

## II-047 - EFEITO DA AUSÊNCIA DE OXIGÊNIO DISSOLVIDO NA REMOÇÃO DE DQO E NITROGÊNIO AMONIAICAL EM SMBR TIPO LUDZACK-ETTINGER MODIFICADO (MLE) NO TRATAMENTO DE EFLUENTE DE REFINARIA DE PETRÓLEO

**Cristina Gravina Veronese<sup>(1)</sup>**

Engenheira Ambiental pela Universidade de Caxias do Sul. Mestre em Engenharia de Processos e Tecnologias pela Universidade de Caxias do Sul. Eng. Ambiental na Napeia Consultoria e Projetos.

**Lademir Luiz Beal<sup>(2)</sup>**

Engenheiro Químico pela Fundação Universidade de Rio Grande, Dr. em Recursos Hídricos e Saneamento Ambiental pelo IPH/UFRGS.

**Monique Tatsch Baptista<sup>(3)</sup>**

Aluna de Graduação em Engenharia Ambiental na Universidade de Caxias do Sul e bolsista de Iniciação Científica.

**Jorge Paulo Girardi<sup>(4)</sup>**

Aluna de Graduação em Agronomia na Universidade de Caxias do Sul e bolsista de Iniciação Científica.

**Endereço<sup>(1,2,3,4)</sup>:** Rua Francisco Getúlio Vargas, 1130, Bairro Petrópolis, Caxias do Sul-RS. CEP: 95070-560-Brasil. Tel: +55 (54) 3218 2100 e-mail: [<sup>\(1\)</sup>cgverone@ucs.br](mailto:cgverone@ucs.br); [<sup>\(2\)</sup>lbeal@ucs.br](mailto:lbeal@ucs.br)

### RESUMO

A utilização de biorreatores associados à membranas para o tratamento de efluentes de refinaria de petróleo, em substituição aos processos de lodos ativados convencionais, é extremamente interessante devido à possibilidade reuso. Entretanto, existem poucos dados na literatura sobre a utilização de MBR para este tipo de efluente. Este trabalho avalia o efeito da ausência de oxigênio dissolvido (OD) nas eficiências de remoção de matéria orgânica e nitrogênio amoniacal no tratamento biológico de efluente de refinaria de petróleo através da utilização da associação de membranas submersas de ultrafiltração (SMBR) a um biorreator anóxico e um biorreator aeróbio. A eficiência de remoção de matéria orgânica variou entre 84,3 e 88,1%. As menores eficiências foram obtidas durante os períodos de ausência de OD. A remoção de nitrogênio amoniacal foi mais impactada pela ausência de OD do que a remoção de matéria orgânica, variando entre 74,5 e 100%. O potencial de oxi-redução no interior do reator aeróbio apresentou uma correlação estatística direta de 0,88 com a concentração de OD.

**PALAVRAS-CHAVE:** Efluente de Refinaria de Petróleo, Biorreatores Associados à Membranas, Efeito do OD, Remoção de DQO, Remoção de Nitrogênio.

### INTRODUÇÃO

Efluentes de refinaria de petróleo geralmente contêm nitrogênio amoniacal, hidrocarbonetos aromáticos, fenóis, sulfetos, sólidos dissolvidos e outros compostos. Estas características dependem do petróleo e da configuração do refino (SAIEN & NEJATI, 2007).

A associação de biorreator à membranas (MBR) tem se tornado uma tecnologia confiável de tratamento de efluentes e possui um elevado potencial para o tratamento de efluente de refinaria de petróleo. Entretanto, existem poucos estudos sobre o uso específico deste processo para o tratamento deste tipo de efluente (QIN et al., 2007). Recentemente, resultados experimentais mostraram resultados positivos na utilização de membranas de submersas de PVDF para o tratamento de efluente de refinaria de petróleo (YULIWATI et al., 2012).

O oxigênio dissolvido (OD) é um importante parâmetro na remoção biológica de nutrientes e em tratamento convencionais de efluentes o OD é necessário para a manutenção do metabolismo dos microrganismos e para que os sólidos permaneçam em suspensão (GERMAIN & STEPHENSON, 2005). Geralmente, são utilizadas concentrações de OD superiores à 2 mg/L nestes sistemas (DONG et al., 2009). A tecnologia MBR, entretanto, apresenta uma demanda de energia e aeração superior às técnicas convencionais. Em MBR submersos com

membranas de fibras ocas a aeração é utilizada para: suprir a necessidade microbiológica, manutenção dos sólidos em suspensão e promoção de turbulência no tanque de membranas. A turbulência deve ser gerada através da injeção de fluxo de ar comprimido para reduzir a deposição de sólidos e outros compostos na superfície das membranas. Portanto, a maior fonte de consumo de energia em um MBR é o sistema de aeração (CUI et al., 2003; BAE & TAK, 2005; GERMAIN et al., 2007; ZARRAGOITIA-GONZÁLEZ et al., 2008; ZHANG et al., 2011).

O ajuste do fluxo de ar comprimido necessária em um MBR é extremamente importante para minimizar os custos energéticos do processo. Portanto, a viabilidade econômica desta tecnologia, especialmente quando combinada com a remoção biológica de nutrientes, depende bastante dos custos com a aeração. Neste contexto, pesquisas sobre o efeito da concentração de OD em MBR devem ser desenvolvidas para avaliar a existência de uma concentração ótima de OD que possibilite a ocorrência de nitrificação e a formação de turbulência.

Já foi relatado anteriormente que a concentração de OD, juntamente com as limitações de transferência de massa do sistema biológico devido à elevada concentração de sólidos suspensos voláteis (SSV) em MBR é o fator mais importante para a compreensão do mecanismo de remoção de nitrogênio (SARIOGLU et al., 2009).

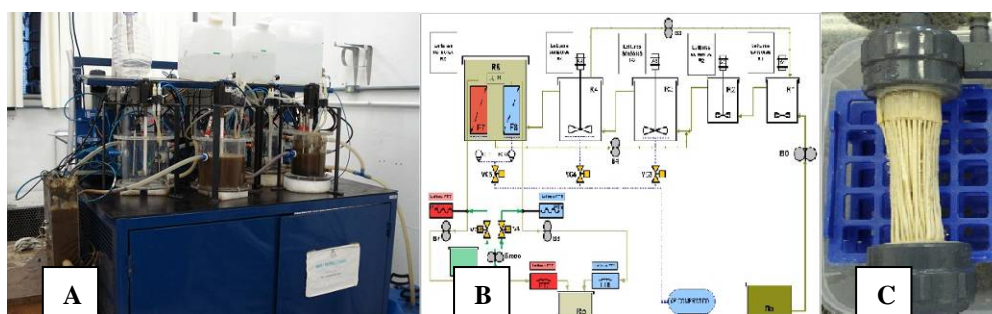
Sabe-se que o aumento da concentração de OD pode resultar no aumento das taxas de nitrificação, entretanto, este aumento pode causar a inibição do processo de desnitrificação. Da mesma forma, a diminuição da concentração de OD pode ocasionar a diminuição das taxas de nitrificação (POCHANA & KELLER, 1999; MENG et al., 2008).

Muitos autores já reportaram os efeitos do OD no tratamento biológico de efluentes. De acordo com Diab et al. (1992), a exposição das bactérias nitrificantes à limitações de OD pode ocasionar modificações morfológicas na biomassa. Park & Noguera (2004) observaram que baixas concentrações de OD causam a diminuição das taxas de nitrificação pela inibição da atividade das bactérias nitrificantes.

Este artigo avalia o efeito da ausência de OD em uma unidade experimental tratando efluente de refinaria de petróleo com processo biológico combinado com membranas submersas de ultrafiltração operando em fase anóxica e aeróbia. O foco principal do trabalho corresponde à eficiência de remoção de matéria orgânica e à eficiência de remoção de nitrogênio amoniacal.

## MATERIAIS E MÉTODOS

Os estudos foram realizados em uma unidade experimental (Figura 1- A) composta por um reator anóxico com volume útil de 1,6 L, um reator aeróbio com volume útil de 3,2 L e um tanque de membranas com volume útil de aproximadamente 3 L.



**Figura 1: A – Unidade experimental; B – Tela principal do programa supervisor; C – Módulo de membrana utilizado.**

O efluente e a biomassa utilizados foram disponibilizados pela REVAP, pertencente à PETROBRAS. O efluente industrial, associado ao efluente doméstico gerado na refinaria, foi coletado após a etapa de tratamento de remoção de óleos e graxas do mesmo.

Durante a operação da unidade o pH foi mantido próximo à 7,0 no reator anóxico e próximo à 7,5 no reator aeróbio. A concentração de oxigênio dissolvido (OD) foi mantida no entorno de 2 mg/L, e para tanto a válvula controladora de fluxo de ar era aberta somente quando o OD estava abaixo do valor desejado. No tanque de membranas utilizou-se uma pedra difusora para propiciar a geração de turbulência na superfície das membranas e reduzir a tendência ao *fouling*.

Dois módulos de membrana (PVDF) de ultrafiltração ZeeWeed ZW 1-3 (Figura 1- C), fornecidos pela GE foram utilizados na unidade. Foram realizadas retrolavagens com água destilada durante 30 segundos a cada 10 minutos nos módulos.

A unidade experimental utilizada era controlada por um programa supervisor (Figura 1 – B) que possibilitou o controle do funcionamento da mesma e a aquisição de dados *on line* de potencial redox (ORP), OD, temperatura, pH e condutividade elétrica nos reatores.

O controle automático da pressão nos módulos de membranas era realizado, considerando-se a pressão máxima de sucção de 450 mBar. A temperatura foi mantida em 32°C nos reatores e, para tanto, foram utilizados aquecedores e sensores de temperatura.

Parâmetros como a demanda química de oxigênio, os sólidos suspensos voláteis, os sólidos suspensos totais e o nitrogênio amoniacal foram determinados de acordo com APHA (2005).

O estudo de oxigênio dissolvido foi realizado por um período de aproximadamente duas semanas. Ao longo deste estudo utilizou-se a vazão de 640 mL/h, objetivando-se a obtenção de uma relação alimento-microrganismo (A/M) de 0,1 kgDQO/kgSSV.d, similar à relação adotada na estação de tratamento de efluentes industriais da REVAP. A vazão de entrada de efluente bruto foi mantida constante durante toda a duração do estudo.

Realizou-se o monitoramento da unidade experimental através da realização das análises de rotina antes, durante e depois de conduzir o processo com 0 mgO<sub>2</sub>/L de concentração de OD por 24 horas na unidade. Para tanto, interrompeu-se a aeração do reator aeróbio e substitui-se o ar comprimido no tanque de membranas por nitrogênio gasoso como forma de produzir turbulência no interior do mesmo. Este procedimento foi realizado duas vezes no período de duas semanas seguidas.

A Tabela 1 apresenta os parâmetros do efluente de refinaria de petróleo utilizado na unidade de SMBR experimental.

**Tabela 1: Parâmetros do efluente utilizado.**

Parâmetro	Valor Médio	Unidade
DQO	242	mg/L
Nitrogênio Amoniacal	78,5	mg/L
Alcalinidade	255	mg/L
Sulfeto	<0,1	mg/L
pH	7,6	mg/L
SST	46	mg/L
SSV	30	mg/L

## RESULTADOS

A Tabela 2 apresenta as concentrações globais de sólidos suspensos voláteis e sólidos suspensos totais, bem como a relação SSV/SST obtida ao longo do estudo para a unidade experimental.

**Tabela 2: Concentração de sólidos durante o estudo.**

	Período anterior ao OD zero 01	OD zero 01	Período anterior OD zero 02	OD zero 02
SSV Global	3.851	2.165	3.742	2.947
SST Global	6.115	4.230	6.263	4.829
SSV/SST Global	0,63	0,51	0,60	0,61

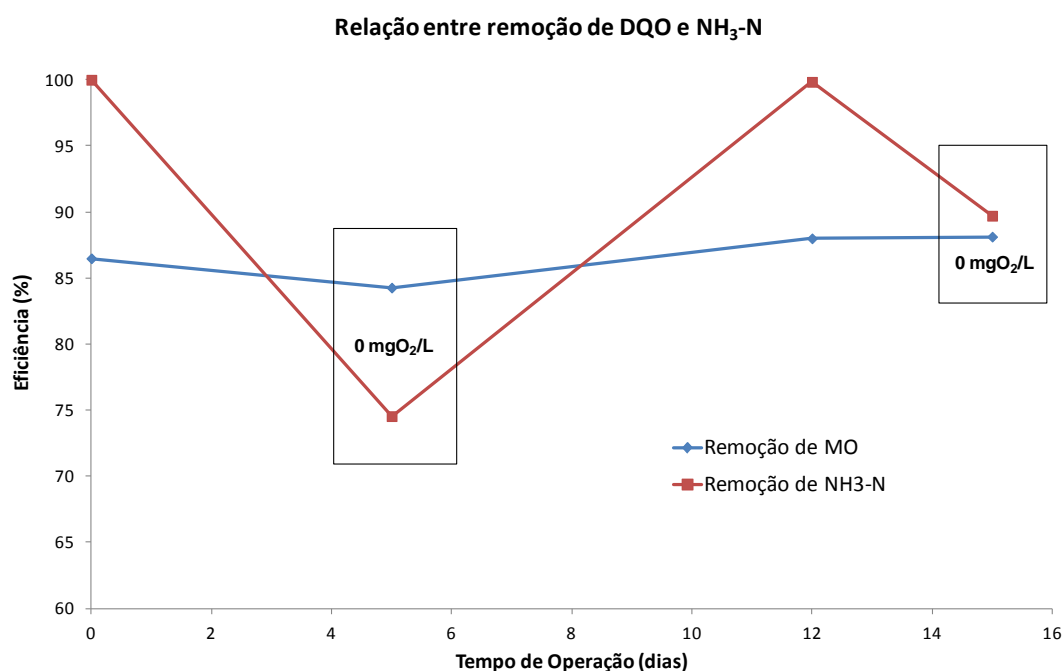
A operação da unidade experimental na ausência de oxigênio dissolvido e adição de nitrogênio no tanque de membranas durante 24 horas provocou uma diminuição de aproximadamente 43,8% na concentração de sólidos suspensos voláteis (SSV) durante o primeiro ensaio. Ainda, verificou-se a diminuição da relação SSV/SST global na unidade. Para a realização do segundo ensaio realizou-se a correção da concentração de SSV através da adição de biomassa mantida sob as mesmas condições da unidade experimental. Novamente, observou-se que a ausência de oxigênio provocou a queda da concentração de biomassa. Entretanto, neste segundo ensaio a diminuição da concentração de SSV global foi de aproximadamente 21,25%, o que corresponde a metade da queda observada durante o primeiro ensaio.

A Tabela 3 apresenta valores de parâmetros de processo monitorado nesta etapa. O sistema operou com uma carga nitrogenada volumétrica (CNV) oscilando entre 0,151 kgN/m<sup>3</sup>.d e 0,158 kgN/m<sup>3</sup>.d. Em função da diminuição da concentração de biomassa causada pela ausência de oxigênio dissolvido na unidade experimental, a relação nitrogênio-microrganismo variou de 0,039 à 0,071 kgN/kgSSV.d.

**Tabela 3: Condições de processo no decorrer da terceira etapa do estudo de OD.**

	<b>Período anterior ao OD zero 01</b>	<b>OD zero 01</b>	<b>Período anterior OD zero 02</b>	<b>OD zero 02</b>
<b>CNV (kgN/m<sup>3</sup>.d)</b>	0,151	0,153	0,155	0,158
<b>N/M (kgN/kgSSV.d)</b>	0,039	0,071	0,041	0,054
<b>COV (kgDQO/m<sup>3</sup>.d)</b>	0,529	0,502	0,492	0,475
<b>A/M (kgDQO/kgSSV.d)</b>	0,137	0,232	0,132	0,161
<b>U (kgDQO/kgSSV.d)</b>	0,119	0,195	0,116	0,142
<b>U (kgNH<sub>3</sub>-N/kgSSV.d)</b>	0,039	0,053	0,041	0,048
<b>Remoção MO (%)</b>	86,50	84,28	88,00	88,13
<b>Remoção NH<sub>3</sub>-N (%)</b>	100	74,55	99,84	89,71

A relação alimento-microrganismo (A/M) obtida variou entre 0,131 e 0,232 kgDQO/kgSSV.d, apresentando valores mais elevados durante a ausência de OD em função da diminuição da concentração de SSV nos reatores. Novamente, pode-se verificar que em função da diminuição da concentração da biomassa, as taxa de utilização de substrato (U), seja este DQO ou nitrogênio amoniacal, aumentam com a ausência de oxigênio. Entretanto, deve-se considerar que a concentração de SSV representa uma quantificação aproximada da concentração de biomassa presente, contabilizando microrganismos autotróficos juntamente com os heterotróficos. Considerando-se que as bactérias nitrificantes são microrganismos autótrofos e estritamente aeróbios, portanto, durante os períodos de ausência de OD ocorre principalmente a diminuição desta biota. Estas afirmações são verificadas através da observação das eficiências de remoção de DQO e nitrogênio amoniacal obtidas. A remoção média de DQO oscilou pouco, variando de 88,13 a 84,28%. Conforme o esperado, a remoção de nitrogênio amoniacal variou de 100 a 74,55%, apresentando percentuais mais baixos durante a ausência de OD. A Figura 2 apresenta estas eficiências durante os dois eventos de ausência de OD.



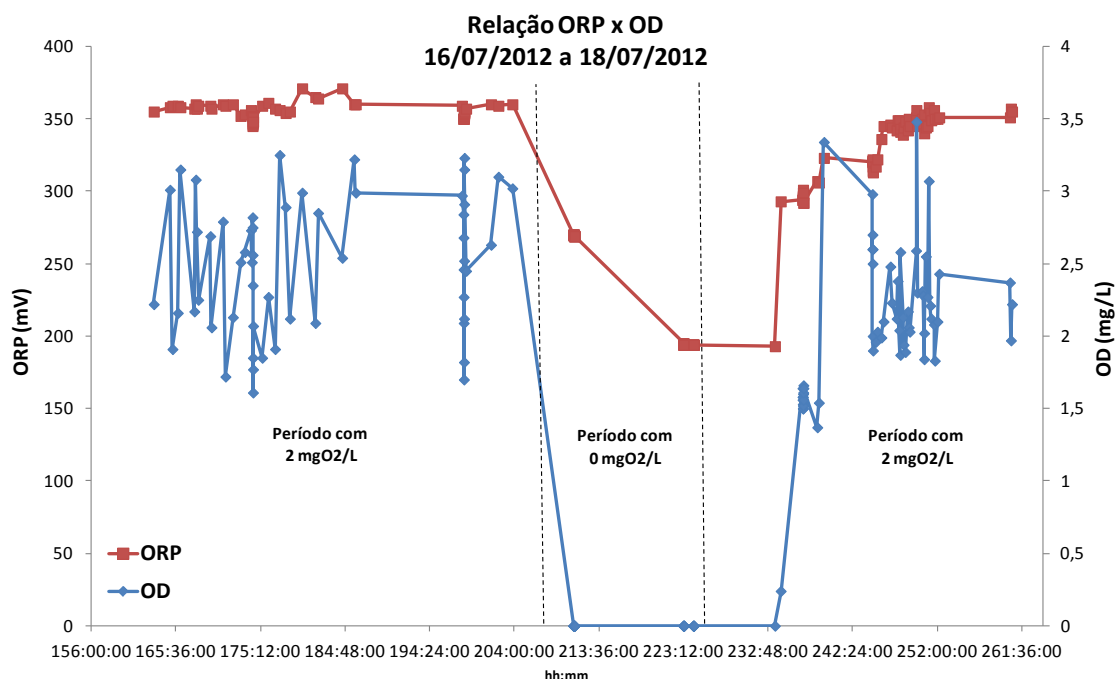
**Figura 2: Comportamento das eficiências de remoção de DQO e  $\text{NH}_3\text{-N}$ .**

Verificou-se uma pequena queda da remoção de matéria-orgânica durante o primeiro evento de ausência de OD desta etapa. Logo ocorreu o reestabelecimento desta eficiência, que não sofreu impacto durante o segundo evento. Isto ocorre porque em ambientes anóxicos o consumo de matéria orgânica é realizado pelas bactérias heterotróficas desnitrificantes. Além dessas bactérias, outras heterotróficas facultativas consomem matéria orgânica na ausência de OD, colaborando para que não ocorra uma queda significativa na remoção de DQO e  $\text{DBO}_5$ . Esse comportamento implica em que a taxa de utilização de substrato não está associado a taxa de consumo de oxigênio para processos que possuem fase ou reator anóxico.

Eficiências superiores de remoção de matéria-orgânica não foram obtidas provavelmente em função da presença de compostos recalcitrantes, comuns em efluentes de refinaria de petróleo. Deve-se considerar que tais compostos não são totalmente removidos através de tratamento biológico uma vez que representam a parcela não biodegradável da matéria-orgânica presente.

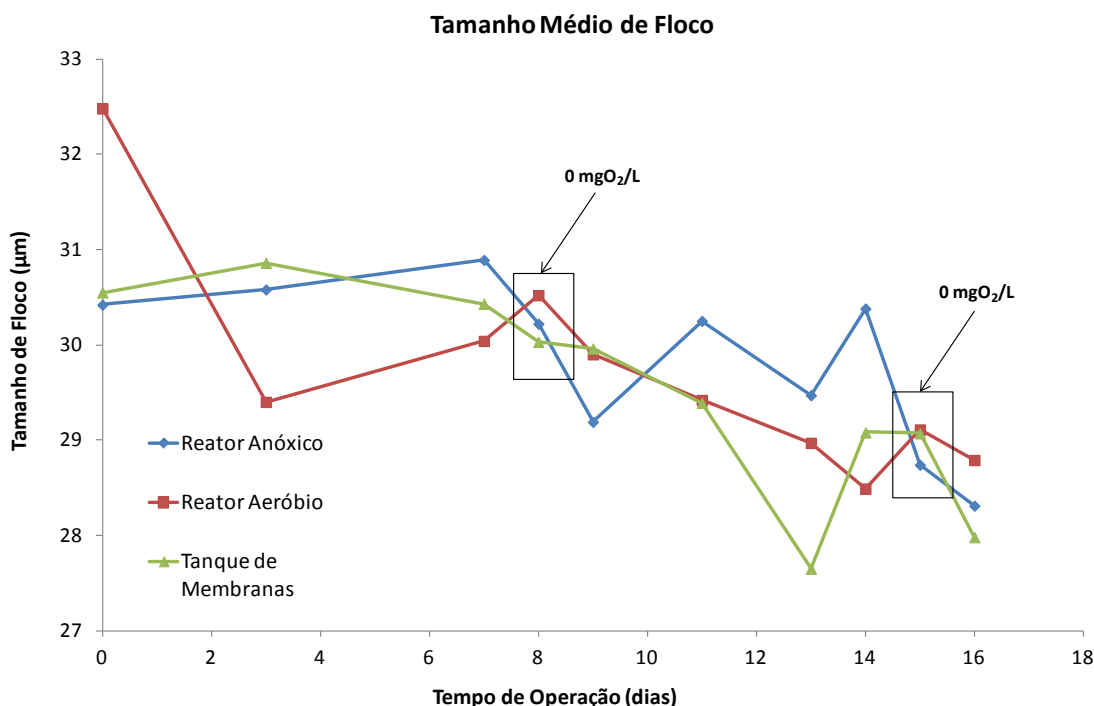
Pode-se ainda verificar que, conforme citado anteriormente, as menores eficiências de utilização de nitrogênio amoniacal ocorreram nos períodos de ausência de OD na unidade experimental em função da inibição da atividade das bactérias nitrificantes. Durante o primeiro evento de ausência de OD observou-se uma redução da eficiência de remoção de nitrogênio amoniacal superior a 25%. Entretanto, durante o segundo evento observou-se uma queda desta eficiência de aproximadamente 10%, mais de duas vezes inferior a observada anteriormente.

A Figura 3 apresenta o comportamento do ORP no reator aeróbio durante o primeiro evento de ausência de OD. Geralmente, valores positivos e elevados de ORP são observados quando há ocorrência de nitrificação. Obteve-se, no interior deste reator uma correlação de 0,88 entre a concentração de OD e o valor de ORP para esta etapa do estudo. Verificou-se que a ausência de OD no reator aeróbio provoca a diminuição do valor do potencial de oxi-redução, indicando a ocorrência da inibição do processo de nitrificação. Ainda, pode-se visualizar através da Figura 3 a rápida recuperação da nitrificação uma vez reestabelecida a condição de aeração do reator. Comportamento similar foi verificado durante o segundo evento de ausência de OD. Esta rápida recuperação deve-se também a impossibilidade de perda de biomassa devido a utilização de membranas na separação desta do meio líquido de uma forma bem mais eficiente do que em processos microbiológicos convencionais.



**Figura 3: Comportamento do ORP no reator aeróbio durante o primeiro evento de ausência de OD.**

A Figura 4 apresenta a variação do tamanho médio de flocos ao longo do estudo. Em destaque pode-se observar o tamanho médio de floco obtido para os reatores durante os dois eventos de ausência de OD.

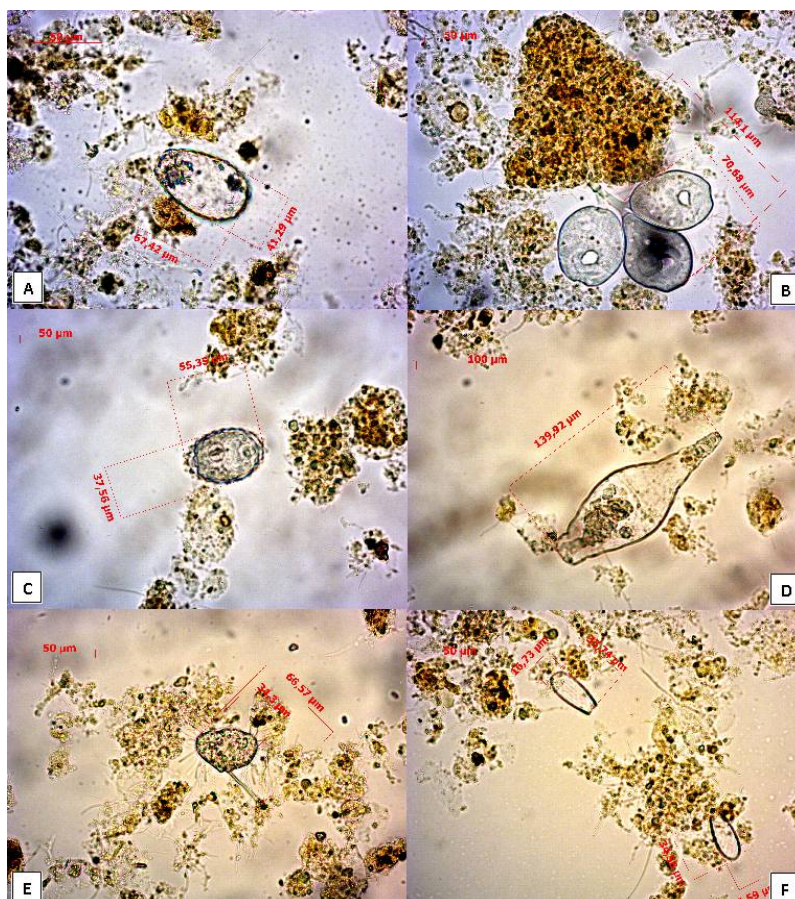


**Figura 4: Tamanho médio dos flocos durante a terceira etapa do estudo de OD.**

O tamanho médio de flocos variou entre 30,5 e 28 µm. Ao longo das duas semanas de operação, observou-se a diminuição contínua do tamanho de floco na unidade experimental. Ainda, verificou-se que durante o primeiro evento de ausência de OD houve a uma pequena diminuição do tamanho médio de flocos do reator anóxico e do tanque de membranas (aproximadamente 0,6 e 0,4 µm, respectivamente) e um pequeno aumento de

aproximadamente 0,5  $\mu\text{m}$  no reator aeróbio. No segundo evento observou-se a diminuição de aproximadamente 1,6  $\mu\text{m}$  no tamanho médio de floco do reator anóxico e, novamente, o aumento de aproximadamente 0,5  $\mu\text{m}$  no tamanho médio de floco do reator aeróbio. Durante este evento, o tamanho de médio de floco do tanque de membranas permaneceu praticamente constante. Neste estudo, verificou-se a existência de correlação estatística entre o tamanho de floco e a COV (0,956) e a CNV aplicada (-0,989).

A avaliação visual da biomassa realizada durante o primeiro evento de ausência de OD é apresentada na Figura 5.



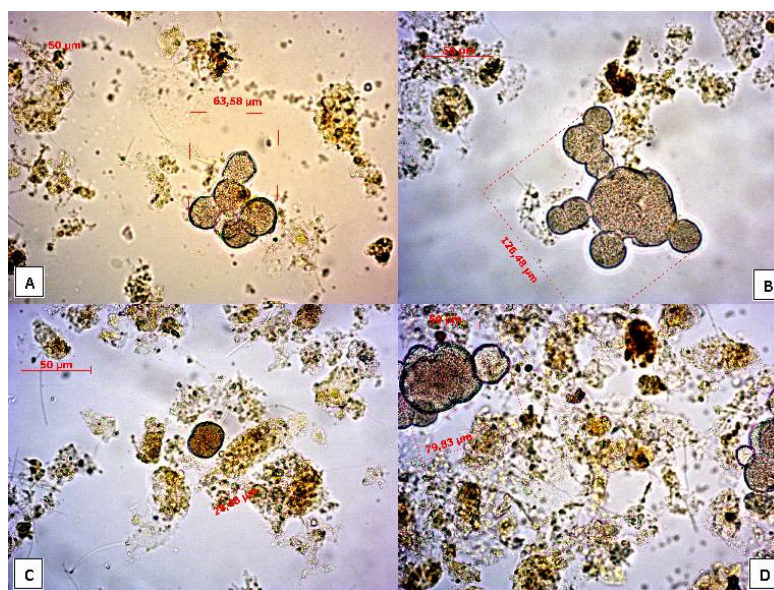
**Figura 5:** Imagens microscópio óptico com aumento de 400x – Durante o 1º evento. A – Tecameba, *Euglypha* sp; B – Ciliado fixo, *Vorticella* sp; C – Tecameba, *Diffugia* sp; D – Metazoário rotífero; E – Ciliado fixo, *Suctória* sp; F – Tecamebas, *Euglypha* sp.

Durante o primeiro evento de ausência de OD, não foram observadas modificações significativas da biomassa presente no reator anóxico. Verificou-se, neste reator, novamente a presença de muitas tecamebas e colônias de bactérias nitrificantes, bem como a presença de metazoários rotíferos e ciliados fixos.

No reator aeróbio observou-se a diminuição da quantidade e do tamanho das colônias de bactérias nitrificantes. Neste reator verificou-se também a presença de ciliados fixos e ciliados livres, que não haviam sido encontrados anteriormente.

As maiores modificações foram observadas no tanque de membranas, aonde observou-se a presença de rotíferos inativos, cistos e a diminuição da quantidade e tamanho das colônias de bactérias nitrificantes. Também foram encontradas muitas tecamebas neste reator.

Imagens microscópicas de algumas colônias de bactérias nitrificantes encontradas durante o primeiro evento de ausência de OD são apresentadas na Figura 6. Pode-se verificar a existência de pequenas e grandes colônias destas bactérias. Porém, em geral, observou-se a diminuição do tamanho destas colônias durante o evento.



**Figura 6: Imagens microscópio óptico com aumento de 400x – Colônias de bactérias nitrificantes durante o 1º evento. A e B – Reator aeróbio; C e D – Tanque de Membranas.**

Durante o segundo evento de ausência de OD foram obtidos resultados similares na microbiologia do lodos ativado da unidade experimental.

## CONCLUSÕES

Pode-se concluir que a ausência de oxigênio dissolvido (OD) prejudica principalmente o processo de nitrificação, diminuindo, desta forma, a eficiência de remoção de nitrogênio amoniacal. Foram verificadas diminuições de 25 e 10% nesta eficiência.

A remoção de matéria-orgânica, por sua vez, não é impactada de forma significativa pela ausência de OD, devido ao fato de que os principais microrganismos envolvidos neste remoção são os microrganismos desnitrificantes. Ao longo do estudo esta eficiência de remoção variou entre 88,13 e 84,28%, apresentando o menor valor durante o primeiro evento de ausência de OD.

Verificou-se ainda a existência de uma correlação forte entre o potencial de oxi-redução e a concentração de oxigênio dissolvido, servindo como indicativo para ocorrência dos processos de nitrificação e desnitrificação.

Ainda, pode-se concluir que a alteração nas condições de aeração provocam modificações qualitativas e quantitativas na biomassa presente relativamente a concentração de biomassa, microbiota e tamanho de floco.

## REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

1. APHA (AMERICAN PUBLIC HEALTH ASSOCIATION). Standart Methods for the Examination of Water and Wastewater. 20.ed. Washington, DC. 2005. 1325p.
2. BAE, T-H.; TAK, T-M., 2005. Interpretation of fouling characteristics of ultrafiltration membranes during the filtration of membrane bioreactor mixed liquor. Journal of Membrane Science 264, 151-160.
3. CUI, Z.F.; CHANG, S.; FANE, A.G., 2003. The use of gas bubbling to enhance membrane processes. Journal of Membrane Science 221, 1-35.
4. DIAB, S.; KOCHBA, M.; MIRE, D.; AVNIMELECH, Y., 1992. Combined intensive-extensive (CIE) pond system A: inorganic nitrogen transformations. Aquaculture, 101, 33-39.
5. DONG, B.; JIANG, S., 2009. Characteristics and behavior of soluble microbial products in sequencing batch membrane bioreactors at various sludge retention times. Desalination, 243, 240-250.

6. GERMAIN, E.; NELLES, F.; DREWS, A.; Pearce, P.; KRAUME, M.; REID, E.; JUDD, S.J.; STEPHESON, T., 2007. Biomass effects on oxygen transfer in membrane bioreactors. *Water Research*, 41, 1038-1044.
7. GERMAIN, E.; STEPHENSON, T., 2005. Biomass characteristics, aeration and oxygen transfer in membrane bioreactors: Their interrelations explained by a review of aerobic biological processes. *Environmental Science and Bio/Technology* 4, 223-233.
8. MENG, Q.; YANG, F.; LIU, L.; MENG, F., 2008. Effects of COD/N ration and DO concentration on simultaneous nitrification and denitrification in an airlift internal circulation membrane bioreactor. *Journal of Environmental Sciences*, 20, 933-939.
9. PARK, H-D.; NOGUERA, D.R., 2004. Evaluating the effect of dissolved oxygen on ammonia-oxidizing bacterial communities in activated sludge. *Water Research*, 38, 3275-3286.
10. POCHANA, K.; KELLER, J., 1999. Study of factors affecting simultaneous nitrification and denitrification (SND). *Water Science and Technology*, 39, 61-68.
11. QIN, J.; OO, M. H.; TAO, G.; KEKRE, K. A., 2007. Feasibility study on petrochemical wastewater treatment and reuse using submerged MBR. *Journal of Membrane Science*, 293, 161-166.
12. SAIEN, J.; NEJATI, H., 2007. Enhanced photocatalytic degradation of pollutants in petroleum refinery wastewater under mild condition. *Journal of Hazardous Materials*, 148, 491-495.
13. SARIOGLU, M; INSEL, G.; ARTAN, N.; ORHON, D., 2009. Modeling nitrogen removal performance of a membrane bioreactor under dissolved oxygen dynamics. *Environmental Engineering Science*, 26, 907-919.
14. YULIWATI, E.; ISMAIL, A. F.; LAU, W. J.; NG, B. C.; MATARAM, A.; KASSIM, M. A., 2012. Effects of process conditions in submerged ultrafiltration for refinery wastewater treatment: Optimization of operating process by response surface methodology. *Desalination*, 287, 350-361.
15. ZARRAGOITIA-GONZÁLEZ, A.; SCHETRITTE, S.; ALLIET, M.; JÁUREGUI-HAZA, U.; ALBASI, C., 2008. Modelling of submerged membrane bioreactor: Conceptual study about link between activated sludge biokinetics, aeration and fouling process. *Journal of Membrane Science* 325, 612-624.
16. ZHANG, K.; WE, P.; YAO, M.; FIELD, R.W.; CUI, Z., 2011. Effect of the bubbling regimes on the performance and energy cost of flat sheet MBRs. *Desalination*, 283, 221-226.