracterizadas antes e após uso por meio de Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) (Jeol JSM 6360LV) (Pioneer Si (Li) com resolução de 134eV) e raio-X difusivo de energia (EDX) analisador (Pioneer Si (Li) com resolução de 134eV).

9.2.6 Cálculos

O fluxo permeado (JOD) foi estimado pelo monitoramento do aumento na massa do tanque de SO empregando a Equação (24, onde A é o coeficiente de permeabilidade da membrana à água (0,67 L/m².h.bar), σ é a reflexão coeficiente, considerado igual a um quando a rejeição completa de sal é assumida, $\Delta\pi$ é a diferença de pressão osmótica através da membrana; π_{so} e π_F são a SO e a pressão osmótica de alimentação, respectivamente; A_m é a área da membrana ativa e $m_{DS_{T+1}} - m_{DS_t}$ é o aumento na massa de SO ao longo do tempo (Δt).

$$J_{OD} = A\sigma\Delta\pi = A\sigma(\pi_{so} - \pi_F) = \frac{m_{DS_{T+1}} - m_{DS_t}}{\Delta t \cdot A_m} \quad (24)$$

A equação de Van't Hoff (Equação (25) foi usada para calcular a pressão osmótica $\Delta\pi$, onde β é o fator de Van't Hoff para soluções iônicas, R_g a constante ideal do gás, T a temperatura absoluta (K) e C a concentração molar do soluto.

$$\pi = \beta \cdot R_g \cdot T \cdot C \quad (25)$$

O fluxo teórico de permeado JOD(s) foi estimado considerando a camada seletiva da membrana voltada para o efluente de alimentação com os modelos desenvolvidos por Loeb e colaboradores (1997) (Equações (26 e (27). Neste modelo, o declínio em $J_{FO(S)}$ é o resultado da diluição de SO dentro do suporte poroso. Nas Equações (26 e (27, B é para a permeabilidade do soluto e $J_{OD,0}$ o fluxo inicial de OD.

$$J_{OD(S)} = K_m \cdot \ln \left(\frac{A \cdot \pi_{OD} + B}{A \cdot \pi_F + J_{OD(S)} + B} \right) \quad (26)$$

$$K_m = J_{OD,0} \cdot \ln \left(\frac{A \cdot \pi_{SO} + B}{A \cdot \pi_{A_{Lim}} + J_{OD,0} + B} \right)^{-1} \quad (27)$$

A acumulação teórica de salinidade também foi simulada. Para isso, o modelo desenvolvido por Xiao et al. (2011) (Equação (28) foi usado. Na Equação (28, C_{ml} corresponde à salinidade dentro do lodo, θ_{SRT} ao tempo de retenção do lodo e θ_{HRT} ao tempo de retenção hidráulica.

$$C_{ml}^{steady} = \frac{\theta_{SRT}}{\theta_{HRT}^{in}} + \frac{\left(\frac{\theta_{SRT}}{\theta_{HRT}} - 1 \right)}{A \cdot B \cdot R_g \cdot T} \quad (28)$$

As resistências totais (R_t) e de incrustação (R_f) ao fluxo de OD foram estimadas pela Equação (29, onde μ corresponde à viscosidade da água.

$$R_t = R_f + R_m = \frac{\Delta\pi}{\mu \cdot J_{OD}} \quad (29)$$

A rejeição no BRMO (R_{OMBR}) foi determinada como na Equação (30. A rejeição pela membrana OD (R_{OD}) foi calculada pela Equação (31.

$$R_{OMBR} = \left[1 - \frac{C_{DS} \cdot (V_{DS,0} + \Delta V_{DS})}{\Delta V_{DS} \cdot C_F} \right] \cdot 100 \quad (30)$$

$$R_{OD} = \left[1 - \frac{C_{DS} \cdot (V_{DS,0} - \Delta V_{DS})}{C_{sup} \cdot V_l} \right] \cdot 100 \quad (31)$$

Onde C_{DS} , C_F e C_{sup} correspondem à concentração de contaminante na SO, na alimentação e no sobrenadante do lodo, respectivamente; $V_{DS,0}$ para o volume inicial de SO; ΔV_{SO} para o volume do permeado OD e V_l o volume ML. O tempo de retenção do contaminante (θ_{CRT}) foi calculado conforme a Equação (32 (QIU et al., 2016), em que R_v corresponde ao volume do reator, Q_{OD} à vazão volumétrica OD.

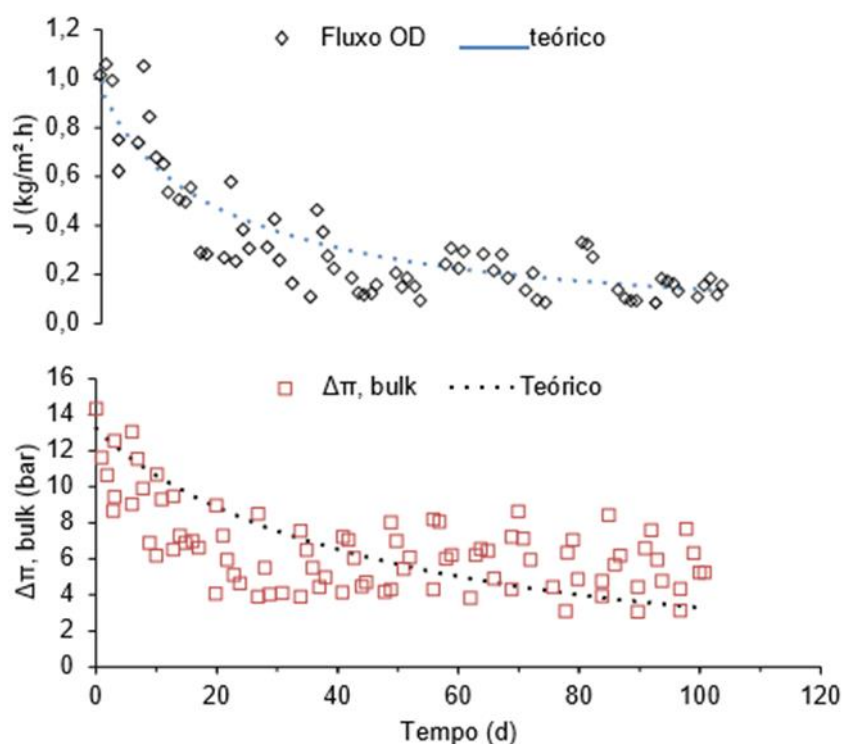
$$\theta_{CRT} = \frac{R_v}{(1 - R_{OMBR}) \cdot Q_{OD}} \quad (32)$$

9.3 Resultados e discussão

9.3.1 Fluxo permeado

Os resultados de monitoramento de fluxo e da pressão osmótica são mostrados na Figura 24. Observa-se a estabilização do fluxo do permeado em torno do dia 50 em $0,18 \pm 0,07 \text{ kg/m}^2\text{h}$, o que representa 14,3% do fluxo inicial. Adotando a mesma pressão osmótica (15 bar), maior fluxo de OD foi alcançado por estudos anteriores (MOSER et al., 2019), visto que nesses casos uma membrana de UF proporcionou o alívio de acúmulo de salinidade, aumentando a força motriz para permeação. A diminuição do fluxo permeado pode ser atribuída a vários fatores: diluição da SO que não foi corrigida continuamente, a salinidade acumulada dentro do biorreator e incrustação da membrana.

Figura 24 - (a) Fluxo permeado OD medido e teórico e (b) pressão osmótica teórica e medida $\Delta\pi$, volume



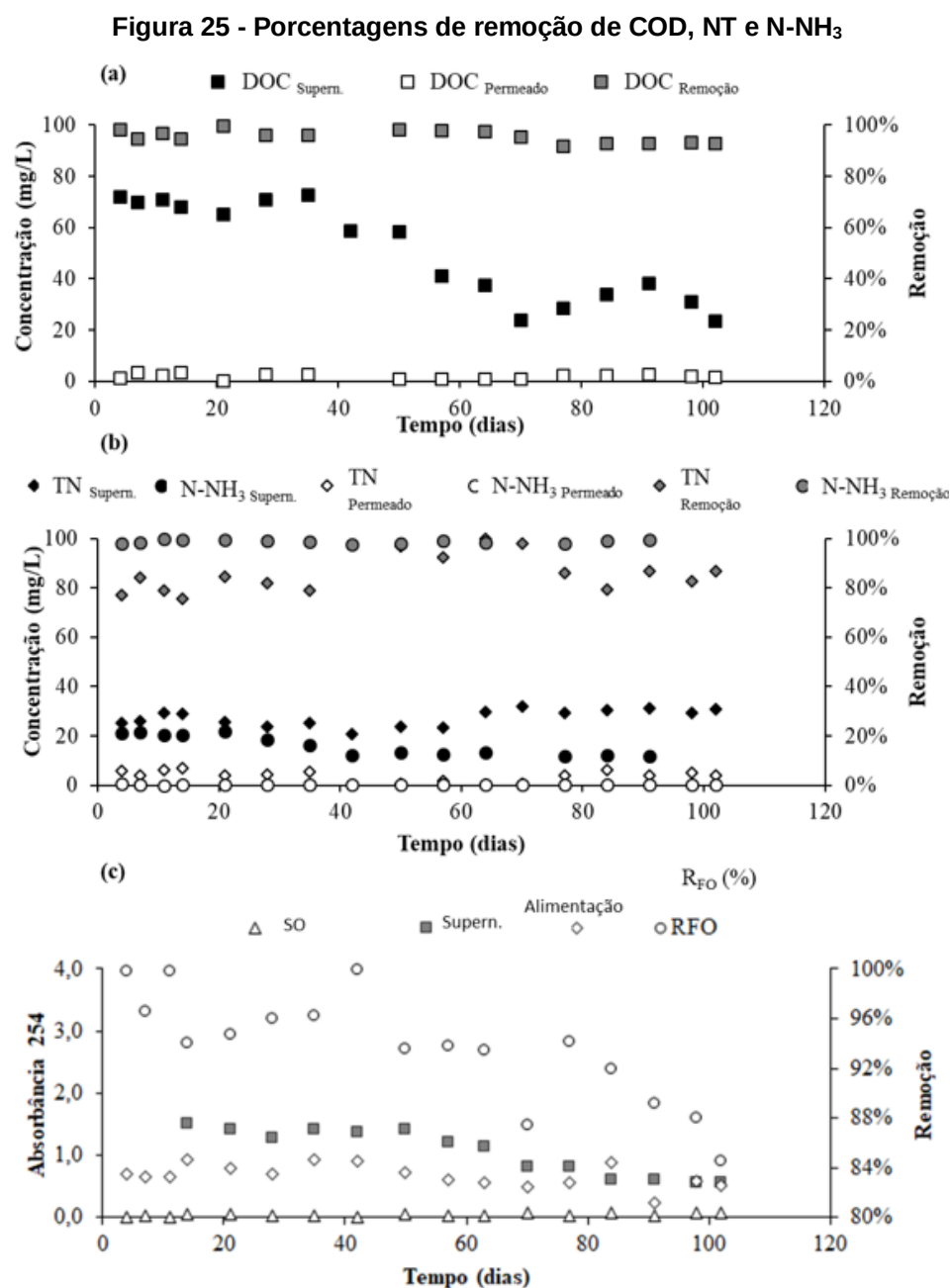
Fonte: Elaborado pela autora.

A salinidade média da SO foi de $16,63 \pm 1,95 \text{ g/L}$. Como o fluxo inverso de sal é maior quando a salinidade do lodo é menor (período em que o gradiente de concentração é maior entre o tanque e a SO) (SHE et al., 2012), observou-se uma maior taxa de acúmulo de salinidade no lodo até o 50º dia. Após esse período, a taxa de acúmulo de salinidade foi nula, o que pode ser justificado pelo equilíbrio entre a taxa de

salinidade que sai pelo descarte do lodo e a taxa de acúmulo de salinidade no lodo promovido pela salinidade da alimentação, pelo fluxo inverso de sal e rejeição pela OD. Além disso, estudos anteriores demonstraram que cátions multivalentes, como cálcio e magnésio, podem se ligar aos flocos de lodo, assim melhorando a floculação do lodo e reduzindo o potencial de incrustação da membrana (CHEN et al., 2017).

9.3.2 Remoção de matéria orgânica e compostos nitrogenados

A Figura 25 apresenta os resultados de remoção de COD, NT e N-NH₃.



Fonte: Elaborado pela autora.

A remoção observada de matéria orgânica em termos de COD foi superior a 92% (mínimo: 92,0%, máximo: > 99,9%, média: 95,7%) podendo ser justificado pela elevada rejeição oferecida pela membrana de OD. Os valores de COD quantificados no permeado de OD foram inferiores a 3,56 mg/L (mínimo: 0,18 mg/L; máximo: 3,56 mg/L; média: 1,95 mg/L). Os resultados obtidos estão de acordo com estudos anteriores dedicados à BRMO e ao tratamento de efluentes, nos quais a remoção de matéria orgânica variou entre 97-99% (MOSER et al., 2019; QIU, TING, 2014).

Tabela 8 - Eficiência do processo biológico e da membrana

Parâmetros	Concentração (mg/L)			Remoção/retenção (%)	
	Alimentação	Sobrenadante	Permeado	Biológico	Membrana
NT	41 ± 7	27 ± 8	10,0 ± 3,0	34	75,6
N-NH ₃	36 ± 4	16 ± 5	0,5 ± 0,2	56	98,6
COD	75 ± 21	51 ± 17	0,7 ± 0,1	32	99,0

Fonte: Elaborado pela autora.

Observa-se também elevada remoção de NT e N-NH₃ (NT: mínimo: 75,6%; máximo: 99,7%; média: 85,6%; N-NH₃: mínimo: 97,6%; máximo: > 99,9%; média: 98,8%). Deve-se mencionar que mesmo em condições de aumento da salinidade no lodo, a inibição da nitrificação não ocorreu ou foi rapidamente restaurada, o que permitiu a elevada remoção de N-NH₃. Na verdade, os valores de concentração de NT aumentaram ligeiramente à medida que o N-NH₃ diminuiu durante o período de monitoramento. A diminuição da concentração de N-NH₃ no sobrenadante pode ser outra evidência de um aumento na granulação do lodo, favorecido pela presença de magnésio conforme discutido anteriormente. Isso se deve ao fato de que geralmente o lodo granular apresenta maior potencial de nitrificação (DE OLIVEIRA et al., 2020). Além disso, a redução de N-NH₃ seguida de uma manutenção de NT indica a ocorrência da nitrificação, porém uma baixa taxa de desnitrificação. O aumento da concentração de NT pode ser dado ao acúmulo de NT promovido pela elevada rejeição da membrana e/ou pela produção de metabolitos nitrogenados – como o SMP e EPS. A taxa reduzida de acúmulo de NT pode ser justificada, de certa forma, pela precipitação de amônia com o aumento da concentração de Mg no líquido reacional ou pela granulação do lodo mesmo em um alto teor de salinidade.

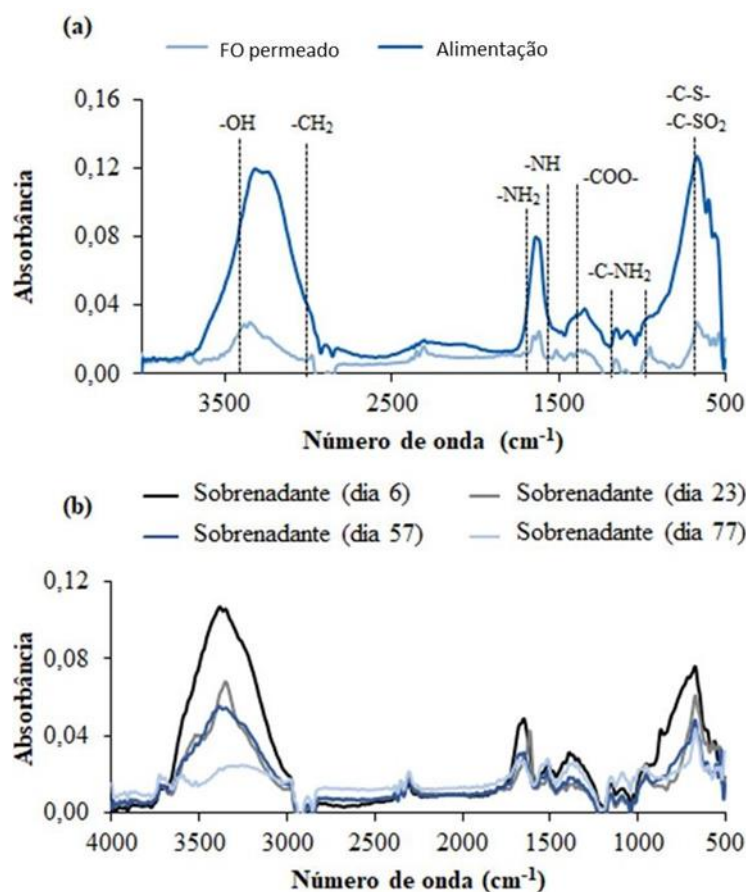
Quando a concentração de NT e N-NH₃ (41 ± 7 mg/L e 36 ± 4 mg/L, respectivamente) na corrente de alimentação é comparada, é perceptível que N-NH₃ é o principal contribuinte para o NT (87%). Por outro lado, a contribuição de N-NH₃ para o NT no

permeado é inferior a 9% e diminui ao longo do monitoramento. Esse fato sugere, em primeiro lugar, que o NT foi convertido em outras espécies nitrogenadas além de N-NH_3 (ou seja, NO_3^- , NO_2^-) e, em segundo lugar, que o processo de conversão aumenta ao longo da operação. Com o acúmulo das espécies de NO_3^- e NO_2^- no meio biológico, maior a difusão desses pela membrana de OD e, consequentemente, maior contribuição dessas espécies para o valor de NT no permeado da OD. De fato, considerando que a nitrificação seria favorecida pela granulação do lodo, é plausível supor que a concentração teórica de nitrato aumentaria no lodo inicialmente (CHEN et al., 2017). A taxa de remoção obtida para N-NH_3 foi maior se comparada a uma pesquisa anterior em que o NaCl foi considerado como SO em um sistema BRMO_{UF} híbrido tratando um efluente de refinaria (85,4%) (MOSER et al., 2019).

O efeito do tempo de residência pôde ser observado na Figura 25, em que os valores para COD e Abs 254 do lodo, começaram a diminuir a partir do 50º dia, enquanto os valores para a solução de alimentação se mantiveram os mesmos. A degradação de compostos recalcitrantes representa uma vantagem para o sistema BRMO em tratamentos complexos de efluentes, não comprometendo a eficiência geral do processo em termos de remoção de matéria orgânica e permitindo a obtenção de permeado de alta qualidade físico-química. É importante notar que a degradação do recalcitrante no presente estudo foi atribuída principalmente ao aumento do tempo de residência dos poluentes no reator, uma vez que um comportamento semelhante não foi observado em um estudo anterior que operou com um período de monitoramento mais longo (505 dias) (MOSER et al., 2019). A partir desse resultado pode-se inferir que esses compostos são lentamente biodegradáveis e não inertes.

Os resultados dos espectros de FTIR, apresentados na Figura 26 revelam a presença de diferentes grupos funcionais recorrentes efluentes de uma refinaria e características de compostos recalcitrantes (MOSER et al., 2019; FAN et al., 2015).

Figura 26 - Grupos funcionais identificados no efluente bruto e tratado durante a operação com o BRMO



Fonte: Elaborado pela autora.

A comparação entre o espectro de permeado de OD e do efluente reforça a contribuição das membranas para a remoção de compostos, nas quais as bandas encontradas no efluente bruto estão ausentes ou aparecem em uma intensidade inferior no permeado. Exemplos desses grupos funcionais são hidrocarbonetos poliaromáticos (1359 cm⁻¹), amidas (1601 cm⁻¹ e 1513 cm⁻¹), fenóis (1197 cm⁻¹) e grupos contendo enxofre (672 cm⁻¹).

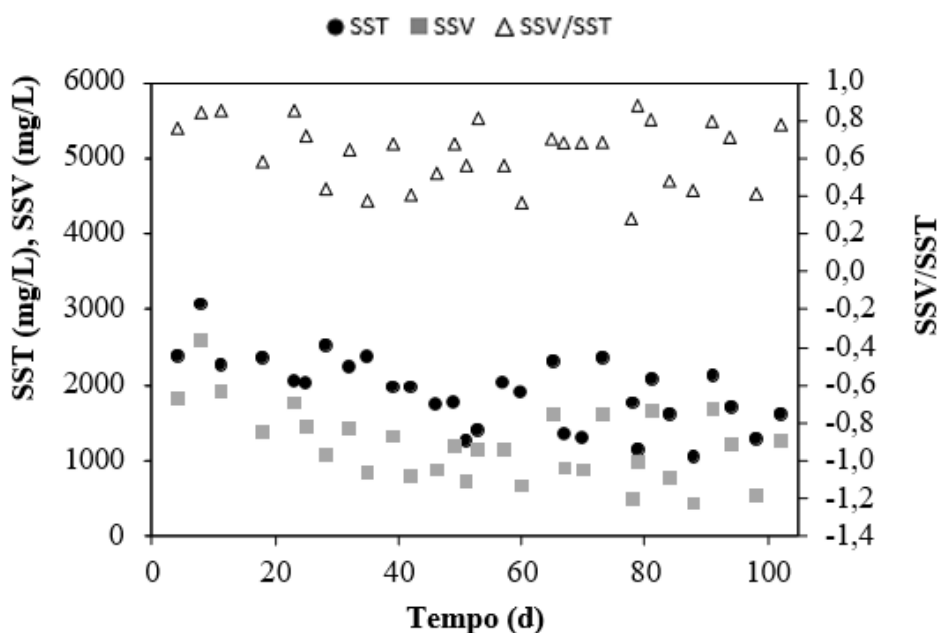
O desaparecimento desses grupos funcionais detectados em águas residuárias da alimentação no espectro do sobrenadante (Figura 26b) foram atribuídos principalmente à fração biodegradável que compõe águas residuárias de refinaria, correspondendo a fosfatos alifáticos (1487 cm⁻¹ e 1023 cm⁻¹), polissacarídeos (2950 cm⁻¹) e alcenos (2890 cm⁻¹). Alterações também foram notadas na intensidade dessas bandas anteriormente atribuídas a compostos recalcitrantes, sugerindo sua degradação em estágios posteriores. Além disso, a diminuição dos valores de absorbância para esses e outros grupos funcionais reforça o fato de que o impacto do

acúmulo de salinidade dentro reator, teve efeitos menos pronunciados sobre a atividade biológica, e os compostos foram continuamente degradados ao longo do período de monitoramento.

9.3.3 Qualidade do lodo e caracterização do licor misto

A razão entre o SSV e o SST é comumente usada para avaliar indiretamente a atividade biológica do lodo no BRMO. Estudos anteriores (LUJÁN-FACUNDO et al., 2019; MENG et al., 2009) mostraram que em sistemas biológicos, SSV/SST superior a 0,7 sugere uma abundância de micro-organismos vivos e uma degradação biológica eficiente. Embora o SSV e o SST diminuam, a razão média do SSV/SST foi de $0,75 \pm 0,15$, mostrando que o aumento da salinidade não impactou severamente a atividade biológica.

Figura 27 - Monitoramento de sólidos suspensos totais SST e sólidos suspensos voláteis SSV

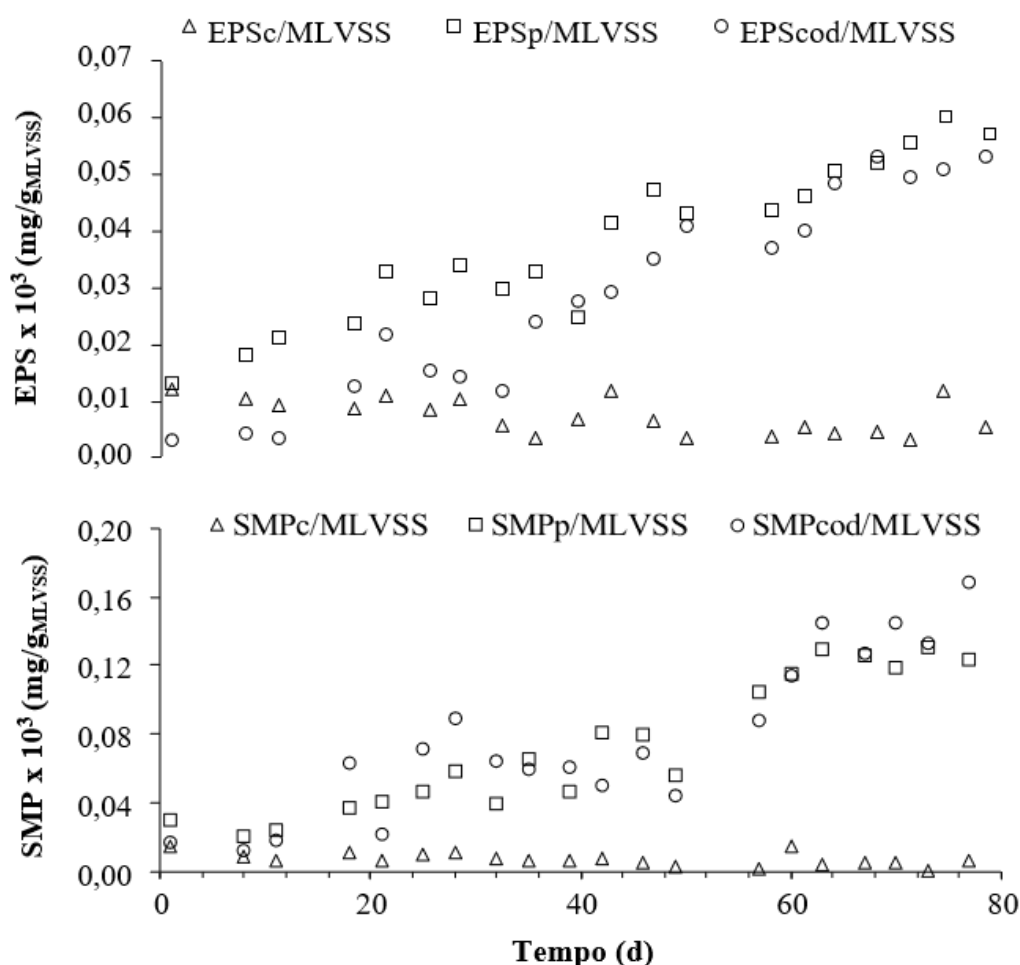


Fonte: Elaborado pela autora.

A caracterização química dos SMP e EPS presentes no lodo em termos de proteínas e carboidratos é importante porque o acúmulo de salinidade pode modificar sua produção, o que pode impactar o desempenho do reator e a incrustação da membrana. A resposta microbiana comum ao aumento da salinidade é o aumento do SMP e EPS (LUO et al., 2016; YIGIT et al., 2008).

A resposta biológica ao aumento da salinidade é o aumento do SMP e EPS (LUO et al., 2016; YIGIT et al., 2008), esse comportamento pode ser visto na Figura 28. A proteína contribui de forma mais acentuada para o aumento de EPS e SMP do que a fração de carboidratos. Por exemplo, a proteína aumentou ~ 4 vezes para SMP e EPS, enquanto o polissacarídeo permaneceu estável durante toda a operação. Estudos anteriores demonstraram que as substâncias semelhantes a carboidratos no SMP contribuem mais para a incrustação do que as substâncias semelhantes a proteínas (CHEN et al., 2019) e uma quantidade excessiva dessas substâncias nos flocos de lodo pode levar a efluentes de baixa qualidade e floculação inadequada (SUN et al., 2016). Neste estudo, as substâncias semelhantes a carboidratos no SMP são menores do que as semelhantes a proteínas, o que leva a uma propensão geral a incrustações mais baixa e a uma melhor qualidade do efluente.

Figura 28 - Concentrações de EPS e SMP em termos de proteínas “p” e carboidratos “c”



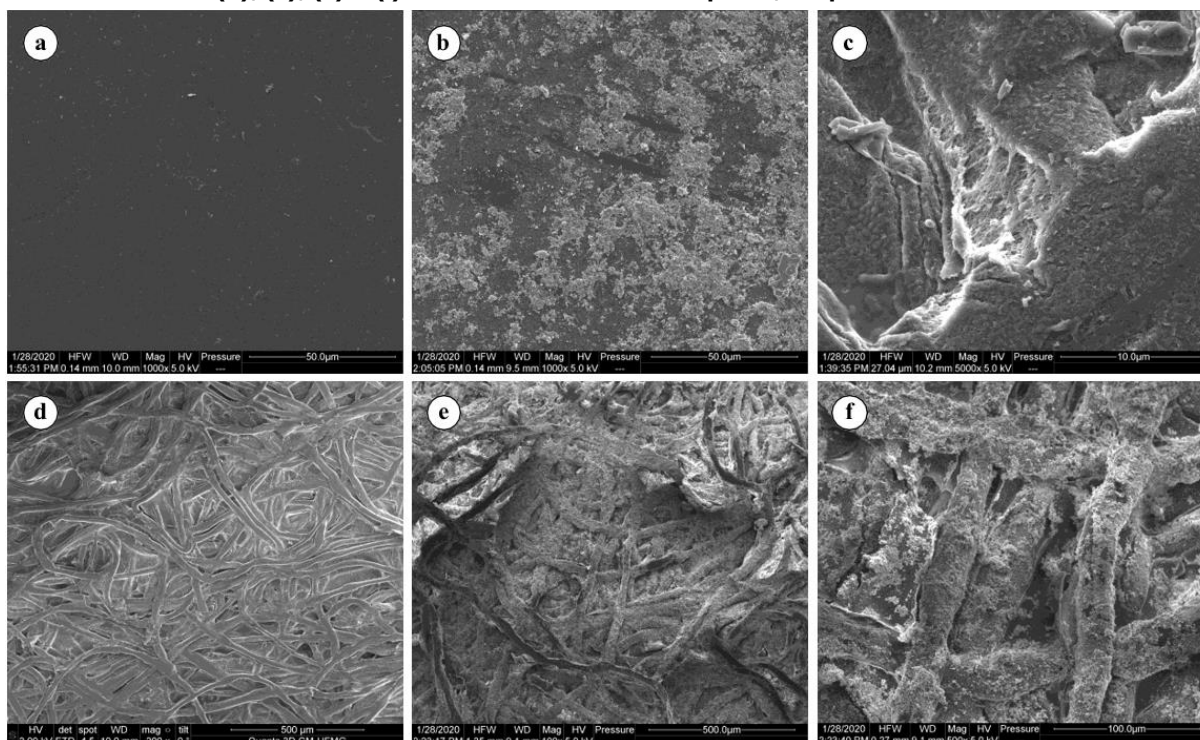
Fonte: Elaborado pela autora.

Por fim, pode ser observado que as substâncias semelhantes a carboidratos no SMP são menores que as semelhantes nas proteínas, o que leva a uma propensão a menores taxas de incrustações, além de um efluente de melhor qualidade.

9.3.4 Caracterização da membrana

As microfotografias da membrana nova e incrustadas são apresentadas na Figura 29.

Figura 29 - Micrografias em diferentes ampliações para membrana nova (a) e (d) e incrustada (b), (c), (e) e (f) camada ativa e meio suporte, respectivamente.



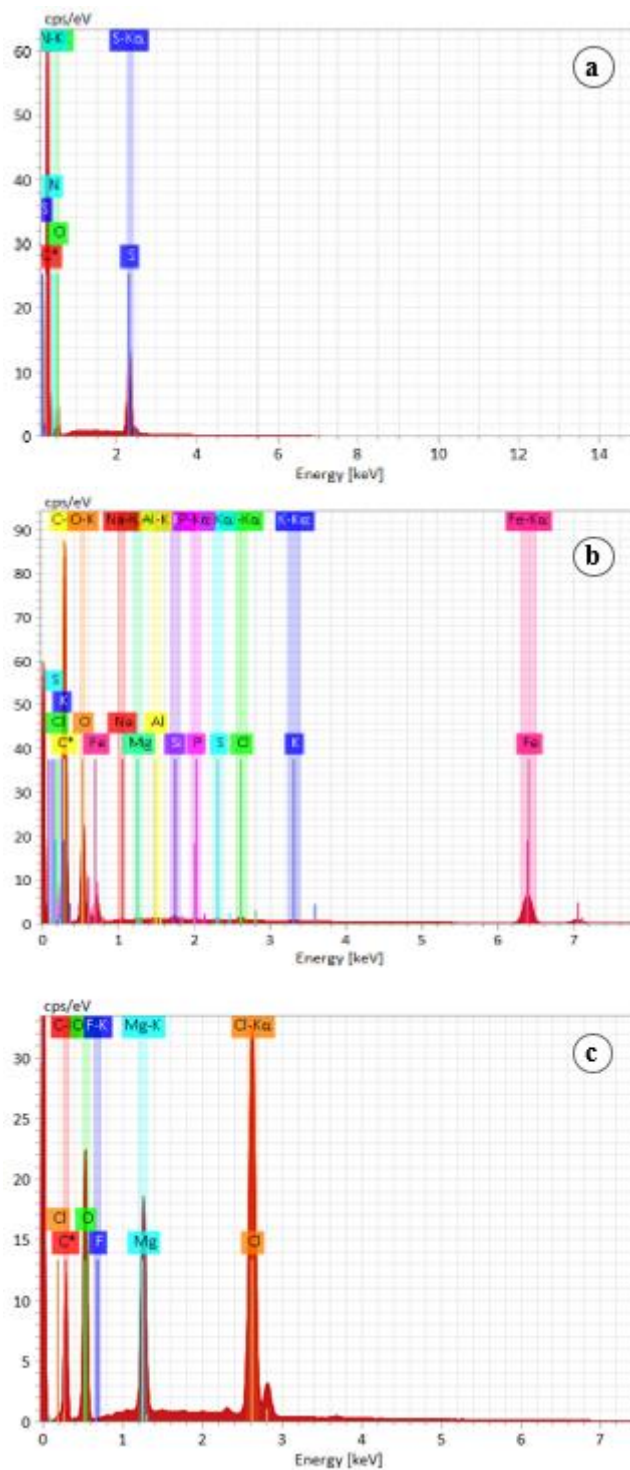
Fonte: Elaborado pela autora.

É possível observar depósitos formados sobre a superfície da membrana. Além disso, a resistência à incrustação aumenta de 4.62×10^{15} para 3.55×10^{16} 1/m. Além de um aumento nos valores de concentração de SMP e EPS, o que pode ter contribuído para a formação da camada de bioincrustação, seria a formação do subproduto ao longo do processo de biodegradação, que teria uma massa molar mais baixa e, portanto, facilmente penetraria na membrana e bloquearia seus poros.

Ainda, o aumento da resistência à incrustação, pode ser atribuído a outros fatores. O primeiro, em função dos íons inorgânicos que compõem o efluente da refinaria, podem precipitar na superfície da membrana de OD. Esse fato pode ser observado pelos espectros de EDX (Figura 30) apresentados, em que além do magnésio, outros íons

inorgânicos como sódio (Na), alumínio (Al), potássio (K), ferro (Fe), entre outros foram detectados na superfície da membrana.

Figura 30 - Espectro de EDX para: (a) Membrana nova, (b) camada ativa incrustada (c) camada suporte incrustada



Fonte: Elaborado pela autora.

Este fenômeno, também conhecido como escalonamento, seria mais pronunciado na presença de íons precursores de escala (por exemplo: SO_4^{2-} e CO_3^{2-} (ACHILLI et al., 2010)) derivados, por exemplo, de uma SO contendo esses elementos. No entanto, esse não é o caso do estudo atual em que o MgCl_2 é empregado como SO, e a incrustação teria um impacto menor em comparação com uma formação de bioincrustação. Uma contribuição adicional para a diminuição do fluxo e aumento da resistência à incrustação derivaria da formação do subproduto ao longo do processo de biodegradação, que teria um peso molecular mais baixo e, portanto, facilmente penetraria na membrana e bloquearia seus poros.

9.4 Conclusões

O sistema BRMO operado com MgCl_2 como solução osmótica, tem se mostrado uma alternativa para tratamentos complexos de efluentes, incluindo aqueles derivados da indústria de refino de petróleo. A diminuição do fluxo de permeado foi atribuída a uma redução na força motriz do processo. Embora o acúmulo de salinidade tenha sido observado no lodo, a atividade biológica não foi severamente afetada (SSV/SST médio: $0,75 \pm 0,15$), mas ainda resultou em um aumento na produção de EPS e SMP. Foi observado elevado desempenho na remoção de compostos nitrogenados e matéria orgânica de difícil degradação.

O maior tempo de residência promovido pelas altas taxas de rejeição, características das membranas de OD, permitiu a degradação dos compostos recalcitrantes, evitando que esses compostos se acumulassem no reator. Ainda, devido às altas taxas de rejeição, o permeado do BRMO obtido, pode ser utilizado mesmo nas aplicações que requerem água de alta qualidade físico-química. Importante destacar que este tempo de residência dos compostos não estão associados ao tempo de residência do efluente no reator. Provavelmente, em função da área de membrana limitada, sendo necessário operar com um TRH maior (se a vazão fosse aumentada, o TRH do efluente seria reduzido).

Micrografias de MEV e espectros de EDX mostraram alteração na morfologia da membrana, que pode ser atribuída à formação de uma camada biológica, considerada a principal contribuinte para os depósitos observados, além de incrustação e bloqueio de poros por compostos de baixo peso molecular. Embora o sistema BRMO tenha

demonstrado um excelente desempenho no tratamento de águas residuais complexas, uma melhoria no fluxo de permeado OD deve ser abordada em pesquisas futuras.

Por outro lado, o uso de uma solução osmótica de menor difusividade contribui para a manutenção dos microrganismos, diminuindo o impacto nos mecanismos dentro do reator biológico. Assim, investigar as interações, bem como a concentração do soluto a ser aplicado contribui para aumentar a performance do processo de BRMO.

9.5 Referências – Capítulo 9

ACHILLI, A.; CATH, T. Y.; CHILDRESS A. E. Selection of inorganic-based draw solutions for forward osmosis applications. **Journal of Membrane Science**, v. 364, p. 233-241, 2010.

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 Biosystems Engineering**, v. 40, p. 1839-1850, 2017.

APHA. AMERICAN PUBLIC HEALTH ASSOCIATION. **Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater**. 23. ed. New York: APHA, AWWA, WPCF, 2017.

ARCANJO, G. S.; COSTA, F. C. R.; RICCI, B. C.; MOUNTEER, A. H.; DE MELO, E. N. M. L.; CAVALCANTE, B. F.; ARAÚJO, A. V.; FARIA, C. V.; AMARAL, M. C. S. Draw solution solute selection for a hybrid forward osmosis-membrane distillation module: Effects on trace organic compound rejection, water flux and polarization. **Chemical Engineering Journal**, v. 400, p. 125857, 2020.

CHEN, X.; KONG, F.; FU, Y.; SI, C.; FATEHI, P. Improvements on activated sludge settling and flocculation using biomass-based fly ash as activator. **Scientific Reports**, v. 9, p. 14590, 2019.

CHEN, X.; SI, C.; FATEHI, P. Pretreatment and in Situ Fly Ash Systems for Improving the Performance of Sequencing Batch Reactor in Treating Thermomechanical Pulp Mill Effluent. **ACS Sustainable Chemistry & Engineering**, v. 5, p. 6932-6939, 2017.

DE OLIVEIRA, C. P. M.; 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, 2020.

DUBOIS, M.; GILLES, K. A.; HAMILTON, J. K.; REBERS, P. A.; SMITH, F. Colorimetric Method for Determination of Sugars and Related Substances. **Analytical Chemistry**, v. 28, p. 350-356, 1956.

FAN, J.; JI, F.; XU, X.; WANG, Y.; YAN, D.; XU, X.; CHEN, Q.; XIONG, J.; HE, Q. Prediction of the effect of fine grit on the MLVSS/MLSS ratio of activated sludge. **Bioresource Technology**, v. 190, p. 51-56, 2015.

HANSEN, É.; RODRIGUES, M. A. S.; DE AQUIM, P. M. Characterization of aqueous streams in a petrochemical industry: A study for the reuse of industrial effluents. **Journal of Water Process Engineering**, v. 27, p. 99-109, 2019.

HASHEMI, F.; HASHEMI, H.; SHAHBAZI, M.; DEHGHANI, M.; HOSEINI, M.; SHAFEIE, A. Reclamation of real oil refinery effluent as makeup water in cooling towers using ultrafiltration, ion exchange and multioxidant disinfectant. **Water Resources and Industry**, v.23, p. 100123, 2020.

HOLLOWAY, R. W.; ACHILLI, A.; CATH, T. Y. The osmotic membrane bioreactor: a critical review. **Environmental Science: Water Research & Technology**, v. 1, p. 581-605, 2015.

KHAN, S. J.; SIDDIQUE, M. S.; SHAHZAD, H. M. A. Performance evaluation of hybrid OMBR-MD using organic and inorganic draw solutions. **Water Science and Technology**, v. 78, p. 776-785, 2018.

LEE, W. J.; NG, Z. C.; HUBADILLAH, S. K.; GOH, P. S.; LAU, W. J.; OTHMAN, M. H. D.; ISMAIL, A. F.; HILAL, N. Fouling mitigation in forward osmosis and membrane distillation for desalination. **Desalination**, v. 480, p. 114338, 2020.

LOEB, S.; TITELMAN, L.; KORNGOLD, E.; FREIMAN, J. Effect of porous support fabric on osmosis through a Loeb-Sourirajan type asymmetric membrane. **Journal of Membrane Science**, v. 129, p. 243-249, 1997.

LOWRY, O. H.; ROSEBROUGH, N. J.; FARR, A. L.; RANDALL, R. J. Protein measurement with the folin phenol reagent. **Journal of Biological Chemistry**, v. 193, p. 265-275, 1951.

LUJÁN-FACUNDO, M. J.; MENDOZA-ROCA, J. A.; SOLER-CABEZAS, J. L.; BESPÍ, A.; VINCENT-VELA, M. C.; PASTOR-ALCAÑIZ, L. Use of the osmotic membrane bioreactor for the management of tannery wastewater using absorption liquid waste as draw solution. **Process Safety and Environmental Protection**, v. 131, p. 292- 299, 2019.

LUO, W.; HAI, F. I.; PRICE, W. E.; ELIMELECH, M.; NGHIEM, L. D. Evaluating ionic organic draw solutes in osmotic membrane bioreactors for water reuse. **Journal of Membrane Science**, v. 514, p. 636-645, 2016.

MENG, F.; CHAE, S. R.; DREWS, A.; KRAUME, M.; SHIN, H. S.; YANG, F. Recent advances in membrane bioreactors (MBRs): Membrane fouling and membrane material. **Water Research**, v. 43, p. 1489-1512, 2009.

MOSER, P. B.; DOS ANJOS SILVA, G. R.; LIMA, L. S. F.; MOREIRA, V. R.; LEBRON, Y. A. R.; DE PAULA, E. C.; AMARAL, M. C. S. Effect of organic and inorganic draw solution on recalcitrant compounds build up in a hybrid ultrafiltration- osmotic membrane reactor treating refinery effluent. **Chemical Engineering Journal**, v. 403, p. 126374, 2021.

MOSER, P. B.; BRETAS, C.; PAULA, E. C.; FARIA, C.; RICCI, B. C.; CERQUEIRA, A. C. F. P.; AMARAL, M. C. S. Comparison of hybrid ultrafiltration-osmotic membrane bioreactor and conventional membrane bioreactor for oil refinery effluent treatment. **Chemical Engineering Journal**, v. 378, p. 121952, 2019.

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, 2018.

PATHAK, N.; FORTUNATO, L.; LI, S.; CHEKLI, L.; PHUNTSO, S.; GHAFPOUR, N.; LEIKNES, T.; SHON, H. K. Evaluating the effect of different draw solutes in a baffled osmotic membrane bioreactor-microfiltration using optical coherence tomography with real wastewater. **Bioresource Technology**, v. 263, p. 306–316, 2018.

QIU, G.; TING, Y. Osmotic membrane bioreactor for wastewater treatment and the effect of salt accumulation on system performance and microbial community dynamics. **Bioresource Technology**, v. 150, p. 287-297, 2013.

QIU, G.; TING, Y. P. Direct phosphorus recovery from municipal wastewater via osmotic membrane bioreactor (OMBR) for wastewater treatment. **Bioresource Technology**, v. 170, p. 221-229, 2014.

QIU, G.; ZHANG, S.; RAGHAVAN, D. S. S.; DAS, S.; TING, Y. The potential of hybrid forward osmosis membrane bioreactor (FOMBR) processes in achieving high throughput treatment of municipal wastewater with enhanced phosphorus recovery. **Water Research**, v. 105, p. 370-382, 2016.

RONQUIM, F. M.; SAKAMOTO, H. M.; MIERZWA, J. C.; KULAY, L.; SECKLER, M. M. Eco-efficiency analysis of desalination by precipitation integrated with reverse osmosis for zero liquid discharge in oil refineries. **Journal of Cleaner Production**, v. 250, p. 119547, 2020.

SHE, Q.; JIN, X.; LI, Q.; TANG, C. Y. Relating reverse and forward solute diffusion to membrane fouling in osmotically driven membrane processes. **Water Research**, v. 46, p. 2478-2486, 2012.

SUN, Y.; TIAN, J.; ZHAO, Z.; SHI, W.; LIU, D.; CUI, F. Membrane fouling of forward osmosis (FO) membrane for municipal wastewater treatment: A comparison between direct FO and OMBR. **Water Research**, v. 104, p. 330-339, 2016.

UNITED NATIONS. **UN World Water Development Report 2017**. Disponível em: <https://www.unwater.org/publications/world-water-development-report-2017/>. Acesso em: 21 ago. 2018.

XIAO, D.; TANG, C. Y.; ZHANG, J.; LAY, W. C. L.; WANG, R.; FANE, A. G. Modeling salt accumulation in osmotic membrane bioreactors: Implications for FO membrane selection and system operation. **Journal of Membrane Science**, v. 366, p. 314- 324, 2011.

YIGIT, N. O.; HARMAN, I.; CIVELEKOGLU, G.; KOSEOGLU, H.; CICEK, N.; KITIS, M. Membrane fouling in a pilot-scale submerged membrane bioreactor operated under various conditions. **Desalination**, v. 231, p. 124-132, 2008.

10 CONSIDERAÇÕES FINAIS

Os processos de separação por membranas vêm sendo aprimorados e otimizados constantemente nos últimos anos. Sua integração com outras tecnologias proporciona o aumento do desempenho de processos, além de contribuir para o reuso de água, que vem sendo praticado e exigido por muitos setores. Na indústria do refino, as torres de resfriamento e as caldeiras representam o maior consumo de água, sendo atraente a prática de reuso para essas correntes. Todavia, os efluentes de refinaria, devido ao fato de compor frações de difícil degradação, exigem a aplicação de sistemas robustos e que possibilitam a remoção das frações recalcitrantes. Por sua vez, os biorreatores osmóticos e suas configurações, para o cenário da indústria petroquímica, mostraram ser promissores, assim contribuindo para a melhoria do processo operacional e ambiental.

A incorporação da membrana porosa de ultrafiltração contribuiu para o alívio da carga osmótica, conforme resultados experimentais. Porém, ocorreu diminuição no tempo de contato do poluente com os microrganismos dentro do reator biológico, assim prejudicando a remoção dos compostos recalcitrantes.

Compreender a dinâmica da solução osmótica frente ao efluente a ser tratado implica em melhora do processo. Para o efluente de refinaria estudado, a solução osmótica orgânica demonstrou melhor desempenho que a inorgânica, favorecendo a remoção dos compostos de difícil degradação, por favorecer a atividade microbiológica. Ainda, entender os mecanismos de remoção de poluentes em ambiente salino, além de minimizar o decaimento de fluxo, em virtude da variação de pressão osmótica, contribui para garantir a aplicação do sistema na indústria petroquímica.

Embora o fluxo de permeado da osmose direta tenha sido maior quando o biorreator de membrana osmótico híbrido foi operado com cloreto de sódio, o acetato de sódio foi considerado como a solução osmótica mais adequada devido ao seu menor impacto na biomassa. A relação SSV/SST corrobora com essa afirmação, em que valores superiores a 0,8 foram obtidos ao longo do período de monitoramento.

Quando o sistema osmótico foi operado com cloreto de magnésio, a diminuição do fluxo de permeado foi atribuída a uma redução na força motriz do processo. Embora

o acúmulo de salinidade tenha sido observado no tanque de lodo, a atividade biológica não foi severamente afetada (SSV/SST médio: $0,75 \pm 0,15$), mas ainda resultou em um aumento na produção de EPS e SMP. O maior tempo de residência promovido pelas altas porcentagens de rejeição características das membranas de osmose direta permitiram a degradação dos compostos recalcitrantes. Houve alteração na morfologia da membrana, que foi atribuída à formação de uma camada biológica, considerada a maior contribuinte para os depósitos observados, além de incrustação e bloqueio de poros por compostos de baixa massa molar.

A integração de processos para recuperar a solução osmótica e gerar o permeado para aplicação industrial promove ganhos efetivos a todo o processo. Contribui também para o aumento da vida útil da membrana, gera menos resíduos, além de menores custos à indústria. Contudo, é importante avaliar demais processos para recuperar a solução osmótica, observando variáveis e características inerentes a cada solução osmótica.

Avaliar os diversos mecanismos que envolvem a tratabilidade do efluente do refino (seja no âmbito dos processos por biorreatores osmóticos ou demais tecnologias que possam ser aplicadas) contribuem para a tomada de decisão do setor industrial. Assim, é necessário considerar desde sua caracterização e interfaces no decorrer dos processos aplicados, compreendendo a integração biológica do lodo e os microrganismos, avaliações de resistência do fluido frente à membrana, o efeito da solução osmótica e sua integração com o efluente.

Levando em consideração a presença de compostos recalcitrantes de difícil degradação, a aplicação de uma solução osmótica de menor efeito difusivo e uso exclusivo da membrana de osmose direta, traria impactos positivos à indústria do refino de petróleo. Conforme avaliado, o período de contato do efluente com os microrganismos "adaptados" ao meio com a presença do cloreto de magnésio, proporcionou a remoção efetiva de composto de difícil degradação e que, sob o contexto de reuso, são um dos pontos de complexidade para garantir a remoção efetiva. Sobremaneira, avaliar configurações de módulos para melhorar o fluxo de permeado ainda é um fator importante para que o escalonamento possa ser mais atraente. Por fim, a viabilidade da tecnologia de osmose direta para a aplicação no

tratamento de efluente de refinaria e demais usos, pode ser atribuída a relação da qualidade da água da alimentação, da escolha da solução osmótica e o nível de pureza necessária para a aplicabilidade.

REFERÊNCIAS

ANDRADE, L. H.; MENDES, F. D. S.; ESPINDOLA, J. C.; AMARAL, M. C. S. Nanofiltration as tertiary treatment for the reuse of dairy wastewater treated by membrane bioreactor. **Separation and Purification Technology**, v. 126, p. 21-29, 2014.

APHA. AMERICAN PUBLIC HEALTH ASSOCIATION. **Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater**. 23. ed. New York: APHA, AWWA, WPCF, 2017.

BAKER, R.W. **Membrane Technology and Applications**. 2. ed. Chichester England: John Wiley and Sons Ltd., 2004.

BASTOS, P. D. A.; BASTOS, A. C.; FERREIRA, M. G. S.; SANTOS, M. A.; CARVALHO, P. J.; CRESPO, J. G. A corrosion evaluation of mild carbon steel in reclaimed refinery stripped sour water. **Journal of Environmental Management**, v. 272, p. 111080, 2020.

BURET, S.; NABZAR, L.; JADA, A. Water quality and well injectivity: do residual oil-in-water emulsions matter? **SPE Journal**, v. 15, p. 557-568, 2010.

BUSINESSWIRE. **Water Utility Monitoring System Market- Growth Analysis and Forecast**. Technavio. Disponível em: <https://www.businesswire.com/news/home/20180203005005/en/Water-Utility-Monitoring-System-Market-Growth>. Acesso em: 18 set. 2020.

EL-NAAS, M. H.; ALHAIJA, M. A.; AL-ZUHAIR, S. Evaluation of a three-step process for the treatment of petroleum refinery wastewater. **Journal of Environmental Chemical Engineering**, v. 2, p. 56-62, 2014.

FARAHANI, M. H. D. A.; BORGHEI, S. M.; VATANPOUR, V. Recovery of cooling tower blowdown water for reuse: The investigation of different types of pretreatment prior nanofiltration and reverse osmosis. **Journal of Water Process Engineering**, v. 10, p. 188-199, 2016.

GRAND VIEW RESEARCH. Disponível em: <https://www.grandviewresearch.com/industry-analysis/water-and-wastewater-treatment-equipment-market>). Acessado em: 15 ago. 2020.

JACOB, M.; GUIGUI, C.; CABASSUD, C.; DARRAS, H.; LAVISON, G.; MOULIN, L. Performances of RO and NF processes for wastewater reuse: tertiary treatment after a conventional activated sludge or a membrane bioreactor. **Desalination**, v. 250, p. 833- 839, 2010.

JAMALY, S.; GIWA, A.; HASAN, S. W. Recent improvements in oily wastewater treatment: Progress, challenges, and future opportunities. **Journal of Environmental Sciences**, v. 37, p. 15-30, 2015.

JEGATHEESAN, V.; PRAMANIK, B. K.; CHEN, J.; NAVARATNA, D.; CHANG, C. Y.; SHU, L. Treatment of textile wastewater with membrane bioreactor: a critical review. **Bioresource Technology**, v. 204, p. 202-212, 2016.

JUNIOR, H. G. F.; LINDSEY, K. AMTA. Understanding salt passage versus salt rejection in RO osmosis systems, 2014. Disponível em: <http://www.amtaorg.com/understanding-salt-passage-vs-salt-rejection-in-reverse-osmosis-systems>. Acesso em: 28 jul. 2020.

KRZEMINSKI, P.; LEVERETTE, L.; MALAMIS, S.; KATSOU, E. Membrane bioreactors – a review on recent developments in energy reduction, fouling control, novel configurations, LCA and market prospects. **Journal of Membrane Science**, v. 527, p. 207-227, 2017.

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

MOSER, P. B.; BRETAS, C.; PAULA, E. C.; FARIA, C.; RICCI, B. C.; CERQUEIRA, A. C. F. P.; AMARAL, M. C. S. Comparison of hybrid ultrafiltration-osmotic membrane bioreactor and conventional membrane bioreactor for oil refinery effluent treatment. **Chemical Engineering Journal**, v. 378, p. 121952, 2019.

MUNÖZ, I.; AKTÜRK, A. S.; AYYILDIZ, Ö.; ÇAĞLAR, Ö.; MEABE, E.; CONTRERAS, S.; TOSCANO, A.; TORNÉ, V.; LIOPART, N.; ROMÀ, C. S.; FERRER, O.; JIMÉNEZ-BANZO, A. Life cycle assessment of wastewater reclamation in a petroleum refinery in Turkey. **Journal of Cleaner Production**, v. 268, p. 121967, 2020.

POMBO, F. R.; MAGRINI, A.; SZKLO, A. An analysis of water management in Brazilian petroleum refineries using rationalization techniques. **Resources, Conservation and Recycling**, v. 73, p. 172-179, 2013.

PETROBRÁS. **Águas na Petrobras**. Disponível em: <https://petrobras.com.br/pt/>. Acesso em: 17 nov. 2020.

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, 2016.

SHENVI, S. S.; ISLOOR, A. M.; ISMAIL, A. F. A review on RO membrane technology: Developments and challenges. **Desalination**, v. 368, p. 10–26, 2015.

SINGH, Satish Kumar; SHARMA, Chhaya; MAITI, Abhijit. A comprehensive review of standalone and hybrid forward osmosis for water treatment: Membranes and recovery strategies of draw solutions. **Journal of Environmental Chemical Engineering**, p. 105473, 2021.

SUN, P.; ELGOWAINY, A.; WANG, M.; HAN, J.; HENDERSON, R. J. Estimation of US refinery water consumption and allocation to refinery products. **Fuel**, v. 221, p. 542-557, 2018.

TETER, J. E. The Agricultural Water Use Impacts of Biofuel Cultivation in the United States, and of California's **Future Transportation Fuels**. University of California, Davis, 2015.

WANG, X.; CHANG, V. W.; TANG, C. Y. Osmotic membrane bioreactor (OMBR) technology for wastewater treatment and reclamation: Advances, challenges, and prospects for the future. **Journal of Membrane Science**, v. 504, p.113-132, 2016.

WANG, F. H.; HAO, H. T.; SUN, R. F.; LI, S. Y.; HAN, R. M.; PAPELIS, C.; ZHANG, Y. Bench-scale and pilot-scale evaluation of coagulation pre-treatment for wastewater reused by reverse osmosis in a petrochemical circulating cooling water system. **Desalination**, v. 335, p. 64-69, 2014.

ZHANG, J.; CHEN, L.; ZENG, H.; YAN, X.; SONG, X.; YANG, H.; YE, C. Pilot testing of outside-in MF and UF modules used for cooling tower blowdown pretreatment of power plants. **Desalination**, v. 214, p. 287-298, 2007.

APÊNDICE A – Lista de Publicações

1. Periódicos Internacionais

1.1. Publicados

MOSER, P. B.; DOS ANJOS SILVA, G. R.; LIMA, L. S. F.; MOREIRA, V. R.; LEBRON, Y. A. R.; DE PAULA, E. C.; AMARAL, M. C. S. Effect of organic and inorganic draw solution on recalcitrant compounds build up in a hybrid ultrafiltration-osmotic membrane reactor treating refinery effluent. **Chemical Engineering Journal**, v. 403, p. 126374, 2021.

MOSER, P. B.; BRETAS, C.; PAULA, E. C.; FARIA, C.; RICCI, B. C.; CERQUEIRA, A. C. F. P.; AMARAL, M. C. S. Comparison of hybrid ultrafiltration-osmotic membrane bioreactor and conventional membrane bioreactor for oil refinery effluent treatment. **Chemical Engineering Journal**, v. 378, p. 121952, 2019.

LEBRON, Y. A. R.; MOSER, P. B.; MOREIRA, V. R.; DOS ANJOS SILVA, G. R.; SOALHEIRO, A.; DE 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, 2021.

2. Congressos

2.1. Publicados

MOSER, P. B., DOS ANJOS SILVA, G. R., LIMA, L. S. F., DE PAULA, E. C., AMARAL, M. C. S. Biorreator osmótico híbrido como alternativa para reúso de efluente no refino de petróleo - **XXIII Simpósio Brasileiro de Recursos Hídricos**, Foz de Iguaçu, 26 a 28 novembro 2019.

MOSER, P.B., SILVA, G. R. A., SOALHEIRO, A., SOUZA, P.B., PAULA, E. C., AMARAL, M. C.S. "Remoção de compostos aromáticos de efluente de indústria petroquímica utilizando um biorreator com membrana osmótico. **III Simpósio da Bacia do Rio São Francisco**, Belo Horizonte, dezembro de 2020.

MOSER, P. B., DOS ANJOS SILVA, G. R., LIMA, L. S. F., DE PAULA, E. C., AMARAL, M. C. S. Biorreator osmótico híbrido como alternativa para reúso de efluente do refino de petróleo. XIX SILUBESA 2021.

2.2. Aceitos para Apresentação

MOSER, P. B., SILVA, G.R.A, SOALHEIRO, A.; PAULA, E.C; AMARAL, M.C.S. Dissolved organic carbono removal from oil wastewater applying membrane bioreactor. **IWA2021**.