

UNIVERSIDADE FEDERAL DE MINAS GERAIS
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM SANEAMENTO,
MEIO AMBIENTE E RECURSOS HÍDRICOS

**BIORREATOR HÍBRIDO COM MEMBRANAS DE
ULTRAFILTRAÇÃO E OSMOSE DIRETA COMO
ALTERNATIVA PARA O TRATAMENTO E
REÚSO DO EFLUENTE DE REFINARIA DE
PETRÓLEO**

Priscila Barbosa Moser

Belo Horizonte

2017

**BIORREATOR HÍBRIDO COM MEMBRANAS DE
ULTRAFILTRAÇÃO E OSMOSE DIRETA COMO
ALTERNATIVA PARA O TRATAMENTO E
REÚSO DO EFLUENTE DE REFINARIA DE
PETRÓLEO**

Priscila Barbosa Moser

Priscila Barbosa Moser

BIORREATOR HÍBRIDO COM MEMBRANAS DE ULTRAFILTRAÇÃO E OSMOSE DIRETA COMO ALTERNATIVA PARA O TRATAMENTO E REÚSO DO EFLUENTE DE REFINARIA DE PETRÓLEO

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

Área de concentração: Meio Ambiente

Linha de pesquisa: Caracterização, prevenção e controle da poluição

Orientador: Prof^ª.: Míriam Cristina Santos Amaral

Coorientador: Ana Cláudia Figueiras Cerqueira

Belo Horizonte

Escola de Engenharia da UFMG

2017

M899b

Moser, Priscila Barbosa.

Biorreator híbrido com membranas de ultrafiltração e osmose direta como alternativa para o tratamento e reúso do efluente de refinaria de petróleo [manuscrito] / Priscila Barbosa Moser.- 2017.
x, 76 f, enc.: il.

Orientadora: Míriam Cristina Santos Amaral.

Coorientadora: Ana Claudia Figueiras Cerqueira.

Mestrado (dissertação) - Universidade Federal de Minas Gerais, Escola de Engenharia.

Bibliografia: f. 68-76.

1. Engenharia sanitária - Teses. 2. Meio ambiente - Teses.
3. Biorreatores - Teses. 4. Incrustações - Teses. 5. Osmose - Teses.
6. Salinidade - Teses. I. Moravia, Míriam Cristina Santos Amaral.
II. Cerqueira, Ana Cláudia Figueiras Pedreira de. III. Universidade Federal de Minas Gerais. Escola de Engenharia. IV. Título.

CDU: 628(043)

Página com as assinaturas dos membros da banca examinadora, fornecida pelo Colegiado do Programa

*Dedico à memória de minha mãe,
meu maior exemplo de força e persistência.*

AGRADECIMENTOS

Agradeço imensamente à minha orientadora Míriam por todo suporte e ensinamento durante a realização desse trabalho, pela confiança, por todas as oportunidades, pelo exemplo de dedicação, profissionalismo, além do exemplo como ser humano.

Ao Paulo, por me proporcionar viver essa experiência, pelo carinho, paciência, compreensão e por todo apoio na manutenção dos meus equipamentos de estudo.

Ao meu irmão Rafael, pelo exemplo de persistência, garra, determinação e suporte durante a realização desse trabalho. Ao meu pai e meu irmão Luíz pelo carinho e confiança.

Aos profissionais Vânia, Ana Cláudia, Rodrigo, Andrea, Priscilla, Ana Paula, Mara , Sergio e Elisa, do CENPES/PETROBRAS, pela oportunidade profissional, exemplo e dedicação no desenvolvimento de pesquisas. Vocês me inspiraram!

À toda equipe da Planta Piloto/REGAP, em especial à Cintia, Marcelo, Ronilson, Ângelo, Mayrink e Deivid por todo suporte e carinho.

Aos mestres do DESA, em especial às Professoras Lisete e Silvia, pelo exemplo e conhecimento transmitido.

À Aline, pelo carinho, por ter me apresentado o mundo acadêmico com outros olhos e pela oportunidade em participar de diversos trabalhos.

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

À Luisa, pela amizade, por me ensinar ser mais leve com a vida, pelo seu suporte.

Ao Eduardo e Laura pelo exemplo de estudantes e profissionais, além do carinho e amizade.

À Carol, Clara Farias, Rosi e Tati pela amizade, pela ajuda durante o desenvolvimento desse trabalho.

Aos bolsistas de iniciação científica Clara Bretas, Keiliane e Dhayannie, por todo suporte no laboratório, dedicação no desenvolvimento do projeto e pela amizade.

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

Aos profissionais do laboratório de análises instrumentais do DESA, em especial à Lucilaine, pelo suporte nas análises e pelo carinho.

Ao CEFET e à PUC Minas pelo suporte na realização de análises instrumentais.

À CAPES pela bolsa concedida.

E a todos os amigos que participaram de alguma forma da realização desse trabalho.

RESUMO

O elevado consumo de água e grande produção de efluentes são características de refinarias de petróleo. No efluente estão presentes hidrocarbonetos aromáticos, compostos nitrogenados, sulfurosos, fenólicos, substâncias inorgânicas, metais pesados, cianetos, óleo e graxas. Para fins de reúso de água é necessário incorporar o tratamento terciário após o tratamento convencional e, assim, novas tecnologias têm atraído interesse de/em diversos setores. Entre elas, destacam-se os processos de separação por membranas (PSM), em especial, os biorreatores com membranas (BRM). A incrustação de membranas e a limitação na remoção de composto de baixa massa molar representam um desafio para esses processos. Tecnologias, tais como a osmose direta (OD) e os biorreatores osmóticos híbridos (BRM_{O+UF}) têm recebido crescente atenção da academia e profissionais do setor, como forma de superar essas lacunas, bem como de aumentar as taxas de remoções, de alcançar menores gastos energéticos e de proporcionar um efluente de elevada qualidade. Nesse contexto, o presente estudo teve por objetivos avaliar o desempenho da OD e do BRM_{O+UF} como tratamento de efluente de uma refinaria de petróleo, avaliando o efeito da salinidade no sistema biológico, a incrustação da membrana, fluxos de ultrafiltração (UF) e de OD, bem como o uso da osmose inversa (OI) para separação do permeado e reconcentração da solução osmótica. Foram realizados ensaios em escala de bancada, caracterização de diversos parâmetros físico-químicos das correntes, bem como caracterização de amostras de alimentação, permeado, lodo biológico, sobrenadante e solução osmótica usando espectroscopia de Absorção no Infravermelho (FTIR) e espectroscopia de matriz de emissão/excitação de fluorescência e absorção (EEMS). Adicionalmente, o lodo e morfologia da membrana foram analisados por técnicas de microscopia. Os resultados obtidos indicaram a importância do uso da UF para aliviar a carga salina no sistema biológico, podendo manter a eficiência do BRM_{O+UF} , 99,9% de carbono orgânico dissolvido (COD), mostrando a alta remoção de matéria orgânica recalcitrante. Isso permite que o efluente seja reutilizado em sistemas de resfriamento e caldeiras em refinarias de petróleo. Ressalta-se que, durante o monitoramento do sistema híbrido, não foram observadas incrustações na membrana de OD, razão pela qual a membrana não foi removida para limpeza. O fluxo da OD variou de 0.58 a 2.0 $kg \cdot h^{-1} \cdot m^2$ e a OI mostrou-se eficiente para a separação do permeado e para a reconcentração da solução osmótica.

Palavras chave: osmose direta, biorreator osmótico híbrido, incrustação, salinidade.

ABSTRACT

The high water consumption and large production of effluents are characteristics of oil refineries. In the effluent are present aromatic hydrocarbons, nitrogenous compounds, sulfurous, phenolic, inorganic substances, heavy metals, cyanides, oil and greases. For water reuse purposes, tertiary treatment is needed, and thus new technologies have attracted interest from/in various sectors. Among them, the membrane separation processes (PSM), in particular, membrane bioreactors (MBR) stand out. Membrane fouling and the limitation in the removal of low molar mass compounds represent a challenge for such processes. Technologies such as forward osmosis (FO) and hybrid osmotic bioreactors (MBR_{O+UF}) have received increasing attention from the academia and industry professionals as a means of overcoming these gaps, as well as increasing removal rates, with lower energy costs and high quality effluent. In this context, the present study aimed to evaluate the performance of FO and MBR_{O+UF} for an oil refinery effluent treatment, evaluating the salinity effect on the biological system, membrane fouling, ultrafiltration flow rate (UF) and of FO, as well as the reverse osmosis (RO) use for permeate separation and the osmotic solution reconcentration. It was carried out on bench scale, characterization of several physicochemical parameters of the currents, as well as samples characterization of feed, permeate, biological sludge, supernatant and osmotic solution using Infrared Absorption spectroscopy and fluorescence Emission / Excitation matrix absorption spectroscopy. In addition, the sludge and membrane morphology were analyzed by microscopy techniques. The results indicate the importance of the UF use in order to alleviate the saline load in the biological system, being able to maintain the MBR_{O+UF} efficiency, considering the effluent produced by the UF. By the hybrid system, removals were done above 99,9% of dissolved organic carbon (DOC), , showing the recalcitrant organic matter removal. This allows the effluent to be reused in cooling systems and boilers in oil refineries. It should be noted that, during the hybrid system monitoring, no fouling was observed on the FO membrane, which is why the membrane was not removed for cleaning. The FO flow ranged from 0.58 to 2.0 kg.h⁻¹m² and RO was efficient for the permeate separation, and for the osmotic solution reconcentration.

Key-words: forward osmosis, hybrid osmotic bioreactor, fouling, salinity.

SUMÁRIO

LISTA DE FIGURAS	VIII
LISTA DE TABELAS.....	X
LISTA DE ABREVIATURAS, SIGLAS E SÍMBOLOS	XI
1 INTRODUÇÃO.....	1
2 OBJETIVOS.....	4
2.1 OBJETIVO GERAL	4
2.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS.....	4
3 REVISÃO DE LITERATURA	5
3.1 EFLUENTE DE REFINARIA DE PETRÓLEO	5
3.2 TRATAMENTO CONVENCIONAL	5
3.2.1 <i>Tratamento preliminar</i>	6
3.2.2 <i>Tratamento primário</i>	6
3.2.3 <i>Tratamento secundário</i>	7
3.2.4 <i>Polimento final</i>	7
3.3 REÚSO INDUSTRIAL.....	7
3.4 TRATAMENTO AVANÇADO EMPREGANDO PROCESSOS DE SEPARAÇÃO POR MEMBRANAS	9
3.4.1 <i>Ultrafiltração</i>	11
3.4.2 <i>Biorreatores com membranas</i>	11
3.4.3 <i>Osmose Inversa</i>	12
3.4.5 <i>Biorreator osmótico e Biorreator osmótico híbrido</i>	16
4 MATERIAL E MÉTODOS	19
4.1 EFLUENTE DA REFINARIA DE PETRÓLEO.....	19
4.2 MÉTODOS ANALÍTICOS.....	19
4.3 MEMBRANAS	20
4.4 CONSTRUÇÃO DO MÓDULO DE OSMOSE DIRETA	21
4.5 CARACTERIZAÇÃO DO SISTEMA DE OSMOSE DIRETA	22
4.6 DESCRIÇÃO DOS BIORREADORES	23
4.7 SISTEMA DE OSMOSE INVERSA	26
4.8 ANÁLISE ESTATÍSTICA	28
4.9 CÁLCULOS	28
5 RESULTADOS E DISCUSSÃO	35
5.1 FLUXO PERMEADO E ACÚMULO DE SAL.....	35
5.2 REMOÇÃO DE MATÉRIA ORGÂNICA	38
5.3 REMOÇÃO DE AMÔNIA	40
5.4 AVALIAÇÃO DA DINÂMICA DE REMOÇÃO DOS CONTAMINANTES.....	40
5.4.1 <i>FTIR</i>	41
5.4.2 <i>Espectroscopia de matriz de emissão/excitação de fluorescência e absorção</i>	46
5.5 QUALIDADE DO LODO DO BRM	51
5.6 CARACTERIZAÇÃO DA INCRUSTAÇÃO DAS MEMBRANAS EMPREGADAS NO BRM.....	53
5.7 INTEGRAÇÃO DO SISTEMA HÍBRIDO À OSMOSE INVERSA: RECUPERAÇÃO DA SOLUÇÃO OSMÓTICA E PRODUÇÃO DE ÁGUA DE REÚSO	58
5.7.1 <i>Recuperação da solução osmótica e produção de água de reúso empregando OI</i>	58
5.7.2 <i>Comparação da osmose inversa aplicada ao permeado do BRM_{UF} e BRM_{O-UF}</i>	63
5.7.3 <i>Qualidade do permeado</i>	64
6 CONCLUSÕES.....	66
7 REFERÊNCIAS.....	68

LISTA DE FIGURAS

Figura 1: Rota de tratamento convencional de efluente de refinaria	6
Figura 2: Diferença entre a osmose direta e inversa	13
Figura 3: Número de publicações em BRMO	16
Figura 4: Sistema UF BRMO acoplado a OI	18
Figura 5: Módulo de osmose direta	22
Figura 6: Sistema para caracterização do módulo de osmose direta.....	23
Figura 7: Biorreator com membranas convencional	24
Figura 8: Sistema híbrido	25
Figura 9: Sistema de OI	26
Figura 10: Célula de filtração de osmose inversa.....	27
Figura 11: Módulo e célula de filtração de osmose inversa.....	27
Figura 12: Fluxo de permeado nas membranas de UF e OD, condutividade do lodo e diferença de pressão osmótica.....	35
Figura 13: Resultados da simulação do OMBR híbrido (UF+OD), OMBR convencional (OD) e dados experimentais obtidos para o OMBR híbrido	36
Figura 14: Condutividade alimentação e permeado nos biorreatores	37
Figura 15: Concentração de DQO na alimentação e permeado da UF e remoção de DQO no BRM_{UF} e BRM_{O-UF}	38
Figura 16: Concentração de COD na alimentação e permeado da UF e da OD.....	38
Figura 17: Remoção de amônia	40
Figura 18: FTIR BRM convencional	41
Figura 19: FTIR sistema híbrido	41
Figura 20: Espectros de fluorescência em matriz excitação-emissão(a) alimentação do BRM diluída 10x; (b) permeado UF-BRM convencional; (c) Permeado UF-BRM osmótico; (d) Permeado OD-BRM osmótico	47
Figura 21 (a) e (b): Espectros de absorvância	50
Figura 22: Sólidos nos biorreatores.....	52
Figura 23: Granulometria do lodo.....	52
Figura 24: Microscopia óptica de amostras do lodo do BRM_{UF} com aumento de 100 x (a) e 400 x (b) e amostras do lodo do BRM_{O-UF} com aumento de 100 x (c) e 400 x (d)	53

Figura 25: Espectro de FTIR na faixa entre 4.000 a 400 cm^{-1} da membrana OD	54
Figura 26: Micrografias MEV da camada seletiva (ampliação 200x) (a) membrana nova e (b) membrana após monitoramento	55
Figura 27: Micrografias MEV da camada porosa (ampliação 50x) (a) membrana nova (b) membrana após monitoramento	55
Figura 28: EDS membrana nova - camada seletiva	56
Figura 29: EDS membrana incrustada - camada seletiva	56
Figura 30: Espectro EDS camada porosa nova	57
Figura 31: Espectro EDS camada porosa após monitoramento.....	57
Figura 32: Fluxo, resistência de incrustação x grau de recuperação	58
Figura 33: Comparação entre a qualidade dos permeados obtidos para diferentes pressões, a partir da solução osmótica diluída, e os requisitos de qualidade de água para caldeiras e torre de resfriamento, conforme Andrade (2011).....	60
Figura 34: Espectros de fluorescência (a) solução osmótica + permeado; (b) permeado OI; e (c) concentrado OI.....	62
Figura 35: Espectros de absorvância.....	62
Figura 36: Permeabilidade/permeabilidade inicial	63

LISTA DE TABELAS

Tabela 1:Qualidade da água de reposição de sistemas de resfriamento.....	9
Tabela 2: Processos de separação por membranas em correntes oleosa.....	10
Tabela 3: Sistemas híbridos de osmose direta.....	14
Tabela 4: Tipos de solução osmótica.....	15
Tabela 5:Parâmetros físico-químicos do efluente.....	19
Tabela 6: Informações referentes as membranas.....	21
Tabela 7:Remoção de matéria orgânica dos processos biológicos, ultrafiltração e osmose direta na remoção/retenção de COD.....	40
Tabela 8:Picos máximos FTIR.....	44
Tabela 9: Intensidade dos compostos presentes na alimentação e permeados.....	49
Tabela 10: Concentrações de SMP e EPS biorreatores*.....	54
Tabela 11: Decaimento de fluxo.....	59
Tabela 12: Aplicação do modelo de Hermia.....	64
Tabela 13: Resistências.....	64
Tabela 14: Qualidade do permeado.....	64

LISTA DE ABREVIATURAS, SIGLAS E SÍMBOLOS

BRM	Biorreator com Membranas
BRM _{UF}	Biorreator com membranas convencional
BRM _{O+UF}	Biorreator osmótico híbrido
BRMO	Biorreator com membranas osmótico
BPC	Biopolímeros clusters
EC	Condutividade elétrica
CIESP	Centro das Indústrias do Estado de São Paulo
COD	Carbono Orgânico Dissolvido
COT	Carbono Orgânico Total
DBO	Demanda Bioquímica Oxigênio
DQO	Demanda Química de Oxigênio
DM	Destilação com membranas
ED	Eletrodíálise
EEMS	Espectroscopia da matriz emissão/excitação de fluorescência
EPS	Substâncias extracelulares poliméricas
ETE	Estação de tratamento de efluente
FAO	Organização das Nações Unidas para a Alimentação e Agricultura
FIESP	Federação das Indústrias do Estado de São Paulo
FTIR	Infravermelho por transformada de Fourier
MEV	Microscopia Eletrônica de Varredura
MF	Microfiltração
NaClO	Hipoclorito de sódio
NF	Nanofiltração
OD	Osmose Direta
OI	Osmose inversa
PCI	Polarização por concentração interna
PSM	Processo de separação por membranas
SEC	Energia específica consumida
SMP	Substâncias poliméricas solúveis
SST	Sólidos Suspensos Totais
SSV	Sólidos Suspensos Voláteis
TDS	Tempo de Detenção Hidráulica
UF	Ultrafiltração

1 INTRODUÇÃO

O estilo de vida da sociedade moderna depende fortemente do suprimento de energia. Uma das mais confiáveis são as energias oriundas dos combustíveis fósseis. Entretanto, para tornar mais acessível e com fins mais nobres, a energia presente nessa fonte não renovável, precisa passar por processos de transformação. Nessa seara, a indústria do refino abarca a transformação de um bem bruto, o petróleo, em vários subprodutos de elevado valor agregado. A necessidade de satisfazer a crescente demanda por energia, a qual é esperada um aumento de 44% ao longo das próximas duas décadas (DOGGETT, RASCOE, 2009), faz do processamento do óleo cru e a produção de efluente de refinaria uma questão de grande impacto ambiental, seja ela atmosférica ou hídrica.

Com direcionamento especial na questão hídrica, a indústria do refino demanda uma elevada quantidade de água durante o processo. Em 2015, segundo a Agência Nacional do Petróleo (ANP, 2016), a estimativa de demanda de água foi de 283 mil m³/dia. Ao lado do elevado consumo de água, é produzido um grande volume de efluente que deve receber tratamento para posterior descarte. Pombo e colaboradores (2013) apresentaram dados referentes à produção de efluente no setor petroquímico brasileiro, aproximadamente de 118 mil m³/dia, que normalmente emprega uma combinação de tratamentos físico químicos e biológicos. Entretanto, o reúso não é alcançado quando somente o tratamento convencional é adotado.

Diante de um cenário de crescente aumento dos custos para captação de água bruta (PNRH, 1997), leis ambientais cada vez mais restritivas, além da necessidade de promover o desenvolvimento sustentável, os sistemas de tratamento de efluentes que possibilitam o reúso vêm ganhando destaque (FALLAH *et al.*, 2010).

Inseridos nas tecnologias que permitem que os critérios de reúso sejam alcançados, os processos de separação por membranas têm se destacado por possibilitar um efluente de alta qualidade, requerer menor espaço que os sistemas convencionais dentro dos parques tecnológicos, além do aumento das taxas de recuperação do processo.

Os biorreatores com membrana fazem parte das tecnologias que possibilitam a geração de um efluente com qualidade para reúso bastante consolidado, com muitas unidades em grande escala instalada em todo o mundo, seja para tratamento de águas residuais municipais e/ou

industriais (KRZEMINSKI *et al.*, 2017). Apesar de ser um processo bem implementado, a literatura ainda reporta sistemáticas revisões dos BRM's no campo do tratamento de águas residuais (Meng *et al.*, 2017). Variáveis como o controle da incrustação, mecanismos de limpeza das membranas, diminuição de gastos energéticos, desenvolvimento de novos projetos de biorreatores (integração de tecnologias) visando elevadas retenções de contaminantes pela inserção de membranas de elevada rejeição (Luo *et al.*, 2014), coloca essa tecnologia em destaque.

Na indústria do refino, diversos estudos destacaram o desempenho dos BRM's no tratamento de efluentes desse setor. Qin e colaboradores (2007) investigaram o tempo de detenção hidráulica (TDH), variação de fluxo e o efeito da aeração no processo de nitrificação. Os resultados mostraram que a remoção dos sólidos totais dissolvidos levaram à geração de efluente com qualidade de reúso. Alkmim e colaborades (2017), avaliaram a performance do biorreator com o foco na remoção de matéria orgânica, além da investigação da incrustação da membrana. Os resultados revelaram o potencial da tecnologia em remover toxicidade, DQO, amônia, levando o permeado gerado aos níveis necessários para atender a disposição e padrões de reutilização de água não potável.

Os biorreatores com membranas se tornam ainda mais atraentes quando comparados às opções em utilizar apenas o processo de filtração após tratamento biológico, principalmente se as aplicações em que tratamentos terciários, como a osmose inversa e/ou eletrodialise reversa (EDR) serão usadas (IPIECA 2010). Visando ao reúso, o permeado gerado no sistema de biorreator com membranas, pode receber polimento com a aplicação desse tipo de tecnologias. Nesse sentido, processos como a EDR e OI, são capazes de remover sais dissolvidos, matéria orgânica recalcitrante e metais, presentes nos efluentes de refinaria de petróleo, produzindo uma corrente que possa ser reutilizada na indústria, como por exemplo nos sistemas de resfriamento e caldeiras. Entretanto, a incrustação das membranas, que implica no aumento da pressão transmembrana, requerendo maiores demandas de limpezas químicas e físicas, o que contribui para a diminuição da vida útil da membrana e consequentemente no aumento de custos operacionais, são limitações desses processos (Lin *et al.*, 2013).

Na tentativa de minimizar as limitações dos BRM's, relacionado à incrustação e remoção de compostos de baixa massa molar, novos sistemas tem sido apresentados. Os Biorreatores

osmóticos (BRMO) representam os sistemas convencionais de biorreatores acrescidos de membranas densas de osmose direta no lugar das membranas de MF ou UF (Cornelissen *et al.*, 2008). Esse sistema, tem como força motriz do processo a diferença de pressão osmótica ao invés da aplicação da pressão hidráulica dos sistemas convencionais. Tal fato é considerado uma das grandes vantagens dos biorreatores osmóticos.

Os biorreatores osmóticos tem sido aplicados para a remoção de fármacos (Raghavan *et al.*, 2018), recuperação de nutrientes, como nitrogênio e fósforo (Hou *et al.*, 2017), nanopartículas de prata presentes em efluentes (Wang *et al.*, 2017), metais pesados (Aftab *et al.*, 2017) e vários outros tipos de tratamentos de efluentes. Em todas as aplicações, as vantagens na diminuição da incrustação e gastos energéticos são destacados. Contudo, como todo processo, os BRMO's também apresentam desafios que precisam ser melhor compreendidos. O aumento da salinidade (caracterizada pelo aumento da condutividade) no reator biológico, devido ao efeito difusivo do soluto e fluxo inverso de sal (presença da solução osmótica), permanece como um dos maiores obstáculos do processo (Wang *et al.*, 2014), afetando consideravelmente o desempenho dos microrganismos.

A integração das membranas de UF/MF aos sistemas osmóticos, tem sido empregada com o objetivo de remover a carga salina dos reatores biológicos, evitando o acúmulo de sais, além de manter estável o crescimento do lodo e a atividade microbiana (Luo *et al.*, 2015). O tamanho dos poros das membranas de UF/MF não são capazes de reter os íons monovalentes. Nesse sentido, o descarte desses íons, contribui para o equilíbrio biológico e desempenho do processo de BRMO.

2 OBJETIVOS

2.1 *Objetivo geral*

O objetivo desse estudo é comparar o desempenho da integração de BRM e OD/OI com o processo híbrido BRM_{O+UF} para o tratamento de um efluente de refinaria de petróleo.

2.2 *Objetivos específicos*

- Avaliar o desempenho dos sistemas BRM e BRM_{O+UF} quanto à remoção de poluentes e quanto ao fluxo de permeado;
- Avaliar o potencial de incrustação das membranas;
- Analisar o impacto do aumento da salinidade na remoção de poluentes no BRM_{O+UF};
- Avaliar o uso de osmose inversa para regeneração da solução osmótica e produção de água de reúso.

3 REVISÃO DE LITERATURA

3.1 Efluente de refinaria de petróleo

O efluente de refinaria é resultante do uso da água e das diversas atividades que envolvem o processamento do petróleo, no qual o óleo bruto é convertido em uma gama de produtos, tais como a gasolina, o querosene de aviação, o óleo lubrificante e o diesel (JAMALY *et al.*, 2015). As atividades em que o uso da água é requerido compreendem: as unidades para o processo do refino (separação, conversão e tratamento), os sistemas de resfriamento, as redes de combate a incêndio, serviços (limpeza de pátios, rega de jardim, testes hidrostáticos), produção de vapor e água potável.

O consumo de água por barril de óleo processado é estimado em 246 a 341 L, produzindo uma quantidade de efluente de 0,4 a 1,6 vezes o volume de água utilizada (ALVA-ARGAEZ *et al.*, 2007). Esse tipo de efluente tem como característica a presença de hidrocarbonetos aromáticos, compostos nitrogenados, sulfurosos, fenólicos, substâncias inorgânicas, metais pesados, cianetos, óleo e graxas (EL-NAAS *et al.*; 2014), sendo considerado umas das principais fontes poluidoras do meio aquático (WAKE, 2005).

A presença de matéria orgânica recalcitrante, aliada à baixa biodegradabilidade do óleo presente e às elevadas concentrações de diversos poluentes, fazem desse fluxo uma carga tóxica para os microrganismos presentes nas unidades de tratamento, podendo causar descargas de águas residuais (ACHAW, DANSO-BOATENG, 2013).

3.2 Tratamento convencional

A fim de atingir os requisitos preconizados pelas regulamentações para descarte no corpo receptor, são empregados uma série de tratamentos físico, químicos e biológicos. Normalmente, o tratamento convencional dos efluentes de refinaria de petróleo contemplam a remoção de óleo livre, utilizando o separador de água e óleo, remoções de óleo emulsionado e sólidos suspensos, presença do flotor, e a remoção de matéria orgânica e amônia, utilizando lagoas de aeração, reatores biológicos ou biodiscos, conforme apresentado na Figura 1.

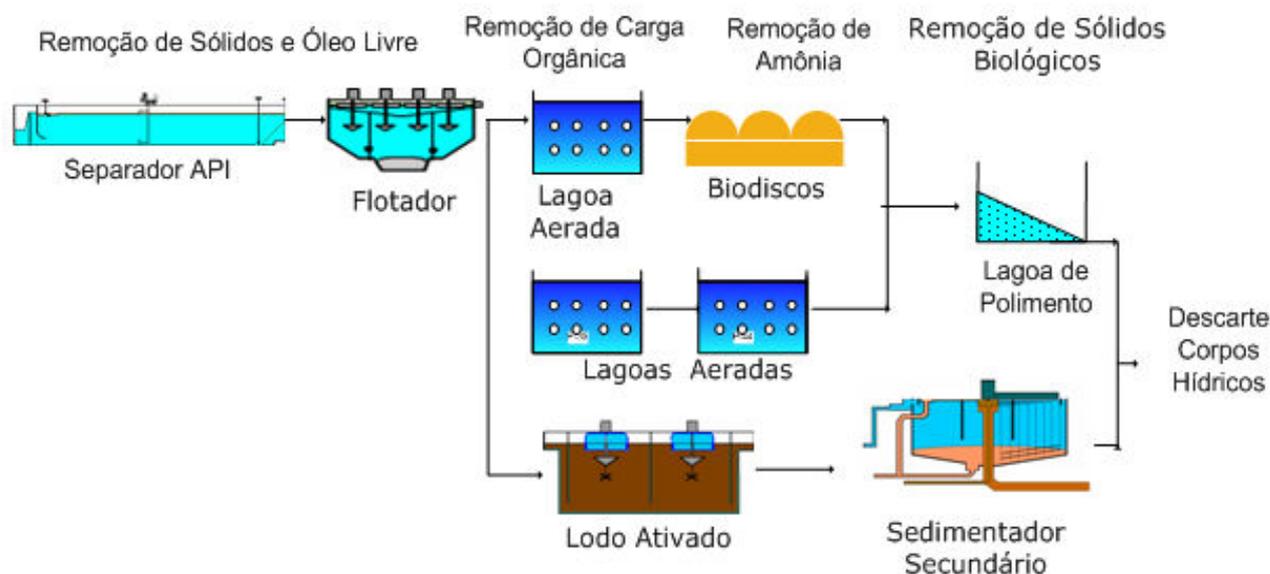


Figura 1: Rota de tratamento convencional de efluente de refinaria

Fonte: Universidade Petrobras (2009)

3.2.1 Tratamento preliminar

O tratamento preliminar é utilizado para remoção de componentes, como óleos e graxas, sólidos grosseiros, areia, que possam vir a danificar os sistemas operacionais e/ou interferir na manutenção dos equipamentos dos processos seguintes (METCALF, EDDY, 2016). Geralmente em refinarias, as etapas que abarcam esse tratamento compreendem:

- segregação e coleta (separação das diferentes correntes do processo, para que possam receber tratamentos diferentes), compreendendo as redes de água contaminada (contendo ou não óleo em algum instante), redes de água oleosa (sempre irá conter óleo), e por fim as redes de esgoto doméstico e redes de água pluviais;
- gradeamento, onde é realizado a remoção de sólidos grosseiros, utilizando limpeza mecânica ou manual;
- desarenador para remoção de sólidos sedimentáveis e areia;

3.2.2 Tratamento primário

Responsável pela remoção de sólidos suspensos, óleo livre e emulsionado. Nas refinarias, esse tratamento geralmente contempla:

- separadores água e óleo, retirada por diferença de densidade entre a água e o óleo;

- flotor, remoção de óleo emulsionado e sólidos suspensos. Nessa etapa usualmente é acrescido o uso de coagulantes;
- equalização, objetivo de amortecer as cargas para não impactar o tratamento biológico.

3.2.3 Tratamento secundário

Durante esse processo, ocorre a assimilação e a degradação dos poluentes por meio dos microrganismos presentes nos sistemas biológicos, ocorrendo remoção em sua grande parte da matéria orgânica e amônia. Geralmente é necessário realizar a correção de pH além da dosagem de nutrientes para a manutenção da comunidade microbiana (MACHADO, 2008). Podem ser utilizados reatores biológicos, biodiscos, sistemas de lodos ativados, entre outros.

3.2.4 Polimento final

O efluente do tratamento biológico, em algumas refinarias, é encaminhado para lagoas de estabilização, que de forma natural, com a ação de bactérias aeróbias, anaeróbias e facultativas, promovem a degradação da matéria orgânica residual e sólidos suspensos advindos do tratamento secundário. Desse modo, é realizada a devolução do efluente aos corpos hídricos, seguindo as condições e padrões estabelecidos pela Resolução CONAMA nº 430, de 13 de maio de 2011 (CONAMA, 2011).

3.3 Reúso industrial

A crescente crise hídrica e a poluição das águas reforçam a importância de leis cada vez mais restritivas que colocam em evidência o instrumento de cobrança para a captação de água, estimulando as indústrias a buscarem novas formas de gerenciamento desse recurso. Segundo a Organização das Nações Unidas para a Alimentação e Agricultura (FAO 2016), as indústrias são responsáveis por 19% da demanda de água. Nesse contexto, o reúso de efluentes vem sendo visto, cada vez mais, como uma boa estratégia tanto econômica, como ambiental e social. A diminuição na captação de água para fins industriais, assim como a menor carga de efluente lançada nos corpos hídricos, aliada ao reúso, possibilitam o equilíbrio ecológico. Entretanto, o reúso no Brasil ainda é bem inferior quando se comparado com outros países. Apesar de o Brasil ainda não ter uma regulamentação para reúso, 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 Reúso de Água, com o objetivo de apresentar uma metodologia para a implementação de um programa de conservação e reúso da água.

Um dos maiores exemplos de reúso industrial no Brasil é o projeto Aquapolo, na região metropolitana de São Paulo, considerado o quinto maior empreendimento de produção de água de reúso do mundo, produzindo aproximadamente 700 L/s de água de reúso para o Pólo Petroquímico de Mauá (AQUAPOLO, 2017).

É importante ressaltar que a praticabilidade do reúso e o grau de tratamento são específicos de cada setor. Nas refinarias, os sistemas de resfriamento são uma boa alternativa para recebimento de água de reúso, 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). As caldeiras de pressão também são uma outra possibilidade, contudo requer uma água com qualidade superior. Segundo Amorim (2005), o consumo de água nas refinarias brasileiras em torres de resfriamento corresponde a 46% e, 26% para as caldeiras, evidenciando o elevado consumo de água nessas correntes.

A Tabela 1 apresenta os parâmetros de qualidade com seus limites para água de reposição de sistemas de resfriamento.

Tabela 1: Qualidade da água de reposição de sistemas de resfriamento

Parâmetro	Limite recomendado ^a
Alcalinidade	350 mg/L
Cloretos	500 mg/L
DBO	25 mg/L
DQO	75 mg/L
Dureza	650 mg/L
Material orgânico	1 mg/L
pH	6,9 - 9,0
Sólidos em suspensão totais	100 mg/L
Sólidos totais dissolvidos	500 mg/L
Fosfato	4 mg/L
Sílica	50 mg/L
Alumínio	0,1 mg/L
Ferro	0,5 mg/L
Manganês	0,5 mg/L
Cálcio	50 mg/L
Magnésio	0,5 mg/L
Sulfato	200 mg/L

^aWater Pollution Control Federation , 1989

Devido aos avanços tecnológicos, por meio da conjugação de tecnologias de tratamento, é possível realizar o reúso de efluente que atenda a essas finalidades.

3.4 Tratamento avançado empregando processos de separação por membranas

A aplicação dos processos de separação por membranas (PSM) no tratamento de efluente já é uma realidade nas refinarias de petróleo, sendo possível a produção de um efluente com elevada qualidade para exigentes requisitos de reúso. A Tabela 2 apresenta alguns estudos realizados em efluente sintéticos e reais, utilizando os PSM's no tratamento de correntes oleosas.

Tabela 2: Processos de separação por membranas em correntes oleosa

Tipo Processo	Membrana	Efluente	Parâmetros avaliados	Referência
Microfiltração (MF)	Cerâmica modificada óxido de grafeno área 150 cm ²	Sintético de água oleosas	Remoção orgânica	Hu <i>et al.</i> , 2015
Ultrafiltração (UF)	Polissulfona	Efluente real pós tratamento petroquímico	Remoção de óleo emulsionado	Çakmakce <i>et al.</i> , 2008
Ultrafiltração (UF) Nanofiltração (NF)	UF - Tubular cerâmica área 0,013 m ² NF - espiral área 1,2 m ² (Koch)	Efluente real refinaria de petróleo portuguesa	óleos e graxas e DQO	Santos <i>et al.</i> , 2016
Biorreator com Membranas (BRM)	Fibra oca - Polieteramida (PEI, Ultem 1000, GE)	Efluente real refinaria de petróleo brasileira	DQO, fenol, COT, SMP	Vieiro <i>et al.</i> , 2008
BRM	UF - Fibra Oca PVDF 0,04µm	Efluente real refinaria de petróleo brasileira	Propriedade lodo biológico	Alkmim <i>et al.</i> , 2015 b
BRM	UF - Fibra Oca PVDF 0,04 µm	Efluente real refinaria de petróleo brasileira	DQO, fenol, COT, incrustação	Alkmim <i>et al.</i> , 2015 a
BRM	Fibra oca PP 0,1 µm área 0,39 m ²	Efluente real refinaria de petróleo no Iran	DQO, DBO, sólidos e turbidez	Razavi <i>et al.</i> , 2015
BRM	UF - Fibra Oca PVDF 0,04 µm	Efluente real refinaria de petróleo Brasileira	Incrustação da membrana	Amaral <i>et al.</i> , 2015
Microfiltração (MF)	Ésteres de celulose 0,1 µm (Osmonics)	Água produzida	DQO, COT, óleos e graxas	Campos <i>et al.</i> , 2002
Ultrafiltração (UF)	UF - fibra Oca 0,042 m ² (GE)	Efluente real refinaria de petróleo mexicana	DQO, fenol, sulfeto e turbidez	Estrada- Arriaga <i>et al.</i> , 2016
Microfiltração (MF) Ultrafiltração (UF) Nanofiltração (NF) Osmose inversa (OI)	MF - PVDF 0,3µm (GE) UF - Polissulfona 0,003µm (Koch) NF - Filme fino (GE) OI - Poliamida (GE)	Efluente real de refinaria	Remoção de mercúrio	Urgun- Demirtas <i>et al.</i> , 2012

3.4.1 Ultrafiltração

A membrana de ultrafiltração (UF) apresenta características já bastante difundidas na retenção de partículas de alta massa molar, como proteínas, mediante pressão de operação de 1 a 10 bar e vem sendo aplicada com sucesso em diversos processos para remoção de macromoléculas, colóides e, inclusive, vírus (BAKER, 2004). O uso de membranas de UF no tratamento de águas residuárias também é reportado em diversos trabalhos, seja para tratamento de efluentes secundários de Estações de Tratamento de Esgoto (ETE), seja no pré-tratamento em sistemas de nanofiltração (NF)/OI, como modo de controle de incrustações, melhoria na confiabilidade e o tamanho do equipamento principal (YAMAMOTO, 2011).

3.4.2 Biorreatores com membranas

Os biorreatores com membranas (BRM), são a conjugação dos sistemas biológicos convencionais, aeróbio ou anaeróbio, aos processos de separação por membranas, alcançando elevadas taxas de remoções (JUDD, 2006). No lugar da utilização dos decantadores, esses sistemas fazem uso de membranas porosas como a UF ou microfiltração (MF), retendo os sólidos suspensos com elevada robustez. O reator biológico, devido à presença de microrganismos, tem a capacidade de degradar o poluente, reduzindo principalmente as cargas de DBO, DQO e amônia.

Apesar de ser uma tecnologia sólida e compacta, a incrustação das membranas, que implica na resistência à filtração, diminuição da vida útil dessas membranas, aumentando gastos energéticos e operacionais, ainda é um dos grandes desafios do processo. Nos últimos anos, o número de estudos referente ao *fouling* em BRM é notável. De acordo com o *Scopus* (banco de dados de resumo e citações de literatura revisada por pares), no período de 2010 a 2015, aproximadamente entre 600 e 700 artigos são relacionados à BRM. Do total, a parcela de 22%, representa estudos a respeito da incrustação de membranas (MENG *et al.*, 2017).

A incrustação nos sistemas de BRM é causada pelas interações entre o lodo suspenso e a membrana. As propriedades do floco biológico, como seu tamanho, desempenham um papel importante na formação da incrustação (SHEN *et al.*, 2015). Substâncias extracelulares poliméricas (EPS), substâncias poliméricas solúveis (SMP) e biopolímeros clusters (BPCs) afetam altamente a resistência da torta, formada na superfície da membrana (WANG *et al.*, 2007), dificultando a filtração, além do impacto no aumento da pressão transmembrana. As

formas como a incrustação nessas sistemas podem ocorrer compreende a obstrução dos poros, adesão de lodo (formação da torta) e mudanças na camada da torta. A incrustação depende grandemente da combinação do tamanho de partícula e o poro da membrana.

A aplicação dos biorreatores com membranas já é bastante consolidada no tratamento de efluentes em geral e de refinaria de petróleo especificamente. Pajoumshariati e colaboradores (2017) reportaram o grande sucesso do processo híbrido-biológico, Meng e colaboradores (2017) evidenciaram o crescente uso de BRM principalmente na China. Ainda neste país, segundo Xiao e colaboradores (2014), a capacidade total de tratamento de BRM em grande escala ($> 10.000 \text{ m}^3 \text{ d}^{-1}$) aumentou de 1,0 a 7,5 milhões de $\text{m}^3 \text{ d}^{-1}$ entre 2010 e 2015. Além de ser base de estudo de diversos autores (TORRES *et al.*, 2008; VIEIRO *et al.*, 2008).

3.4.3 Osmose Inversa

O processo de osmose inversa (OI) consiste de uma membrana semipermeável, que é 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). 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).

Em refinarias, a corrente que é encaminhada para os sistemas de resfriamento precisam passar por um 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 adotado processos como a OI, nanofiltração (NF) ou eletrodialise reversa (ANDRADE *et al.*, 2014, JACOB *et al.*, 2010). Entretanto a incrustação da membrana, é um dos gargalos dos processos que envolve membranas.

3.4.4 Osmose Direta

Como uma tecnologia emergente, a osmose direta (OD) tem atraído interesse em muitas aplicações, como por exemplo: dessalinização, processos de alimentos, geração de energia e tratamento de efluente (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 salina ou osmótica, assim facilitando a difusão da água através da membrana, enquanto rejeita quase todos os componentes dissolvidos e suspensos (WANG *et al.*, 2016 b). Além disso, proporciona grandes vantagens quando comparado, por exemplo, à OI que tem como força motriz a pressão hidráulica (ΔP) (CHEKLI *et al.*, 2016). A Figura 2 representa os dois processos de osmose.

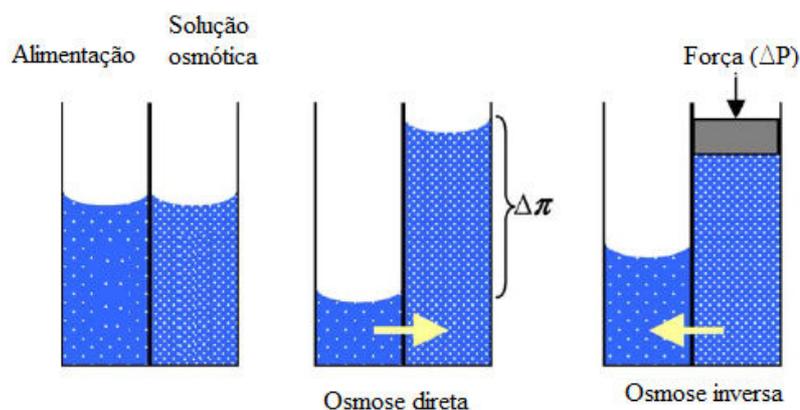


Figura 2: Diferença entre a osmose direta e inversa

Fonte: adaptado de CATH *et al.* (2006)

Uma das maiores vantagens desse processo 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.

Como todo PSM, o potencial de incrustação, ainda é um gargalo 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). Os dois primeiros aspectos 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 na tecnologia.

Apesar de alguns fatores limitantes, mas que não comprometem bons resultados, a OD tem incorporado outros processos a exemplos dos sistemas híbridos de OD, visando melhores condições operacionais (Tabela 3).

Tabela 3: Sistemas híbridos de osmose direta

Sistema híbridos de OD	objetivo do estudo	Referências
OD - DM	Solução osmótica	YEN, et al., 2010
OD - NF	Redução da concentração de polarização e incrustação	SU, et al., 2012
OD - OI - DM	Melhorias na recuperação de água na dessalinização de água salobra	MARTINETTI et al., 2009
OD - OI - ED	Redução do consumo de energia e vantagens ao sistema de ED	BITAW et al., 2016
OD - BRM	Rejeição de contaminantes solúveis	QIU et al., 2016

3.4.4.1 Soluções osmóticas

A força motriz do processo de osmose direta, é a diferença de pressão osmótica estabelecida entre o efluente que se deseja tratar (solução menos concentrada), e uma solução com elevada concentração, denominada solução salina ou osmótica.

A escolha da solução osmótica "ideal" para cada processo, ainda é um desafio dessa tecnologia. A solução salina deve ser caracterizada pela capacidade de assegurar um alto gradiente osmótico, fluxo substancial de permeado e recuperação eficiente com um consumo mínimo de energia (ADHAM *et al.*, 2007; CHEKLI *et al.*, 2012). Ainda, deve ter baixo custo, não conferir toxicidade ao meio (Chung *et al.*, 2012), mínimo efeito difusivo, ser compatível com as membranas e não ser responsável por variações de pH.

Existem diferentes tipos de solução osmótica, sendo caracterizadas em compostos orgânicos e inorgânicos, além de soluções emergentes como nanopartículas magnéticas e concentrado de osmose inversa. Sendo ainda sub-classificadas como eletrolíticas e não eletrolíticas, considerando se a solução é composta por íons ou se é completamente neutra (Akther *et al.*, 2015).

A Tabela 4 apresenta diferentes categorias de solução osmótica reportadas na literatura.

Tabela 4: Tipos de solução osmótica

Solução osmótica	Categoria	Referência
Sulfato de magnésio Tiosulfato de sódio Cloreto de magnésio Sulfato de potássio Cloreto de sódio Brometo de potássio Cloreto de amônio Cloreto de potássio	Inorgânico	Achilli <i>et al.</i> , 2010
Glicose 2-metilimidazol	Orgânico	Yaeli 1992 Yen <i>et al.</i> , 2010
Nanopartículas magnéticas Éter Dimetil	Nanomateriais sintéticos Compostos voláteis	Ling <i>et al.</i> , 2010 Sato <i>et al.</i> , 2014

De modo geral, para conferir melhor desempenho aos processos de osmose direta, deve ser estudada a relação da solução osmótica escolhida e o efluente a ser tratado.

3.4.5 Biorreator osmótico e Biorreator osmótico híbrido

Os biorreatores osmóticos (BRMO), são a conjugação dos biorreatores convencionais ao processo de OD. São considerados uma tecnologia de tratamento de efluentes promissora, mas ainda em seu estágio inicial de desenvolvimento (QIU *et al.*, 2015). Na última década, um novo conceito que integra a osmose direta aos biorreatores com membranas, intitulado biorreator osmótico, tem sido proposto na tentativa de alcançar níveis de tratamentos cada vez mais avançados, possibilitando elevada qualidade da água produzida, minimização da incrustação e diminuição dos custos operacionais (YAP *et al.*, 2012). A Figura 3 mostra o aumento do número de publicações em BRMO.

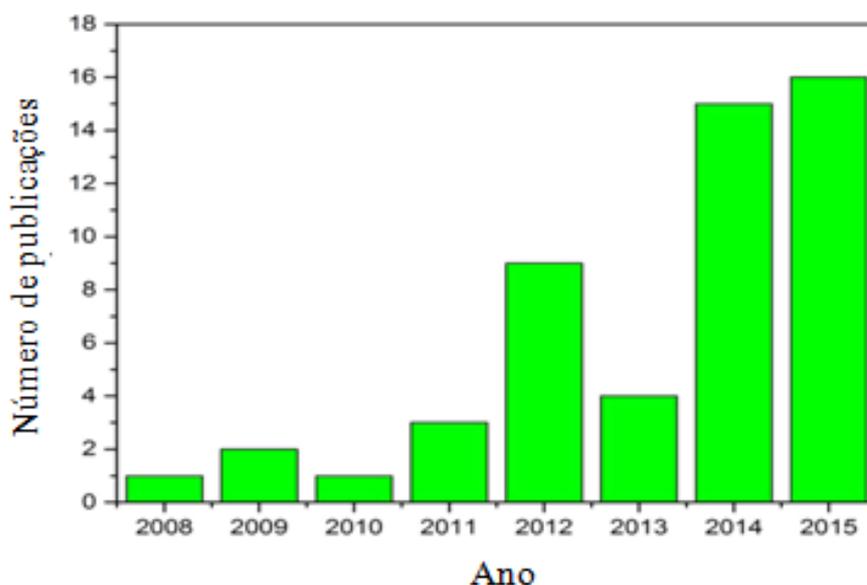


Figura 3: Número de publicações em BRMO

Fonte: adaptado de WANG *et al.* (2016a)

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 salina (TAN *et al.*, 2015). Diferente dos sistemas convencionais de BRM, que utilizam membranas de MF ou UF, tendo como força motriz a pressão hidráulica, o novo conceito de biorreator, BRMO, apresenta menor tendência à incrustação e/ou maior reversibilidade do *fouling*, devido a não compactação da torta na superfície da membrana. Apresenta menor gasto energético, principalmente quando a solução osmótica não é regenerada, além da elevada qualidade de permeado produzido,

caracterizado pela alta remoção de nutrientes, matéria orgânica e contaminantes dissolvidos, consequência da elevada rejeição da membrana de OD (PRAVEEN e LOH, 2016).

Equivalente aos biorreatores com membranas, os BRMO's compreendem o processo biológico e o de separação por membranas. Entretanto, utilizam membranas densas, de OD, ao invés de membranas porosas como a UF e MF, com um sistema de solução osmótica que tem a função de criar o diferencial de pressão osmótica. Da mesma forma que os sistemas convencionais, podem ser anaeróbios ou aeróbios e, com módulos internos ou externos. É importante ressaltar que, na versão mais simples dos BRMO's, o permeado se encontra juntamente com a solução osmótica. Entretanto, podem ser acopladas unidades de OI para a separação das duas correntes. Desta forma, pode-se recuperar a solução salina, que estará presente no concentrado da OI, a qual pode ser reutilizada no processo, e a produção de um permeado requerido para sistemas de resfriamento e caldeiras, por exemplo.

Apesar de essa nova tecnologia apresentar grandes perspectivas para o preenchimento das lacunas dos sistemas convencionais, 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. 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, acaba sendo 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, MF/UF BRMO. A Figura 4 representa um sistema de UF - BRMO com módulo de OD submerso e acoplamento da OI para regeneração da solução osmótica e separação da corrente de permeado.

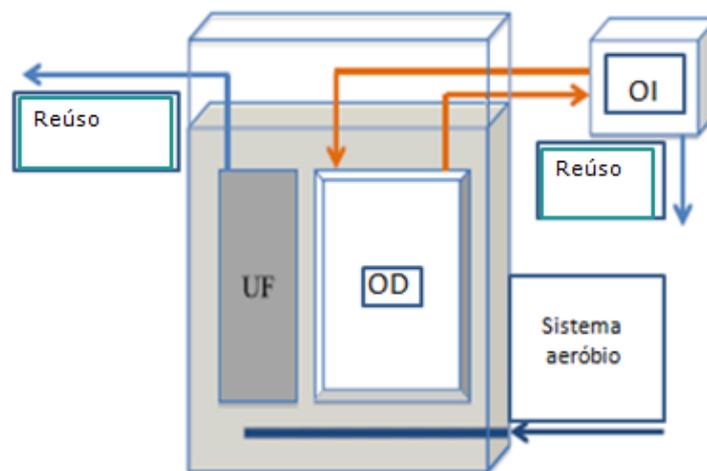


Figura 4: Sistema UF BRMO acoplado a OI

Fonte: adaptado de Holloway *et al.*, (2015).

Neste sistema híbrido, BRM_{O+UF} , os sais inorgânicos e outros constituintes dissolvidos são removidos do sistema através das membranas porosas de UF. É possível também recuperar nutrientes como nitrogênio e fósforo, que são rejeitados pela membrana de OD. Nessa configuração são geradas duas correntes de reuso, uma com fim menos nobre, o permeado da ultrafiltração, e a outra, permeado da osmose direta, que possui uma qualidade superior. Essas vantagens são aliadas ao tempo de retenção do contaminante no lodo biológico, aumentando sua biodegradabilidade (ALTURKI *et al.*, 2012).

4 MATERIAL E MÉTODOS

4.1 Efluente da refinaria de petróleo

O efluente utilizado como alimentação dos sistemas BRM convencional e híbrido é proveniente do tratamento primário de uma refinaria. O tratamento primário contempla separador água e óleo, equalizador e flotor, e trata uma vazão de efluente média de 300 m³/h. O efluente é caracterizado por carga orgânica elevada, compostos fenólicos, óleo e graxas, entre outros, conforme Tabela 5.

Tabela 5: Parâmetros físico-químicos do efluente

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

4.2 Métodos analíticos

Para a caracterização do efluente e das correntes produzidas durante o estudo, foram adotados os seguintes parâmetros analíticos: alcalinidade (2320B), COT (5310B), DQO (5220B), cloreto (4500-Cl -B), nitrogênio amoniacal (4500 NH₃), condutividade (2510 – B), cloreto (4500-Cl -B), sulfato (4500-SO₄²⁻D), cálcio (3500 Ca-B) e magnésio (3500Mg-B), sólidos suspensos totais (SST) e sólidos voláteis (SSV) (2540E), cor (2120B) e turbidez (2130B), em conformidade com o *Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater* (APHA, 2017). Foram utilizados os equipamentos: analisador de TOC Shimadzu TOC-V CNP, condutivímetro Hanna, cromatógrafo Metrohm 940 Professional IC Vario, espectrofotômetro Hach DR 3900, turbidímetro Hach 2100 e analisador de amônia Buchi.

A fim de monitorar o potencial de incrustação e qualidade do lodo biológico, os produtos microbianos solúveis (SMP) e as substâncias poliméricas extracelulares (EPS), principais formadores da incrustação, foram caracterizadas em relação ao teor de carboidratos (Dubois *et al.*, 1956) e proteínas (Lowry *et al.*, 1951). O tamanho do floco do lodo biológico, foi monitorado utilizando o granulômetro da HORIBA - LA-950V2. Adicionalmente, o lodo foi caracterizado por microscopia ótica empregando o microscópio Olympus, modelo CX31RTSF.

Para avaliar a dinâmica da remoção e retenção de poluentes pelos biorreatores, amostras de alimentação, permeado, lodo biológico, sobrenadante (líquido superior após lodo decantar) e solução osmótica com o permeado da OD, foram analisadas por Espectroscopia de Absorção no Infravermelho com Transformada de Fourier (FTIR), utilizando o equipamento IR Prestige 21 da Shimadzu. As amostras foram preparadas de acordo com o modo ATR. Para tal, foram submetidas à temperatura de 100°C, em estufa, até secarem completamente. O sólido gerado foi submetido à análise de FTIR.

Ainda, para caracterização de matéria orgânica dissolvida, amostras geradas durante o processo, foram submetidas à análises de espectroscopia de matriz de emissão/excitação de fluorescência e absorção utilizando o espectrofluorímetro Aqualog.

Por fim, para verificar a morfologia e alterações da superfície da membrana de OD e OI, devido à exposição ao efluente, foram realizadas análises por Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV), sendo utilizado o Microscópio Eletrônico de Varredura - Quanta 200 FEI. Utilizou-se uma camada de ouro de 4 nm de espessura para recobrir as amostras, como preparação prévia das amostras para as análises.

4.3 Membranas

Membranas de ultrafiltração (UF) ZeeWeed fabricadas pela GE Water e membranas de osmose direta (OD) fabricadas pela HTI foram utilizadas nos biorreatores com membranas convencional e osmótico. Para recuperação da solução salina e para polimento do permeado do BRM convencional foram empregadas as membranas de osmose inversa(OI) BW30 e BW60 fabricadas pela Dow. As especificações das diferentes membranas utilizadas neste estudo são apresentadas na Tabela 6.

Tabela 6: Informações referentes as membranas

Parâmetro	OD	OI		UF
Membrana	HTI	BW 30 DOW	BW 60 DOW	ZeeWeed 1 GE
Área de membrana (m ²)	0,028	0,064	0,5	0,047
Configuração da membrana	Plana	Plana	Espiral	Fibra Oca
Módulo	Placa-Quadro	Placa-Quadro	Espiral	Fibra oca
Modo de operação	Submerso Camada seletiva voltada para lodo ativado	Externo com fluxo radial		Submerso
Vazão de recirculação da solução osmótica (L/min)	0,7	-	-	-
Concentração de NaCl na solução osmótica (g/L)	18 g/L	-	-	-

4.4 Construção do módulo de osmose direta

O módulo de membrana de OD foi desenvolvido neste trabalho juntamente ao grupo de pesquisa. Com o objetivo de evitar corrosão no sistema, o módulo foi feito em aço inoxidável na parte externa, e PVC na parte interna, com a presença de chicanas para promover uma maior área de contato da solução osmótica com a membrana (figura 5). A membrana de OD adquirida pela empresa Hydration Technology Innovations (HTI), possui 14 cm de altura por 10 cm de largura, compreendendo uma área de filtração de 0,028 m². A membrana foi posicionada na célula com a camada ativa da membrana faceada para o lodo biológico (presença da alimentação). Essa configuração é reportada na literatura como a que promove menor predisposição às incrustações.

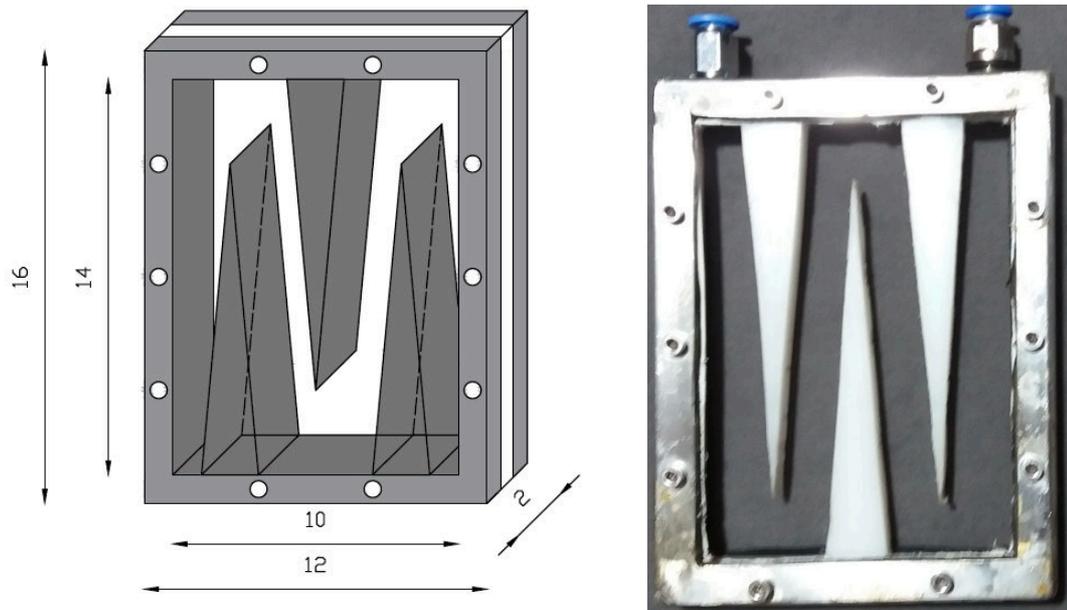


Figura 5: Módulo de osmose direta

4.5 Caracterização do sistema de osmose direta

Com o objetivo de avaliar o módulo de osmose direta antes da imersão no sistema biológico, afim de compreender melhor o fluxo inverso de sal, verificar demandas de melhorias operacionais para garantir a estanqueidade e a boa performance do módulo de forma a evitar eventuais problemas de vazamento da solução osmótica no tanque biológico, foram realizados testes preliminares com água e efluente. Para os testes preliminares foi utilizado um sistema simplificado que consistiu em um tanque de alimentação com o módulo de membrana submerso e um tanque de solução osmótica, NaCl, que permaneceu sobre uma balança analítica para avaliação do fluxo, e de uma bomba peristáltica para recircular a solução osmótica para dentro do módulo (Figura 6).

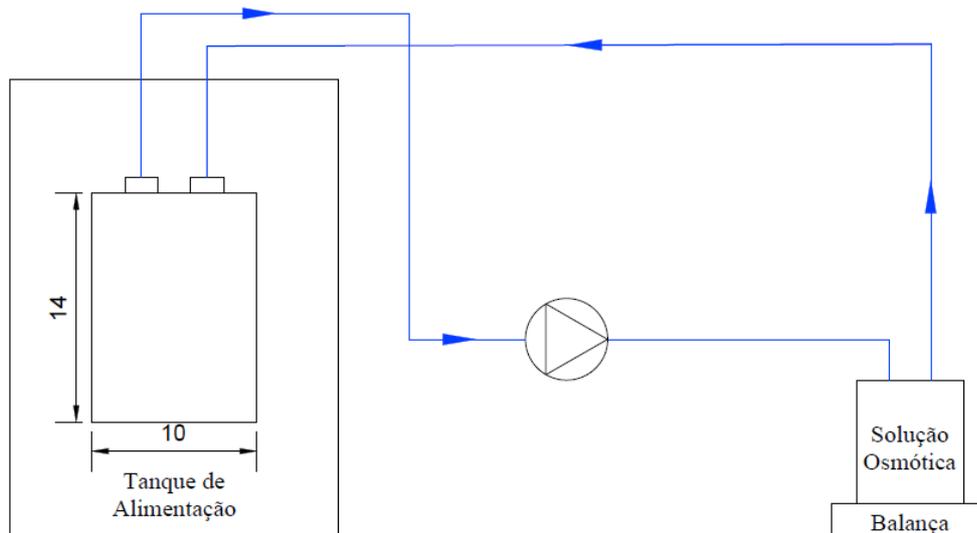


Figura 6: Sistema para caracterização do módulo de osmose direta

O tanque de alimentação do sistema de osmose direta foi preenchido com 5L de água ultrapura e o tanque de solução osmótica foi preenchido com 5 L de solução de NaCl com concentração 0,3mol/L. Com todo o sistema preenchido (linhas e módulo) foram registrados as variáveis do processo, sendo elas: massa e condutividade da solução osmótica, temperatura e condutividade da alimentação. Para avaliar o aumento da massa de sal na alimentação utilizou-se uma curva de calibração para a variação da condutividade em função concentração de NaCl. A massa de permeado acumulado no reservatório da solução osmótica foi monitorada empregando uma balança automática da marca Bel, modelo L10001.

4.6 Descrição dos Biorreatores

Foram avaliados dois tipos de biorreatores com membranas, em escala de laboratório. O primeiro, com configuração convencional, compreende um tanque de alimentação, um reator biológico contendo um módulo de membrana tipo fibra oca de UF (0,04 μm GE), submerso ao lodo biológico, além de um tanque de permeado e um de retrolavagem, controles de vazão e pressão, tanque de permeado e retrolavagem, além do dreno para descarte (Figura 7).

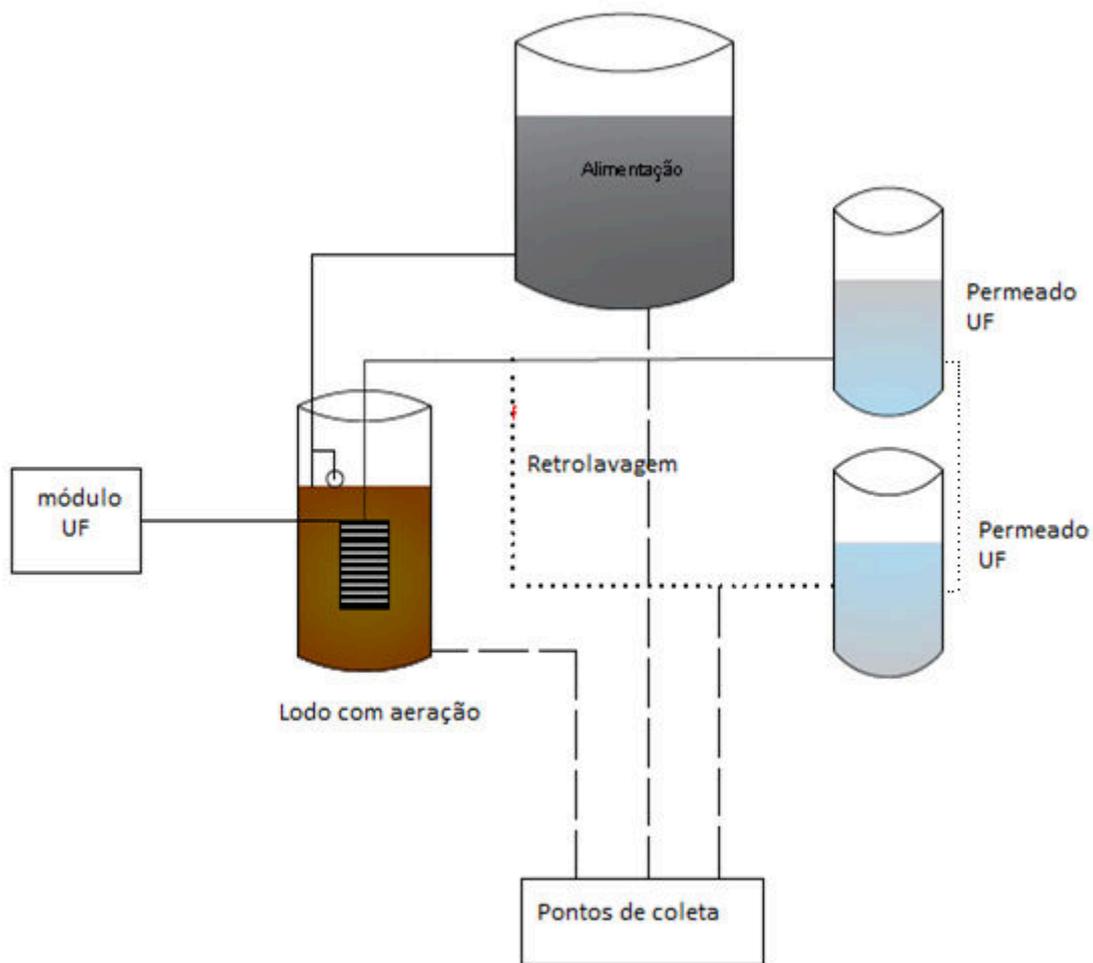


Figura 7: Biorreator com membranas convencional

O segundo biorreator monitorado foi o sistema híbrido, BRM_{O+UF} , o qual compreende o mesmo esquema do sistema convencional acrescido de um módulo, tipo placa e quadro, de OD, um reservatório de solução osmótica e uma bomba peristáltica para recirculação da solução osmótica. O reservatório da solução osmótica foi posicionado sobre uma balança automática da marca Bel, modelo L10001, para registro da massa de permeado acumulada (Figura 8).

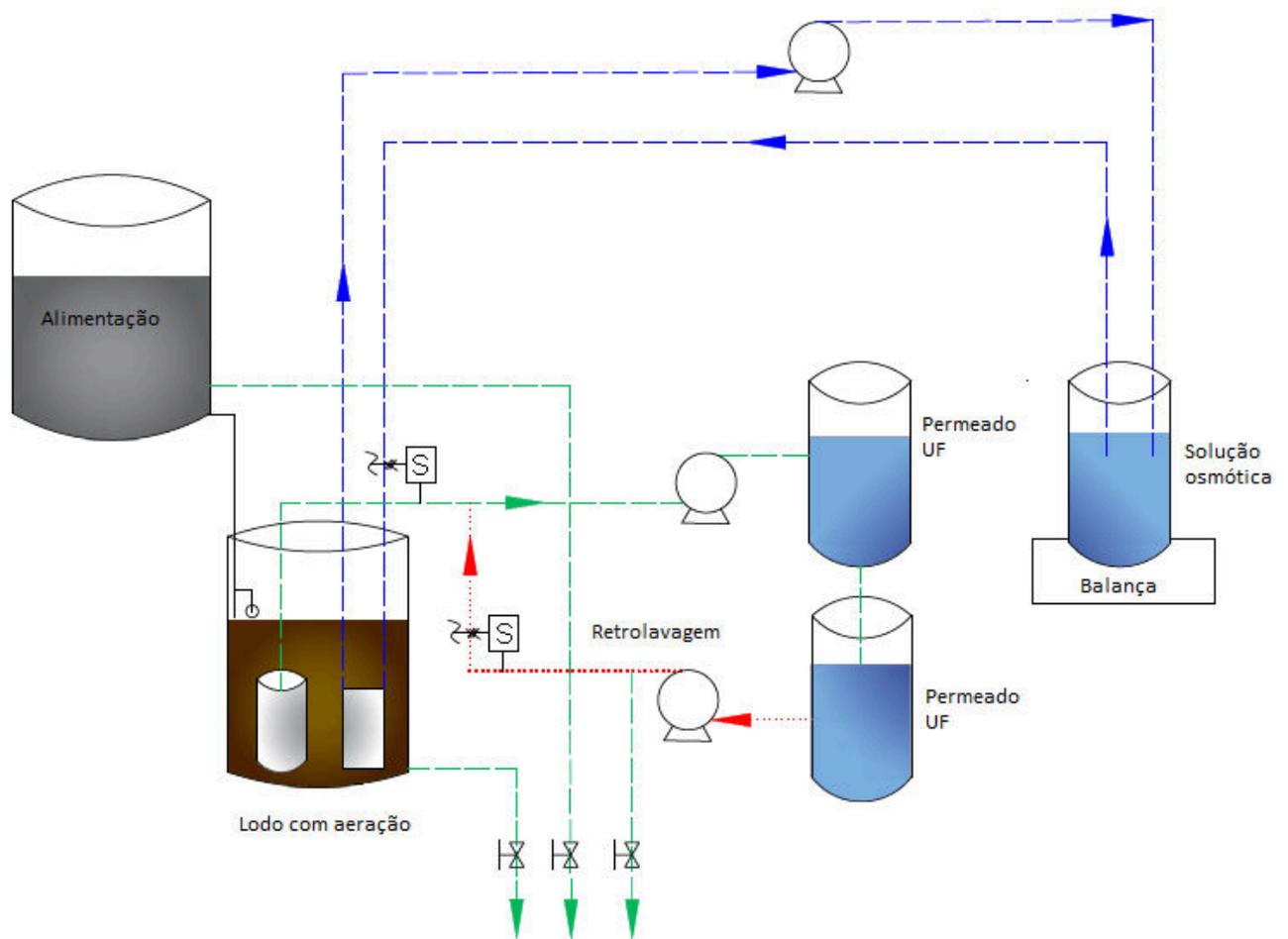


Figura 8: Sistema híbrido

Os sistemas convencional e híbrido, operados em série, foram monitorados continuamente por 285 e 226 dias, respectivamente, à temperatura ambiente constante ($25 \pm 1^\circ \text{C}$). O volume do reator biológico era de 4,5 L com aeração constante em torno de $0,5 \text{ Nm}^3/\text{h}$. A concentração do lodo biológico foi mantida em aproximadamente 2 g/L e o pH ajustado em torno de 7,0. O tempo de detenção hidráulica (TDH) foi de 6 horas. A vazão de permeado da ultrafiltração foi mantida em $0,55 \text{ L/h}$. A membrana de UF foi submetida à limpeza física e química com 500 ppm NaClO semanalmente. A membrana de OD não foi submetida a nenhum tipo de limpeza durante o período de operação.

No sistema híbrido, uma solução de $0,3 \text{ mol/L}$ de NaCl, correspondendo a 15 bar de pressão, foi utilizada como solução osmótica e foi recirculada no módulo de OD com velocidade do fluxo de $0,7 \text{ L/min}$. Não foi empregado ajuste de condutividade da solução osmótica de forma a manter a pressão osmótica constante. A solução osmótica era trocada semanalmente. O fluxo mássico foi calculado considerando o incremento de massa ao longo dos dias.

O lodo utilizado nos dois sistemas é proveniente da estação de tratamento de efluente de uma refinaria de petróleo e já estava aclimatado com o efluente utilizado no estudo.

4.7 Sistema de osmose inversa

O polimento do permeado do BRM convencional e a recuperação da solução salina foram avaliados empregando o processo de osmose inversa. Foi utilizado uma unidade em escala de laboratório de OI, conforme apresentado nas Figuras 9 a e b.

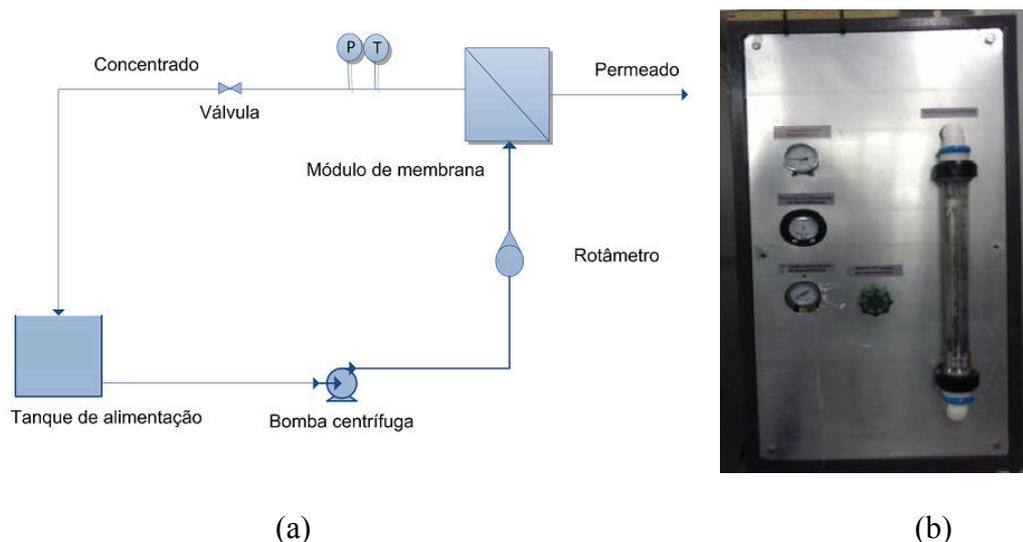


Figura 9: Sistema de OI
(a) Diagrama da unidade e (b) Vista frontal

Fonte: Ricci (2015)

O aparato experimental para OI consistiu de um tanque de alimentação, 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 10). A área de membrana disponível é de $0,064 \text{ m}^2$ e o modo de filtração é externo com fluxo radial.



Figura 10: Célula de filtração de osmose inversa

Para a recuperação da solução osmótica e separação do permeado da OD, foi utilizado o mesmo sistema de OI. Entretanto, foi acoplado um módulo de filtração para uma membrana com área de $0,5 \text{ m}^2$, BW60 da Down Filmtec, (Figura 11).



Figura 11: Módulo e célula de filtração de osmose inversa

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.

Antes de iniciar o teste, a membrana foi submetida a uma limpeza com hidróxido de sódio (NaOH) 0,4% durante 20 minutos em banho com ultrassom, e posteriormente com ácido cítrico 2% por mais 20 minutos. Esse procedimento foi realizado a fim de remover eventuais resíduos de fabricação, que geralmente estão presentes nas membranas novas. A permeabilidade hidráulica da membrana foi medida antes de iniciar o experimento. Posteriormente o tanque de alimentação foi preenchido com permeado do BRM e monitorou-se o fluxo mantendo a temperatura de 25°C e pressão de 10 bar com recirculação do concentrado e permeado para o tanque de alimentação. A vazão de alimentação foi de 2,4 L/min. O teste foi conduzido por 7 horas, sendo que a cada hora foram retiradas alíquotas de permeado para análise de carbono orgânico dissolvido (COD), nitrogênio total e condutividade. Ao final do teste, foi medido o fluxo utilizando água ultrapura durante 10 minutos à pressão de 10 bar, e em seguida a membrana foi submetida ao mesmo procedimento de limpeza química e repetição do teste de permeabilidade.

Na sequência, foi avaliado o grau de recuperação máximo no processo de OI para o permeado do BRM_{UF} e solução osmótica do BRM_{O-UF}. A vazão de alimentação e temperatura de operação foram mantidas em 2,4 L/min e 25 °C. O concentrado foi retornado ao tanque de alimentação e o permeado direcionado para o tanque de permeado. Amostras de permeado foram coletadas a cada incremento de 10% no grau de recuperação para caracterização de COD, nitrogênio total, condutividade, cloreto, sulfato, cálcio e magnésio.

4.8 Análise estatística

Para verificar a existência de diferença significativa em relação à condutividade nos processos, foi utilizado o método estatístico não paramétrico de comparação entre duas amostras segundo Mann-Whitney, utilizando o software Statistica 10.

4.9 Cálculos

O fluxo de permeado na membrana de osmose direta foi determinado de acordo com a equação 1.

$$J_p = A(\pi_{SO} - \pi_a) = \frac{mSO_{t+1} - mSO_t}{A_m}$$

(1)

na qual:

A = coeficiente de permeabilidade da membrana ($\text{kg/m}^2 \cdot \text{h} \cdot \text{bar}$)

A_m = área da membrana

π_{SO} e π_a = pressão osmótica na solução osmótica e na alimentação (no caso do BRM, lodo biológico) respectivamente (bar)

$m_{SO_{t+1}}$ = massa de solução osmótica no tempo $t+1$ (kg)

m_{SO_t} = massa de solução osmótica no tempo t (kg)

A pressão osmótica (π) foi determinada de acordo com a equação de Van'tHoff, conforme mostrado na Equação 2.

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

na qual:

R_g = constante universal dos gases ($0,082 \text{ atm} \cdot \text{L} \cdot \text{K}^{-1}$)

T = temperatura absoluta (K)

C = concentração molar (mol/L)

β = fator de Van'tHoff para soluções iônicas.

No sistema $\text{BRM}_{\text{O+UF}}$, a remoção de matéria orgânica em termos de COD por degradação biológica (R_{bio}), ultrafiltração associada ao biológico (R_{UF-BRM}), osmose direta associada ao biológico (R_{OD-BRM}) são definidas pelas equações 3-5.

$$R_{bio} = \left(1 - \frac{C_{sob} \cdot V_l + C_{UF} \cdot V_{UF} + C_{sof} \cdot (V_{so} + \Delta V_{so})}{C_a \cdot (V_{UF} + \Delta V_{so})} \right) \cdot 100 \quad (3)$$

$$R_{UF-BRM} = \left(1 - \frac{C_{UF}}{C_a} \right) \cdot 100 \quad (4)$$

$$R_{OD-BRM} = \left(1 - \frac{C_{sof} \cdot (V_{so} + \Delta V_{so}) / \Delta V_{so}}{C_a} \right) \cdot 100 \quad (5)$$

na qual:

C_a = concentração de COD na alimentação (mg/L)

C_{sob} = concentração de COD na fração sobrenadante do lodo (mg/L)

C_{UF} = concentração de COD no permeado da ultrafiltração (mg/L)

C_{sof} = concentração de COD na solução osmótica no final da batelada (mg/L)

V_{UF} = volume acumulado de permeado da ultrafiltração (L)

V_{SO} = volume inicial da solução osmótica inicial (L)

V_1 = volume do lodo

ΔV_{SO} = volume de permeado da OD produzido (L)

A retenção da OI (R_{OI}) empregada para recuperação da solução osmótica e produção de água de reúso é definida pela equação 6.

$$R_{OI} = \left(1 - \frac{C_{OI}}{C_{sof}}\right) \cdot 100 \quad (6)$$

na qual:

C_{OI} = concentração de COD no permeado da OI (mg/L)

C_{sof} = concentração de COD na solução osmótica no final da batelada (mg/L)

Desta forma, a remoção global do BRM_{O+UF} acoplado à osmose inversa, foi calculada considerando a equação 7.

$$R_{global} = \left(1 - \frac{C_{UF} \cdot V_{UF} + C_{OI} \cdot \Delta V_{SO}}{C_a \cdot (V_{UF} + \Delta V_{SO})}\right) \cdot 100 \quad (7)$$

O fluxo permeado volumétrico (J) de OI foi calculado em termos de litros por metro quadrado por hora ($L \cdot m^{-2} \cdot h^{-1}$) de acordo com a equação 8.

$$J = \frac{V}{A \times \Delta t} \quad (8)$$

na qual:

A= área efetiva do módulo de membrana para permeação

V = volume de permeado coletado no intervalo Δt .

O fluxo normalizado a 25°C foi corrigido em relação a viscosidade do fluido, conforme equação 9.

$$J = \frac{V}{A \cdot t} \cdot \frac{\mu(T)}{\mu(25^\circ C)} \quad (9)$$

na qual:

J = fluxo permeado normalizado à 25°C

$\mu(T)$ = viscosidade da água na temperatura do processo

$\mu(25^\circ C)$ = viscosidade da água à 25°C

A permeabilidade hidráulica da membrana (K) para cada teste foi obtida através da linearização da relação do fluxo de permeado de água pura normalizado (J) pela pressão aplicada (ΔP) à 10, 8, 6 e 4 bar.

A taxa de rejeição observada foi calculada conforme a equação 10.

$$R(\%) = \frac{C_f - C_p}{C_f} \times 100 \quad (10)$$

na qual:

C_f = concentração de soluto na corrente de alimentação

C_p = concentração de soluto na corrente de permeado

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 11.

$$R_M = \frac{1}{K \cdot \mu(25^\circ C)} \quad (11)$$

na qual:

K = permeabilidade hidráulica da membrana

$\mu(25^\circ C)$ = viscosidade da água à 25°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 12). A resistência inclui a concentração de polarização, adsorção de componentes na superfície da membrana e o *scaling*.

$$R_f = \frac{\Delta P - \Delta \pi}{\mu(25^\circ C) \cdot J_{sd}} - R_M \quad (12)$$

na qual:

$(\Delta P - \Delta \pi)$ = 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}). R_{fr} é praticamente devido a torta na camada superficial da membrana, que pode ser removida através de limpeza física como a retrolavagem. Portanto, pode ser controlada pelo ajuste das condições de fluxo da alimentação. R_{fir} é devido a materiais que adosrvem na superfície da membrana e nos poros, sendo removido por limpeza química.

O declínio total do fluxo (FD) foi calculado conforme equação 13.

$$FD = \frac{(J_w - J_{sd})}{J_w} \quad (13)$$

na qual:

J_w = fluxo permeado volumétrico da água pura antes da filtração do efluente pela membrana

J_{sd} = fluxo de permeado do efluente

O declínio de fluxo pode ser atribuído a concentração de polarização (CP) e ao *fouling* (F). Sendo obtido conforme equação 14.

$$CP = \frac{(J_{pc} - J_{sd})}{J_{wc}} \quad (14)$$

na qual:

J_{pc} = fluxo volumétrico de água depois da limpeza física da membrana após filtração com efluente

J_{sd} = fluxo de permeado do efluente

O declínio de fluxo devido ao *fouling* (F) foi obtido conforme equação 15.

$$F = \frac{(J_w - J_{pc})}{J_w} \quad (15)$$

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 16 (Zhu *et al.*, 2009) e 17.

$$SEC = \frac{W_{pump}}{Q_p} \quad (16)$$

$$W_{pump} = \Delta p \times Q_f \quad (17)$$

na qual:

Q_f = fluxo volumétrico da alimentação

Δp = pressão aplicada

A recuperação do permeado pelo processo deOI (Y) foi calculada usando a equação 18.

$$Y = \frac{Q_p}{Q_f} \quad (18)$$

na qual:

Q_p = taxa de fluxo permeado

Q_f = fluxo volumétrico da alimentação

Combinando as equações(13), (14),(15) e (18), a equação para determinar o SEC pode ser escrita (equação 19).

$$SEC = \frac{\Delta P}{Y}$$

(19)

na qual:

SEC = consumo de energia específico

ΔP = variação de pressão

y = recuperação do permeado pelo processo deOI

Para calcular a remoção percentual de matéria orgânica dissolvida (%FDOM) após o processo, utilizou-se a equação 20:

$$\%FDOM = \frac{EEMS_{antes} - EEMS_{depois}}{EEMS_{antes}}$$

(20)

na qual:

EEMS = espectroscopia da matriz emissão/excitação de fluorescência

5 RESULTADOS E DISCUSSÃO

5.1 Fluxo permeado e acúmulo de sal

A Figura 12 apresenta o monitoramento da condutividade do lodo e fluxo permeado referente à ultrafiltração dos dois biorreatores, o fluxo permeado da osmose direta e a diferença de pressão osmótica no sistema híbrido. Vale ressaltar que a condutividade da solução osmótica foi ajustada semanalmente, adicionando NaCl, para equilibrar a pressão osmótica do processo. As mudanças no fluxo de permeado também são mostradas na Figura 12.

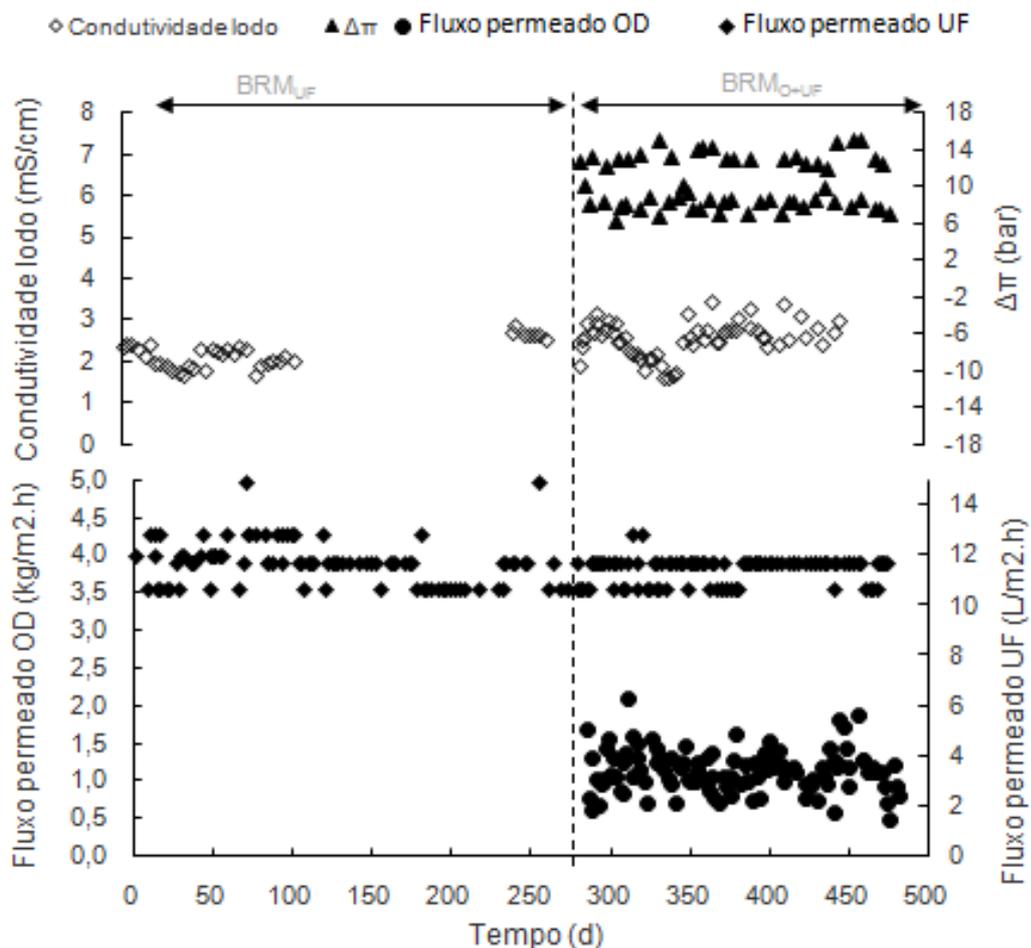


Figura 12: Fluxo de permeado nas membranas de UF e OD, condutividade do lodo e diferença de pressão osmótica.

O fluxo de permeado na membrana de OD variou de 0,58 a 2,0 kg m²h⁻¹. Uma vez que a salinidade do lodo, caracterizada pela condutividade, foi mantida em 2,4±0,5 mS/cm, através do alívio da carga salina promovido pela membrana de UF, o sistema BRM_{O+UF} não apresentou um declínio de fluxo considerável. Não houve diferença significativa, a um nível de significância de 5%, entre os dados de condutividade do lodo no sistema convencional

($2,17 \pm 0,32$ mS/cm) e híbrido ($2,52 \pm 0,43$ mS/cm), de acordo com o teste de hipótese não paramétrico entre duas amostras independentes segundo Mann-Whitney. Além disso, a condutividade do lodo no sistema osmótico avaliado foi 9 vezes menor em comparação com a salinidade estável estimada de lodo em um módulo BRMO sem UF (16,9 g/L) (Figura 13). A simulação do BRMO operando apenas com a membrana de OD, bem como do sistema híbrido, foi realizada conforme metodologia proposta por (Xiao *et al.*, 2011).

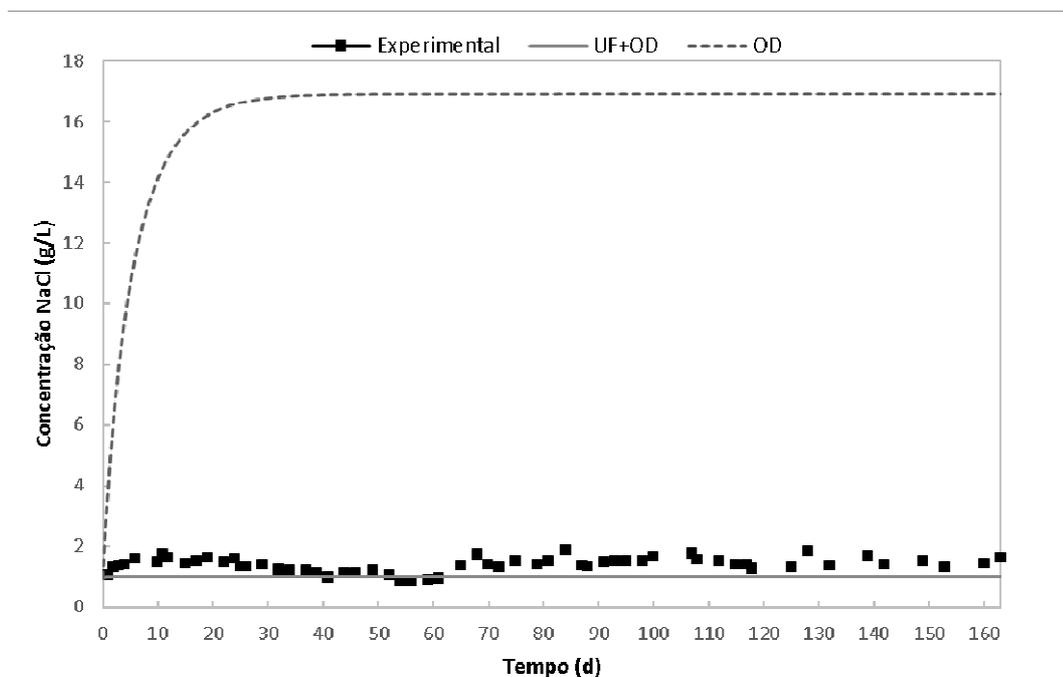


Figura 13: Resultados da simulação do OMBR híbrido (UF+OD), OMBR convencional (OD) e dados experimentais obtidos para o OMBR híbrido

Conforme pode ser observado pelos resultados obtidos, a simulação explicou de forma satisfatória os dados experimentais. Além disso, os resultados obtidos por meio da simulação ressaltam a importância da UF no alívio da salinidade presente no biorreator. Esse aumento de salinidade resultaria em um acentuado declínio do fluxo permeado, decorrente da redução da força-motriz para permeação, bem como poderia ter afetado adversamente os microrganismos presentes no biorreator, reduzindo a eficiência do processo, conforme reportado por diversos autores (ALTURKI *et al.*, 2012; HOLLOWAY *et al.*, 2015; WANG; CHANG; TANG, 2016)

Portanto, as variações no fluxo de permeado na OD foram principalmente influenciadas pela redução da força motriz, devido à diluição da solução osmótica pelo permeado da OD. Além disso, deve-se ressaltar que o fluxo de permeado da membrana de OD no sistema BRM_{O+UF} foi similar ao valor teórico calculado pela diferença de pressão osmótica entre a solução salina

e o lodo (0,64 e 2,0 kg/m².h para a diferença de pressão osmótica mínima e máxima respectivamente). Isso reforça que o declínio do fluxo de massa de OD foi devido à redução da força motriz, mesmo que outros mecanismos possam contribuir para isso, como PCI e incrustação de membrana (McCutcheon e Elimelech, 2006; Achilli *et al.*, 2009).

Além disso, avaliou-se a condutividade da alimentação e permeado no biorreator convencional e no híbrido (Figura 14).

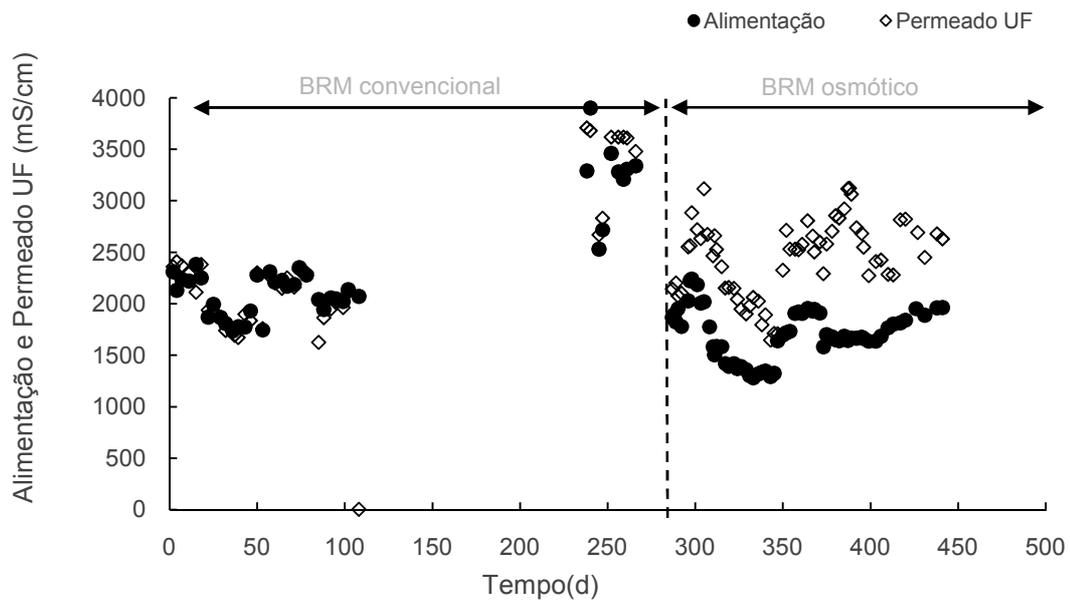


Figura 14: Condutividade alimentação e permeado nos biorreatores

Verificou-se que não existe diferença significativa entre a alimentação e o permeado no sistema convencional, confirmada por teste de hipótese não paramétrico de duas amostras independentes segundo Mann-Whitney, a um nível de significância de 5%. No entanto, para BRM _{O+UF}, houve diferença significativa. A variação da salinidade do permeado foi semelhante à alteração do lodo, indicando que a aplicação da membrana UF para a descarga do sal solúvel pode efetivamente diminuir a salinidade e aliviar ainda mais o acúmulo de sal no biorreator osmótico.

Observa-se ainda que não houve variação nos valores de fluxo de permeado da UF com a integração do processo de OD ao biorreator com membranas, confirmado por teste de hipótese não paramétrico de duas amostras independentes segundo Mann-Whitney, a um nível de significância de 5%. Estes resultados reforçam novamente a importância da ultrafiltração

para evitar o acúmulo de sais no BRM_{O-UF} e assim manter a qualidade do lodo, e desta forma não alterar o potencial de incrustação das membranas.

5.2 Remoção de matéria orgânica

Os resultados de remoção de matéria orgânica, em termos de DQO e COD, no BRM_{UF} e BRM_{O-UF} são apresentados na Figura 15 e Figura 16.

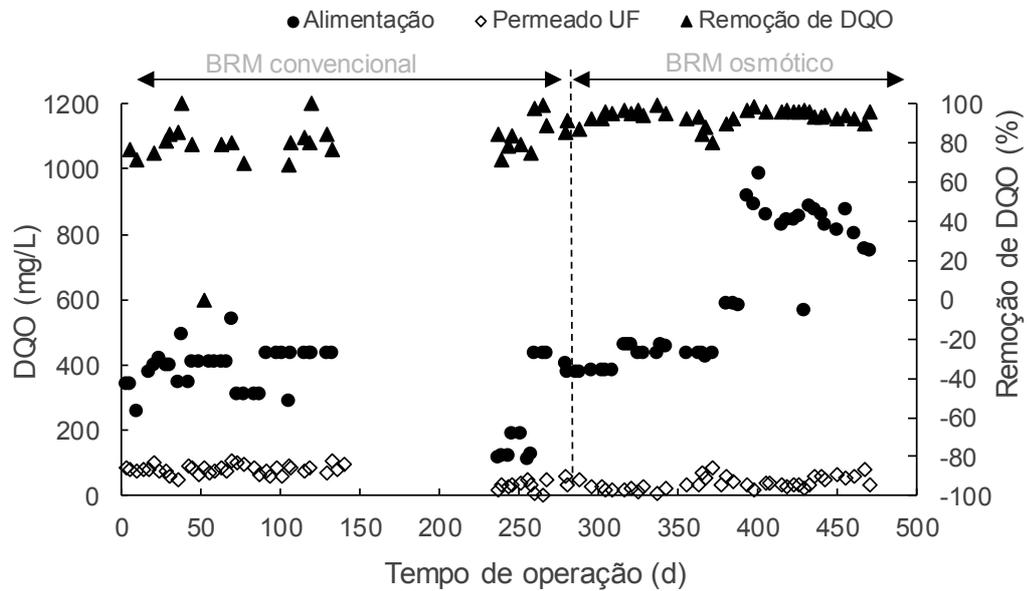


Figura 15: Concentração de DQO na alimentação e permeado da UF e remoção de DQO no BRM_{UF} e BRM_{O-UF}

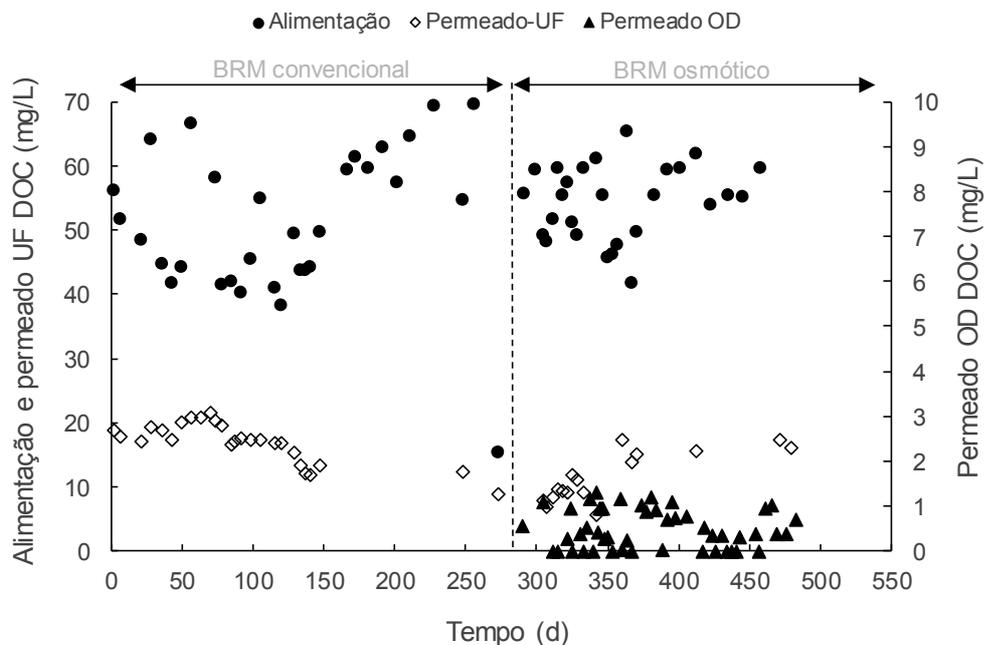


Figura 16: Concentração de COD na alimentação e permeado da UF e da OD

Para os dois sistemas de biorreator com membranas, observa-se uma elevada remoção de matéria orgânica ($88 \pm 8\%$ híbrido e $73 \pm 10\%$ convencional, em termos de DQO) considerando as correntes geradas pela UF, mostrando a degradação e assimilação dos poluentes pelos microrganismos. Nota-se que mesmo com o aumento na concentração de matéria orgânica, provável mudança da matriz, presente na alimentação a partir do 380º dia de monitoramento, as eficiências de remoção foram mantidas. Mais uma vez fica evidente a importância da UF para aliviar a carga de sais no biorreator e consequentemente impedir o decaimento da performance no reator biológico do sistema híbrido avaliado, uma vez que, de acordo com a literatura, o aumento de salinidade típico de BRM osmótico pode exercer efeito inibitório e/ou tóxico aos microrganismos afetando o desempenho do processo biológico (Tomei *et al.*, 2017).

Uma vez que a eficiência do BRM osmótico foi elevada não foi possível avaliar a remoção de matéria orgânica em termos de DQO dado o limite de detecção superior à concentração no permeado da membrana de OD. Desta forma, o desempenho da integração da membrana de OD ao biorreator com membrana na retenção de matéria orgânica foi avaliado apenas em termos de COD.

Nota-se, no sistema híbrido, a elevada remoção de matéria orgânica, em termos de carbono orgânico dissolvido ($99,9 \pm 0,01\%$), apresentando concentração de COD no permeado de $0,2 \pm 0,05$ mg/L. O resultado também é reportado nos estudos de Dong e colaboradores (2014).

Fica evidente a contribuição de ambos os processos de separação por membranas quando associada ao processo biológico, mesmo no caso da membrana de UF, para melhorar o desempenho do processo na remoção de matéria orgânica. O processo biológico é responsável pela remoção de $70 \pm 10\%$ da matéria orgânica em termos de COD (Tabela 7) presente no efluente. Ao conjugar a membrana de UF ao processo biológico a remoção de matéria orgânica aumenta para $73 \pm 11\%$ devido a retenção de compostos residuais pela membrana e/ou, mais provável, retenção de compostos na membrana dinâmica formada na superfície da membrana de UF devido a formação de incrustação por torta. Já osmose direta contribuiu com o incremento de 30% de retenção de COD em relação ao processo biológico devido à elevada retenção de COD que é característico de membranas de osmose direta.

Tabela 7: Remoção de matéria orgânica dos processos biológicos, ultrafiltração e osmose direta na remoção/retenção de COD

Processos	Biológico	UF-BRM	OD-BRM
Remoção (%)	70 ± 11	73 ± 10	99,9 ± 0,01

5.3 Remoção de amônia

Observa-se remoção média de amônia no BRM_{UF} e BRM_{O-UF} de 95% com concentração de amônia no permeado de $1,76 \pm 0.6$ mg/L (Figura 17). Uma vez que membranas de UF não são capazes de reter amônia e remoção de amônia no biorreator pode ser atribuída à remoção de amônia pelo processo biológico através da nitrificação. Não foi realizado o monitoramento contínuo do desempenho da membrana de OD na retenção de amônia devido a dificuldades de quantificação dos baixos níveis de amônia na solução osmótica com elevada salinidade. Após adaptação do método às características da solução osmótica, foram analisadas algumas amostras de solução osmótica. A concentração de amônia no permeado da OD foi de $0,77 \pm 0,10$ mg/L, evidenciando o elevado desempenho da membrana de OD.

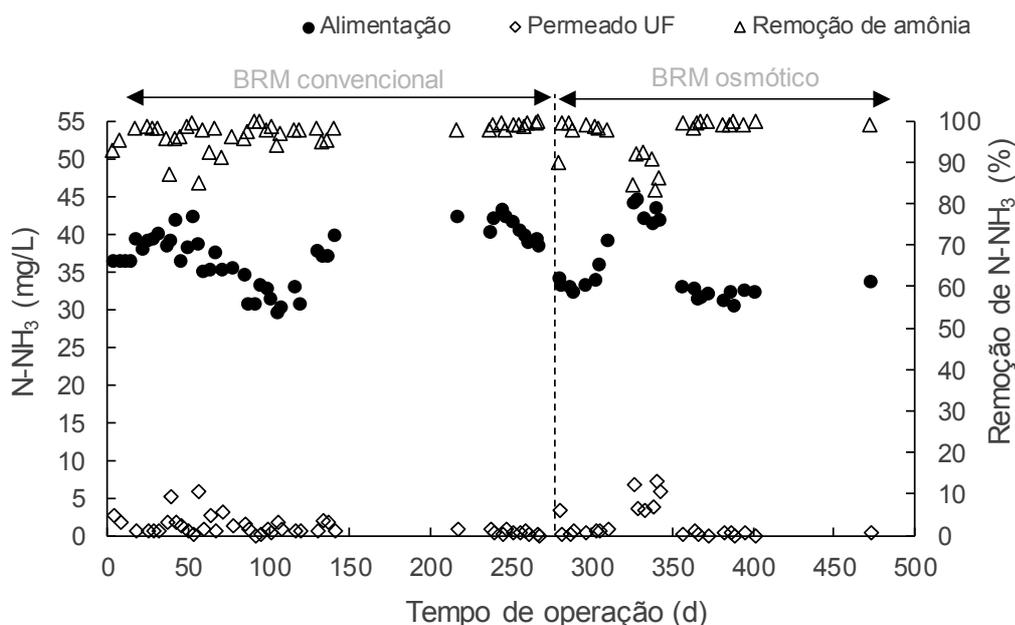


Figura 17: Remoção de amônia

5.4 Avaliação da dinâmica de remoção dos contaminantes

Para avaliação da dinâmica de remoção dos contaminantes pelos processos integrados nos BRM_{UF} e BRM_{O-UF}, análises de FTIR e espectroscopia de matriz de emissão/excitação de fluorescência e absorção foram empregadas para caracterizar a alimentação, lodo, permeado UF dos BRM e permeado OD.

5.4.1 FTIR

Os espectros referentes ao FTIR do efluente de refinaria, permeado, lodo e sobrenadante dos dois biorreatores monitorados, além do permeado da osmose direta são fornecidos nas Figuras 18 e 19. As principais bandas de absorção observadas são mostrados na Tabela 8.

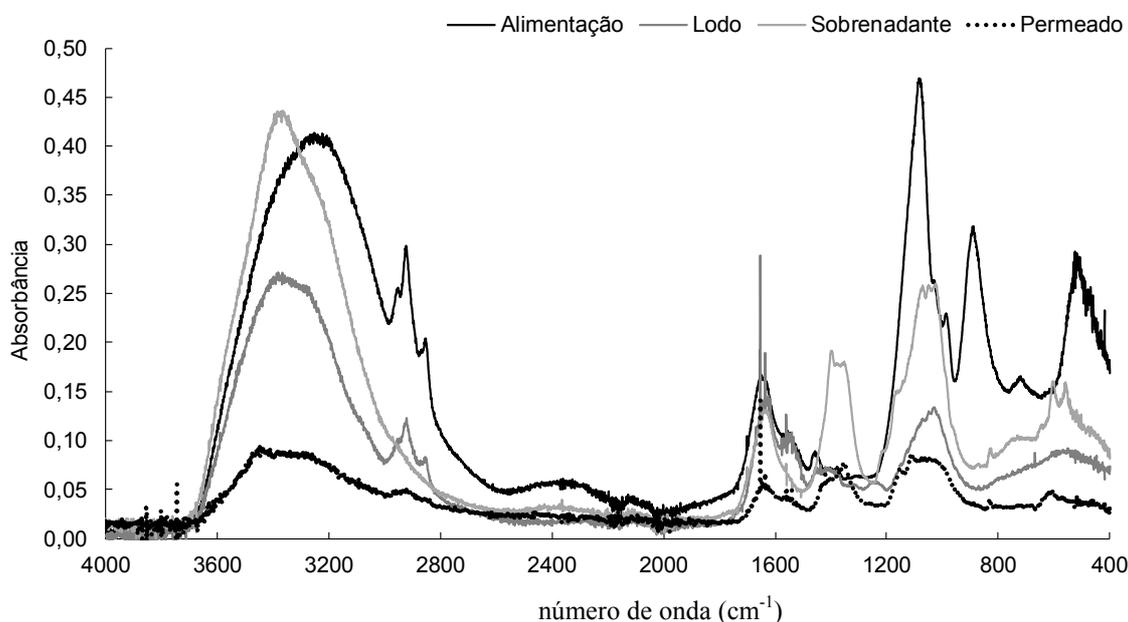


Figura 18: FTIR BRM convencional

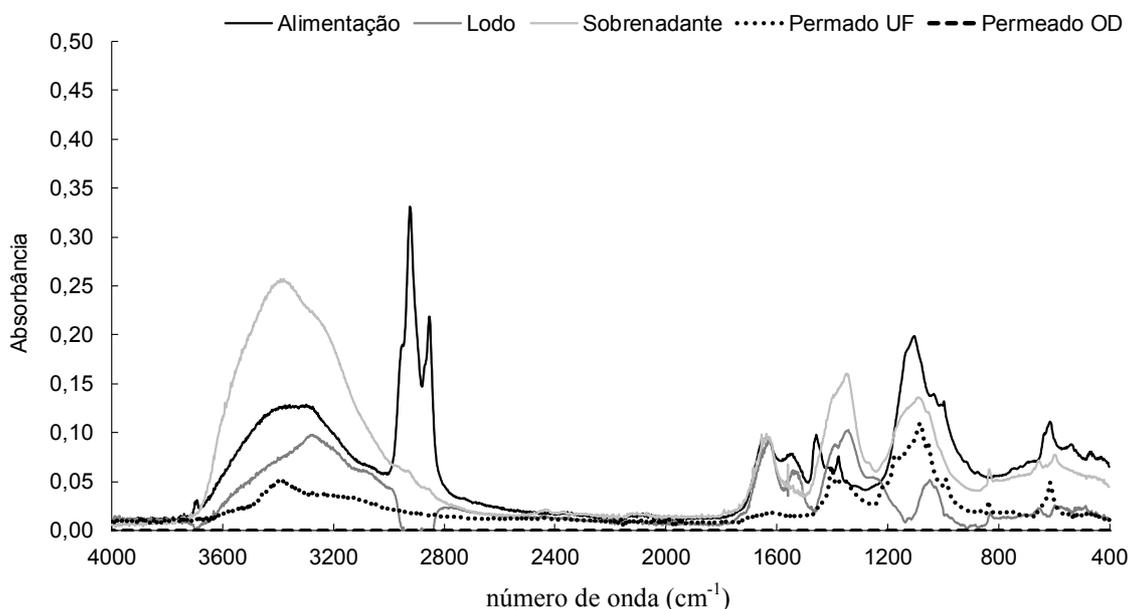


Figura 19: FTIR sistema híbrido

A análise de FTIR do efluente da refinaria sugere a presença de vários compostos de elevada toxicidade, como hidrocarbonetos poliaromáticos (comprimento de onda 1413 cm⁻¹), nitratos (comprimento de onda 3277-3300 cm⁻¹), amida (comprimento de onda 1653cm⁻¹), fenol a

(comprimento de onda 1248 cm^{-1}) e grupos contendo enxofre (comprimento de onda 609 cm^{-1}). Essas espécies também foram detectadas em outros estudos envolvendo efluentes de refinaria (Ibrahim *et al.*, 2013).

Alguns compostos detectados no efluente são biodegradáveis, e foram removidos pela oxidação biológica, evidenciado pelo desaparecimento desses picos no permeado, lodo e sobrenadante dos dois sistemas, como por exemplo os picos observados nos comprimentos de onda de 1437 e 995 cm^{-1} . A maior intensidade do pico de 1012 cm^{-1} (fosfatos alifáticos) e diminuição de intensidade de picos 2953 cm^{-1} (estiramento assimétrico C-H em CH_3) e 2850 cm^{-1} (alongamento simétrico C-H em CH_2) no lodo, sobrenadante, permeado da UF dos dois sistemas em relação ao efluente, indica mudanças de longas cadeias alifáticas no efluente para estruturas menos abundantes e mais ramificadas. Estas mudanças foram promovidas pela degradação biológica. Ou seja, observa-se que outros compostos são retidos pelos biorreatores devido à sua adsorção em lodo biológico evidenciado pela redução ou ausência do pico no espectro dos permeados da UF e OD e detecção do pico no espectro biológico de lodo, picos registrados no comprimento de onda de 2850 , 2916 e 2953 cm^{-1} .

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

Outro mecanismo envolvido na remoção/retenção dos compostos de efluentes de refinaria é a sua retenção pela membrana evidenciada pela detecção de alguns picos no espectro de sobrenadante de lodo biológico e sua ausência nos espectros dos permeados da UF e OD, como por exemplo, os picos em comprimentos de onda de 1076 , 1377 e 1556 cm^{-1} para a UF. A retenção de compostos orgânicos com tamanho molecular menor do que o tamanho do poro pode ocorrer devido ao fato de que, durante a operação, uma torta é formada sobre a superfície da membrana. Essa torta é formada por microrganismos, matéria celular, proteínas, etc., e funciona como uma camada dinâmica que favorece a melhoria da eficiência de

filtração, reduzindo o tamanho efetivo dos poros das membranas. Observa-se que nenhum pico foi identificado no espectro referente ao permeado da OD sugerindo a completa retenção dos compostos pela membrana.

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

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

Tabela 8: Picos máximos FTIR

Número de onda no espectro FTIR (cm ⁻¹)	BRM convencional*					BRM osmótico*						Grupos relevantes referente aos picos nos comprimentos de onda	Referência
	EB	L	S	P-UF	Remoção/ Retenção -via ou origem	EB	L	S	P-UF	P-OD	Remoção/ Retenção -via ou origem		
3854				X							-	Bandas típicas de O-H	(Álvarez-Malmagro <i>et al.</i> , 2014)
3801				X							-	Bandas típicas de O-H	(Álvarez-Malmagro <i>et al.</i> , 2014)
3745				X							-	Bandas típicas de O-H	(Álvarez-Malmagro <i>et al.</i> , 2014)
3277-3300	X	X	X	X	NR	x	x	x	X		ROD	N-H alongamento grupo hidroxil em polissacarídeos	Pan et al(2010)
2953	X	X			AL	x	x				AL	Características de polissacarídeos, Alifáticos CH ₂ e/ou C-Halongamento de alcanos	Coates(2000) e Pan <i>et al.</i> ,(2010)
2916	X	X			AL	x	X				AL		
2850	X	X			AL	x	X				AL	C-H simétrico, estrutura alifática de alcanos	Coates(2000)
1653	X	X	X	X	NR, AL	x	x	x			AL	Amida I (materiais protéicos)	(Leenheer <i>et al.</i> , 2001)
1620	X	X	X	X	NR, AL	X	x	x	X		RB	Amida II (estrutura protéica secundária, provavelmente SMP)	Pendashteh et al(2011)
1556		X	X		PB/RM		x	X			PB/RM		
1437	X				RB	x					RB	Alongamentos simétricos de COO sobreposto por bandas de absorção de amidas de aminoácidos e/ou compostos aromáticos	Coates (2000) e Pendashteh <i>et al.</i> , (2011)

* EB = efluente bruto; L = lodo; S = sobrenadante; P-UF = permeado ultrafiltração; P-OD = permeado osmose direta; RB = remoção por degradação biológica; AL = retenção por adsorção no lodo; RM = retenção pela membrana; ROD = removido pela OD; PB = produtos da degradação biológica

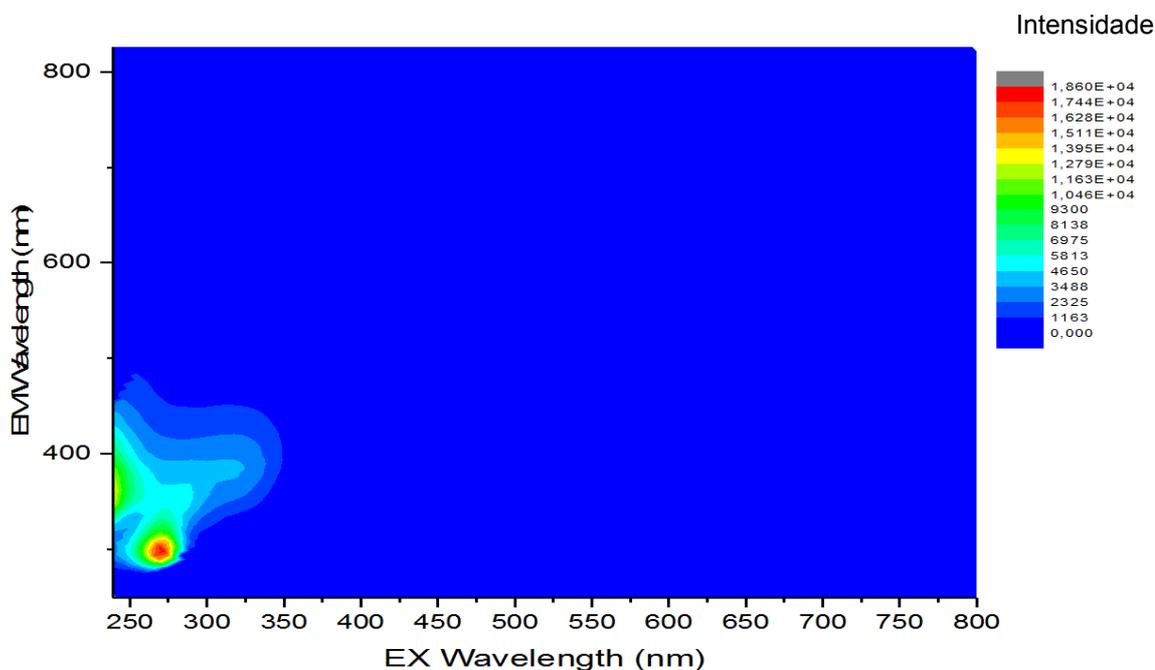
Tabela 8: Picos máximos FTIR

Número de onda no espectro FTIR (cm ⁻¹)	BRM convencional*					BRM osmótico*					Grupos relevantes referente aos picos nos comprimentos de onda	Referência	
	EB	L	S	P-UF	Remoção/ Retenção - via ou origem	EB	L	S	P-UF	P-OD			Remoção/ Retenção - via ou origem
1377					-		X	x			PB/RM	Amida III	Ratanatamskul e Kongwong (2017)
1346		x			PB			x			PB	Ligação C–O – Ácidos carboxílicos, anidridos, ésters, éters, fenóis,	Florido (2011)
1328					-		x				PB	Ligação C–O – Ácidos carboxílicos, anidridos, ésters, éters, fenóis,	Florido (2011)
1076	X		X		RM	x		x			RM	alongamento C-C	Coates (2000)
1045					-		x				PB	Benzeno dissustituído	Ibrahim <i>et al.</i> , 2013
1012	X	x			AL	x	X				AL	Fosfatos alifáticos (alongamento P–O–C)	Ibrahim <i>et al.</i> , 2013
995	X				RB	X					RB	Fosfatos e/ou C–H sais inorgânicos, alcanos e/ou compostos intermediários de oxidação biológica de hidriocarbonetos aromáticos	Coates(2000)
831		x	X	X	PB/NR		x	x	X		PB/NR	Aromáticos C-H	Sima <i>et al.</i> , 2017
609	X		X	X	NR	X		X	x		NR	Dissulfeto (presença de aminoácidos contendo proteínas)	Pendashteh <i>et al.</i> (2011)

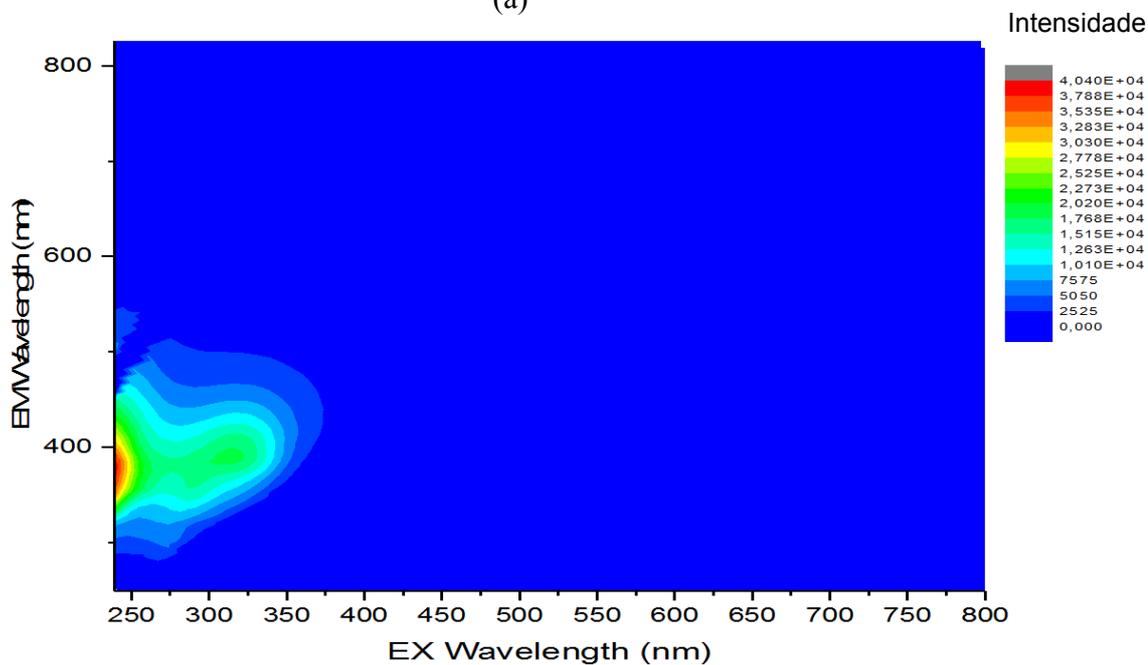
* EB = efluente bruto; L = lodo; S = sobrenadante; P-UF = permeado ultrafiltração; P-OD = permeado osmose direta; RB = remoção por degradação biológica; AL = retenção por adsorção no lodo; RM = retenção pela membrana; NR = não removido; PB = produtos da degradação biológica

5.4.2 Espectroscopia de matriz de emissão/excitação de fluorescência e absorção

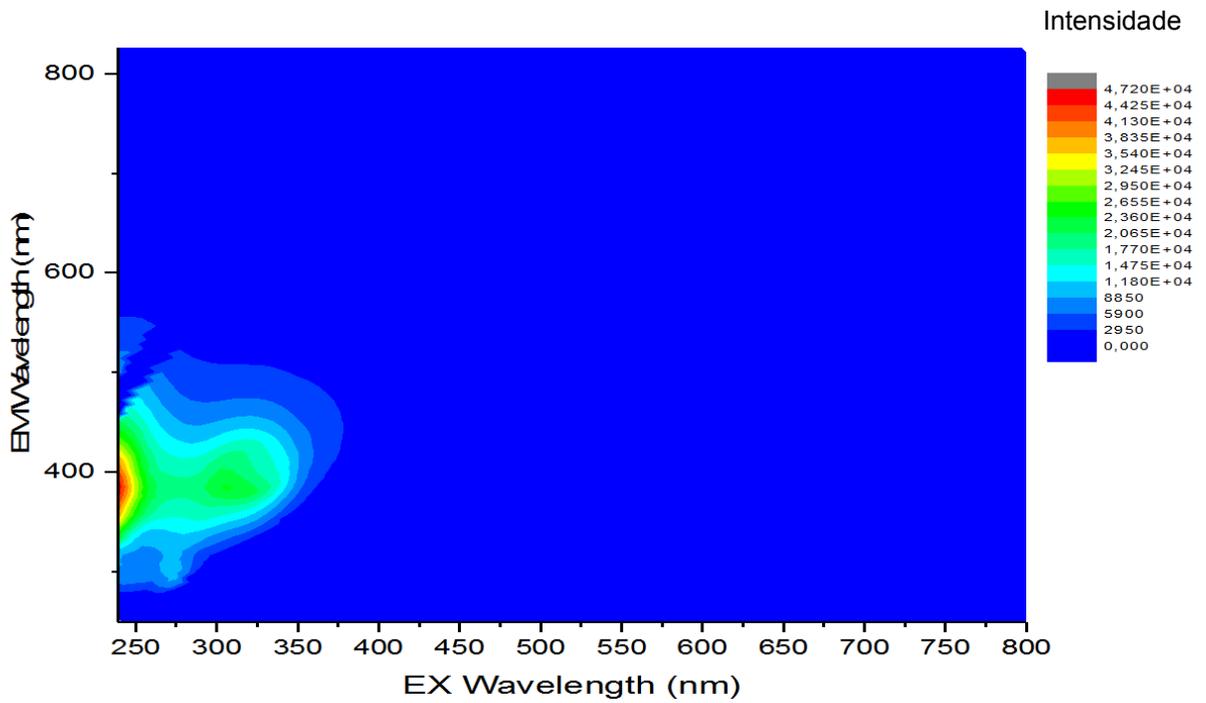
As Figuras 20 (a) – (d) representam espectros de fluorescência com a respectiva intensidade dos compostos orgânicos dissolvidos que conseguem fluorescer após absorver a radiação UV-vis. Vale ressaltar que os compostos fluorescentes não abrangem todos os compostos orgânicos envolvidos nesse estudo.



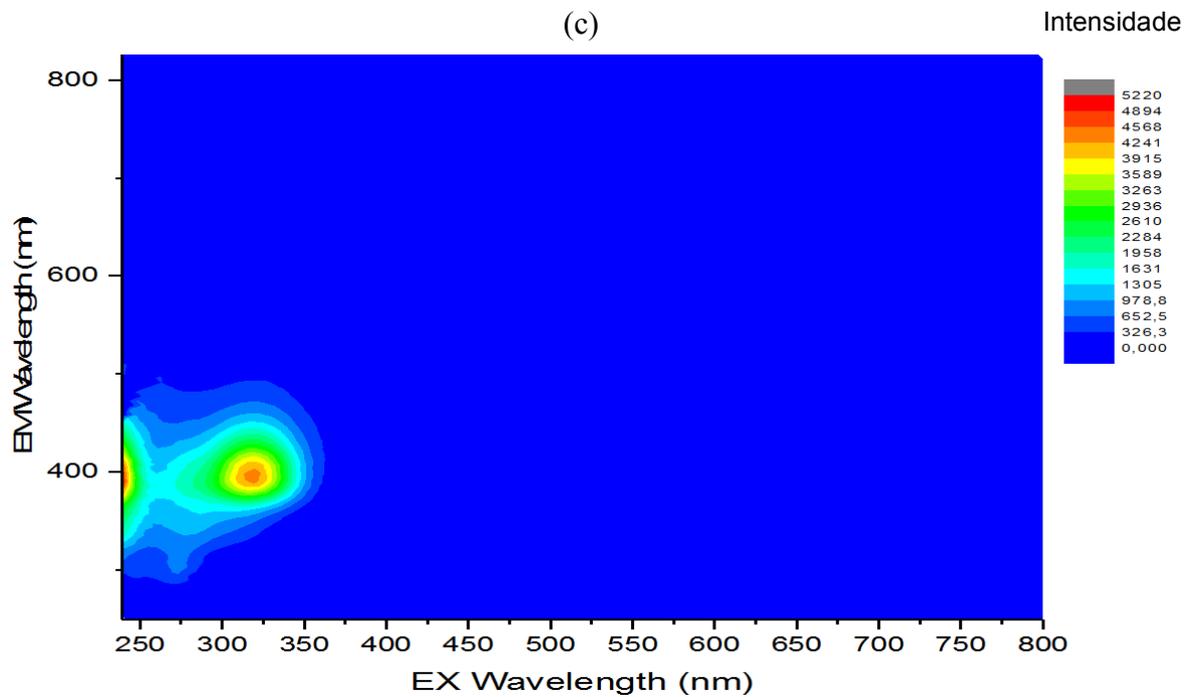
(a)



(b)



(c)



(d)

Figura 20: Espectros de fluorescência em matriz excitação-emissão(a) alimentação do BRM diluída 10x; (b) permeado UF-BRM convencional; (c) Permeado UF-BRM osmótico; (d) Permeado OD-BRM osmótico

Observando a região entre 240 a 390 nm, nota-se a elevada remoção/retenção de matéria orgânica comparando as intensidades dos picos observados para o efluente de refinaria (diluída 10x) e permeados da UF dos dois biorreatores e remoção ainda mais acentuada para o

permeado da osmose direta. A redução de intensidade do pico de fluorescência entre o efluente bruto e o tratado é uma indicação para a degradação do material fluorescente (Liu *et al.*, 2011). De acordo com Chen e colaboradores (2003), nessa região do espectro, predominam as proteínas aromáticas, ácidos fúlvicos, húmicos e produtos microbianos solúveis, como a tirosina e o triptofano. Na Tabela 9, estão reportados esses compostos para os permeados e alimentação e as eficiências de cada processo em relação as intensidades de fluorescência. Para os permeados, predominam os compostos na faixa de EX/EM= 240/390 EX/EM= 310/390. Enquanto que para a alimentação, os compostos na faixa de EX/EM= 270/300 EX/EM= 240/360.

Tabela 9: Intensidade dos compostos presentes na alimentação e permeados

Excitação (EX)	Emissão (EM)	Composto	Intensidade				Remoção (%)		
			Alimentação	Permeado UF (BRM _{UF})	Permeado UF (BRM _{O+UF})	Permeado OD	UF-BRM _{UF}	UF-BRM _{O+UF}	OD- BRM _{O+UF}
240	390	ácido fúlvico	9,36E+04	3,66E+04	4,46E+04	1338,1	60,86	52,33	98,56
310	390	ácido húmico	3,54E+04	1,83E+04	2,19E+04	1253	48,29	38,14	96,46
270	300	microrganismo solúvel	1,86E+05	5,20E+03	9,52E+03	41,1	97,20	94,88	99,98
240	360	proteínas aromáticas	1,36E+05	3,70E+04	3,85E+04	394,8	72,87	71,79	99,71

A matéria orgânica fluorescente, como por exemplo proteínas e ácidos húmicos, é considerada uma das causas de incrustação dos PSM (Peiris *et al.*, 2013 e Sutzkover-Gutman *et al.*, 2010). Nesse sentido, a elevada remoção desses compostos pela osmose direta contribui consideravelmente para a sustentabilidade do processo considerando que processos orientados por pressão podem ser empregados para recuperação da solução osmótica.

As Figuras 21 (a, b) representam os espectros de absorção para os processos de ultrafiltração e osmose direta.

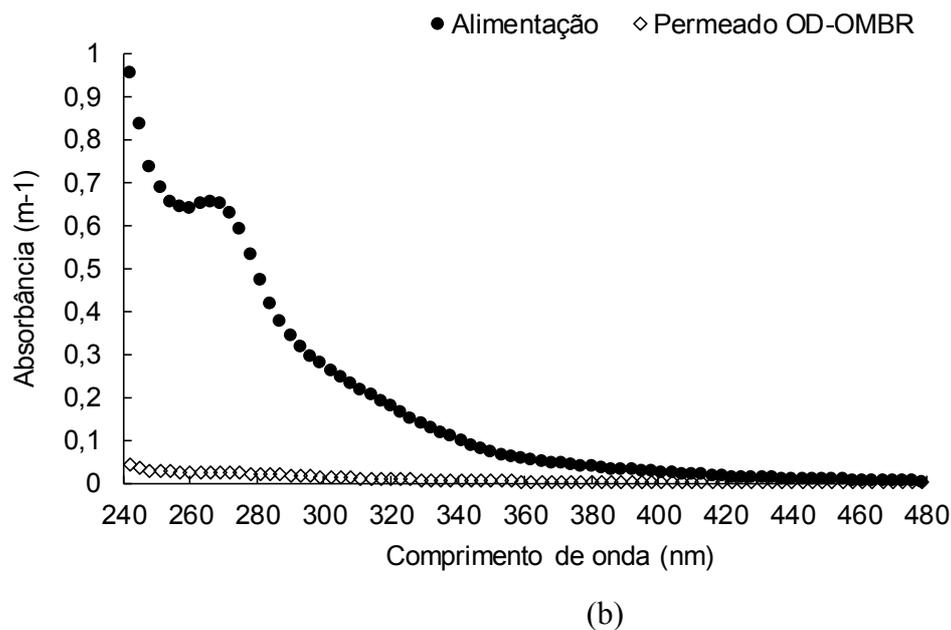
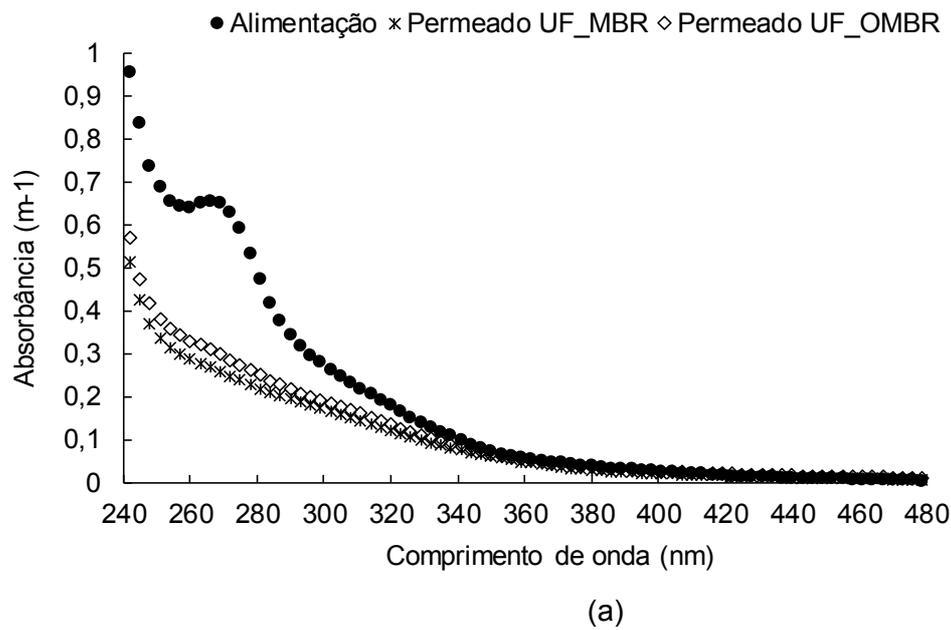


Figura 21 (a) e (b): Espectros de absorbância

No processo de UF, nota-se a elevada remoção de matéria orgânica, principalmente compostos no comprimento 254 nm, que representam os compostos aromáticos, espécies nocivas tipicamente presentes em efluentes de refinaria de petróleo. Contudo, para o processo de OD, essa remoção foi ainda mais acentuada. A presença da membrana densa foi capaz de reter os compostos recalcitrantes de baixa massa molar.

5.5 Qualidade do lodo do BRM

Durante o monitoramento do BRM_{UF} e BRM_{O+UF}, observa-se elevada relação SSV/SST (Figura 22) como valores próximo de 1, indicando o potencial não mineralizado do lodo e/ou aumento da percentual orgânico. Observa-se ainda a baixa concentração de sólidos comparando com valores típicos de BRM encontrados na literatura. A baixa concentração de sólidos pode ser associada a baixa carga orgânica da alimentação. Entretanto vale ressaltar que mesmo com baixa concentração de lodo o BRM apresentou excelente desempenho na remoção de poluentes. Uma vantagem da operação do BRM com baixa concentração de sólidos é o menor potencial de incrustação, uma vez que vários autores sugerem o aumento da incrustação com o aumento da concentração de sólidos (Luo *et al.*, 2015). A integração do módulo de OD ao BRM não influenciou a composição do efluente uma vez que de acordo com o teste de hipótese não paramétrico entre duas amostras independentes segundo Mann-Whitney não há diferença significativa entre os valores de sólidos no BRM convencional e osmótico.

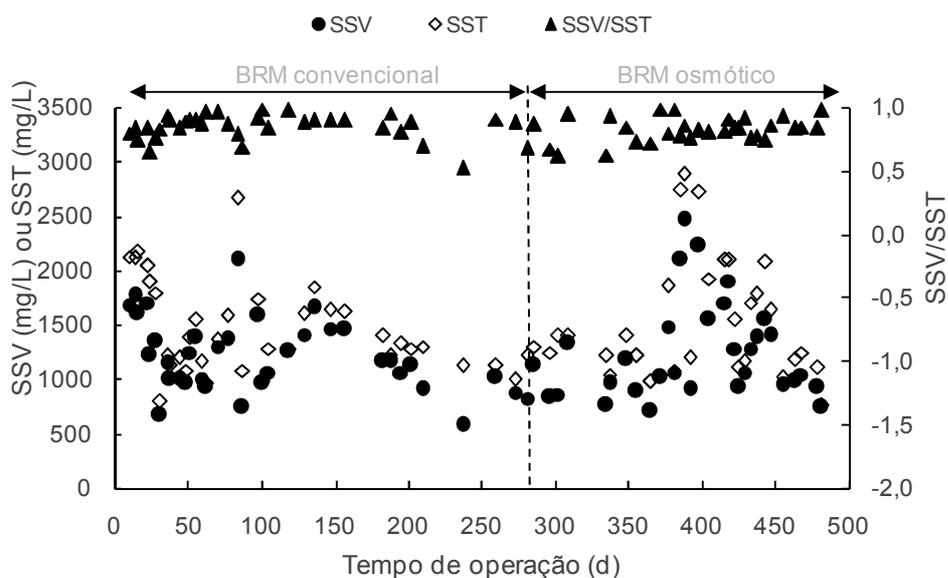


Figura 22: Sólidos nos biorreatores

A figura 23 apresenta os resultados do monitoramento da granulometria do lodo.

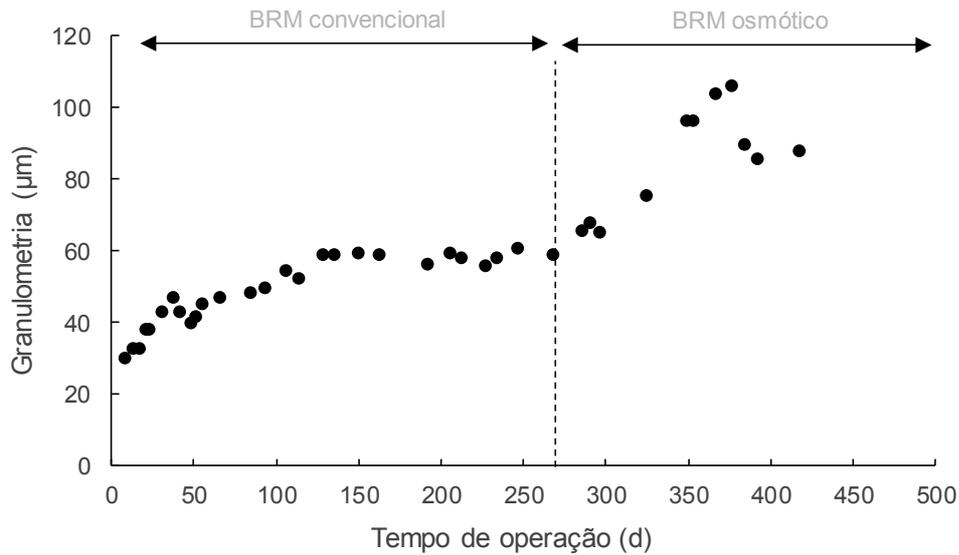
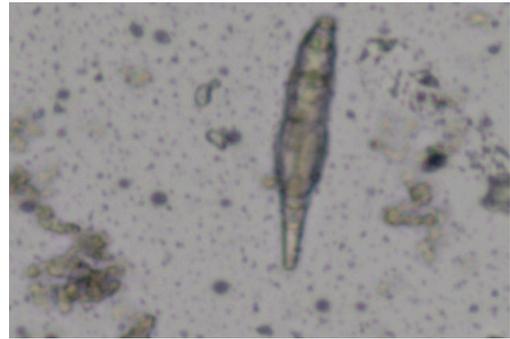


Figura 23: Granulometria do lodo

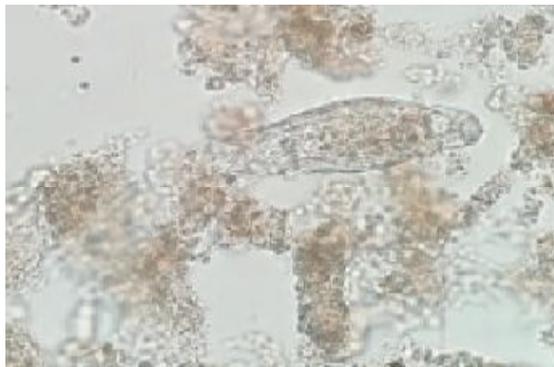
Observa-se o aumento gradual no tamanho dos flocos biológicos no decorrer dos dois monitoramentos. Entretanto, durante a operação do sistema híbrido, o aumento foi mais acentuado. Sabe-se que em geral, as partículas que constituem a matéria orgânica, possuem carga superficial negativa. Assim, a adição de Na^+ ao sistema pode ter provocado a neutralização destas cargas. Como consequência, a repulsão eletrostática entre os flocos diminuiu, o que contribuiu para a aglutinação dos mesmos, formando flocos maiores. Além disso, a presença de flocos maiores pode contribuir para a diminuição do potencial de incrustação do lodo. Diversos autores reportam que o pequeno flocos adere mais facilmente à superfície da membrana, além da camada formada ser muito mais densa (Meng *et al.*, 2007 e Lin *et al.*, 2011), contribuindo para o aumento da incrustação. O maior tamanho dos flocos no BRM híbrido foi confirmado pelas imagens de microscopia óptica das amostras de lodo coletadas durante a operação dos BRM_{UF} e BRM_{O-UF} (Figura 24).



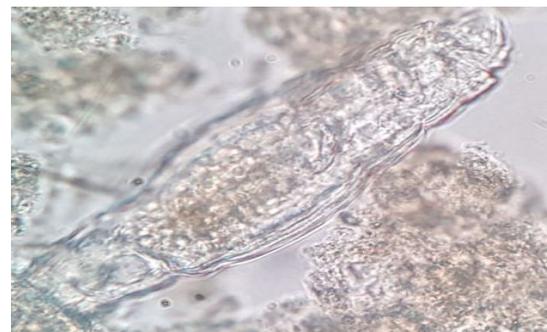
(a)



(b)



(c)



(d)

Figura 24: Microscopia óptica de amostras do lodo do BRM_{UF} com aumento de 100 x (a) e 400 x (b) e amostras do lodo do BRM_{O-UF} com aumento de 100 x (c) e 400 x (d)

5.6 Caracterização da incrustação das membranas empregadas no BRM

A incrustação de membranas em BRM é influenciada principalmente pelos SMP e EPS presentes no lodo biológico. A Tabela 10 apresenta os resultados do monitoramento da concentração de SMP e EPS nos biorreatores em termos de carboidratos e proteínas.

Tabela 10: Concentrações de SMP e EPS biorreatores*

BRM	SMP (mg/L)		EPS (mg/L)	
	Carboidrato	Proteína	Carboidrato	Proteína
Convencional	34± 15 (42%)	73±23 (32%)	5,3± 2 (49%)	12± 5 (45%)
Osmótico	75±45 (61%)	56± 17(29%)	47± 32 (68%)	27± 20 (75%)

*Valores entre parênteses correspondem aos coeficientes de variação (CV)

O aumento de SMP e EPS, em termos de carboidratos e proteínas no sistema híbrido, provavelmente ocorreu devido à salinidade elevada e pode ser atribuído à autólise das células e à secreção de constituintes celulares orgânicos, bem como ao acúmulo de produtos não metabolizados e/ou intermediários derivados da degradação incompleta de substâncias orgânicas. Adicionalmente, a concentração aumentada de cations monovalentes (Na^+) poderia enfraquecer as pontes do intrapolímero e, assim, resultar em avaria e liberação de SMP e EPS.

A membrana de osmose direta incrustada foi analisada por FTIR e o seu espectro comparado com o de uma membrana de OD nova (Figura 25).

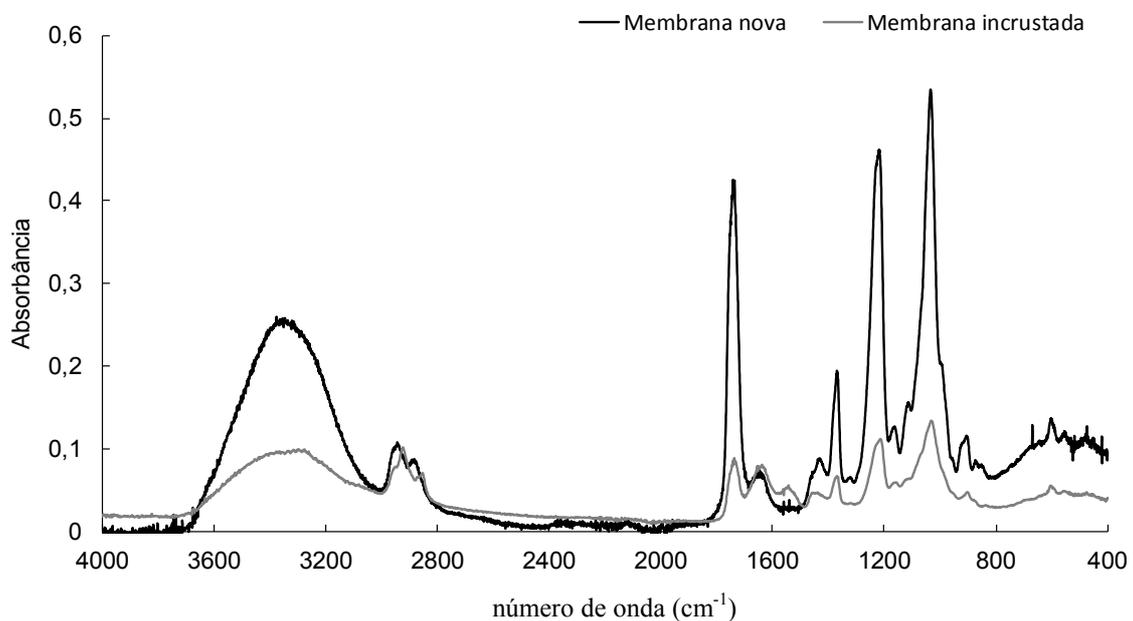


Figura 25: Espectro de FTIR na faixa entre 4.000 a 400 cm^{-1} da membrana OD

A análise do espectro mostra picos típicos de análises FTIR para a membrana polimérica em estudo, com bandas de absorção correspondentes ao relatado na literatura, indicando que não houve incrustações na superfície da membrana. Estes resultados corroboram a baixa incrustação e não demanda de realização de limpezas durante o período monitorado.

As Figuras 26 (a) e (b) apresentam os resultados obtidos por meio de MEV para a morfologia da superfície de amostras de membrana de OD nova e após o monitoramento.

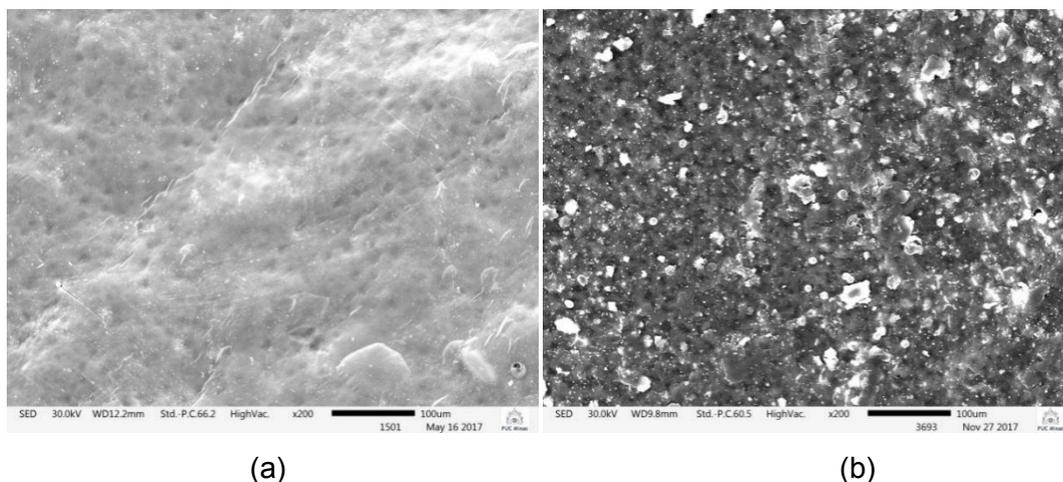


Figura 26: Micrografias MEV da camada seletiva (ampliação 200x) (a) membrana nova e (b) membrana após monitoramento

Observa-se na micrografia da membrana usada deposição de materiais presentes no efluente e/ou no lodo biológico. Entretanto, ao considerar os resultados de fluxo, esta incrustação não ofereceu elevada resistência ao transporte de permeado durante o período de monitoramento. Vale ressaltar que não foi realizada limpeza física ou química da membrana durante o período avaliado.

A Figura 27 (a) e (b) mostra os resultados obtidos por MEV da superfície da camada porosa que ficou exposta à solução osmótica.

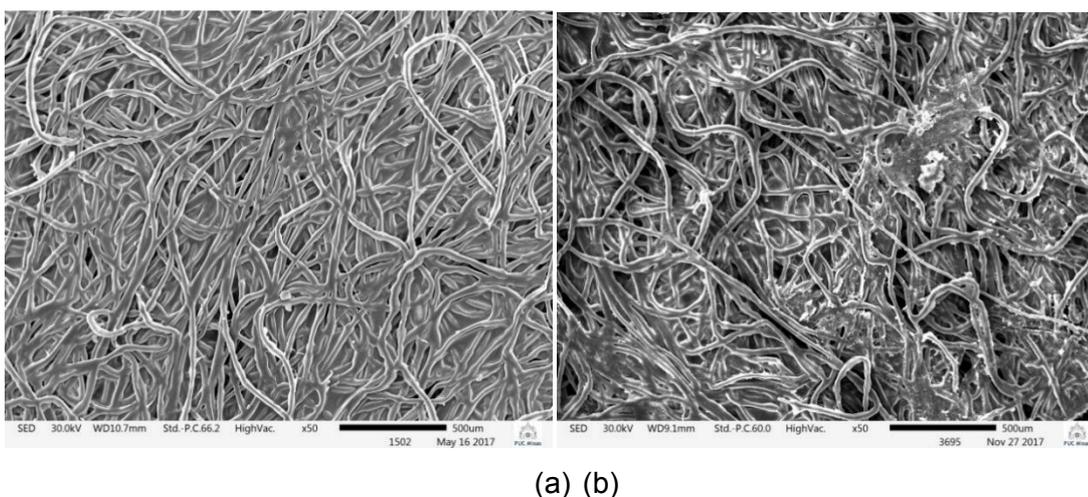


Figura 27: Micrografias MEV da camada porosa (ampliação 50x) (a) membrana nova (b) membrana após monitoramento

Na Figura 27 b, é possível observar o aparecimento de algumas estruturas na superfície da membrana porosa após o monitoramento, sugerindo a existência de depósitos, provavelmente de sais de sódio, devido ao efeito difusivo e polarização e fluxo inverso de sal.

A sequência de figuras 28, 29, 30 e 31 apresenta os espectros obtidos por análise EDS de diversas amostras de membranas.

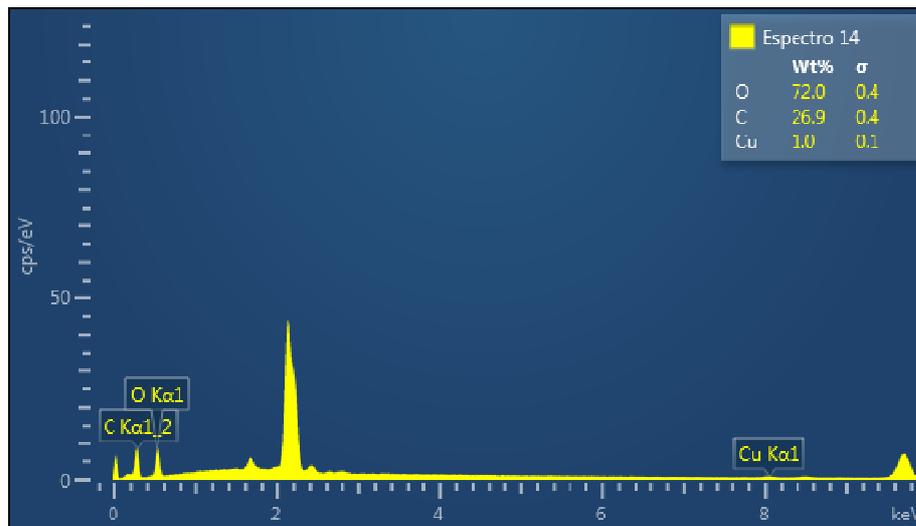


Figura 28: EDS membrana nova - camada seletiva

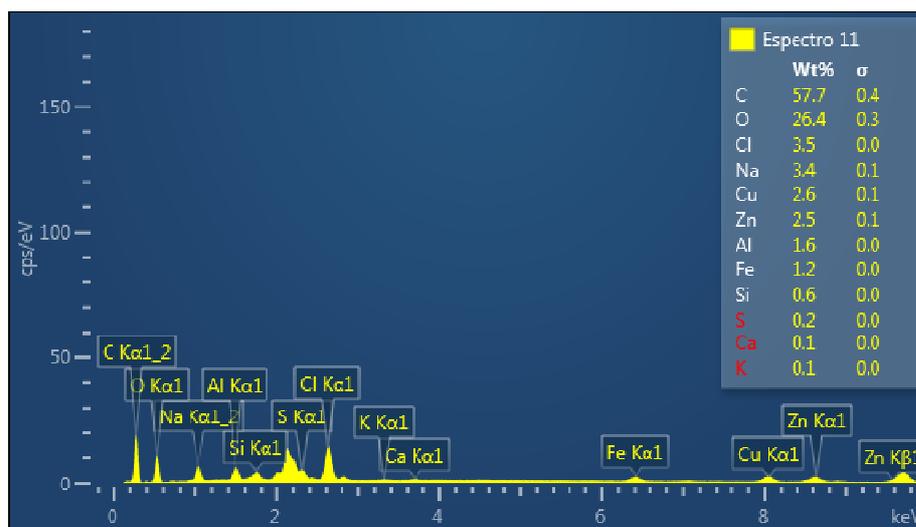


Figura 29: EDS membrana incrustada - camada seletiva

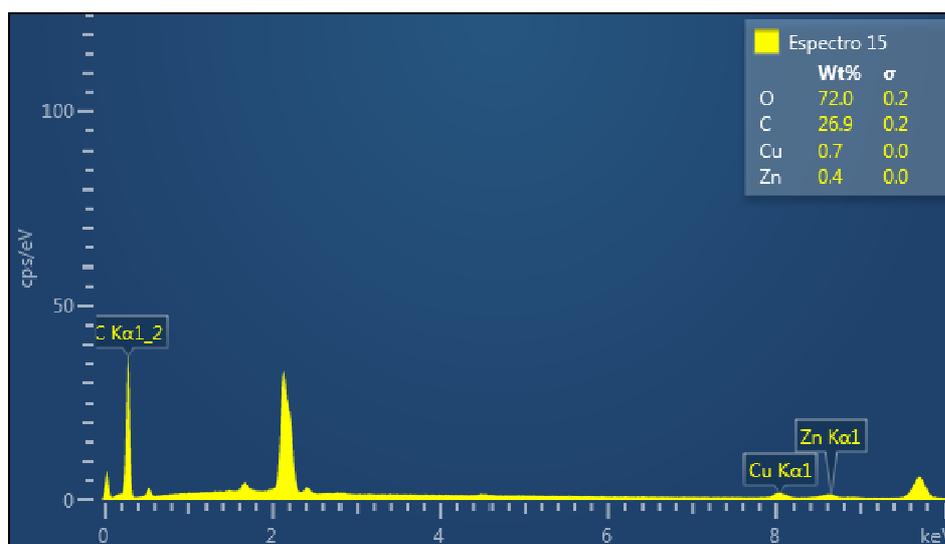


Figura 30: Espectro EDS camada porosa nova

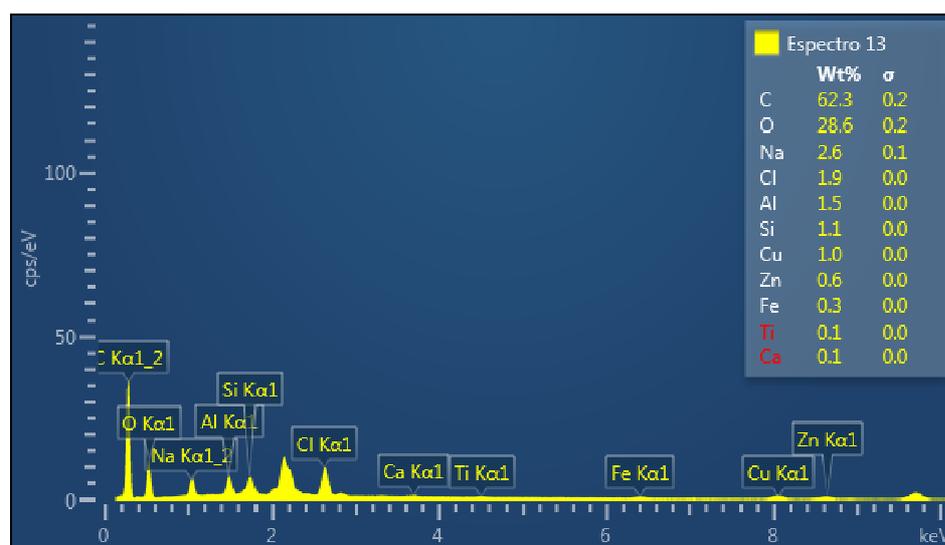


Figura 31: Espectro EDS camada porosa após monitoramento

Com base nas Figuras 28 a 31, as intensidades dos picos correspondem, de modo qualitativo, aos elementos que compõem a membrana polimérica, principalmente constituída de carbono (C) e oxigênio (O). O EDS auxilia a identificar contaminantes químicos, tais como deposições de sais inorgânicos. Os espectros indicam a presença de alguns elementos, tais como sódio, cloro, cobre, zinco, alumínio, ferro e silício, que sugere a ocorrência de incrustação no sistema, embora a resistência oferecida por esta incrustação tenha sido mínima.

5.7 Integração do sistema híbrido à osmose inversa: recuperação da solução osmótica e produção de água de reúso

5.7.1 Recuperação da solução osmótica e produção de água de reúso empregando OI

A solução osmótica e permeado produzido pela membrana de OD no BRM_{O+UF} foram alimentadas na membrana de OI com objetivo de recuperar a solução osmótica e produzir água de reúso. O ensaio foi realizado empregando pressão de 10 bar devido a limitações da unidade disponível para realização dos testes em trabalhar com pressões superiores a 10 bar. Inicialmente a pressão efetiva era de 6 bar e o fluxo de permeado obtido para esta pressão foi aproximadamente de 9 L/m².h (Figura 32).

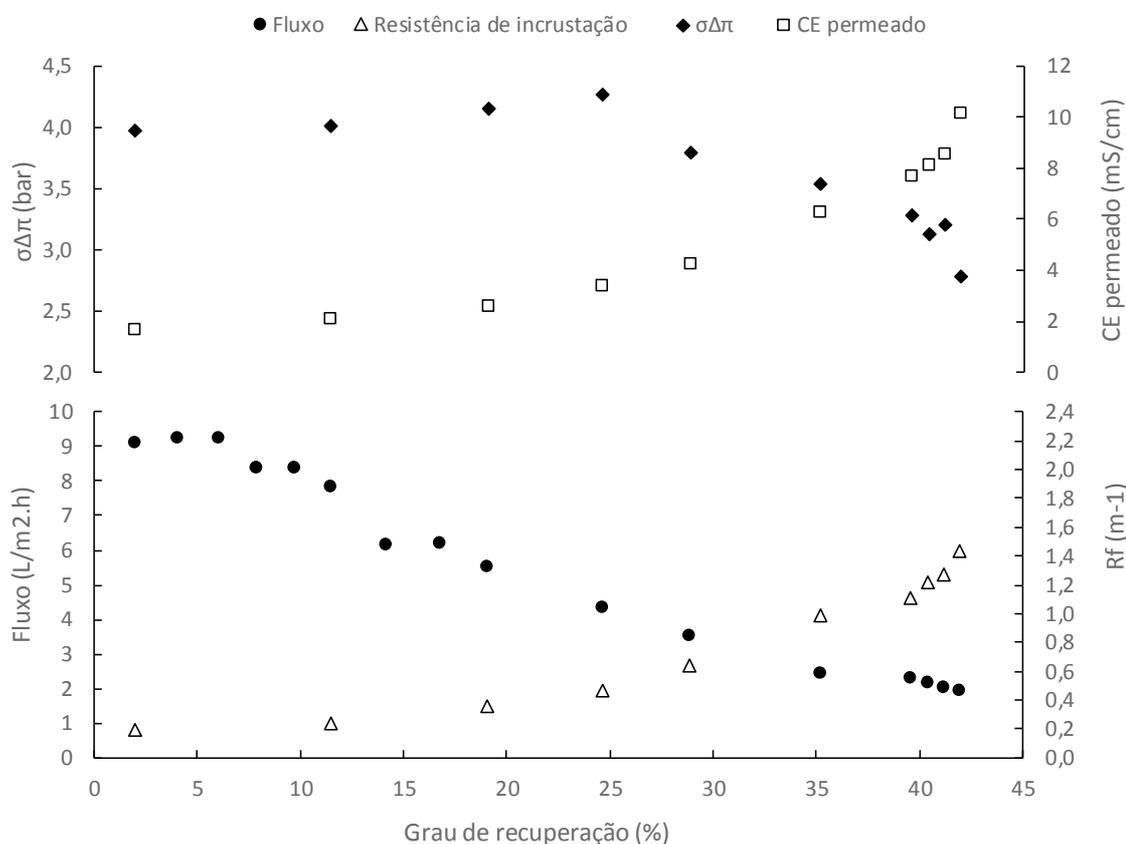


Figura 32: Fluxo, resistência de incrustação x grau de recuperação

Observa-se o decaimento do fluxo com o aumento da taxa de recuperação. O ensaio foi realizado até a taxa de recuperação de 43%, valor que permitiu a completa recuperação da solução osmótica (concentrado com condutividade equivalente à condutividade da solução osmótica original). O decaimento total de fluxo foi de 96,55%, sendo que a maior contribuição foi da polarização de concentração (Tabela 11). Inicialmente o decaimento do

fluxo pode ser associado ao aumento da pressão osmótica e posteriormente à incrustação da membrana. A resistência de incrustação da membrana foi de $1,22 \times 10^{15} \text{ m}^{-1}$ sendo que 93% desta resistência apresenta natureza reversível. A parcela da resistência de incrustação que possui característica irreversível não foi removida pela limpeza química adotada, a qual apresentou eficiência de 98%, e precisa ser otimizada.

Tabela 11: Decaimento de fluxo

Jsd_0^a (L/m ² .h)	Jsd_f^b (L/m ² .h)	Jw_{fc}^c (L/m ² .h)	Jw_{cc}^d (L/m ² .h)	Tipo declínio fluxo			Resistência hidráulica (m ⁻¹)					Limpeza química
				Total (%)	Fouling (%)	CP ^e (%)	R_m^f	H_f^g	H_{fr}^h	H_{fir}^i	H_{cc}^j	Eficiência(%)
9,12	1,93	51,53	54,82	96,55	7,82	88,73	7,23E+13	1,22E+15	1,14E+15	7,85E+13	7,37E+13	98

^a: fluxo permeado inicial, ^b: fluxo permeado final, ^c: fluxo água após teste, ^d: fluxo água após limpeza, ^e: concentração polarização, ^f: resistência da membrana, ^g: resistência à incrustação, ^h: incrustação reversível, ⁱ: incrustação irreversível, ^j: incrustação reversível quimicamente

Como a pressão aplicada foi limitada, o fluxo de solvente foi desfavorecido em relação ao fluxo de soluto, que depende da concentração do soluto na alimentação, resultando no elevado aumento da condutividade elétrica do permeado para valores de taxa de recuperação superiores a 25%. Logo fica evidente a necessidade de operar a OI com uma pressão maior de tal forma recuperar a solução osmótica sem perder os íons responsáveis pela pressão osmótica da solução e sem deteriorar a qualidade do permeado. Como a avaliação com maiores valores de pressão não pôde ser realizada experimentalmente, esse efeito foi estimado por meio de simulação.

Para tanto, inicialmente calculou-se o fluxo de soluto médio obtido no ensaio experimental. Uma vez que o fluxo do soluto independe da pressão aplicada (BAKER, 2004), esse foi considerado constante nas simulações, sendo equivalente a $8,06 \text{ g.h}^{-1}.\text{m}^{-2}$. Adicionalmente, considerou-se o grau de recuperação a ser adotado para cada pressão como aquele que fornecesse um concentrado cuja concentração correspondesse ao requisito da solução osmótica, a saber, $0,3 \text{ mol.L}^{-1}$. A concentração do permeado para cada pressão foi calculada por meio da razão entre a vazão mássica de soluto e a vazão volumétrica de permeado. Os resultados obtidos encontram-se apresentados na Figura 33.

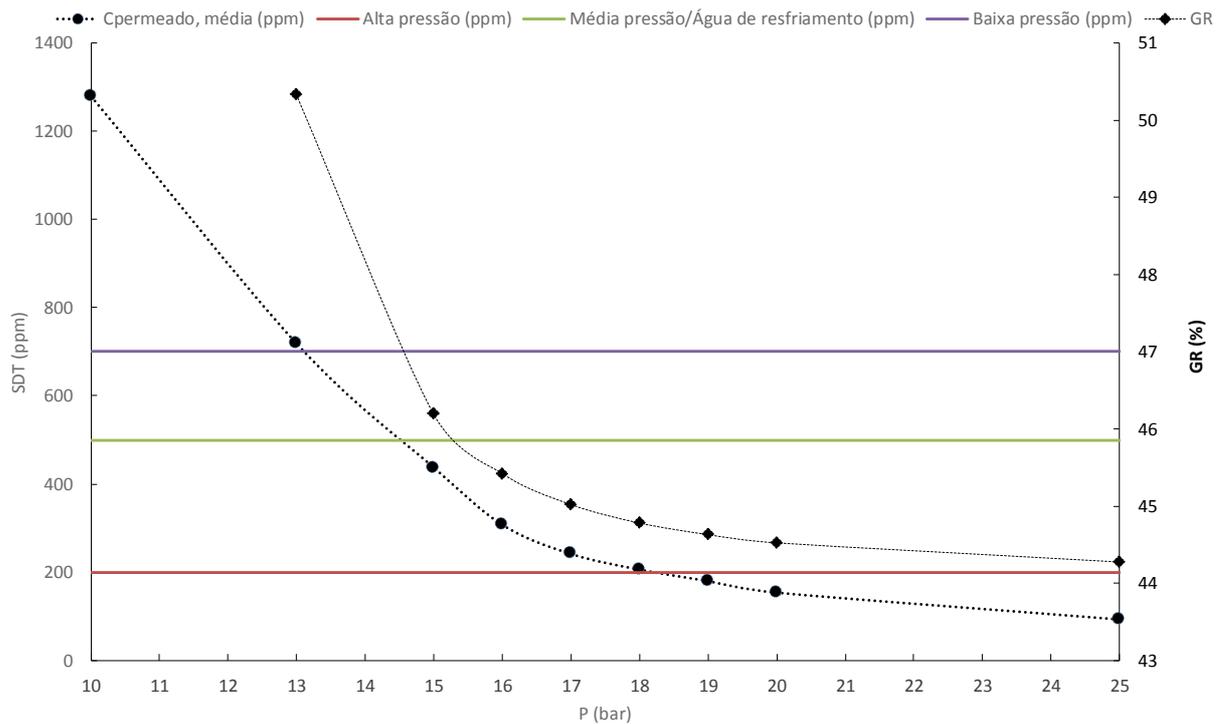
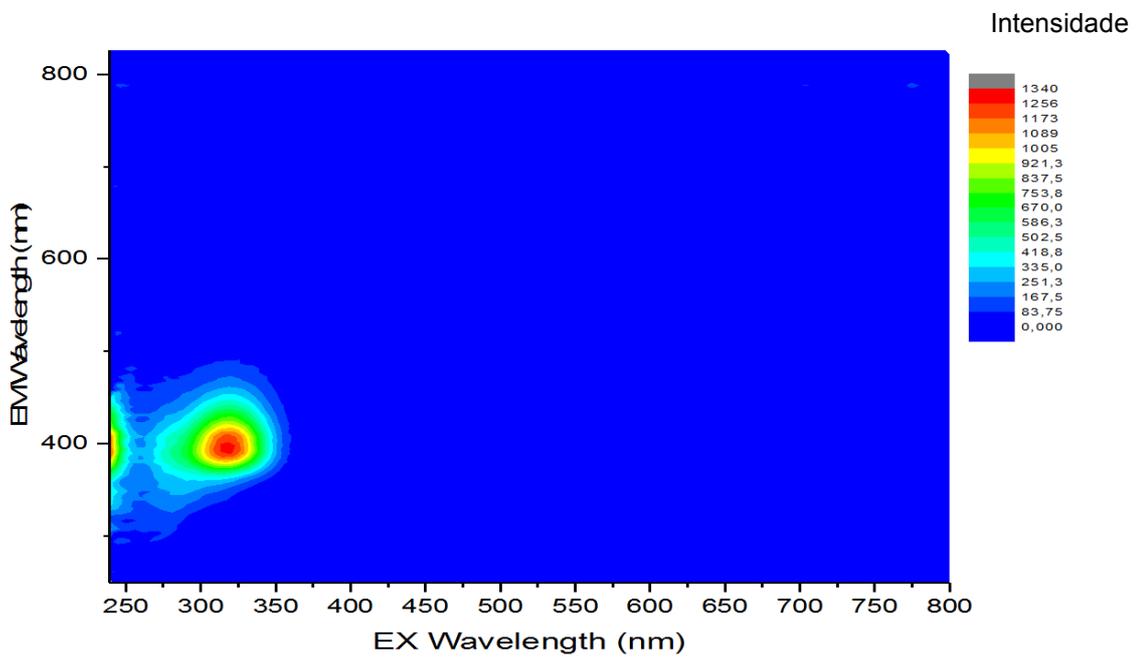
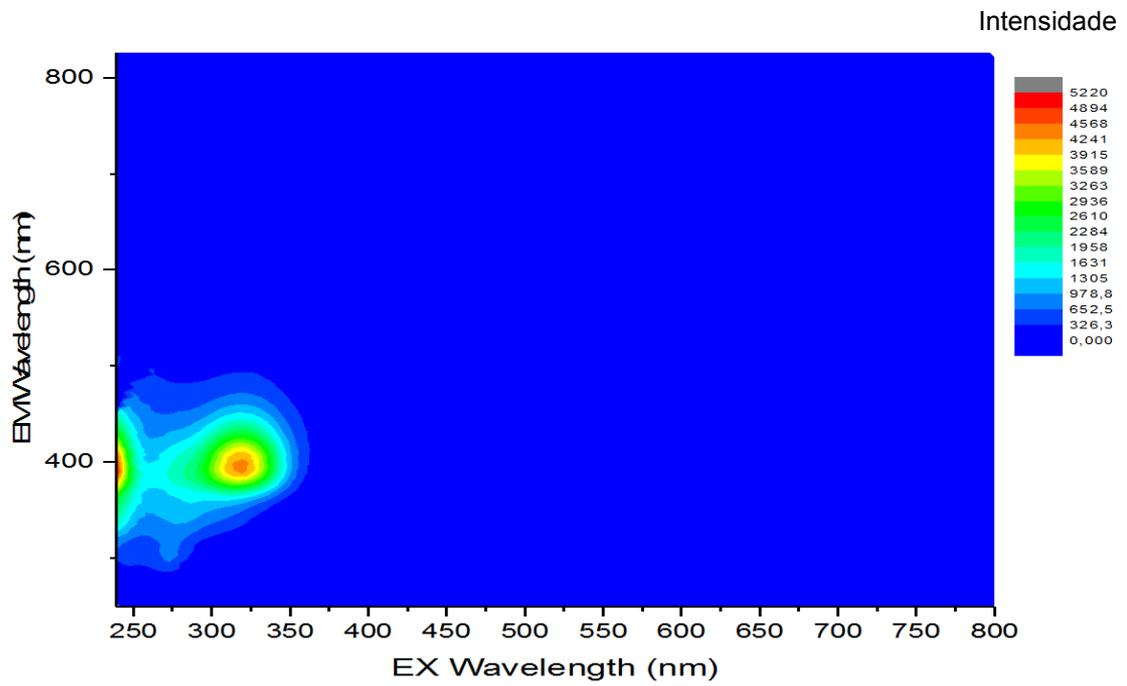


Figura 33: Comparação entre a qualidade dos permeados obtidos para diferentes pressões, a partir da solução osmótica diluída, e os requisitos de qualidade de água para caldeiras e torre de resfriamento, conforme Andrade (2011)

Conforme pode ser observado, o aumento da pressão ocasiona uma redução da concentração do permeado, devido ao efeito dilutivo, de forma que quanto mais restrito o uso esperado para o permeado, maior o requisito de pressão. Considerando que os sólidos dissolvidos no permeado são provenientes do cloreto de sódio presente no mesmo, e utilizando os requisitos de qualidade para reuso em caldeiras e torres de resfriamento apresentado por Andrade (2011), os permeados obtidos para cada uma das pressões foram enquadrados para determinado reuso. Para pressões entre 13 e 14,5 bar, espera-se a obtenção de um permeado com qualidade para reuso em sistemas de caldeira de baixa pressão. Para valores de pressão entre 14,5 e 18 bar, o permeado apresenta qualidade para utilização em caldeiras de média pressão e em sistemas de resfriamento, enquanto que, para pressões superiores, para sistemas de caldeira de alta pressão. Ressalta-se que a adequação dos permeados foi avaliada apenas em relação à quantidade de SDT, de forma que outros parâmetros físico-químicos deverão ser avaliados (ANDRADE, 2011).

A figura 34 (a), (b) e (c) representa espectro de fluorescência para a solução osmótica com o permeado, o permeado já recuperado pela osmose inversa e o concentrado gerado.



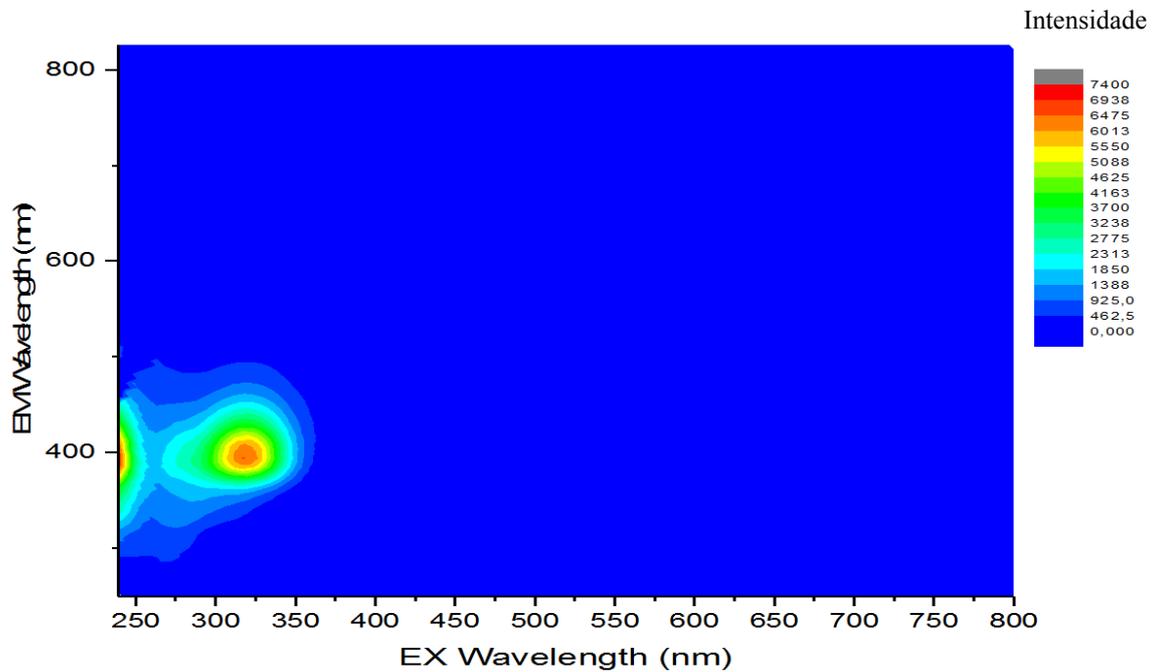


Figura 34: Espectros de fluorescência (a) solução osmótica + permeado; (b) permeado OI; e (c) concentrado OI

Os resultados de intensidade mostram a retenção de matéria orgânica dissolvida, representadas pelos comprimentos de onda compreendidos entre 240 à 390, quando realizado o processo de recuperação da solução osmótica pelo sistema de osmose inversa. Observa-se também o aumento desses compostos no concentrado gerado.

A Figura 35 mostra os espectro de absorção para o processo de recuperação da solução osmótica.

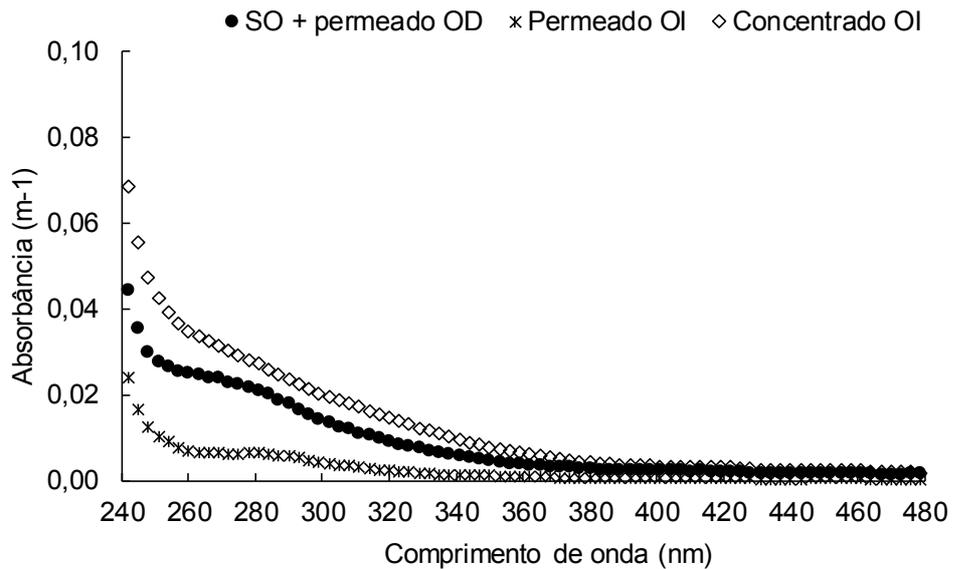


Figura 35: Espectros de absorbância

Observa-se o efetivo resultado para reconcentração da solução osmótica, considerando elevadas remoções em função do permeado, aumento das concentrações em termos da corrente concentrada.

5.7.2 Comparação da osmose inversa aplicada ao permeado do BRM_{UF} e BRM_{O-UF}

A Figura 36, representa a relação da permeabilidade pela permeabilidade inicial durante monitoramento do BRM_{UF} e BRM_{O-UF}.

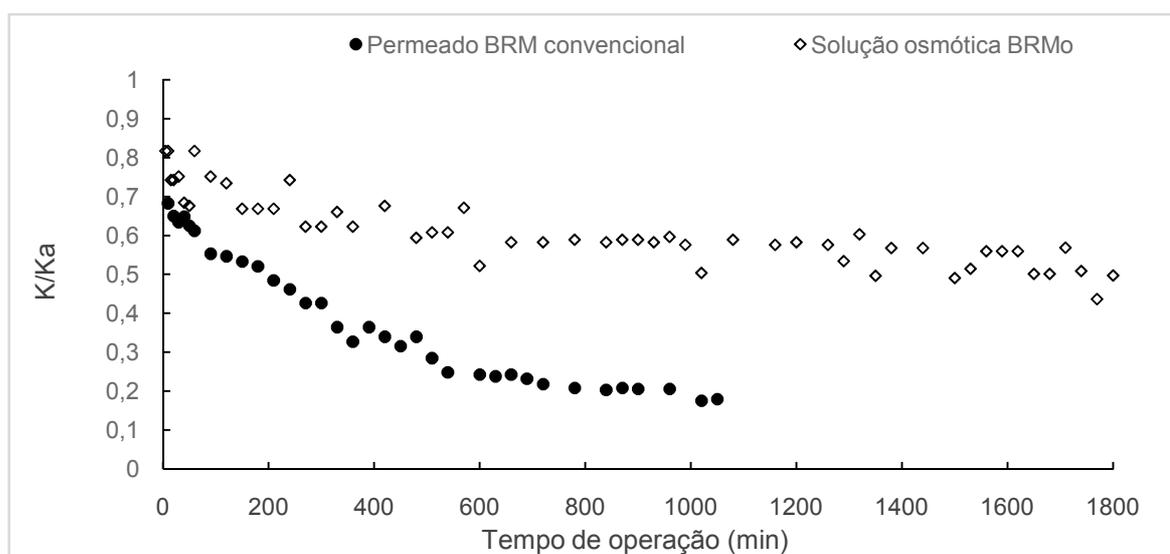


Figura 36: Permeabilidade/permeabilidade inicial

Observa-se que o permeado de BRM convencional apresenta maior potencial de incrustação em comparação à solução osmótica. Tal resultado corrobora com o maior valor da constante K (Tabela 12), que depende da pressão transmembrana, da viscosidade dinâmica do permeado, da área bloqueada por unidade de fluxo de permeado e da resistência intrínseca da membrana (VELA *et al.*, 2009), ou seja, quanto maior K mais severa é a obstrução. Os mecanismos de incrustação para permeação de permeado BRM_{UF} ocorreu principalmente devido ao bloqueio padrão e intermediário dos poros, enquanto que para o sistema alimentado com a solução osmótica com o permeado do BRM_{O-UF}, a incrustação ocorreu principalmente por formação de torta. Vale ressaltar que o material incrustado durante a operação com o permeado do BRM_{UF}, constituído de matéria orgânica, principalmente SMP e EPS e sais, é mais complexo do que o material incrustado durante operação com solução osmótica e permeado do BRM_{O-UF}, que é constituído predominantemente de NaCl.

Tabela 12: Aplicação do modelo de Hermia

Alimentação	Modelos									
	Bloqueio completo			Bloqueio padrão			Bloqueio intermediário			
	J_o^a (L m ⁻² h ⁻¹)	k^b (m)	R ²	J_o (L m ⁻² h ⁻¹)	k (m)	R ²	J_o (L m ⁻² h ⁻¹)	k (m)	R ²	J_o (L m ⁻² h ⁻¹)
Permeado BRM _{UF}	35,0	0,0813	0,96	36,9	0,0094	0,98	40,9	0,0045	0,98	35,6
Solução osmótica	19,3	0,0188	0,78	19,3	0,0022	0,80	19,3	0,0011	0,82	20,2

^a: fluxo permeado inicial, ^b: constante do modelo de Hermia.

No modelo de Hermia, modificado para membranas densas, o bloqueio completo de poros demonstrou ser 8 vezes maior para o efluente de sistema convencional.

A tabela 13 representa as resistências à incrustação.

Tabela 13: Resistências

Alimentação	J_w^a (L/m ² .h)	$J_{sd_0}^b$ (L/m ² .h)	$J_{sd_f}^c$ (L/m ² .h)	$\Delta\pi$ (bar)	Resistência hidráulica (m ⁻¹)		SEC ^f (kWh m ⁻³)
					R _t ^d	R _f ^e	
Permeado BRM _{UF}	56,70	37,90	9,99	0,21	3,96E+14	3,26E+14	1,54
Solução osmótica	46,60	21,73	13,83	4,03	1,74E+14	1,23E+14	1,11

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

Os resultados de resistência total e à filtração, foram menores no sistema em que a osmose direta estava presente. 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, redução do SEC. Os resultados justificam portanto, a importância da membrana de osmose direta na diminuição do potencial de incrustação, menor frequência na realização de limpezas, podendo contribuir para o aumento da vida útil da membrana.

5.7.3 Qualidade do permeado

A Tabela 14, apresenta os resultados analíticos para os permeados gerados.

Tabela 14: Qualidade do permeado

Parâmetro	Unidades	Alimentação	BRM _{UF}		BRM _{O+UF}		Sistemas de resfriamento ^a
			UF	OI	UF	OI	
Amônia	mg.L ⁻¹	36 ± 4	2±4	-	2±4	0,2	1
DQO	mg.L ⁻¹	336±190	68±25	1,53	34±20	n.d	75
COD	mg.L ⁻¹	48,54±16,05	17,02±3,20	1,1	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	2,3±0,6	2,3±0,7	0,05	2,4±0,4	3,7	-
Cloreto	mg.L ⁻¹	484±75	465±37	21	498±75	443	500
Alcalinidade	mg.L ⁻¹	236±45	55±46	-	47±29	-	350
Sulfato	mg.L ⁻¹	146±25	140±17	20	155±31	15	200
Cálcio	mg.L ⁻¹	-	-	-	-	1,6	100
Magnésio	mg.L ⁻¹	-	-	-	-	n.d	-
SST	mg.L ⁻¹	-	-	-	-	21	100

^aWater Pollution Control Federation , 1989

Verifica-se a elevada qualidade do permeado de osmose inversa do sistema híbrido principalmente em termos de matéria orgânica, COD e amônia. Nota-se que essa corrente gerada atende aos requisitos para reúso em sistemas de resfriamento nas refinarias de petróleo.

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} (Tabela 14). 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.

6 CONCLUSÕES

O sistema híbrido mostrou bastante robustez no tratamento de efluente de refinaria de petróleo. Apesar do fluxo permeado osmótico ainda ser baixo, a diminuição em gastos energéticos faz desse sistema uma tecnologia promissora. A integração de um tratamento de polimento, osmose direta, ao tratamento secundário, promove a diminuição de custos nos parques tecnológicos, sendo possível a produção de dois efluentes, UF e OD a nível de reúso.

Durante o monitoramento observou-se que o fluxo de permeado da ultrafiltração dos dois sistemas não variou, reforçando a importância da ultrafiltração para evitar o acúmulo de sais no BRM_{O-UF}, mantendo a qualidade do lodo, e conseqüentemente o bom desempenho do processo. Adicionalmente, com o acoplamento da osmose direta, notou-se um aumento de 30% na retenção de COD. Ainda, pelas análises de FTIR e EEMS observou a remoção/redução de certos compostos apenas pela OD.

A utilização do sistema híbrido de osmose direta acoplado à osmose inversa, apresentou vantagens em relação a aplicação do BRM convencional e OI. O uso da membrana de OD reduziu o potencial de incrustação no sistema de OI, sendo que 93% da incrustação observada representou a fração reversível. O modelo que representa o potencial à incrustação mostrou ser em torno de 8 vezes maior nos sistemas convencionais. Pode-se inferir que a maior parcela de íons a ser removida pelo sistema de OI, foi o NaCl, presente na solução osmótica, a qual pode ser retornada para o processo. Ainda, a elevada retenção de carbono orgânico dissolvido pela membrana de OD, remoção de 99,9% de COD, contribuiu fortemente para a redução do *fouling*. A energia específica consumida representou 1,54 kWh.m⁻³ para o sistema convencional enquanto que para o sistema híbrido foi de 1,1 kWh.m⁻³. O fato de não terem sido realizadas limpezas químicas ou físicas, contribuiu para o não aumento do custo operacional e/ou energético.

A automatização para reposição de solução osmótica pode ser vista com uma alternativa para minimizar a variação no fluxo da osmose direta, afetada pela diminuição da força motriz.

A incorporação de um sistema como a OI para separação das correntes de permeado e solução salina, contribuiu para a sustentabilidade do processo, retornando o NaCl ao processo, além de

aumentar a taxa de reúso. Entretanto faz-se necessário operar a OI com maior pressão de forma a aumentar a vazão e melhorar a qualidade do permeado. O sistema híbrido BRM_{O-UF} ainda tem potencial ser operado com solução osmótica orgânica e assim o processo de OI empregado para recuperação da solução osmótica pode ser substituído pelo processo de ultrafiltração.

7 REFERÊNCIAS

ACHAW, O.-W.; DANSO-BOATENG, E. Environmental management in the oil, gas and related energy industries in Ghana. *Int. J. Chem. Environ. Eng.* v. 4, p. 116 - 122, 2013.

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(1), p. 10-21, 2009.

ADHAM, S; OPPENHEIMER, J; LIU, L; KUMAR, M. Dewatering reverse osmosis concentrate from water reuse applications using forward osmosis. *Water Reuse Foundation*, Alexandria, 2007.

AFTAB, B., KHAN, S. J., MAQBOLL, T., HANKINS, N. P. Heavy metals removal by osmotic membrane bioreactor (OMBR) and their effect on sludge properties. *Desalination*, 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.

ALKMIM, A. R.; DA COSTA, P. R.; MOSER, P. B.; FRANÇA NETA, L. S.; SANTIAGO, V. M.; CERQUEIRA, A. C.; AMARAL, M. C. Long-term evaluation of different strategies of cationic polyelectrolyte dosage to control fouling in a membrane bioreactor treating refinery effluent. *Environmental technology* v. 37(8), p. 1026-1035, 2015 (2015 a).

ALKMIM, A. R.; DA COSTA, P. R.; AMARAL, M. C. S.; NETA, L. S. F.; RICCI, B. C.; OLIVEIRA, S. M. A. C.; SANTIAGO, V. M. J. The application of filterability as a parameter to evaluate the biological sludge quality in an MBR treating refinery effluent. *Desalination and Water Treatment* v. 53(6), p. 1440-1449, 2015 (2015 b).

ALKMIM, A. R., DA COSTA, P. R., MOSER P. B., NETA, L. S. F., SANTIAGO, V. M., CERQUEIRA, A. C., AMARAL, M. C. Potential use of membrane bioreactor to treat petroleum refinery effluent: comprehension of dynamic of organic matter removal, fouling characteristics and membrane lifetime. *Bioprocess and Biosystems Engineering*, 40(12), p.1839-1850, 2017.

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.

ALVA-ARGÁEZ, A.; KOKOSSIS, A.C.; SMITH, R. The design of water using systems in petroleum refining using a water-pinch decomposition. *Chemical Engineering Journal*, v.128, p. 33-46, 2007.

ALVAREZ-MALMAGRO, J., PRIETO, F., RUEDA, M., RODES, A. In situ Fourier transform infrared reflection absorption spectroscopy study of adenine adsorption on gold electrodes in basic media. *Electrochimica Acta*, 140, 476-481, 2014

AMARAL, M. C. S.; DE FRANÇA NETA, L. S.; BORGES, C. P.; CERQUEIRA, A. C.; TORRES, A. P.; FLORIDO, P. L.; JUNQUEIRA SANTIAGO, V. M. Treatment of refinery effluents by pilot membrane bioreactors: pollutants removal and fouling mechanism investigation. *Desalination and Water Treatment* v. 56(3), p. 583-597, 2015.

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

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

ANDRADE, L. H. Tratamento de efluente de indústria de laticínios por duas configurações de biorreator com membranas e nanofiltração visando o reuso. Masters Thesis, Post-Graduation on Sanitary and Environmental Engineering, Federal University of Minas Gerais, Brazil, 2011.

ANP. *Agência Nacional do Petróleo*. Brasil, 2016.

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

AQUAPOLO. Projeto Aquapolo. Disponível em: <http://www.aquapolo.com.br>. Acessado em: 20 de Maio de 2017.

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

BAMAGA, O. A., YOKOCHI, A., ZABARA, B., BABAGI, A. S. Hybrid FO/RO desalination system: Preliminary assessment of osmotic energy recovery and designs of new FO membrane module configurations. *Desalination*, 268(1), p.163-169, 2011.

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.

BITAW, T. N.; PARK, K.; YANG, D. R. Optimization on a new hybrid Forward osmosis-Electrodialysis-Reverse osmosis sea water desalination process. *Desalination*, v. 398, p. 265-281, 2016.

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.

CAMPOS, J. C.; BORGES, R. M. H.; OLIVEIRA FILHO, A. M. D.; NOBREGA, R., SANT'ANNA, G. L. Oilfield wastewater treatment by combined microfiltration and biological processes. *Water Research*, v. 36(1), p. 95-104, 2002.

CATH, T.Y; CHILDRESS, A. E; ELIMELECH, M. Forward osmosis: Principles, applications, and recent developments. *Journal of Membrane Science*, v. 281, p.70-87, 2006.

ÇAKMAKÇE, M., KAYAALP, N., KOYUNCU, I. Desalination of produced water from oil production fields by membrane processes. *Desalination* v. 222(1-3), p.176-186, 2008.

CHEKLI, L.; PHUNTSO, 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.; PHUNTSO, 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*, v. 43, p. 167-184, 2012.

CHEN, W., WESTERHOFF, P., LEENHER, J. A., BOOKSH, K. Fluorescence excitation-emission matrix regional integration to quantify spectra for dissolved organic matter. *Environmental science & technology*, 37(24), 5701-5710, 2003

COATES, J. Interpretation of infrared spectra, a practical approach. *Encyclopedia of analytical chemistry*, 2000.

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

CORNELISSEN, E. R., HARMSSEN, D., DEKORTE, K. F., RUIKEN, C. J., QIN, J. J., Oo, H., WESSELS, L. P.. Membrane fouling and process performance of forward osmosis membranes on activated sludge. *Journal of Membrane Science*, 319(1), 158-168, 2008.

DOGGETT, T.; RASCOE, A., 2009. Global Energy Demand Seen up 44Percent by 2030. Disponível em: <http://www.reuters.com/articles/GCAGreenBusiness/idUSN2719528620090527>. Acessado em 17 setembro, 2009.

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

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.

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(1), p. 56-62, 2014.

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 (10), p. 3192-3202, 2010.

ESTRADA-ARRIAGA, E.; ZEPEDA-AVILES, J.; GARCÍA-SÁNCHEZ, L. Post-treatment of real oil refinery effluent with high concentrations of phenols using photo-ferrioxalate and Fenton's reactions with membrane process step. *Chemical Engineering Journal*, v. 285, p. 508-516, 2016.

FALLAH, N.; BONAKDARPOUR, B.; NASERNEJAD, B.; MOGHADAM, M. A. Long-term operation of submerged membrane bioreactor (MBR) for the treatment of synthetic wastewater containing styrene as volatile organic compound (VOC): Effect of hydraulic retention time (HRT). *Journal of hazardous materials*, v. 178, p. 718-724, 2010.

FAO 2016. Disponível em: http://www.fao.org/nr/water/aquastat/water_use/index.stm
Acessado em: 03/12/2017

FARAHANI, M. H. D. A.; BORGHEI, S. M.; VATANPOUR, V. Recovery of cooling tower blow down 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.

FIELD, R.W.; WU, D.; HOWELL, J.A.; GUPTA, B.B. Critical Flux Concept for Microfiltration Fouling. *Journal of Membrane Science*, v. 100, p. 259-272, 1995.

FLORIDO, L.P. Tratamento de efluente de refinaria pelo processo combinado de adsorção em carvão ativado e biorreator com membranas (Tese doutorado), 2011.

FRAVEL JR., H.G.; LINDSEY, K. *Understanding salt passage versus salt rejection in RO osmosis systems*. American Membrane Technology Association (AMTA), August, 2014.. Disponível em: <http://www.amtaorg.com/understanding-salt-passage-vs-salt-rejection-in-reverse-osmosis-systems>>. Acesso em: 17 maio 2017.

HERMIA, J. Constant pressure blocking filtration laws - application to power-law non-newtonian fluids. *Transactions of the Institution of Chemical Engineers*, v. 60, p. 183-187, 1982.

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.

HOU, D., LU, L., SUIN, D., GE, Z., HUANG, X., CATH, T. Y., REN, Z. J. Microbial electrochemical nutrient recovery in anaerobic osmotic membrane bioreactors. *Water Research*, 114, 181-188, 2017.

IBRAHIM, D. S., LATHALAKSHMI, M., MUTHUKRISHNARAJ, A., & BALASBRAMANIAN, N. An alternative treatment process for upgrade of petroleum refinery wastewater using electrocoagulation. *Petroleum Science*, 10(3), p. 421-430, 2013.

IPIECA. Petroleum refining water/wastewater use and management 2010

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(2), 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.

JUDD, S. Principles and Applications of Membrane Bioreactors in Water and Wastewater Treatment. *The MBR Book*, 1 ed. Oxford: Elsevier Ltd., p. 342, 2006.

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.

LEENHEER, J. A., ROSTAD, C. E., BARBER, L. B., SCHROEDER, R. A., ANDERS, R., DAVISSON, M. L.. Nature and chlorine reactivity of organic constituents from reclaimed water in groundwater, Los Angeles County, California. *Environmental science & technology*, 35(19), 3869-3876, 2001.

LIN, H.J., GAO, W.J., LEUNG, K.T., LIAO, B.Q. Characteristics of different fractions of microbial flocs and their role in membrane fouling, *Water Sci. Technol.* v63 p262–269, 2011.

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.

LOWRY, O. H.; ROSEBROUGH, N. J.; FARR, A. L., RANDALL, R. J. Protein measurement with the Folin phenol reagent. *J. Biol. Chem*, v. 193, p. 265-275, 1951.

LUO, W., HAI, F. I., PRICE, W. E., GUO, W., NGO, H. H., YAMAMOTO, K., NGHIEM, L. D. High retention membrane bioreactors: challenges and opportunities. *Bioresource technology*, 167, 539-546, 2014.

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*, 136, p.125-132, 2015.

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.

MACHADO, B.M. Avaliação do processo de eletrodialise reversa no tratamento de efluentes de refinaria de petróleo (dissertação de mestrado), 2008.

MARTINETTI, C. R.; CHILDRESS, A. E.; CATH, T. Y. High recovery of concentrated RO brine using forward osmosis and membrane distillation. *Journal of Membrane Science*, v. 331(1), p. 31-39, 2009.

MENG, F.; ZHANG, H.; YANG, F.; LIU, L. Characterization of cake layer in submerged membrane bioreactor, *Environ. Science. Technology*. v.41 p.4065–4070, 2007.

MENG, F.; ZHANG, S.; OH, Y.; ZHOU, Z.; SHIN, H. S.; CHAE, S. R. Fouling in membrane bioreactors: An updated review. *Water Research*, v. 114, p. 151-180, 2017.

METCALF & EDDY, B., TCHOBANOGLOUS, G.. *Wastewater Engineering: Treatment Disposal Reuse*. Central Book Company, 2016.

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(4), 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.

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

PAN, J. R., SU, Y. C., HUANG, C., LEE, H. C. Effect of sludge characteristics on membrane fouling in membrane bioreactors. *Journal of membrane Science*, 349(1), 287-294, 2010.

PENDASHTEH, A. R., FAKHRUL-RAZI, A., MADAENI, S. S., ABDULLAH, L. C., ABIDIN Z. Z., BIAK, D. R. A. Membrane foulants characterization in a membrane bioreactor (MBR) treating hypersaline oily wastewater. *Chemical Engineering Journal*, 168(1), 140-150, 2011.

PNRH. Política Nacional de Recursos Hídricos, Lei nº 9.433, de 8 de janeiro de 1997.

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.

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

PEIRIS, R. H., JAKLEWISZCZ, M., BUDMAN H., LEGGE, R. L., MORESOLI C. Assessing the role of feed water constituents in irreversible membrane fouling of pilot-scale ultrafiltration drinking water treatment systems. *Water research*, 47(10), 3364-3374, 2013.

QIN, J. J., OO, M. H., TAO, G. KEKRE K. A. Feasibility study on petrochemical wastewater treatment and reuse using submerged MBR. *Journal of Membrane Science*, 293(1), 161-166, 2007.

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(10), p. 6156-6163, 2015.

QIU, G.; ZHANG, S.; RAGHAVAN, D. S. S.; DAS, S.; TING, Y. P. 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.

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

RATANATAMSKUL, C., KONGWONG, J. . Impact of intermittent aeration mode on enhancement of biological nutrient removal by the novel prototype IT/OD-MBR (Inclined Tube/Oxidation-Ditch Membrane Bioreactor) for high-rise building's wastewater recycling. *International Biodeterioration & Biodegradation*, 124, p.36-44, 2017.

RAZAVI, S. M. R., MIRI, T. A real petroleum refinery wastewater treatment using hollow fiber membrane bioreactor (HF-MBR). *Journal of Water Process Engineering*, v. 8, p. 136-141, 2015.

RICCI, B.C. Avaliação do uso de processos de separação por membranas na remoção de metais, recuperação de ácido sulfúrico e na geração de água de reúso a partir de efluente de indústria de mineração de ouro. Dissertação (Mestrado) – Universidade Federal de Minas Gerais. Belo Horizonte, 2015.

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.

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.

SHEN, L. G.; LEI, Q.; CHEN, J. R.; HONG, H. C.; HE, Y. M.; LIN, H. J. Membrane fouling in a submerged membrane bioreactor: impacts of floc size. *Chemical Engineering Journal*, v. 269, p. 328-334, 2015.

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.

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.

SUTZKOVER-GUTMAN, I., HASSON, D., SEMIAT, R. Humic substances fouling in ultrafiltration processes. *Desalination*, 261(3), p.218-231, 2010.

SU, J.; CHUNG, T. S.; HELMER, B. J.; WIT, J. S. Enhanced double-skinned FO membranes with inner dense layer for wastewater treatment and macromolecule recycle using Sucrose as draw solute. *Journal of membrane science*, v. 396, p. 92-100, 2012.

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.

TORRES, A. R.; SANTIAGO, V. M. J.; BORGES, C. P. Performance evaluation of submerged membrane bioreactor pilot units for refinery wastewater treatment. *Environmental progress* v. 27.2, p. 189-194, 2008.

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

VIEIRO, A. F.; DE MELO, T. M.; TORRES, A. P. R.; FERREIRA, N. R.; SANT'ANNA JR, G. L.; BORGES, C. P.; SANTIAGO, V. M. The effects of long-term feeding of high organic loading in a submerged membrane bioreactor treating oil refinery wastewater. *Journal of Membrane Science* v. 319.1, p. 223-230, 2008.

WAKE, H. Oil refineries: a review of their ecological impacts on the aquatic environment. *Estuar Coast Shelf Sci.* v. 62, p. 131-140, 2005.

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*, 313, 171-178, 2017.

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 (2016 a).

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, 2016 (2016 b).

WANG X., YUAN, B., CHEN, Y., LI X., REN, Y.. Integration of micro-filtration into osmotic membrane bioreactors to prevent salinity build-up. *Bioresource technology*, 167, 116-123, 2014.

WANG, X. M.; LI, X. Y.; HUANG, X. Membrane fouling in a submerged membrane bioreactor (SMBR): characterisation of the sludge cake and its high filtration resistance. *Separation and Purification Technology*, v. 52(3), p. 439-445, 2007.

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 (1), p. 314-324, 2011.

XIAO, K., XU, Y., LIANG, S., LEI, T., SUN, J., WEN, X., ZHANG, H., CHEN, C., HUANG, X. Engineering application of membrane bioreactor for wastewater treatment in China: current state and future prospect. *Front. Environ. Sci. Eng.*, v 8 (6), p. 805-819, 2014.

YAMAMOTO, K. *Guidelines for Introducing Membrane Technology in Sewage Works*, 2nd Edition. Sewage Technical Meeting on Membrane Technology, Tokyo, Japan, March, 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.

ZHANG, J.; LOONG, W. L. C.; CHOU, S.; TANG, C.; WANG, R.; FANE, A. G. Membrane biofouling and scaling in forward osmosis membrane bioreactor. *Journal of membrane science*, v. 403, p. 8-14, 2012.

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.