



UNIVERSIDADE FEDERAL DE SANTA CATARINA
PosENQ – Programa de Pós-graduação em Engenharia Química
LABSIN – Laboratório de Simulação Numérica de Sistemas Químicos
LABMASSA – Laboratório de Transferência de Massa

LAB MASSA
SIN



LABORATÓRIO DE TRANSFERÊNCIA DE MASSA
LABORATÓRIO DE SIMULAÇÃO NUMÉRICA DE SISTEMAS QUÍMICOS

ESTUDO CINÉTICO DA BIODEGRADAÇÃO DOS COMPOSTOS BTX MONOCOMPONENTE E MULTICOMPONENTE EM UM REATOR DE LEITO FIXO COM BIOMASSA IMOBILIZADA

Dissertação submetida ao Programa de Pós-graduação em Engenharia Química da Universidade Federal de Santa Catarina.

Nome completo do Aluno: Diego Alex Mayer

Orientadora: Prof. Dra. Selene Maria de Arruda Guelli Ulson de Souza

Coorientador: Prof. Dr. Antônio Augusto Ulson de Souza

Coorientador: Prof. Dr. Éliton Fontana

Florianópolis
2016

Diego Alex Mayer

**ESTUDO CINÉTICO DA BIODEGRADAÇÃO DOS COMPOSTOS
BTX MONOCOMPONENTE E MULTICOMPONENTE EM UM
REATOR DE LEITO FIXO COM BIOMASSA IMOBILIZADA**

Dissertação submetida ao Programa de Pós-graduação em Engenharia Química da Universidade Federal de Santa Catarina para a obtenção do Grau de Mestre em Engenharia Química.

Orientadora: Profa. Dra. Selene Maria de Arruda Guelli Ulson de Souza

Coorientador: Prof. Dr. Antônio Augusto Ulson de Souza

Coorientador: Prof. Dr. Éliton Fontana

Florianópolis
2016

Mayer, Diego Alex

ESTUDO CINÉTICO DA BIODEGRADAÇÃO DOS COMPOSTOS BTX
MONOCOMPONENTE E MULTICOMPONENTE EM UM REATOR DE LEITO
FIXO COM BIOMASSA IMOBILIZADA / Diego Alex Mayer ;
orientadora, Selene Maria de Arruda Guelli Ulson de Souza
; coorientador, Antônio Augusto Ulson de Souza,
coorientador, Éliton Fontana. - Florianópolis, SC, 2016.
119 p.

Dissertação (mestrado) - Universidade Federal de Santa
Catarina, Centro Tecnológico. Programa de Pós-Graduação em
Engenharia Química.

Inclui referências

1. Engenharia Química. 2. Petróleo. 3. BTX. 4.
Biodegradação. 5. Simulação. I. de Arruda Guelli Ulson de
Souza, Selene Maria . II. Ulson de Souza, Antônio Augusto .
III. Universidade Federal de Santa Catarina. Programa de
Pós-Graduação em Engenharia Química. IV. Título.

Diego Alex Mayer

**ESTUDO CINÉTICO DA BIODEGRADAÇÃO DOS COMPOSTOS
BTX MONOCOMPONENTE E MULTICOMPONENTE EM UM
REATOR DE LEITO FIXO COM BIOMASSA IMOBILIZADA**

Esta Dissertação foi julgada adequada para obtenção do Título de Mestre, e aprovada em sua forma final pelo Programa de Pós-graduação em Engenharia Química.

Florianópolis, 18 de Fevereiro de 2016.

Prof.a Cintia Soares, Dr.^a
Coordenadora do Curso

Prof.^a Dr.^a Selene Maria de Arruda Guelli Ulson de Souza
Orientadora

Prof. Dr. Antônio Augusto Ulson de Souza
Coorientador

Prof. Dr. Éliton Fontana
Coorientador

Banca Examinadora:

Prof. José Vladimir de Oliveira, Dr.

Prof.^a. Cristiane da Costa Bresolin, Dr.^a

Danielle Maass, Dr.^a

Este trabalho é dedicado aos meus queridos pais, Danilo e Erica, pelo dom da vida e ao meu grande amor, Simone Farias.

AGRADECIMENTOS

À UFSC – Universidade Federal de Santa Catarina e ao PosENQ – Programa de Pós-graduação em Engenharia Química, pelo suporte físico e acadêmico para a realização deste trabalho.

Ao LABSIN/LABMASSA, pela infraestrutura laboratorial disponibilizada.

À ANP, pelo apoio financeiro através do projeto MECPETRO, processo 48610.002724/99-40.

A minha professora orientadora Selene Maria de Arruda Guelli Ulson de Souza e aos meus professores coorientadores Antônio Augusto Ulson de Souza e Éliton Fontana, pela confiança em mim depositada, pelas sugestões e conhecimentos compartilhados para a realização deste trabalho.

À professora Débora de Oliveira, pela colaboração na realização deste trabalho.

A todos colegas do grupo LABSIN/LABMASSA, em especial a Danielle Maass, Diego Todescato e Leonardo de Oliveira, pela amizade e por sempre se mostrarem prestativos.

Ao bolsista de Iniciação Científica, Arthur Essel pela amizade.

E a todos que, embora não citados, de alguma forma contribuíram para a realização deste trabalho.

“A imaginação é mais importante que a ciência, porque a ciência é limitada, ao passo que a imaginação abrange o mundo inteiro”.
(Albert Einstein)

RESUMO

Os hidrocarbonetos aromáticos benzeno, tolueno e xilenos, conhecidos como BTX, são compostos tóxicos presentes em efluentes líquidos das indústrias petroquímicas. Esses efluentes quando liberados no meio ambiente contaminam o solo e as águas subterrâneas, comprometendo aquíferos, que representam uma fonte de água potável. Neste contexto é fundamental uma série de estudos para o desenvolvimento de técnicas eficazes para a remoção dos compostos BTX desses efluentes. Dentre as diversas técnicas empregadas atualmente, destacam-se os tratamentos biológicos com biomassa imobilizada. No entanto existem poucos estudos que abordam a mistura de múltiplos substratos. O presente trabalho tem como objetivo o desenvolvimento de um algoritmo em linguagem MATLAB capaz de estimar os parâmetros cinéticos em um reator de leito fixo com biomassa imobilizada em sistema monocomponente, bicomponente e tricomponente. Foram avaliados modelos cinéticos de Monod, inibição incompetitiva, inibição competitiva e não-competitiva para a mistura de múltiplos substratos com a finalidade de determinar a existência ou não de inibição pelo substrato. Verificou-se através dos resultados que para a biodegradação individual de BTX o biofilme degradou mais rapidamente o tolueno, seguido do benzeno e do *o*-xileno. Para sistema com múltiplos substratos (bicomponente e tricomponente) determinou-se estatisticamente que a mistura de benzeno, tolueno e *o*-xileno provocou inibição competitiva. Em sistema tricomponente constatou-se que o biofilme possui maior taxa de biodegradação para o benzeno, seguido do tolueno e do *o*-xileno, respectivamente. De forma geral, o algoritmo de minimização desenvolvido neste trabalho permitiu prever com eficácia os parâmetros cinéticos em sistema individual e de mistura. Também permitiu prever diferentes condições de operação de um reator de leito fixo com biomassa imobilizada que atendem à resolução 430 de 13 de maio de 2011 do CONAMA.

Palavras-chave: Petróleo. BTX. Biodegradação. Simulação.

ABSTRACT

Aromatic hydrocarbons, benzene, toluene and xylenes, known as BTX, are toxic compounds present in wastewater of petrochemical industries. These effluents when released into the environment contaminate the soil and groundwater, affecting aquifers, which are a source of drinking water. In this context, it is fundamental the development of effective techniques for the removal of BTX compounds of these effluents. Among the various techniques currently employed, stands out the biological treatment with immobilized biomass, but there are few studies that address the mixture of multiple substrates. The present work aims the development of an algorithm in MATLAB language to estimate the kinetic parameters in a fixed bed reactor with immobilized biomass with one, two and three components. The kinetic models of Monod, uncompetitive inhibition, competitive and non-competitive inhibition for mixture of multiple substrates were evaluated in order to determine the existence or not of inhibition by the substrate. It was found through the results that for individual biodegradation of BTX the biofilm quickly degraded toluene, followed by benzene and *o*-xylene. For system with multiple substrates (two and three components), it was determined statistically the mixture of benzene, toluene and *o*-xylene caused competitive inhibition. In three components systems, it was found that the biofilm has highest rate of biodegradation for benzene, followed by toluene and *o*-xylene, respectively. In general, the minimization algorithm developed in this work allowed to effectively predict the kinetic parameters in single or mixed system and to predict different conditions of operating for a fixed bed reactor with immobilized biomass that meet the CONAMA resolution 430 of 13 May 2011.

Keywords: Petroleum. BTX. Biodegradation. Simulation.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1: Processos envolvidos na formação e crescimento de biofilmes	47
Figura 2: Cinética de Monod	51
Figura 3: Reator leito fixo com biomassa imobilizada – apresentação das duas escalas de heterogeneidade: macroescala e microescala.....	57
Figura 4: Volume de controle representativo da microescala	58
Figura 5: Volume de controle representativo da macroescala	62
Figura 6: Malha computacional unidimensional estruturada fixa.....	77
Figura 7: Volume de controle adjacente a entrada do biorreator para a integração da equação diferencial governante.....	81
Figura 8: Volume de controle adjacente a saída do biorreator para a integração da equação diferencial governante.....	82
Figura 9: Estrutura lógica do algoritmo para implementação da função fmincon e a resolução das Equações 62, 65 e 67 em linguagem MATLAB.....	85
Figura 10: Perfis de concentração de benzeno ao longo do reator. Comparando os resultados numéricos obtidos por Mello (2012) e neste trabalho em relação aos dados experimentais.	90
Figura 11: Perfis de concentração de benzeno experimental e numéricos para diferentes malhas testadas.	93
Figura 12: Perfis de concentração de benzeno experimental e numéricos para diferentes passos de tempo.	94
Figura 13: Perfis experimentais e preditos dos compostos benzeno (a), tolueno (b) e o-xileno (c), biodegradados individualmente, com vazão de alimentação de 1 e 3 mL.min ⁻¹	96
Figura 14: Perfis de concentração experimental e predito da mistura binária benzeno-tolueno (a), benzeno-o-xileno (b) e tolueno-o-xileno (c), com vazão de alimentação de 1 mL.min ⁻¹ e concentração inicial de 50 mg.L ⁻¹	102
Figura 15: Perfis de concentração experimental e predito da mistura de benzeno, tolueno e o-xileno para vazões de alimentação de 1 (a), 3 (b) e 4 (c), mL.min ⁻¹	110
Figura 16: Curvas de superfície para a biodegradação individual de (a) benzeno, (b) tolueno e (c) o-xileno em diferentes vazões de alimentação e concentração de alimentação.	114
Figura 17: Curvas de ruptura de biodegradação multicomponente de BTX com concentração inicial de benzeno, tolueno e o-xileno de 50 mg.L ⁻¹ e vazão de alimentação de 1 (a), 2 (b), 3 (c) e 4 mL.min ⁻¹ (d).	116

LISTA DE TABELAS

Tabela 1: Análise elementar do óleo cru	39
Tabela 2: Características e propriedades dos BTX.....	41
Tabela 3: Modelos cinéticos não-estruturados para um único substrato.	52
Tabela 4: Difusividades moleculares dos compostos BTX à 25 °C.	70
Tabela 5: Pontos de coleta no reator de leito fixo e seus respectivos comprimentos.	88
Tabela 6: Parâmetros utilizados para a obtenção dos perfis numéricos de concentração de benzeno ao longo do reator e do cálculo das condições restritivas por Mello (2012) e por esse trabalho.	89
Tabela 7: Valores das condições restritivas.....	91
Tabela 8: Resultados obtidos para diferentes malhas computacionais. .	92
Tabela 9: Resultados obtidos para diferentes passos de tempo.	94
Tabela 10: Parâmetros utilizados para a obtenção dos perfis numéricos da biodegradação individual de BTX e os parâmetros cinéticos minimizados.	97
Tabela 11: Valores das condições restritivas para sistema monocomponente.	98
Tabela 12: Valores dos parâmetros cinéticos estimados para a biodegradação bicomponente (BT, BX e BX) – Vazão de alimentação de $1\text{mL}\cdot\text{min}^{-1}$ e concentração inicial de $50\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$	100
Tabela 13: Teste-F para um nível de confiança de 95% aplicado a biodegradação bicomponente de compostos BTX: graus de liberdade 15:15.....	101
Tabela 14: Valores das condições restritivas para sistema bicomponente utilizando a modelo de Monod e inibição competitiva.	104
Tabela 15: Parâmetros utilizados para a obtenção dos perfis numéricos da biodegradação tricomponente dos compostos BTX.	107
Tabela 16: Valores dos parâmetros cinéticos estimados para a biodegradação tricomponente (BTX) – Para vazões de alimentação de 1, 3 e $4\text{mL}\cdot\text{min}^{-1}$	108
Tabela 17: Teste-F para um nível de confiança de 95% aplicado a biodegradação tricomponente de compostos BTX: graus de liberdade 23:23.....	109
Tabela 18: Valores das condições restritivas para sistema tricomponente utilizando a modelo de inibição competitiva.....	112
Tabela 19: Valores dos parâmetros cinéticos médios obtidos do ajuste da biodegradação tricomponente (BTX).	115

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

Ad - Adimensional
BTX – Benzeno, Tolueno e Xilenos
CNP – Conselho Nacional de Petróleo
CONAMA – Conselho Nacional do Meio Ambiente
EDPs – Equações Diferenciais Parciais
EDOs – Equações Diferenciais Ordinárias
EPS – Substâncias Poliméricas Extracelulares
GLP – Gás Liquefeito de Petróleo
MDL – Métodos das Linhas
MVF – Método dos Volumes Finitos
PSO – Particle Swarm Optimization
QAV – Querosene de Aviação
SKIP – Sum Kinetic Interactions Parameters
SMGB – Serviço Geológico e Mineralógico do Brasil
TNT – Trinitroglicerina
USEPA – Agência de Proteção Ambiental dos Estados Unidos

LISTA DE SÍMBOLOS

- $a_v |_{\beta\sigma}$ Área superficial por unidade de volume na macroescala, [L^{-1}]
- $a_v |_{\gamma k}$ Área superficial por unidade de volume na microescala, [L^{-1}]
- $A_{\gamma e}$ Área superficial nas entradas e saídas da fase γ , [L^2]
- $A_{\sigma e}$ Área superficial nas entradas e saídas da fase σ , [L^2]
- $A_{\beta\sigma}$ Área superficial $\beta\sigma$ contida no volume de controle ($= A_{\sigma\beta}$), [L^2]
- $A_{\beta e}$ Área superficial nas entradas e saídas da fase λ , [L^2]
- $A_{\gamma k}$ Área de interface entre as duas fases $\gamma - k$, [L^{-1}]
- b Variável de fechamento associada a microescala, [L]
- $b_{A\beta}$ Variável de fechamento para determinação do desvio espacial da concentração na fase β , [L]
- $b_{A\sigma}$ Variável de fechamento para determinação do desvio espacial da concentração na fase σ , [L]
- C_m^{obs} Concentração experimental no ponto m , [$M.L^{-3}$]
- C_m^{cal} Concentração predita no ponto m , [$M.L^{-3}$]
- C_A Concentração pontual local na fase γ , [$M.L^{-3}$]
- $\{C_A\}$ Concentração média espacial da espécie química A, [$M.L^{-3}$]
- $\{C_A\}_{fw}$ Concentração de alimentação da espécie química A, [$M.L^{-3}$];
- $C_{A\beta}$ Concentração pontual da espécie química A na fase β , [$M.L^{-3}$]
- $C_{A\sigma}$ Concentração pontual da espécie química A na fase σ , [$M.L^{-3}$]

$\langle C_{A\beta} \rangle^\beta$ Concentração média intrínseca da espécie química A na fase β ,
[M.L⁻³]

$\langle C_{A\sigma} \rangle^\sigma$ Concentração média intrínseca da espécie química A na fase σ ,
[M.L⁻³]

$\langle C_A \rangle^\gamma$ Concentração média intrínseca da espécie química A na fase γ ,
[M.L⁻³]

d_p Diâmetro da partícula, [L]

d_s Diâmetro do suporte, [L].

D Tensor dispersão total hidrodinâmico, [L².T⁻¹]

D^* Tensor dispersão total, [L².T⁻¹]

$D_{eff} |_{\beta\sigma}$ Tensor difusividade efetiva na fase $\beta\sigma$, [L².T⁻¹]

$D_{eff} |_{\gamma k}$ Tensor difusividade efetiva na fase γk , [L².T⁻¹]

D_β Difusividade molecular da espécie química A na fase β ,
[M².T⁻¹]

D_σ Difusividade molecular da espécie química A na fase σ , [M².T⁻¹]

D_γ Difusividade molecular da espécie química A na fase γ , [L².T⁻¹]

$D_{\beta\sigma}$ Difusividade molecular mista, [L².T⁻¹]

h Coeficiente convectivo de transferência de massa, [L.T⁻¹]

I Tensor identidade

K_i Constante de inibição pelo substrato, [M.L⁻³]

K_S Constante de saturação do substrato, [M.L⁻³]

K_{S_i} Constante de saturação do substrato i , [M.L⁻³]

K_{S_j}	Constante de saturação do substrato j , [M.L ⁻³]
l_γ	Comprimento característico, [L]
L_c	Comprimento característico associado com o termo $\nabla\langle C_A \rangle^Y$, [L]
M_B	Massa molar do solvente (água), [M.Mol ⁻¹]
n	Número pontos experimentais
$n_{\sigma\beta}$	$-(-n_{\beta\sigma})$, vetor normal a área $A_{\sigma\beta}$
$n_{\gamma k}$	Vetor unitário normal a área $A_{\gamma k}$
p	Número de parâmetros ajustados
Q	Vazão de alimentação, [L ³ .T ⁻¹]
Re_p	Número de Reynolds da partícula, [Ad]
r_o	Raio do volume de controle da microescala, [L]
S	Concentração de substrato, [M.L ⁻³]
S_j	Concentração de substrato da espécie j , [M.L ⁻³]
S_i	Concentração de substrato da espécie i , [M.L ⁻³]
Sc	Número de Schmidt, [Ad]
Sh_p	Número de Sherwood da partícula, [Ad]
T	Temperatura [K]
t	Tempo [T]
t^*	Tempo característico de processo, [T]
u_x	Velocidade específica de crescimento, [T ⁻¹]
u_m	Velocidade máxima de crescimento específica, [T ⁻¹]

$u_{m,i}$	Velocidade máxima de crescimento específica para espécie i , [T ⁻¹]
u_{β}	Velocidade superficial, [L.T ⁻¹]
v_{β}	Velocidade do fluido, [L.T ⁻¹]
\tilde{v}_{β}	Desvio espacial médio da velocidade, [L.T ⁻¹]
$\langle v_{\beta} \rangle^{\beta}$	Velocidade média intrínseca do fluido no biorreator, [L.T ⁻¹]
V_{σ}	Volume da fase σ , [L ³]
V_{γ}	Volume da fase γ , [L ³]
V_{ω}	Volume de controle da macroescala, [L ³]
V_A	Volume do soluto A, [L ³]
X	Concentração de micro-organismos, [M.L ⁻³]
Z	Comprimento do biorreator, [L]

LETRAS GREGAS

δ	Espessura do biofilme, [L]
ε_γ	Porosidade da fase γ , [Ad]
ε_β	Porosidade da fase β , [Ad]
ε_σ	Porosidade da fase σ , [Ad]
ϕ_B	Parâmetro de associação ao solvente, [Ad];
μ_B	Viscosidade dinâmica do fluido ($M.L^{-1}.T^{-1}$)
ρ_β	Massa específica do fluido, [$M.L^{-3}$]

ÍNDICES INFERIORES

A	Refere-se à espécie química A
P	Ponto de localização do volume de controle na malha computacional
E, W	Ponto de localização dos volumes de controle vizinhos do volume de controle P
e, w	Ponto de localização das fronteiras do volume de controle P
γ	Valores relativos à fase fluida na microescala
k	Valores relativos à fase sólida na microescala
σ	Valores relativos à fase sólida na macroescala
β	Valores relativos à fase fluida na macroescala

SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO.....	33
1.1	OBJETIVOS.....	34
1.1.1	Objetivo Geral.....	34
1.1.2	Objetivos Específicos.....	34
1.2	ESTRUTURA DA DISSERTAÇÃO.....	35
2	REVISÃO BIBLIOGRÁFICA.....	37
2.1	A INDÚSTRIA DE PETRÓLEO.....	37
2.2	O PETRÓLEO.....	38
2.2.1	Refino do petróleo.....	39
2.2.2	Benzeno, tolueno e xilenos.....	40
2.3	EFLUENTES DA INDÚSTRIA DE PETRÓLEO.....	41
2.3.1	Tratamentos de efluentes da indústria petroquímica.....	42
2.3.1.1	Processos Aeróbios.....	44
2.3.1.2	Processos Anaeróbios.....	45
2.4	BIOFILMES.....	45
2.5	BIORREADORES.....	49
2.6	MODELOS CINÉTICOS DE CRESCIMENTO MICROBIANO.....	50
2.6.1	Modelos cinéticos não-estruturados para um único substrato.....	50
2.6.2	Modelos cinéticos não-estruturados para múltiplos substratos.....	52
2.7	MODELAGEM MATEMÁTICA DE BIORREADORES COM BIOFILMES.....	55
3	MODELAGEM MATEMÁTICA.....	57
3.1	FORMULAÇÃO DA MICROESCALA.....	58
3.2	FORMULAÇÃO DA MACROESCALA.....	61
3.3	PARÂMETROS DO MODELO.....	68
3.3.1	Porosidade da Microescala.....	68
3.3.2	Porosidade da Macroescala.....	68
3.3.3	Massa Específica do Biofilme Seco.....	69
3.3.4	Tensor Dispersão Total da Macroescala.....	69
3.3.5	Difusividade Efetiva da Microescala.....	70
3.3.6	Difusividade Efetiva da Macroescala.....	71

3.3.7	Área superficial por unidade de volume da microescala.....	71
3.3.8	Área superficial por unidade de volume da macroescala.....	71
3.3.9	Coefficiente Convectivo de Transferência de Massa.....	71
3.3.10	Parâmetros Cinéticos.....	72
4	PROCEDIMENTO NUMÉRICO.....	75
4.1	MÉTODOS DAS LINHAS (MDL).....	75
4.2	MÉTODOS DOS VOLUMES FINITOS (MVF).....	76
4.3	DISCRETIZAÇÃO ESPACIAL DA EQUAÇÃO DIFERENCIAL GOVERNANTE.....	78
4.4	DISCRETIZAÇÃO ESPACIAL DAS CONDIÇÕES DE CONTORNO.....	80
4.5	MÉTODO NUMÉRICO DE MINIMIZAÇÃO DE PARÂMETROS CINÉTICOS EM UM REATOR DE LEITO FIXO COM BIOMASSA IMOBILIZADA.....	83
5	RESULTADOS E DISCUSSÕES.....	87
5.1	RESULTADOS NUMÉRICOS.....	87
5.1.1	Validação da formulação numérica e do algoritmo de ajuste dos parâmetros cinéticos.....	88
5.1.2	Teste da malha computacional e do passo de tempo para minimização dos parâmetros cinéticos.....	91
5.1.3	Minimização de parâmetros em sistema monocomponente.....	94
5.1.4	Minimização de parâmetros em sistema bicomponente.....	98
5.1.5	Minimização de parâmetros em sistema tricompente.....	104
5.1.6	Simulação da biodegradação dos compostos BTX monocomponente e multicomponentes.....	112
6	CONCLUSÃO.....	117
	REFERÊNCIAS.....	119

1 INTRODUÇÃO

O crescimento populacional e o desenvolvimento industrial têm aumentado a geração dos mais diversos tipos de resíduos, sólidos, líquidos e gasosos. Esses resíduos quando lançados no meio ambiente sem o devido tratamento, podem causar sérios danos ambientais.

Neste contexto pode-se destacar as indústrias petroquímicas, responsáveis pela geração de grandes quantidades de efluentes líquidos durante as etapas de exploração, produção, transporte e refino do petróleo. Estes efluentes petroquímicos contêm diversos compostos orgânicos tóxicos, dentre os quais pode-se destacar os compostos benzeno, tolueno e xilenos, conhecidos como BTX.

Os BTX possuem alto potencial de poluição, devido a suas propriedades carcinogênicas, neurotóxicas e teratogênicas, representando um alto risco à saúde humana (MELLO et al., 2010; JO et al., 2008; MATHUR; MAJUMDER; CHATTERJEE, 2007). A USEPA classifica os compostos BTX como poluentes prioritários que podem representar ameaça significativa para a saúde humana e ao ambiente devido às suas propriedades tóxicas e carcinogênicas (JO et al., 2008).

Considerando estes aspectos, estudos são necessários para o desenvolvimento de técnicas eficazes para remoção dos compostos BTX de soluções aquosas. Os métodos mais empregados são os processos de adsorção (HACKBARTH et al., 2014; LUZ et al., 2013), processos de oxidação avançados (WU et al., 2011; TIBURTIUS; PERALTA-ZAMORA; EMMEL, 2005) e tratamentos biológicos (FEISTER et al., 2015; MELLO et al., 2010; MOHAMMED; ALLAYLA, 1997). Dentre esses processos destacam-se os tratamentos biológicos, pois permitem a conversão de compostos orgânicos tóxicos em estruturas químicas menos nocivas ao ambiente pela ação de micro-organismos.

Uma grande contribuição para os processos biológicos foi o desenvolvimento de reatores com biomassa aderida em suportes inertes (biofilmes). A utilização deste sistema apresenta como vantagens a reutilização dos micro-organismos, maior área de transferência de massa entre as fases e reatores mais compactos. Diversos são os tipos de reatores que utilizam biofilmes: filtros biológicos, reatores biológicos de contato rotativo, *airlift*, leito fluidizado e leito fixo.

Para que seja possível otimizar um reator com biofilme, é necessário conhecer os fenômenos de transferência que ocorrem e os parâmetros cinéticos que afetam a velocidade de biodegradação. Os modelos cinéticos geralmente empregados são de ordem zero, primeira ordem, cinética de Monod e Andrews.

Conhecendo os fenômenos de transferência de massa e os parâmetros cinéticos é possível, através da modelagem e simulação numérica, prever condições ótimas de operação, até mesmo prevendo condições não testadas experimentalmente. Desta forma, a simulação numérica é cada vez mais utilizada, pois confere economia de investimento e tempo.

O objetivo deste trabalho é estimar os parâmetros cinéticos da biodegradação dos compostos BTX diretamente em um reator de leito fixo com biomassa imobilizada, testando sistemas individuais e em mistura. Esse objetivo será obtido através do desenvolvimento de um algoritmo computacional em linguagem MATLAB.

1.1 OBJETIVOS

1.1.1 Objetivo Geral

O objetivo geral desta pesquisa consiste em estimar os parâmetros cinéticos de biodegradação dos compostos BTX diretamente em um reator de leito fixo com biomassa imobilizada, testando os modelos cinéticos de Monod, inibição acompetitiva, inibição competitiva e inibição não-competitiva, determinando assim o modelo cinético que melhor descreve a biodegradação nas condições referentes aos dados experimentais obtidos da literatura.

1.1.2 Objetivos Específicos

- Desenvolver um algoritmo numérico em linguagem MATLAB para simular o processo de biodegradação dos compostos BTX utilizando modelos matemáticos apresentados na literatura;
- Implementar um algoritmo computacional em linguagem MATLAB como ferramenta na estimativa dos parâmetros cinéticos avaliados em um reator de leito fixo;
- Determinar o modelo cinético que melhor representa os dados experimentais, monocomponente e multicomponente;
- Encontrar as condições ótimas de operação de um reator leito fixo com biomassa aderida variando vazão e concentração inicial.

1.2 ESTRUTURA DA DISSERTAÇÃO

Para melhor compreensão das atividades desenvolvidas, esta dissertação é composta por seis capítulos.

O Capítulo 1 apresenta a motivação para a realização deste trabalho, bem como os objetivos que o cercam.

No Capítulo 2 é apresentada uma breve revisão bibliográfica dos principais conceitos e publicações científicas concernentes ao processo de biodegradação dos compostos BTX através de biomassa imobilizada.

Nos Capítulos 3 e 4 são apresentados a modelagem matemática da biodegradação de compostos BTX em reatores de leito fixo com biomassa imobilizada e o procedimento numérico utilizado para a resolução da equação de transferência de massa governante, respectivamente.

No Capítulo 5 são apresentados os principais resultados obtidos neste trabalho e discutidos.

E, finalmente, o Capítulo 6 apresenta as conclusões e sugestões para trabalhos futuros.

2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

Neste capítulo será apresentado uma revisão dos principais tópicos abordados neste trabalho. Serão analisados os fatores envolvidos na transferência de massa em um reator leito fixo, com biomassa imobilizada, no tratamento de efluentes líquidos da indústria de petróleo.

2.1 A INDÚSTRIA DE PETRÓLEO

O petróleo desde a sua descoberta em quantidades comerciais em 1859 na Pensilvânia, Estados Unidos, tornou-se indispensável para a civilização. Automóveis, trens, navios e aviões são movidos pela energia resultante da combustão de seus derivados. Estradas são pavimentadas usando-se o asfalto, máquinas são lubrificadas com produtos extraídos do petróleo. A indústria petroquímica utiliza como matéria-prima derivados do óleo cru, como eteno, buteno, butano e benzeno para a produção de inúmeros produtos, tais como plásticos, fibras, borrachas e outros (FARAH, 2012).

A história do petróleo no Brasil começa em 1858, quando o Marquês de Olinda assina o Decreto nº 2.266 concedendo a José Barros Pimentel o direito de extrair mineral betuminoso para fabricação de querosene, em terrenos situados as margens do Rio Marau, na província da Bahia. Porém, o primeiro poço brasileiro com o objetivo de encontrar petróleo, foi perfurado somente em 1897, por Eugênio Ferreira Camargo, no município de Bofete, no estado de São Paulo. Este poço atingiu uma profundidade final de 488 metros e, segundo relatos na época, produziu somente 0,5 m³ de óleo, além de água sulfurosa (THOMAS, 2001).

Além de iniciativas particulares, a partir de 1907 as pesquisas de exploração de petróleo passaram a ser realizadas pelos órgãos públicos com a criação do SMGB (Serviço Geológico e Mineralógico do Brasil) que perfurou mais de 60 poços, em vários estados, a maior parte sem nenhum êxito. Em 1938 foi criado o CNP (Conselho Nacional de Petróleo), órgão responsável por avaliar os pedidos de pesquisa e lavra de jazidas de petróleo. Nesta época toda atividade passou, por lei, a ser exercida por brasileiros, marcando, uma nova fase na história do petróleo no Brasil (CARDOSO, 2005).

Em 1953 o governo de Getúlio Vargas, a fim de monopolizar exploração e comercialização do petróleo brasileiro, criou a Petrobras,

que deu partida decisiva nas pesquisas do petróleo brasileiro. Desde sua criação a Petrobras já descobriu petróleo em diversos estados brasileiros. A produção de petróleo no Brasil cresceu de 750 m³/dia na época da fundação da Petrobras para mais de 182.000 m³/dia no final dos anos 90 graças aos contínuos avanços tecnológicos e a produção da plataforma continental (THOMAS, 2001).

Atualmente, o grande avanço da Petrobras é a exploração de petróleo em águas ultraprofundas, região do pré-sal, com poços de até 2000 metros de profundidade. Estima-se para 2020 uma produção de 3,7 milhões de barris de petróleo dia (PETROBRAS, 2015).

2.2 O PETRÓLEO

A palavra petróleo vem do latim *petra* significa (pedra) e *oleum* (óleo). No estado líquido é uma substância oleosa, inflamável, menos densa que a água, com cheiro característico e cor variando entre o negro e o castanho-claro (THOMAS, 2001).

A formação do petróleo teve origem há milhões de anos, quando substâncias orgânicas, restos de animais e vegetais, principalmente microfauna, plânctons e microflora depositaram-se em grandes quantidades no fundo de mares e lagos. Essa massa de detritos orgânicos sofreu transformações químicas sob a ação do calor, pressão e bactérias, ao longo de milhares de anos resultando em compostos químicos como gases, compostos solúveis em água e o petróleo, que resultou da ação de bactérias aliado com reações químicas de craqueamento, catalisadas por minerais, em temperaturas menores que 200 °C (FARAH, 2012).

O petróleo é basicamente formado por hidrocarbonetos e por outros compostos como asfaltenos, resinas, compostos sulfurados, oxigenados, nitrogenados e organometálicos. De acordo com sua densidade relativa, esse óleo, pode ser classificado em leve, médio e pesado. O petróleo leve apresenta uma densidade inferior a 0,82, o médio pode variar entre 0,82 e 0,97 e o pesado tem uma densidade superior a 0,97 (PEDROZO, et al., 2002).

Segundo Thomas (2001) óleos obtidos de diferentes reservatórios de petróleo possuem características diferentes. Alguns são pretos, densos, viscosos, liberando pouco ou nenhum gás, enquanto que outros são castanhos claros, com baixa viscosidade e densidade, liberando quantidade apreciável de gás. Outros reservatórios, ainda, podem produzir somente gás. Na Tabela 1 é apresentada a análise elementar do óleo cru.

Tabela 1: Análise elementar do óleo cru

Elemento	Percentual em massa (%)
Hidrogênio	11 - 14
Carbono	83 - 87
Enxofre	0,06 - 1,7
Nitrogênio	0,11 - 1,7
Oxigênio	0,1 - 2
Metais	Até 0,3

Fonte: Thomas (2001).

2.2.1 Refino do petróleo

O petróleo bruto é uma complexa mistura de hidrocarbonetos que apresenta resíduos de enxofre, nitrogênio, oxigênio e metais. A composição exata dessa mistura varia significativamente em função do seu reservatório de origem (ALMEIDA, 2006).

No seu estado bruto o petróleo possui poucas aplicações, servindo somente como óleo combustível. Para que seu potencial energético seja aproveitado ao máximo, ele deve ser submetido a uma série de etapas de separação para a obtenção de derivados com alto valor agregado e uma grande variedade de aplicações.

O refino de petróleo se inicia pela separação física das frações básicas por destilação atmosférica e a vácuo, de acordo com suas faixas de temperaturas de ebulição. Essas frações são encaminhadas para tanques de armazenamento, onde irão compor os derivados finais. As frações básicas podem ainda ser enviadas a tanques intermediários, de onde seguem para outros processos de separação, conversão ou acabamento (FARAH, 2012).

Segundo Almeida (2006), os produtos finais dividem-se em três categorias:

- Combustíveis (gasolina, diesel, óleo combustível, GLP, QAV, querosene, coque de petróleo, óleos residuais) – cerca de 90% dos produtos de refino do mundo;
- Produtos acabados não combustíveis (solventes, lubrificantes, graxas, asfalto e coque);
- Intermediários da indústria química (nafta, etano, propano, butano, etileno, propilenos, butileno, butadieno, BTX).

2.2.2 Benzeno, tolueno e xilenos

Benzeno, tolueno e xilenos são hidrocarbonetos aromáticos voláteis conhecidos como BTX. Esses compostos geralmente estão presentes em petróleo bruto e derivados de petróleo como a gasolina (JINDROVÁ et al., 2002). Devido a sua alta solubilidade em água os compostos BTX facilmente contaminam fontes de água potável (DOU; LIU; HU, 2008; LITTLEJOHNS; DAUGULIS, 2008).

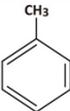
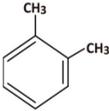
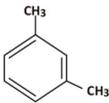
Segundo Farhadian (2008) o benzeno possui inúmeras aplicações, podendo ser utilizado para obtenção de uma série de compostos químicos, como solvente na indústria química, como combustível, em análises de laboratório, entre outras aplicações. O tolueno é empregado como solvente, para obtenção do trinitroglicerina (TNT), uretano e benzeno. O xileno também é usado como solvente e a partir dele é possível obter combustíveis, plastificantes, fibras de poliéster e estireno. Na Tabela 2, são apresentadas as principais propriedades dos compostos BTX.

Os compostos BTX formam a maioria dos componentes aromáticos encontrados em muitos produtos do petróleo e são frequentemente encontrados em águas subterrâneas, resultante de vazamentos no armazenamento subterrâneo de tanques e óleos dutos, práticas inadequadas de eliminação de resíduos, derramamentos negligentes e lixiviação de aterros (JO et al., 2008).

Os BTX possuem alto potencial de poluição, devido a suas propriedades carcinogênicas, neurotóxicas e teratogênicas, representando um alto risco à saúde humana (MELLO et al., 2010; JO et al., 2008; MATHUR; MAJUMDER; CHATTERJEE, 2007). A USEPA (Agência de Proteção Ambiental dos Estados Unidos) classifica os compostos BTX como poluentes prioritários que podem representar ameaça significativa para a saúde humana e ao ambiente devido às suas propriedades tóxicas e carcinogênicas (JO et al., 2008).

Nos Estados Unidos a USEPA estabeleceu níveis máximos aceitáveis desses contaminantes em águas destinadas ao consumo humano de 0,005 mg.L⁻¹ para benzeno, 1 mg.L⁻¹ para o tolueno, 10 mg.L⁻¹ para os xilenos totais. No Brasil, o valor máximo estabelecido pelo Conselho Nacional de Meio Ambiente (CONAMA) através da resolução 430 de 13 de maio de 2011, para descarte em corpos de água 1,2 mg.L⁻¹ para o benzeno, 1,2 mg.L⁻¹ para o tolueno e 1,6 mg.L⁻¹ para os xilenos (CONAMA, 2011).

Tabela 2: Características e propriedades dos BTX.

	Benzeno	Tolueno	<i>o</i>-Xileno	<i>m</i>-Xileno	<i>p</i>-Xileno
Estrutura Molecular					
Fórmula Química	C ₆ H ₆	C ₇ H ₈	C ₇ H ₁₀	C ₇ H ₁₀	C ₇ H ₁₀
Massa Molecular (g.mol⁻¹)	78,11	92,14	106,17	106,17	106,17
Solubilidade em Água (mg.L⁻¹) em 25 °C	1785,5	532,6	171,5	161,5	181,6
Ponto de Ebulição (°C)	80,0	110,6	144,5	139,1	138,3
Ponto de Fusão (°C)	5,5	-94,9	-25,2	-47,8	13,2
Pressão de Vapor (mmHg) em 20 °C	95,2	28,4	6,6	8,3	3,2
Massa Específica (mg.mL⁻¹) em 20 °C	0,8765	0,8669	0,8802	0,8642	0,8611
Constante da Lei de Henry a 25 °C (k.Pa.m³.mol⁻¹)	0,557	0,660	0,551	0,730	0,690

Fonte: Farhadian (2008).

2.3 EFLUENTES DA INDÚSTRIA DE PETRÓLEO

A indústria petrolífera consome grandes quantidades de água em seus vários processos. Basicamente são quatro tipos de efluentes produzidos em uma refinaria: águas contaminadas a céu aberto, água de refrigeração, águas de processo e efluentes sanitários (ALMEIDA, 2006).

Segundo Thomas (2001), a água separada do petróleo é um efluente cujo descarte tem de ser feito com os devidos cuidados para não agredir o meio ambiente em função do seu elevado volume. Estima-se que, em média, para cada m³.dia⁻¹ de petróleo produzido são gerados

três a quatro $\text{m}^3 \cdot \text{dia}^{-1}$ de água. Há campos em que este número se eleva a sete ou mais. Nas atividades de exploração, perfuração e produção, a água utilizada corresponde a 98% de todos os efluentes gerados. Na composição do efluente aquoso, encontra-se principalmente a presença de sais e óleos, além da ausência de oxigênio e temperaturas elevadas.

De acordo com Almeida (2006) as refinarias de petróleo normalmente aplicam tratamento primário e secundário em seus efluentes. O tratamento primário consiste na separação do óleo, águas e sólidos em dois estágios. No primeiro estágio, um separador água óleo é utilizado. No segundo estágio utilizam-se métodos químicos ou físicos para promover a separação dos óleos emulsionados no efluente. Os métodos físicos podem incluir o uso de uma série de tanques de decantação, de grande tempo de retenção, ou mesmo o uso de flutuadores a ar induzido, enquanto que os métodos químicos consistem em neutralização e precipitação. No tratamento secundário, o óleo dissolvido e outros poluentes orgânicos são biologicamente consumidos por micro-organismos. O tratamento biológico normalmente requer a adição de oxigênio, que pode ocorrer a partir de diversas técnicas, incluindo o uso de unidades de lodo ativado, filtros e outros.

Segundo Thomas (2001) uma boa alternativa em termos ambientais para a água produzida é a sua injeção em campos terrestres, desde que não cause problemas ao reservatório, pois resolve a questão do destino final da água produzida junto com o óleo. Proporciona, ainda, uma economia de água doce de boa qualidade (de aquíferos), que fica disponível para o consumo humano.

2.3.1 Tratamentos de efluentes da indústria petroquímica

Devido a leis ambientais cada vez mais rígidas, a área de tratamento de efluentes das indústrias petroquímicas, que produzem efluentes com altos índices de toxicidade, tem chamado a atenção de vários pesquisadores, que buscam desenvolver processos mais eficientes, menos onerosos, unidades mais compactas, flexíveis e de menor custo de instalação e manutenção.

Vários métodos de tratamento têm sido estudados com o intuito de melhorar o desempenho das estações de tratamento de efluentes das indústrias petroquímicas como os processos de adsorção (HACKBARTH et al., 2014; LUZ et al., 2013), processos de oxidativos avançados (WU et al., 2011; TIBURTIUS; PERALTA-ZAMORA;

EMMEL, 2005) e biológicos (FEISTHER et al., 2015; MELLO et al., 2010; MOHAMMED; ALLAYLA, 1997).

Dentre esses processos destacam-se os biológicos, pois os micro-organismos são capazes de degradar compostos orgânicos utilizando-os como fonte de energia. Os produtos finais desta degradação são o dióxido de carbono, água e a biomassa microbiana (PEDROZO et al., 2002).

A aplicação de processos biológicos para o tratamento de efluentes envolve a ação de micro-organismos, especialmente bactérias, fungos, algas e protozoários, para sua degradação. O processo de degradação ocorre através dos processos de respiração e fermentação no qual substâncias são transformadas em compostos mais simples como íons inorgânicos, dióxido de carbono e metano. Esses processos são classificados como aeróbios e anaeróbios. Os processos aeróbios e anaeróbios podem ser divididos em dois grandes grupos, considerando a forma do micro-organismo: sistema com biomassa suspensa ou biomassa aderida em um suporte (SOUZA, 2012).

A biodegradação pode ser dividida em três categorias: (a) mineralização, onde os compostos químicos orgânicos são transformados em compostos químicos inorgânicos como dióxido de carbono, água e amônia; (b) biotransformação, onde os compostos químicos são transformados em estruturas menores; (c) cometabolismo, onde outro composto é metabolizado primeiramente ou simultaneamente a um composto específico (LAGREGA et al., 1994; DALTON; STIRLING; QUAYLE, 1982).

Segundo Pedrozo e colaboradores (2002), muitos fatores ambientais afetam a velocidade de biodegradação de hidrocarbonetos. Os autores destacam os principais:

- concentração de oxigênio: em quase todos os casos, a presença de oxigênio é fundamental para a efetiva biodegradação do óleo, uma vez que as etapas iniciais do catabolismo envolvem a oxidação dos substratos por enzimas oxigenases. Alguns compostos, como benzoato, hidrocarbonetos clorados, benzeno, tolueno, xilenos, naftaleno e acenafeno podem ser degradados na ausência de oxigênio;
- pH: o pH ideal para biodegradação deve estar entre 6-8;
- teor de umidade: esse fator afeta diretamente a locomoção microbiana, difusão do soluto, suprimento do substrato e a remoção dos produtos metabólicos;

- temperatura: em geral, conforme a temperatura se eleva, a atividade metabólica aumenta até a temperatura ótima e após essa temperatura ocorre diminuição em virtude da desnaturação enzimática. A temperatura ótima para biodegradação varia entre 18 a 30 °C;
- nutrientes: alguns macro e micronutrientes são essenciais para a nutrição microbiana, onde se pode destacar o carbono, nitrogênio, fósforo, potássio, sódio, enxofre, cálcio, magnésio, ferro, manganês, zinco e cobre;
- produtos liberados: a velocidade de biodegradação pode ser afetada pela liberação de produtos tóxicos ao meio. Esses produtos podem inibir o desenvolvimento microbiano, comprometendo as taxas de biodegradação.

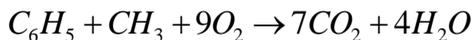
2.3.1.1 Processos Aeróbios

Nos processos de biodegradação aeróbia as bactérias e fungos oxidam as moléculas de substrato, que são os poluentes biodegradáveis, em CO₂, utilizando o oxigênio molecular como receptor de elétrons. As suas formas mais comuns de aplicação industrial são as lagoas aeradas e os sistemas de lodo ativado.

Nas lagoas aeradas, os efluentes são submetidos à ação de consórcios de micro-organismos durante vários dias. Nesse tipo de tratamento, a toxicidade aguda é removida com facilidade. No entanto, alguns problemas associados com perdas de substratos tóxicos por volatilização e contaminação de lençóis freáticos por percolação (infiltração), são bem críticos. Já o tratamento por lodos ativados é visto como um sistema de biorremediação mais versátil e eficiente. Este sistema opera com pouco substrato auxiliar e é capaz de remover a toxicidade crônica e aguda, com um menor tempo de aeração. No lodo existe uma grande diversidade de espécies bacterianas, além de fungos, protozoários e outros micro-organismos, que podem favorecer a redução de um grande número de compostos (FREIRE et al., 2000).

Uma importante característica do processo por lodo ativado é a recirculação de uma grande proporção de biomassa. Isto faz com que um grande número de micro-organismos permaneça por um longo tempo de residência no meio, o que facilita o processo de oxidação dos compostos orgânicos, diminuindo o tempo de retenção do efluente (FREIRE et al., 2000).

Os compostos BTX podem ser biodegradados aerobicamente (BORDEN; GOMEZ; BECKER, 2005). Para o tolueno, o processo de biodegradação em aerobiose pode ser representado pela reação:



Portanto, para cada mol de tolueno biodegradado são necessários nove mols de oxigênio. Em muitos casos, a maior limitação dos processos de biodegradação aeróbios é devido à baixa solubilidade do oxigênio em água (BORDEN; GOMEZ; BECKER, 2005).

2.3.1.2 Processos Anaeróbios

Os processos anaeróbios baseiam-se na utilização de micro-organismos na ausência de oxigênio livre, para degradação de matéria orgânica. Pode ser considerado como um ecossistema onde diversos grupos de micro-organismos trabalham interativamente na conversão da matéria orgânica complexa (carboidratos, proteínas e lipídios) em metano, gás carbônico, gás sulfídrico e amônia, além de novas células microbianas (GRADY; DAIGGER; LIM, 1999).

Normalmente os processos anaeróbios trazem como vantagem a reduzida mecanização e baixo consumo energético, porém possuem menor eficiência que os processos aeróbios. Um dos processos anaeróbios mais conhecidos é o biodigestor anaeróbio, equipamento que processa matéria orgânica, como fezes e urina, em biogás (CH_4 e CO_2) e fertilizantes.

2.4 BIOFILMES

Os biofilmes são definidos como uma comunidade de micro-organismos imobilizados numa matriz de substâncias poliméricas extracelulares de origem microbiana. O biofilme pode ocorrer em qualquer superfície ou sólido em contato com água não esterilizada. Eles ainda representam a parte majoritária de toda a vida microbiana, tanto em quantidade com em termos de atividade (XAVIER et al., 2003; MORTON; SURMAN, 1994).

Esses compostos são tipicamente constituídos por água, micro-organismos, substâncias poliméricas extracelulares (EPS), partículas

retidas e substâncias adsorvidas. A água é a fração mais significativa na massa total do biofilme, e pode variar de 70 a 95%, já as substâncias poliméricas representam cerca de 70 a 95% da massa do material orgânico seco presente no biofilme. A composição determina propriedades importantes dos biofilmes, como a força de adesão, elasticidade e a capacidade de adsorção (SOUZA, 2012; NIELSEN; JAHN; PALMGREN, 1997).

Biofilmes podem ser definidos como agregados microbianos presentes em separação de fases ar-líquido ou líquido-líquido, ou agregados flutuantes como flocos ou grânulos. Devido a fases essenciais de ciclo de nutrientes (nitrogênio, enxofre e carbono) os biofilmes podem existir tanto em sistemas aquáticos ou terrestres, podendo ter espessura de ordem de milímetros ou mesmo micrômetros, até espessura da ordem de vários centímetros, como é caso dos tapetes de algas (XAVIER et al., 2003).

Os biofilmes têm uma grande importância em várias atividades humanas. Inúmeros bioprocessos utilizam os biofilmes, como na produção de vinagre, ácido cítrico e nas aplicações farmacêuticas através da produção de metabolitos secundários. As vantagens de uma célula bacteriana em se encontrar contida num biofilme são numerosas, particularmente no que diz respeito à proteção contra agentes agressivos (XAVIER et al., 2003).

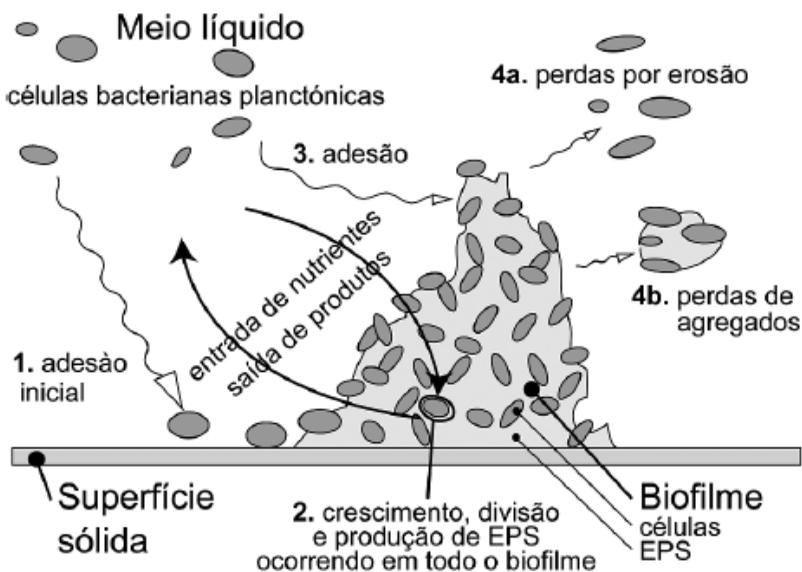
Por outro lado, o crescimento não desejado de biofilmes tem um impacto negativo em várias atividades, como a diminuição da vida útil dos equipamentos através da biocorrosão, contaminação de produtos e perdas energéticas devido à resistência a transferência de calor.

Segundo Xavier et al. (2003) a formação e acumulação de biofilmes é resultado de vários processos de natureza física e biológica. A formação do biofilme é apresentada na Figura 1.

Na Figura 1 é possível observar que o transporte de células livres do meio líquido para uma superfície sólida e sua subsequente fixação ocorrem nas seguintes etapas:

- I.** Crescimento e divisão de células fixas à custa de nutrientes provenientes do líquido circundante, conjuntamente com a produção e excreção de EPS;
- II.** Fixação de células bacterianas flutuantes (e outras partículas), contribuindo para a acumulação do biofilme.
- III.** Libertação de material celular segundo dois mecanismos diferentes: (a) erosão (perda de células individuais) ou (b) perdas de agregados maiores.

Figura 1: Processos envolvidos na formação e crescimento de biofilmes



Fonte: Adaptado de Xavier (2003).

Várias vantagens adaptativas têm sido atribuídas à vida dos micro-organismos dentro do biofilme, como as superfícies sólidas não agem somente para concentrar nutrientes por adsorção, mas também retardam a difusão de exoenzimas de fora da célula, promovendo assim a absorção de substratos que devem ser hidrolisados extracelularmente. O biofilme também oferece uma medida de proteção para os micro-organismos contra agentes antagonicos que estão presentes no ambiente (MITTELMAN, 1998).

Segundo Tjihuis (1996) a aplicação de micro-organismos sob a forma de biofilmes é particularmente adequada em sistemas de biorreatores, pois proporciona vantagens como a construção de reatores menores e a reutilização dos micro-organismos.

A estrutura dos biofilmes tem um papel importante na operação dos reatores. A densidade do biofilme afeta a eficiência das reações, uma vez que tem um efeito direto na quantidade de biomassa disponível no reator. Para processos aeróbios, biofilmes pouco espessos (< 150 µm) são desejáveis, como consequência da fraca penetração de oxigênio (XAVIER, et al., 2003; TIJHUIS, et al., 1996).

A estabilidade da operação de reatores de biofilmes é altamente influenciada pela estrutura. Em sistemas aquáticos naturais, tais com riachos e rios, a corrente de água constitui uma pressão seletiva constante para o crescimento em biofilmes: células flutuantes são removidas pela corrente, fazendo com que o crescimento associado a superfícies fixas se torne o único modo de permanência no sistema. Nos reatores de biofilmes esta pressão seletiva também está presente através da remoção contínua de células bacterianas livres (XAVIER et al., 2003).

Outra condição importante que influencia no desenvolvimento de biofilmes são as matrizes ou suportes. A utilização de suportes capazes de imobilizar biomassa ativa permite aumentar o tempo médio de permanência desta no interior dos reatores, favorecendo o regime de operação contínua e proporcionando sistemas mais estáveis, controláveis e com elevada eficiência de degradação (ORTEGA et al., 2001).

Os fatores como rugosidade, porosidade e tamanho dos poros afetam a velocidade de colonização no suporte. Outro aspecto importante na adesão dos micro-organismos em suportes inertes são as características da superfície do micro-organismo e do suporte, de modo que superfícies hidrófobas favorecem a adesão de micro-organismos hidrófobos, enquanto superfícies hidrófilas favorecem a adesão de micro-organismos hidrófilos (VERRIER; MORTIER; ALBAGNAC, 1987; ORTEGA et al., 2001).

A adesão de alguns micro-organismos à superfície das matrizes-suportes, deve-se provavelmente às forças de van der Waals e da interação entre a dupla camada elétrica das células e a superfície interna do suporte.

Além destas, forças de caráter coloidal (hidrofóbicas/hidrofílicas) e até mesmo ligações iônicas podem resultar em interações atrativas. No entanto, há ainda uma grande necessidade de se analisar a influência da carga superficial das matrizes suportes na imobilização de células (ORTEGA et al., 2001).

A grande amplitude de questões a serem respondidas sobre biofilme conduz ao desenvolvimento de pesquisas em diversas áreas, buscando-se uma melhor compreensão da potencialidade de adesão dos micro-organismos sobre determinados suportes, da composição, e da subsequência do processo de formação de biomassa, passos estes fundamentais na otimização de biorreatores.

2.5 BIORREADORES

Biorreatores são todos os equipamentos utilizados para converter matérias-primas em produtos, utilizando-se biocatalisadores como micro-organismos ou enzimas. Um biorreator proporciona condições adequadas para reações, como temperatura, pH, substrato, sais nutricionais, vitaminas e oxigênio (para micro-organismos aeróbios), possibilitando que as células cresçam e produzam os metabólitos (SHULER; KARGI, 2001).

Diversas configurações e arranjos de biorreatores existem, onde a biomassa pode crescer em suspensão ou aderida a uma matriz.

Em biorreatores com biomassa em suspensão os micro-organismos se encontram dispersos no meio. Uma desvantagem desses sistemas é que no final do processo é necessário que os micro-organismos sejam separados da fase líquida, estes podendo, ou não, voltar ao biorreator. Entre os biorreatores com biomassa em suspensão, destacam-se:

- Lodos Ativados;
- Lagoas Aeradas Agitadas e Anaeróbias;
- Reator Anaeróbio de Fluxo Ascendente com Manta de Lodo.

Já os biorreatores com biomassa aderida são reatores biológicos em que a biomassa está fixa a um suporte. A vantagem deste sistema é que no final do processo não é necessária uma etapa de separação da biomassa da fase líquida, porém as reações são mais lentas, pois os processos metabólicos de conversão ocorrem no interior do biofilme. Sendo que os passos limitantes deste processo são a transferência de substrato por difusão através da interface líquido/biofilme e, em seguida, através do próprio biofilme. Alguns exemplos deste sistema são os:

- Filtros Biológicos (“Tricking Filters”);
- Biodiscos ou Reatores Biológicos de Contato Rotativo;
- *Airlift*;
- Leito Fluidizado;
- Leito Fixo.

2.6 MODELOS CINÉTICOS DE CRESCIMENTO MICROBIANO

Após a difusão dos substratos através da interface líquido/biofilme e, em seguida, através do próprio biofilme, os mesmos são consumidos pelos micro-organismos de acordo com a afinidade, levando em consideração as condições ambientais, as concentrações de substrato e presença ou não de metabólitos tóxicos ou de inibidores do metabolismo dos micro-organismos.

Muitos pesquisadores procuraram desenvolver modelos matemáticos que descrevem essas reações de consumo de substrato, produção de células e formação de produto levando em consideração diversos fatores envolvidos nestes processos. Esses modelos podem ser divididos em dois grupos: modelos cinéticos não-estruturados para um único substrato e modelos cinéticos não-estruturados para múltiplos substratos.

2.6.1 Modelos cinéticos não-estruturados para um único substrato

O modelo cinético mais conhecido foi desenvolvido por Monod (1949), o qual expressa a velocidade específica de crescimento dos micro-organismos em função da concentração de substrato limitante presente no meio reacional:

$$u_x = \frac{u_m S}{K_s + S} \quad (1)$$

em que:

u_x velocidade específica de crescimento, $[T^{-1}]$;

u_m velocidade máxima de crescimento específica, $[T^{-1}]$;

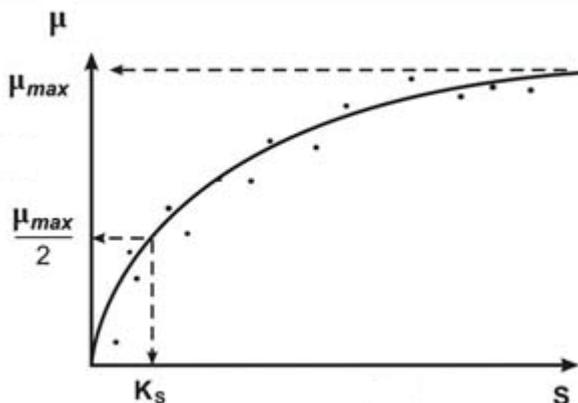
S concentração de substrato, $[M.L^{-3}]$;

K_s constante de saturação do substrato, $[M.L^{-3}]$.

O significado do K_S pode ser deduzido fazendo-se $K_S = S$ na Equação 1, isso resulta imediatamente em $u_x = u_m/2$, isto é, a referida constante representa a concentração de substrato na qual a velocidade específica de crescimento é a metade do seu valor máximo. Ainda por consequência quanto maior o valor do K_S menor é afinidade dos micro-organismos pelo substrato e quanto menor o valor do K_S maior é afinidade do micro-organismos pelo substrato.

Na Figura 2 está apresentado o modelo cinético de Monod.

Figura 2: Cinética de Monod



Fonte: Adaptado de Schmidell et al (2003).

O modelo de Monod é largamente utilizado, porém este modelo não leva em consideração o efeito de inibidores tanto pelo substrato quanto o produto. Por conta disso, outro modelo foi proposto por Andrews (1968), que leva em conta o fator de inibição pelo substrato, conforme apresentado na Equação 2.

$$u_x = \frac{u_m S}{K_S + S + S^2/K_i} \quad (2)$$

em que:

K_i constante de inibição pelo substrato, [M.L⁻³].

Por consequência se o valor de K_i na Equação 2 for muito menor em relação ao S , ter-se-á novamente a equação de Monod.

Outros modelos cinéticos também foram desenvolvidos considerando ou não considerando a presença de inibidores. Alguns deles são apresentados na Tabela 3.

Tabela 3: Modelos cinéticos não-estruturados para um único substrato.

Modelo	Equação	Referências
Teissier	$u_x = u_m \left(1 - e^{-\frac{S}{K_s}} \right)$	SCHMIDELL et al. (2001)
Moser	$u_x = \frac{u_m S^n}{K_s + S^n}$	SCHMIDELL et al. (2001)
Contois e Fujimoto	$u_x = \frac{u_m S}{K_s X + S}$	SCHMIDELL et al. (2001)
Powell	$u_x = \frac{u_m S}{(K_s + K_D) + S}$	SCHMIDELL et al. (2001)
Inibição Competitiva	$u_x = \frac{u_m S}{K_s \left(1 + \frac{S}{K_i} \right) + S}$	MAASS et al. (2015)
Inibição Não-Competitiva	$u_x = \frac{u_m S}{\left(1 + \frac{K_s}{S} \right) \left(1 + \frac{S}{K_i} \right)}$	MAASS et al. (2015)
Inibição Acompetitiva	$u_x = \frac{u_m S}{\left[\frac{K_s}{\left(1 + \frac{K_s}{S} \right)} \right] \left(1 + \frac{S}{K_i} \right)}$	MAASS et al. (2015)

2.6.2 Modelos cinéticos não-estruturados para múltiplos substratos

O crescimento microbiano em uma mistura de substratos é um assunto relevante em pesquisas na área de biorremediação, tratamento de efluentes e processos fermentativos. No entanto, a modelagem matemática detalhada levando em consideração vários substratos é

muito escassa, devido a sua complexidade, pois micro-organismos crescidos em múltiplos substratos tem preferência por vários dos compostos presentes no meio (TRIGUEIROS et al., 2010).

Alguns modelos cinéticos para múltiplos componentes foram desenvolvidos, entre estes pode-se citar: Limitação por Múltiplos Substratos, Inibição Competitiva, Inibição Não-Competitiva, Inibição Acompetitiva e SKIP.

O modelo de limitação por múltiplos substratos foi inicialmente proposto por Megge et al. (1972), onde assumiram que a taxa de crescimento microbiano é afetada simultaneamente por dois substratos, conforme pode observado na Equação 3.

$$u_x = \frac{u_m S_i S_j}{(K_{S_i} + S_i)(K_{S_j} + S_j)} \quad (3)$$

em que:

S_i concentração de substrato da espécie i , [M.L⁻³];

S_j concentração de substrato da espécie j , [M.L⁻³];

K_{S_i} constante de saturação do substrato i , [M.L⁻³];

K_{S_j} constante de saturação do substrato j , [M.L⁻³].

Uma das falhas deste modelo está no fato de que ele só pode ser aplicado em altas concentrações de S_i e S_j , pois, na escassez de um dos substratos, por consequência matemática a velocidade específica de crescimento será igual a zero.

O modelo de inibição competitiva descreve processos em que o inibidor (um ou mais compostos) e o substrato, são utilizados pela mesma rota metabólica. Desse modo, os dois compostos competem pelo mesmo sítio ativo da enzima responsável pela metabolização dos compostos. Como as enzimas possuem um alto grau de especificidade, esse tipo de inibição ocorre quando dois ou mais compostos, que possuem estruturas químicas semelhantes, competem pelo mesmo sítio ativo (TRIGUEIROS et al., 2010). O modelo de inibição competitiva é apresentado pela Equação 4.

$$u_x = \frac{u_{m,i} S_i}{\left[K_{S_i} + S_i + \sum_{j \neq i} \left(S_j \frac{K_{S_i}}{K_{S_j}} \right) \right]} \quad (4)$$

em que:

$u_{m,i}$ velocidade máxima de crescimento específica para espécie i , [T^{-1}];

O modelo de inibição não-competitiva ocorre em processos em que o inibidor se liga tanto ao sítio ativo da enzima quanto ao complexo enzima-substrato inativando a enzima. O modelo cinético que representa a inibição não-competitiva é apresentado pela Equação 5.

$$u_x = \frac{u_{m,i} S_i}{\left[K_{S_i} + S_i + \sum_{j \neq i} \left(S_j \frac{K_{S_i}}{K_{S_j}} + \frac{S_i S_j}{K_{S_j}} \right) \right]} \quad (5)$$

O modelo de inibição incompetitiva ocorre em processos em que o inibidor se liga somente ao complexo enzima-substrato. O modelo cinético de inibição incompetitiva é apresentado pela Equação 6.

$$u_x = \frac{u_{m,i} S_i}{\left[K_{S_i} + S_i + \sum_{j \neq i} \left(\frac{S_i S_j}{K_{S_j}} \right) \right]} \quad (6)$$

Quando as interações entre os substratos são diferentes dos modelos de inibição competitiva, não-competitiva e incompetitiva, um outro modelo pode ser aplicado. Esse modelo é conhecido como SKIP (Sum Kinetic Interactions Parameters) e fornece um valor de ajuste das interações não específicas entre substratos através do parâmetro $I_{i,j}$, que indica o grau que o substrato j afeta o consumo do substrato i (ou seja, quanto maior for o valor de $I_{i,j}$ maior será a interação do substrato j sobre ou com o substrato i). O modelo do SKIP é descrito pela Equação 7.

$$u_x = \frac{u_{m,i} S_i}{K_{S_i} + S_i + \sum_{j \neq i} (S_j I_{i,j})} \quad (7)$$

2.7 MODELAGEM MATEMÁTICA DE BIORREATORES COM BIOFILMES

Modelos matemáticos são muito utilizados nos estudos de tratamento de efluentes. Porém a modelagem desses sistemas é extremamente complexa devido aos inúmeros fenômenos que ocorrem, como a transferência de massa, quantidade de movimento e calor.

Brandão (2002) modelou os processos de transferência de massa em um reator com biomassa aderida, caracterizado por duas escalas de heterogeneidade: a macroescala (reator), constituído de biopartículas (biofilme) e fluido de tratamento, e a microescala (biofilme), na qual considerou os micro-organismos e a matriz extracelular. Neste trabalho foi aplicado o Método da Média no Volume para as diferentes escalas obtendo-se um modelo de uma única equação, que descreve a concentração do poluente ao longo do reator e que em seus coeficientes contém as informações das escalas anteriores, desde que o equilíbrio mássico local seja válido. O modelo desenvolvido de uma única equação foi utilizado para modelar a desnitrificação ($NO_3^- \rightarrow NO_2^- \rightarrow N_2$) em um reator de leito fluidizado e permitiu prever o seu desempenho sob diferentes condições de operação.

Trigueiros (2008) desenvolveu um método computacional aliado com uma ferramenta de otimização PSO (Particle Swarm Optimization) para estimar os parâmetros cinéticos em um sistema de biodegradação de compostos BTEX e fenol em um reator batelada. O autor testou vários modelos cinéticos como Monod e Andrews na cinética de biodegradação monocomponente e inibição competitiva, não-competitiva, incompetitiva e SKIP nas cinéticas multicomponentes e obteve bons ajustes e parâmetros cinéticos coerentes com os valores da literatura.

Mello (2012) descreveu a biodegradação de compostos BTX em um reator de leito fixo através de um modelo matemático constituído por duas equações, uma para a fase sólida (biopartículas, compostas por micro-organismos e suporte) e outra para a fase líquida (efluente). As equações foram resolvidas utilizando o Método dos Volumes Finitos e os resultados numéricos foram similares aos dados obtidos

experimentalmente. Esse trabalho utilizou o modelo de uma única equação desenvolvido por Brandão (2002) para modelar a biodegradação de compostos BTX em um reator leito fixo e obteve resultados semelhantes aos obtidos experimentalmente.

Mohammed e Allayla (1997) desenvolveram um modelo matemático para estudar a biodegradação dos compostos BTX em solo saturado com areia. O modelo era composto por processos de adsorção, dados por uma isoterma linear e biodegradação. O autor estudou cinéticas de ordem zero, primeira ordem, Monod e Michaelis-Mentem (associada ao Monod sem crescimento de biomassa). O modelo matemático foi resolvido utilizando o Método de Diferenças Finitas e o Método de Colocação Ortogonal. Os resultados numéricos obtidos foram comparados com os resultados experimentais obtidos em um biorreator com areia como suporte para a biomassa, mostrando um bom ajuste.

Liang e Chiang (2006) desenvolveram um modelo matemático para prever os fenômenos simultâneos de adsorção e biodegradação de compostos de ozonização e ácido *p*-hidroxibenzóico em um reator leito fixo com biofilme aderido em carvão ativado. Para resolver as equações governantes os autores utilizaram o Método de Diferenças Finitas e obtiveram resultados numéricos que concordavam com os resultados experimentais.

Fan et al. (1990) avaliaram a difusividade do fenol através de biofilme aderido em partículas de carvão ativado em um reator de leito fluidizado. Segundo os autores esse sistema pode ser caracterizado por três estágios de transferência de massa: fase líquida para o biofilme; através do biofilme; difusão nos poros do carvão ativado.

No próximo capítulo serão apresentados os modelos matemáticos utilizados neste trabalho, bem como os parâmetros necessários para a sua resolução e a metodologia numérica empregada.

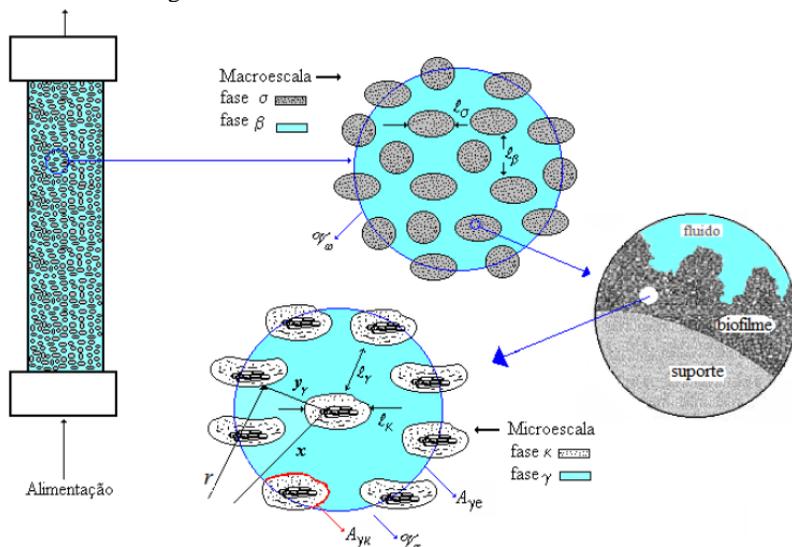
3 MODELAGEM MATEMÁTICA

Neste capítulo será apresentada a modelagem matemática de um reator leito fixo com biomassa imobilizada, incluindo as equações governantes da microescala e macroescala, juntamente com as condições restritivas específicas e as condições iniciais e de contorno pertinentes.

A modelagem matemática está baseada no trabalho apresentado por Brandão (2002), em que foi desenvolvido um modelo matemático de uma única equação que descreve o perfil de concentração de substrato em um reator de leito fluidizado, considerando os efeitos de acúmulo, convecção, difusão e reação na fase fluída e reação no interior do biofilme.

A Figura 3 apresenta um reator de leito fixo com biomassa imobilizada que pode ser caracterizado por duas escalas de heterogeneidade: a macroescala e microescala.

Figura 3: Reator leito fixo com biomassa imobilizada – apresentação das duas escalas de heterogeneidade: macroescala e microescala.



Fonte: Adaptado de Brandão (2002).

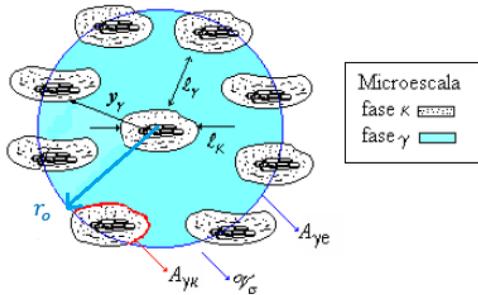
A macroescala é formada por duas fases, a fase sólida e a fase líquida. A fase sólida (biopartícula) compreende o biofilme e o suporte (σ); a fase líquida consiste do efluente presente no interior do biorreator

(β). A microescala (biofilme) é composta de uma fase líquida (γ) (efluente e as substâncias poliméricas) e outra sólida (k) (células microbianas).

3.1 FORMULAÇÃO DA MICROESCALA

Para formulação da microescala Brandão (2002) considerou a microescala composta de uma fase líquida e uma sólida (células microbianas) rígida e impermeável, desta forma não ocorre transferência de massa entre as fases, sendo somente necessária uma equação para representar o transporte de massa nesta escala, ou seja, todo composto que chega à superfície da célula (A_{yk}) é consumido, logo o termo reacional faz parte de uma condição de contorno. A Figura 4 representa um volume de controle representativo da microescala.

Figura 4: Volume de controle representativo da microescala



Fonte: Adaptado de Brandão (2002).

A equação governante que representa o fenômeno de transferência de massa para a formulação da microescala juntamente com as condições de contorno e a condição inicial são:

$$\frac{\partial C_A}{\partial t} = \nabla \cdot (D_\gamma \nabla C_A), \text{ na fase } \gamma \quad (8)$$

$$C.C.1 \quad -n_{\gamma k} D_{\gamma} \nabla C_A = \frac{u_m C_A}{K_A + C_A}, \text{ em } A_{\gamma k} \quad (9)$$

$$C.C.2 \quad C_A = F(\mathbf{r}, t), \text{ em } A_{\gamma e} \quad (10)$$

$$C.I. \quad C_A = G(\mathbf{r}), \text{ em } t = 0 \quad (11)$$

em que:

C_A concentração pontual local na fase γ , $[\text{M.L}^{-3}]$;

$n_{\gamma k}$ vetor unitário normal à área $A_{\gamma k}$;

$A_{\gamma k}$ área de interface entre as duas fases $\gamma - k$, $[\text{L}^{-1}]$;

D_{γ} difusividade molecular da espécie química A na fase γ , $[\text{L}^2 \cdot \text{T}^{-1}]$;

$A_{\gamma e}$ área superficial nas entradas e saídas da fase γ , $[\text{L}^2]$.

Na equação diferencial governante para uma dada espécie química A, Equação 8, é assumido que a reação ocorre somente na superfície celular e não existe o fenômeno de convecção. A Equação 9 representa a condição de contorno referente a igualdade entre o fluxo mássico que chega à superfície da célula e a taxa de reação descrita pela equação de Monod. A condição de contorno descrita pela Equação 10 descreve que a concentração da espécie química A é uma função apenas do vetor posição na microescala e do tempo de processo e a condição inicial é somente função do vetor posição.

No entanto esse conjunto de equações não permite que se chegue à solução do problema, pois não se conhece as informações dadas pelas Equações 10 e 11. Com isso Brandão (2002) procurou representar as equações que governam a microescala em termos de uma concentração média intrínseca e da taxa de reação média no volume local, ao invés da concentração pontual.

Para representar as equações governantes da microescala em termos de concentração média intrínseca na fase líquida, Brandão (2002) aplicou o Método da Média no Volume nas equações governantes da microescala e obteve a seguinte equação:

$$\varepsilon_\gamma \frac{\partial \langle C_A \rangle^\gamma}{\partial t} = \nabla \cdot (\varepsilon_\gamma D_{eff} |_{\gamma k} \nabla \langle C_A \rangle^\gamma) - a_v |_{\gamma k} \frac{u_m \langle C_A \rangle^\gamma}{K_A + \langle C_A \rangle^\gamma} \quad (12)$$

em que:

ε_γ porosidade da fase γ é definida por $\varepsilon_\gamma = V_\gamma / V_\sigma$, [Ad];

V_σ volume da fase σ , [L³];

$\langle C_A \rangle^\gamma$ concentração média intrínseca da espécie química A, [M.L⁻³];

$a_v |_{\gamma k}$ Área superficial por unidade de volume na microescala, [L⁻¹];

O tensor difusividade efetiva na fase $\gamma - k$ é definido por:

$$D_{eff} |_{\gamma k} = D_\gamma \left(I + \frac{1}{V_\gamma} \int_{A_{\gamma k}} n_{\gamma k} b dA \right) \quad (13)$$

em que:

I tensor identidade;

V_γ volume da fase γ , [L³];

b variável de fechamento associada a microescala, [L].

Na formulação das equações governantes da microescala em termos de concentração média intrínseca na fase líquida, Brandão (2002)

encontrou algumas condições restritivas que devem ser satisfeitas. Essas condições são:

$$\frac{r_o^2}{\delta^2} \ll 1 \quad (14)$$

$$l_\gamma \ll r_o \quad (15)$$

$$\frac{l_\gamma um}{D_\gamma K_A} \ll 1 \quad (16)$$

$$\frac{l_\gamma um}{D_\gamma \langle C_A \rangle^\gamma} \ll 1 \quad (17)$$

em que:

r_o raio do volume de controle da microescala, [L];

δ espessura do biofilme, [L];

l_γ comprimento característico, [L].

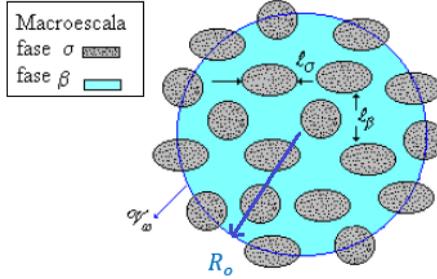
3.2 FORMULAÇÃO DA MACROESCALA

Segundo Brandão (2002) a transferência de massa na macroescala ocorre em duas fases distintas: a fase sólida composta pelas biopartículas (suporte com biofilme) e a fase líquida, logo são necessárias duas equações para descrever esse fenômeno. A Figura 5 representa um volume de controle representativo da macroescala.

O fenômeno de transferência de massa na fase sólida, denominada fase σ é descrito pela Equação 12 em termos da concentração média intrínseca. Na fase líquida, denominada de fase β , a equação de transporte da espécie química de interesse é dada pelos termos de acúmulo, convecção, difusão e por um termo de reação,

devido ao consumo da espécie química por parte dos micro-organismos suspensos na fase líquida (BRANDÃO, 2002).

Figura 5: Volume de controle representativo da macroescala



Fonte: Adaptado de Brandão (2002).

As equações governantes da macroescala em ambas as fases estudadas por Brandão (2002) são apresentadas nas Equações 18 e 19.

Fase líquida:

$$\frac{\partial C_{A\beta}}{\partial t} + \nabla \cdot (v_{\beta} C_{A\beta}) = \nabla \cdot (D_{\beta} \nabla C_{A\beta}) - \frac{u_{m\Delta\beta} C_{A\beta}}{K_{A\beta} + C_{A\beta}} \quad (18)$$

Fase sólida:

$$\varepsilon_{\gamma} \frac{\partial C_{A\sigma}}{\partial t} = \nabla \cdot (\varepsilon_{\gamma} D_{eff} |_{\gamma k} \nabla C_{A\sigma}) - av |_{\gamma k} \frac{u_{m\Delta\sigma} C_{A\sigma}}{K_{A\sigma} + C_{A\sigma}} \quad (19)$$

As condições iniciais e as condições de contorno da Equação 18 e 19 são apresentadas nas Equações 20-25.

$$C.I.1 \quad C_{A\beta} = H(r), \text{ em } t = 0 \quad (20)$$

$$C.C.1 \quad C_{A\sigma} = C_{A\beta}, \text{ na interface } \beta - \sigma \quad (21)$$

$$C.C.2 \quad -n_{\beta\sigma} D_{\beta} \nabla C_{A\beta} = n_{\sigma\beta} D_{\sigma} \nabla C_{A\sigma} = n_{\sigma\beta} \varepsilon_{\gamma} D_{eff} |_{\gamma k} \nabla C_{A\sigma} \quad (22)$$

na interface $\beta - \sigma$

$$C.I.2 \quad C_{A\sigma} = J(r), \text{ em } t = 0 \quad (23)$$

$$C.C.3 \quad C_{A\beta} = G(r, t), \text{ em } A_{\beta e} \quad (24)$$

$$C.C.4 \quad C_{A\sigma} = H(r, t), \text{ em } A_{\sigma e} \quad (25)$$

em que:

$C_{A\beta}$ concentração pontual da espécie química A na fase β ,
[M.L⁻³];

v_{β} velocidade do fluido, [L.T⁻¹];

$C_{A\sigma}$ concentração pontual da espécie química A na fase σ ,
[M.L⁻³];

$n_{\sigma\beta}$ $-\left(= -n_{\beta\sigma}\right)$, vetor normal a área $A_{\sigma\beta}$;

D_{β} difusividade molecular da espécie química A na fase β ,
[M².T⁻¹];

D_{σ} difusividade molecular da espécie química A na fase σ ,
[M².T⁻¹];

$A_{\beta e}$ Área superficial nas entradas e saídas da fase λ , [L²];

$A_{\sigma e}$ Área superficial nas entradas e saídas da fase σ , [L²].

Brandão (2002) salienta que a concentração média intrínseca encontrada na formulação da microescala, $\langle C_A \rangle^V$, passa a ser igual a uma concentração pontual na fase σ e está igualdade é estabelecida pela Equação 26.

$$\langle C_A \rangle^\gamma = C_{A\sigma} \quad (26)$$

As condições de contorno dadas pelas Equações 21 e 22 garantem a continuidade da concentração e do fluxo de matéria na interface $\beta - \sigma$, o que permite tratar o sistema como contínuo (BRANDÃO, 2002).

Para representar as equações governantes da macroescala em termos de concentração média intrínseca, Brandão (2002) aplicou o Método da Média no Volume nas equações governantes da macroescala com o intuito de obter um modelo de uma única equação. Segundo Mello (2007) este modelo está baseado na hipótese de que o processo de transferência de massa passa ser caracterizado por uma única concentração, ou seja, a concentração média da espécie química A. Com isso a concentração de espécie química A na fase sólida (σ) é igual da fase líquida (β), como mostra a Equação 27. Quando isso ocorre tem-se que o sistema está no estado de equilíbrio mássico local, tendo igualdade entre as concentrações da espécie em ambas as fases.

$$\{C_A\} = \langle C_{A\sigma} \rangle^\sigma = \langle C_{A\beta} \rangle^\beta \quad (27)$$

em que:

$\{C_A\}$ concentração média espacial da espécie química A, [M.L⁻³];

$\langle C_{A\sigma} \rangle^\sigma$ concentração média intrínseca da espécie química A na fase σ , [M.L⁻³];

$\langle C_{A\beta} \rangle^\beta$ concentração média intrínseca da espécie química A na fase β , [M.L⁻³].

Quando a hipótese de que o sistema está no equilíbrio mássico local é válida pode-se somar as Equações 18 e 19 de modo a obter uma única equação dada pela Equação 28, eliminando assim os termos dos fluxos entre as fases.

$$(\varepsilon_\beta + \varepsilon_\gamma \varepsilon_\sigma) \frac{\partial \{C_A\}}{\partial t} + \nabla \cdot (\varepsilon_\beta \langle v_\beta \rangle^\beta \{C_A\}) = \nabla \cdot (\varepsilon_\beta D^* \nabla \{C_A\}) - \left[\begin{array}{l} \varepsilon_\beta \frac{u_{m\lambda\beta} \{C_A\}}{K_{A\beta} + \{C_A\}} + \\ \left(\varepsilon_\sigma a_{v|\gamma} \frac{u_{m\lambda\sigma} \{C_A\}}{K_{A\sigma} + \{C_A\}} \right) \end{array} \right] \quad (28)$$

Neste trabalho não foi considerada a biomassa em suspensão, somente aderida no suporte, logo a Equação 28 fica reduzida a Equação 29.

$$(\varepsilon_\beta + \varepsilon_\gamma \varepsilon_\sigma) \frac{\partial \{C_A\}}{\partial t} + \nabla \cdot (\varepsilon_\beta \langle v_\beta \rangle^\beta \{C_A\}) = \nabla \cdot (\varepsilon_\beta D^* \nabla \{C_A\}) - \left(\varepsilon_\sigma a_{v|\gamma} \frac{u_{m\lambda\sigma} \{C_A\}}{K_{A\sigma} + \{C_A\}} \right) \quad (29)$$

Onde:

$$D^* = D_{eff} |_{\beta\sigma} + D \quad (30)$$

$$\varepsilon_\beta D_{eff} |_{\beta\sigma} = \left[\begin{array}{l} (\varepsilon_\beta D_\beta I + \varepsilon_\gamma \varepsilon_\sigma D_{eff} |_{\gamma\kappa}) + \\ \frac{D_\beta I}{V_\omega} \int_{A_{\beta\sigma}} n_{\beta\sigma} b_{A\beta} dA + \varepsilon_\gamma D_{eff} |_{\gamma\kappa} \int_{A_{\sigma\beta}} n_{\sigma\beta} b_{A\sigma} dA \end{array} \right] \quad (31)$$

$$D = - \langle \tilde{v}_\beta b_{A\beta} \rangle^\beta \quad (32)$$

em que:

ε_β porosidade da fase β , [Ad];

ε_σ porosidade da fase σ , [Ad];

$\langle v_\beta \rangle^\beta$ velocidade média intrínseca do fluido no biorreator, [L.T⁻¹];

D^* tensor dispersão total, [L².T⁻¹];

$D_{eff} |_{\beta\sigma}$ tensor difusividade efetiva na fase $\beta\sigma$, [L².T⁻¹];

D tensor dispersão total hidrodinâmico, $[L^2 \cdot T^{-1}]$;

V_ω volume de controle da macroescala, $[L^3]$;

$A_{\beta\sigma}$ área superficial $\beta\sigma$ contida no volume de controle
($= A_{\sigma\beta}$), $[L^2]$;

$b_{A\beta}$ variável de fechamento para determinação do desvio espacial da concentração na fase β , $[L]$;

$b_{A\sigma}$ variável de fechamento para determinação do desvio espacial da concentração na fase σ , $[L]$;

\tilde{v}_β desvio espacial médio da velocidade, $[L \cdot T^{-1}]$.

As condições de contorno e condição inicial para a solução do modelo de uma única equação são apresentadas pelas Equações 33, 34 e 35.

$$(t > 0) \quad \{C_A\}|_{z=0} = C_{A,o} \quad (33)$$

$$(t > 0) \quad \frac{\partial \{C_A\}}{\partial z} = 0 \quad (34)$$

$$(t = 0, \forall z) \quad \{C_A\} = 0 \quad (35)$$

Para que o equilíbrio mássico local seja válido é necessário que algumas condições restritivas sejam satisfeitas.

- Condições restritivas específicas da microescala para espécie química A:

$$\left[L_c \sqrt{\frac{a_v |_{\gamma k} u_m}{D_\gamma \langle C_A \rangle^\gamma}} \right] \ll 10 \quad (36)$$

$$\left[L_c \sqrt{\frac{a_v |_{\gamma k} u_m}{D_\gamma K_A}} \right] \ll 10 \quad (37)$$

- Condições restritivas associadas ao modelo na microescala:

$$\left[\frac{\varepsilon_\beta \varepsilon_\sigma^2 (1 - \varepsilon_\gamma) D_{\beta\sigma}}{Deff |_{\beta\sigma} t^* a_v |_{\beta\sigma} h} \right] \ll 1 \quad (38)$$

$$\left[\frac{\varepsilon_\beta \varepsilon_\sigma^2 \langle v_\beta \rangle^\beta D_{\beta\sigma}}{Deff |_{\beta\sigma} t^* a_v |_{\beta\sigma} hZ} \right] \ll 1 \quad (39)$$

$$\left[\frac{\varepsilon_\beta \varepsilon_\sigma^2 (D_\beta - \varepsilon_\gamma Deff |_{\gamma k}) D_{\beta\sigma}}{Deff |_{\beta\sigma} t^* a_v |_{\beta\sigma} hZ^2} \right] \ll 1 \quad (40)$$

- Condição restritiva para a espécie química A:

$$\left[\frac{\varepsilon_\beta \varepsilon_\sigma^2 K_{A\sigma} a_v |_{\gamma k} u_m D_{\beta\sigma}}{(\{C_A\} + K_{A\sigma})(\{C_A\} + K_{A\sigma}) Deff |_{\beta\sigma} a_v |_{\beta\sigma} h} \right] \ll 1 \quad (41)$$

em que:

L_c comprimento característico associado com o termo $\langle C_A \rangle^\gamma$, [L];

$D_{\beta\sigma}$ $\left(= \varepsilon_{\sigma} D_{\beta\sigma} I + \varepsilon_{\gamma} \varepsilon_{\beta} D_{eff} |_{\gamma k} \right)$, difusividade molecular mista, $[L^2.T^{-1}]$;

t^* tempo característico de processo, [T];

$a_v |_{\beta\sigma}$ área superficial por unidade de volume na macroescala, $[L^{-1}]$;

h coeficiente convectivo de transferência de massa, $[L.T^{-1}]$;

Z comprimento do biorreator, [L].

3.3 PARÂMETROS DO MODELO

Analisando a Equação 29 e suas restrições específicas observa-se a necessidade de determinar parâmetros para a solução do problema, alguns desses parâmetros foram obtidos da literatura e outros foram calculados a partir de correlações específicas.

3.3.1 Porosidade da Microescala (ε_{γ})

A porosidade da microescala foi estimada por Fan et al. (1990), que obteve um valor médio de 0,70. Conseqüentemente, o valor da porosidade da fase sólida (ε_k) é 0,30.

3.3.2 Porosidade da Macroescala (ε_{β})

A porosidade da macroescala foi estimada por Mello (2012), no qual o autor atribui um valor de 0,28.

3.3.3 Massa Específica do Biofilme Seco (ρ_b)

A massa específica do biofilme foi calculada através da correlação de Coelho et al. (1992), apresentada na Equação 42.

$$\rho_b = 191,4 - 0,224\delta \quad (42)$$

em que:

δ espessura do biofilme, [L].

Coelho et al. (1992) salienta que a Equação 42 só pode ser utilizada quando a espessura do biofilme for menor que 593 μm .

Voice et al. (1992) encontraram em partículas de carvão ativado uma espessura do biofilme entre 100 e 200 μm . Neste trabalho utilizou-se uma espessura média de 150 μm .

3.3.4 Tensor Dispersão Total da Macroescala (D^*)

O tensor de dispersão total da macroescala foi calculado pela correlação de Whitaker (1999), apresentada pela Equação 43.

$$D^* = 0,70D_\beta \left[\frac{d_p \langle v_\beta \rangle^\beta}{D_\beta} \left(\frac{\varepsilon_\beta}{1 - \varepsilon_\beta} \right) \right]^{1,2} \quad (43)$$

em que:

d_p diâmetro da partícula, [L].

A difusividade molecular da espécie química A na fase β foi determinada através da correlação de Wilke-Chang (1995) (CREMASCO, 2002), apresentada pela Equação 41.

$$D_{\beta} = \frac{7,4 \times 10^{-8} (\phi_B M_B)^{\frac{1}{2}} T}{\mu_B V_A^{0,6}} \quad (44)$$

em que:

ϕ_B parâmetro de associação do solvente ($\phi_B = 2,6$) para a água, [Ad];

M_B massa molar do solvente (água), [M.Mol⁻¹];

T temperatura (K);

μ_B viscosidade dinâmica do fluido (M.L⁻¹.T⁻¹);

V_A volume do soluto A, [L³].

Na Tabela 4 são apresentadas as difusividades moleculares calculadas para os compostos BTX a 25 °C.

Tabela 4: Difusividades moleculares dos compostos BTX à 25 °C.

Componente	$D_{\beta} (m^2 \cdot s^{-1})$
Benzeno	$1,272 \times 10^{-10}$
Tolueno	$1,144 \times 10^{-10}$
<i>o</i>-Xileno	$1,051 \times 10^{-10}$

3.3.5 Difusividade Efetiva da Microescala ($Def_{\gamma k}$)

Segundo Fan et al. (1990) é possível relacionar a difusividade efetiva com a difusividade molecular através da massa específica do biofilme seco (ρ_b), apresentada pela Equação 45.

$$Def_{\gamma k} = \frac{D_{\beta}}{\varepsilon_{\gamma}} \left(1 - \frac{0,43 \rho_b^{0,92}}{11,19 + 0,27 \rho_b^{0,99}} \right) \quad (45)$$

3.3.6 Difusividade Efetiva da Macroescala ($Deff|_{\beta\sigma}$)

A difusividade efetiva da macroescala pode ser calculada através da correlação proposta por Whitaker (1988), apresentada pela Equação 46.

$$Deff|_{\beta\sigma} = \frac{1}{\varepsilon_\beta} \left[0,25D_\beta \left(1 - \frac{\varepsilon_\gamma Deff|_{\gamma k}}{D_\beta} \right) + \frac{\varepsilon_\gamma Deff|_{\gamma k}}{D_\beta} \right] \quad (46)$$

3.3.7 Área superficial por unidade de volume da microescala ($a_v|_{\gamma k}$)

A área superficial por unidade de volume da microescala é a área total da interface $\gamma - k$ dividida pelo seu respectivo volume, apresentada pela Equação 47.

$$a_v|_{\gamma k} = \frac{6(1 - \varepsilon_\gamma)}{d_p} \quad (47)$$

3.3.8 Área superficial por unidade de volume da macroescala ($a_v|_{\beta\sigma}$)

De acordo com Cremasco (2002), a área superficial por unidade de volume da macroescala é a área total da interface $\beta - \sigma$ dividida pelo seu respectivo volume, ou seja, é a área superficial empacotada por unidade de volume de leito, apresentada pela Equação 48.

$$a_v|_{\beta\sigma} = \frac{6(1 - \varepsilon_\beta)}{d_p} \quad (48)$$

3.3.9 Coeficiente Convectivo de Transferência de Massa (h)

Para estimar o coeficiente de transferência de massa da fase fluida para fase sólida utilizou-se a correlação de Wakao e Funazkri (1978) apresentada por Cremasco (2002), na Equação 49.

$$Sh_p = 2,0 + 1,1 Re_p^{0,6} Sc^{1/3} \quad (49)$$

Onde:

$$Sh_p = \frac{d_p h}{D_\beta} \quad (50)$$

$$Re_p = \frac{\rho_\beta u_\beta d_p}{\mu_\beta} \quad (51)$$

$$Sc = \frac{\mu_\beta}{\rho_\beta D_\beta} \quad (52)$$

em que:

Sh_p número de Sherwood da partícula, [Ad];

Re_p número de Reynolds da partícula, [Ad];

Sc número de Schmidt, [Ad];

u_β velocidade superficial, [L.T⁻¹];

ρ_β massa específica do fluido, [M.L⁻³].

3.3.10 Parâmetros Cinéticos

Os parâmetros cinéticos foram estimados através do ajuste dos dados experimentais obtidos por Mello (2012) na biodegradação de compostos BTX em um reator de leito fixo com biomassa imobilizada. Os ajustes dos dados experimentais foram feitos através de um algoritmo desenvolvido em MATLAB utilizando a função interna

FMINCON. A ideia deste algoritmo, com o auxílio da FMINCON é minimizar uma função objetivo ($F_{objetivo}$), apresentada pela Equação 53, através de uma estimativa inicial.

$$F_{objetivo} = \sum_{m=1}^n (C_m^{obs} - C_m^{cal})^2 \quad (53)$$

em que:

n número de pontos experimentais;

C_m^{obs} concentração experimental no ponto m ;

C_m^{cal} concentração predita no ponto m ;

No próximo capítulo serão apresentados os procedimentos numéricos para a solução da equação governante diferencial empregando o método das linhas aliado com o Método dos Volumes Finitos.

4 PROCEDIMENTO NUMÉRICO

Neste capítulo são apresentados os procedimentos numéricos para a solução da equação diferencial governante através do Método das Linhas em conjunto com o Método dos Volumes Finitos. Também será apresentada a implementação do algoritmo em linguagem MATLAB, que minimiza os parâmetros cinéticos da equação governante através do ajuste não-linear.

4.1 MÉTODOS DAS LINHAS (MDL)

O Método das Linhas é uma ferramenta utilizada para resolver Equações Diferenciais Parciais (EDPs) lineares e não-lineares. Esse método reduz as EDPs a Sistemas de Equações Diferenciais Ordinárias (EDOs). Após a obtenção de tais sistemas pode-se utilizar métodos para a resolução de EDOs.

No MATLAB existem diversos algoritmos para resolver EDOs de primeira ordem, em que se pode destacar:

- ode45: Runge-Kutta explícito de ordem 4/5 (Dormand-Prince);
- ode23: Runge-Kutta explícito de ordem 2/3 (Bogacki-Shampine);
- ode113: Preditor-corretor de passo variável (Adams-Bashforth-Moulton);
- ode15s: Fórmula de diferenciação regressiva de passo para EDOs do tipo stiff (Klopfenstein-Shampine);
- ode23t: Implementação da regra trapezoidal;
- ode23s: Implementação de um par Rosenbrock (2,3) modificado para EDOs rígidas, método implícito;
- ode23t: Runge-Kutta implícito trapezoidal/fórmula de diferenciação regressiva (Bank-Rose-Hosea-Shampine).

O uso de cada um desses métodos é adequado para um tipo de equação específica.

A ideia geral do MDL é, na EDP, discretizar todas as variáveis, exceto uma delas, obtendo-se assim um sistema de EDOs. Esta abordagem é chamada de semi-discretização, por exemplo o t é deixado contínuo e as variáveis espaciais são discretizadas. Embora a discretização das variáveis espaciais possa ser feita por diferentes métodos, o Método dos Volumes Finitos foi utilizado neste trabalho.

Segundo Colgano (2012) o MDL oferece uma série de propriedades que justificam seu uso:

- É um método eficiente para a resolução de equações não-lineares;
- Eficiência computacional: o caráter semi-analítico da formulação leva a um algoritmo simples e compacto, que produz resultados precisos com menos esforço computacional do que outras técnicas;
- Estabilidade numérica: separando a discretização do espaço e do tempo, é fácil estabelecer a estabilidade e convergência para uma ampla gama de problemas;
- Redução do esforço de programação: fazendo um bom uso dos integradores para as EDOs, o esforço de programação pode ser substancialmente reduzido;
- Redução do tempo computacional: uma vez que apenas uma pequena quantidade de discretização de linhas são necessárias nos cálculos, não há necessidade de resolver um grande sistema de equações, logo o tempo computacional se torna pequeno.

4.2 MÉTODOS DOS VOLUMES FINITOS (MVF)

O Método dos Volumes Finitos (MVF) é um método utilizado para resolver EDPs através da substituição das derivadas parciais da equação por equações aproximadas obtidas a através de um balanço de conservação das propriedades para cada volume elementar (MALISKA, 2013).

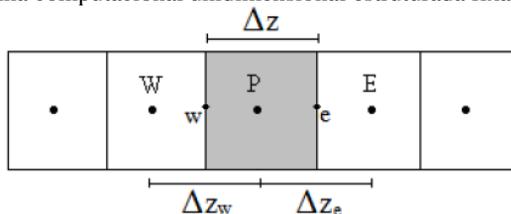
Na área da mecânica dos fluidos o MVF é o mais empregado, principalmente em função da robustez e devido às suas características conservativas. Respeitando essas características não existe a possibilidade da existência de gerações/sumidouros de quantidades, como massa, quantidade de movimento e energia, no interior do domínio de cálculo (MALISKA, 2013).

Conforme já mencionado o MVF visa obter equações aproximadas para as derivadas das EDPs. Existem duas formas de se obter essas equações aproximadas pelo MVF. A primeira é a realização de balanços da propriedade em questão nos volumes elementares, ou volumes finitos, e a segunda é integrar sobre o volume elementar, no espaço e no tempo, as equações na forma conservativa (MALISKA, 2013).

Neste trabalho, utilizou-se em conjunto o MDL e MVF para resolver a equação diferencial governante em um reator de leito fixo com biomassa imobilizada. Integrou-se a equação governante no espaço pelo MVF, obtendo-se assim uma EDO, que foi resolvida pelo MDL.

Um esquema da malha computacional adotada neste trabalho está representado na Figura 6, podendo-se observar que ela é estruturada fixa, com formulação explícita e arranjo de variáveis co-localizadas, para a disposição das variáveis na malha computacional.

Figura 6: Malha computacional unidimensional estruturada fixa.



Fonte: Adaptado de Maliska (2013).

Observa-se que a malha adotada possui volumes inteiros em todo o domínio. Isso é preferível porque facilita a generalização do cálculo dos coeficientes quando todos os volumes tiverem as mesmas características. Além disso, a conservação é garantida para todo o domínio, mesmo quando a função for prescrita na fronteira. Volumes inteiros são criados quando a própria malha é utilizada para definir esses volumes (MALISKA, 2013).

4.3 DISCRETIZAÇÃO ESPACIAL DA EQUAÇÃO DIFERENCIAL GOVERNANTE

A equação diferencial que governa a transferência de massa em um reator de leito fixo com biomassa imobilizada é dada por:

$$(\varepsilon_\beta + \varepsilon_\gamma \varepsilon_\sigma) \frac{\partial \{C_A\}}{\partial t} + \nabla \cdot (\varepsilon_\beta \langle v_\beta \rangle^\beta \{C_A\}) = \left[\nabla \cdot (\varepsilon_\beta D^* \nabla \{C_A\}) - \left(\varepsilon_\sigma a_v \Big|_{\text{JK}} \frac{u_{m\Lambda\sigma} \{C_A\}}{K_{\Lambda\sigma} + \{C_A\}} \right) \right] \quad (29)$$

Para simplificar a Equação 29 e simplificar a formulação numérica são assumidas algumas hipóteses:

1. Regime transiente;
2. Propriedades físicas constantes (ρ e μ);
3. Fluido incompressível;
4. Coordenadas cilíndricas;
5. Fluido Newtoniano (Navier Stokes);
6. Escoamento unidimensional na direção z;
7. Sistema isotérmico;
8. Paredes do biorreator impermeáveis;
9. Fluido sem rotação;
10. Partículas do suporte esféricas;
11. Espessura do biofilme é mantida constante;
12. Toda biomassa presente no biorreator está aderida ao suporte.

Dentre essas hipóteses, podemos destacar que as hipóteses do biofilme são as mais difíceis de serem garantidas como a espessura do biofilme constante e toda biomassa presente no biorreator está aderida ao suporte.

Considerando as hipóteses anteriores, pode-se reescrever a Equação 29 na forma conservativa:

$$(\varepsilon_\beta + \varepsilon_\gamma \varepsilon_\sigma) \frac{\partial \{C_A\}}{\partial t} + \varepsilon_\beta \frac{\partial (\{C_A\} \langle v_\beta \rangle^\beta)}{\partial z} = \left\{ \varepsilon_\beta \left[\frac{\partial}{\partial z} D^* \left(\frac{\partial \{C_A\}}{\partial z} \right) \right] - \left(\varepsilon_\sigma a_v \Big|_{\text{JK}} \frac{u_{m\Lambda\sigma} \{C_A\}}{K_{\Lambda\sigma} + \{C_A\}} \right) \right\} \quad (54)$$

Rearranjando a Equação 54 e assumindo $\langle v_\beta \rangle^\beta = v_\beta$, tem-se:

$$\frac{\partial \{C_A\}}{\partial t} = \left\{ \begin{array}{l} \left[\frac{\varepsilon_\beta}{(\varepsilon_\beta + \varepsilon_\gamma \varepsilon_\sigma)} \left[-\frac{\partial(\{C_A\}v_\beta)}{\partial z} + \frac{\partial}{\partial z} D^* \left(\frac{\partial \{C_A\}}{\partial z} \right) \right] \right] \\ - \left(\frac{\varepsilon_\sigma}{(\varepsilon_\beta + \varepsilon_\gamma \varepsilon_\sigma)} a_v \right)_{j^*} \frac{u_{mA\sigma} \{C_A\}}{K_{A\sigma} + \{C_A\}} \end{array} \right\} \quad (55)$$

A integração da Equação 55 somente espacialmente pelo MVF, é apresentada pela Equação 56.

$$\frac{\partial \{C_A\}}{\partial t} = \left\{ \begin{array}{l} \int_w^e \frac{\varepsilon_\beta}{(\varepsilon_\beta + \varepsilon_\gamma \varepsilon_\sigma)} \left[-\frac{\partial(\{C_A\}v_\beta)}{\partial z} + \frac{\partial}{\partial z} D^* \left(\frac{\partial \{C_A\}}{\partial z} \right) \right] dz \\ \int_w^e - \left(\frac{\varepsilon_\sigma}{(\varepsilon_\beta + \varepsilon_\gamma \varepsilon_\sigma)} a_v \right)_{j^*} \frac{u_{mA\sigma} \{C_A\}}{K_{A\sigma} + \{C_A\}} dz \end{array} \right\} \quad (56)$$

Aplicando a integração espacial pelo MVF na Equação 56, tem-se:

$$\frac{\partial \{C_A\}}{\partial t} = \left[\begin{array}{l} \frac{\varepsilon_\beta}{(\varepsilon_\beta + \varepsilon_\gamma \varepsilon_\sigma)} \left[-v_\beta (\{C_A\}_e - \{C_A\}_w) + D^* \left(\frac{\partial \{C_A\}}{\partial z} \Big|_e - \frac{\partial \{C_A\}}{\partial z} \Big|_w \right) \right] \\ - \left(\frac{\varepsilon_\sigma}{(\varepsilon_\beta + \varepsilon_\gamma \varepsilon_\sigma)} a_v \right)_{j^*} \frac{u_{mA\sigma} \{C_A\}_p}{K_{A\sigma} + \{C_A\}_p} \Delta z \end{array} \right] \quad (57)$$

A integração espacial da Equação 56 no volume de controle resultou na Equação 57, em que os subíndices (*e* e *w*) representam as fronteiras do volume de controle em que devem ser avaliados os fluxos advectivos e difusivos. Em virtude disso é necessária uma função de interpolação para avaliar a variável nas interfaces. Sempre se busca uma função de interpolação que proporcione o menor erro possível.

Neste trabalho para o termo advectivo utilizou-se funções de interpolação do tipo *upwind* (UDS), logo têm-se as seguintes funções de interpolação para as fronteiras do volume de controle:

$$\{C_A\}_e = \{C_A\}_p \quad (58)$$

$$\{C_A\}_w = \{C_A\}_w \quad (59)$$

Para os gradientes de concentração nas interfaces e e w utilizou-se funções de interpolação do tipo diferenças centrais (CDS):

$$\left. \frac{\partial \{C_A\}}{\partial z} \right|_e = \frac{\{C_A\}_E - \{C_A\}_P}{\Delta z|_e} \quad (60)$$

$$\left. \frac{\partial \{C_A\}}{\partial z} \right|_w = \frac{\{C_A\}_P - \{C_A\}_W}{\Delta z|_w} \quad (61)$$

Substituindo as Equações 58 a 61 na Equação 57, tem-se:

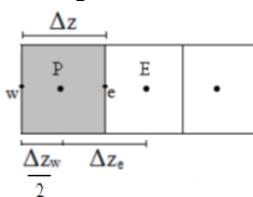
$$\frac{\partial \{C_A\}}{\partial t} = \left[\begin{array}{l} \frac{\varepsilon_\beta}{(\varepsilon_\beta + \varepsilon_\gamma \varepsilon_\sigma)} \left[D^* \left(\frac{\{C_A\}_E - \{C_A\}_P}{\Delta z|_e} - \frac{\{C_A\}_P - \{C_A\}_W}{\Delta z|_w} \right) + \right. \\ \left. - v_\beta (\{C_A\}_P - \{C_A\}_W) \right] \\ - \left(\frac{\varepsilon_\sigma}{(\varepsilon_\beta + \varepsilon_\gamma \varepsilon_\sigma)} \right) a_{v|j} \frac{u_{mA\sigma} \{C_A\}_P}{K_{A\sigma} + \{C_A\}_P} \Delta z \end{array} \right] \quad (62)$$

Em que os subíndices P , W e E representam os centros dos volumes de controle.

4.4 DISCRETIZAÇÃO ESPACIAL DAS CONDIÇÕES DE CONTORNO

A condição de contorno adotada na entrada do reator foi de concentração prescrita, ou seja, igual a concentração de alimentação, Equação 33. A Figura 7 ilustra o volume de controle adjacente a entrada do biorreator para integração.

Figura 7: Volume de controle adjacente a entrada do biorreator para a integração da equação diferencial governante



Fonte: Adaptado de Maliska (2013).

Nesse caso deve-se incorporar a condição de contorno na equação principal discretizada, Equação 57, através da interface w que representa a fronteira do volume de controle adjacente a entrada da coluna. Como se tem fluxo convectivo e difusivo, são necessárias duas equações para descrever a condição de contorno nesta interface. Uma para o termo convectivo, onde assumiu-se que a concentração na interface w é igual a concentração de alimentação, descrita pela Equação 63, e outra para o termo difusivo que provem de um balanço no volume de controle, o qual pode ser representada pela Equação 64.

$$\{C_A\}_w = \{C_A\}_{fw} \quad (63)$$

$$\frac{\partial\{C_A\}}{\partial z}\Big|_w = \frac{\{C_A\}_P - \{C_A\}_{fw}}{\Delta z|_w / 2} \quad (64)$$

em que:

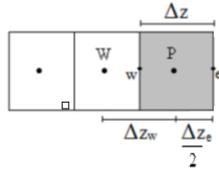
$\{C_A\}_{fw}$ concentração de alimentação da espécie química A, $[M.L^{-3}]$;

Incorporando as Equações 63 e 64 na equação principal discretizada, Equação 57, e rearranjando, tem-se:

$$\frac{\partial \{C_A\}}{\partial t} = \left[\begin{array}{l} \frac{\varepsilon_\beta}{(\varepsilon_\beta + \varepsilon_\gamma \varepsilon_\sigma)} \left[-v_\beta (\{C_A\}_P - \{C_A\}_{fw}) + D^* \left(\frac{\{C_A\}_E - \{C_A\}_P}{\Delta z|_e} - \frac{\{C_A\}_P - \{C_A\}_{fw}}{\Delta z|_w/2} \right) \right] \\ - \left(\frac{\varepsilon_\sigma}{(\varepsilon_\beta + \varepsilon_\gamma \varepsilon_\sigma)} a_v \right)_{\neq} \frac{u_{mA\sigma} \{C_A\}_P}{K_{A\sigma} + \{C_A\}_P} \Delta z \end{array} \right] \quad (65)$$

A condição de contorno assumida para a saída do reator foi de derivada nula ou também conhecida por condição de saída, Equação 34. A Figura 8 representa o volume de controle adjacente a saída do biorreator.

Figura 8: Volume de controle adjacente a saída do biorreator para a integração da equação diferencial governante



Fonte: Adaptado de Maliska (2013).

Para descrever essa condição de contorno o procedimento é o mesmo que para a de entrada no biorreator. Nesse caso também são necessárias duas expressões para representar o fluxo convectivo e difusivo na interface e . Para o fluxo convectivo foi adotado a função de interpolação UDS descrita pela Equação 59 já utilizada na equação principal governante e para o fluxo difusivo na interface e fez-se o mesmo igual a zero, conforme a representado pela Equação 66.

$$\left. \frac{\partial \{C_A\}}{\partial z} \right|_e = 0 \quad (66)$$

Substituindo as Equações 59 e 66 na Equação 57 e rearranjando temos:

$$\frac{\partial \{C_A\}}{\partial t} = \left[\begin{array}{l} \frac{\varepsilon_\beta}{(\varepsilon_\beta + \varepsilon_\gamma \varepsilon_\sigma)} \left[-v_\beta (\{C_A\}_P - \{C_A\}_W) - D^* \left(\frac{\{C_A\}_P - \{C_A\}_W}{\Delta z|_w} \right) \right] \\ - \left(\frac{\varepsilon_\sigma}{(\varepsilon_\beta + \varepsilon_\gamma \varepsilon_\sigma)} \right) a_v |_{\beta} \frac{u_{m\Delta\sigma} \{C_A\}_P}{K_{A\sigma} + \{C_A\}_P} \Delta z \end{array} \right] \quad (67)$$

No próximo capítulo será apresentado o método numérico proposto neste trabalho para minimização dos parâmetros cinéticos em um reator de leito fixo com biomassa imobilizada.

4.5 MÉTODO NUMÉRICO DE MINIMIZAÇÃO DE PARÂMETROS CINÉTICOS EM UM REATOR DE LEITO FIXO COM BIOMASSA IMOBILIZADA

Neste capítulo será apresentado o método numérico proposto para minimização dos parâmetros cinéticos em um reator de leito fixo com biomassa imobilizada.

A determinação dos parâmetros cinéticos em sistemas de tratamento de efluentes é uma tarefa complexa devido principalmente à não linearidade das equações envolvidas e ao grande número de parâmetros desconhecidos. Esses parâmetros surgem durante o desenvolvimento matemático dos modelos. O modelo cinético de Monod, por exemplo, possui duas constantes cinéticas (u_m e K_s) e a forma mais comum de obtenção destas é através do ajuste linear pelo método de Lineweaver-Burk.

Em sistemas de biodegradação multicomponente, em que existe inibição por parte do substrato ou produto, exige-se o emprego de modelos cinéticos mais complexos. Nesse caso não se pode empregar o método de Lineweaver-Burk para a determinação dos parâmetros cinéticos e é necessário algum outro método.

Vários métodos de estimação de parâmetros estão descritos na literatura, entre eles pode-se destacar os determinísticos e os heurísticos.

Os métodos determinísticos são técnicas específicas utilizadas para resolver um limitado grupo de problemas, dentre os quais se enquadram as técnicas de programação matemática (TRIGUEIROS, 2008). O procedimento numérico desse tipo de método consiste em minimizar uma função objetivo através de uma estimativa inicial, sendo que a função objetivo é uma função que mede a soma dos desvios quadráticos dos dados preditos e experimentais. Dentre os métodos

determinísticos, destaca-se o método de Newton, devido a rápida convergência e alta precisão dos valores obtidos (MELLO, 2012).

Muitos modelos cinéticos frequentemente são não lineares, e a identificação dos parâmetros cinéticos apresenta uma série de dificuldades, por exemplo, a presença de mínimos locais, alta correlação entre os parâmetros, o desconhecimento de uma boa estimativa inicial e a presença de parâmetros não significativos (MELLO, 2012). Para isso uma alternativa eficiente e robusta são os métodos heurísticos.

Os métodos heurísticos são caracterizados por um caráter aleatório na busca do ponto ótimo, um grande número de avaliações da função objetivo e por realizarem uma busca global em toda a região de interesse. Além disso, estes métodos não dependem de uma boa estimativa inicial e não utilizam derivadas (Gradiente e matriz Hessiana) durante a otimização, o que garante a robustez do método, mesmo em problemas com parâmetros não significativos (MELLO, 2012).

Neste trabalho optou-se para a minimização dos parâmetros cinéticos, o uso de uma sub-rotina própria do MATLAB, a fmincon ao invés de desenvolver um algoritmo de otimização. Essa função é baseada em um método Lagrangeano que busca um valor mínimo para a função objetivo a partir de uma estimativa inicial.

O grande problema em minimizar parâmetros cinéticos em um reator de leito fixo com biomassa imobilizada consiste em encontrar a solução da equação governante do processo e ao mesmo tempo identificar os parâmetros cinéticos que proporcionam o melhor ajuste entre os dados experimentais e preditos. Para isso criou-se um algoritmo em MATLAB que resolve a equação governante através do MDL e ajusta os parâmetros cinéticos ao mesmo tempo minimiza a função objetivo.

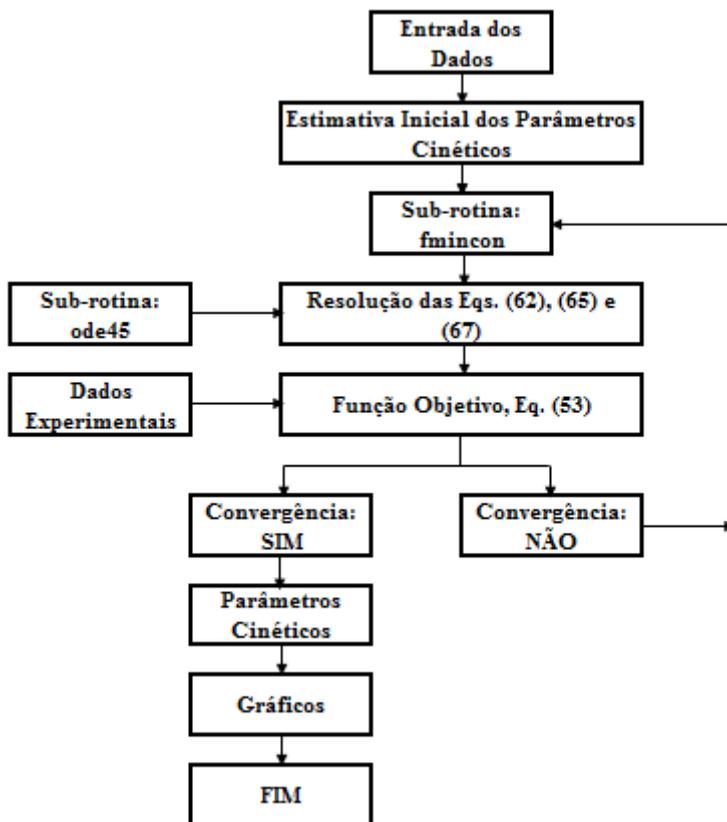
De forma geral o algoritmo desenvolvido neste trabalho foi construído em linguagem MATLAB e consiste de uma rotina principal, uma função (que resolve as EDPs discretizadas espacialmente pelo MVF) e duas sub-rotinas (fmincon e ode45). Optou-se por trabalhar com a ode45, pois ao longo do desenvolvimento do trabalho testou-se diferentes sub-rotinas como a ode23s e ode15s e não se observou diferença nos resultados e nem no tempo de cálculo computacional.

Na rotina principal são definidos os parâmetros e chutes iniciais, são realizados os cálculos preliminares, é chamada a sub-rotina fmincon e são definidos os gráficos. A sub-rotina fmincon necessita como argumentos de entrada a função que calcula a solução das EDPs através da sub-rotina ode45 o chute inicial e como resposta ela fornece

os parâmetros cinéticos estimados e o valor mínimo da função objetivo encontrada.

A estrutura lógica do algoritmo para implementação da função `fmincon` e a resolução das Equações 62, 65 e 67 em linguagem MATLAB é apresentado pela Figura 9.

Figura 9: Estrutura lógica do algoritmo para implementação da função `fmincon` e a resolução das Equações 62, 65 e 67 em linguagem MATLAB.



Fonte: Autoria de próprio autor.

No próximo capítulo será apresentado e discutido os resultados obtidos neste trabalho, bem como a validação do método de minimização de parâmetros cinéticos proposto por este trabalho em um reator de leito fixo com biomassa imobilizada e a minimização dos parâmetros cinéticos em sistema mono e multicomponente.

5 RESULTADOS E DISCUSSÕES

Neste capítulo serão apresentados os resultados numéricos obtidos neste trabalho, bem como a validação do método de minimização de parâmetros cinéticos em um reator de leito fixo com biomassa imobilizada e a minimização dos parâmetros cinéticos mono e multicomponente.

Com o intuito de validar o método de minimização de parâmetros cinéticos em um reator de leito fixo com biomassa imobilizada, foram comparados os resultados obtidos com dados experimentais reportados em trabalhos da literatura.

5.1 RESULTADOS NUMÉRICOS

Muitos problemas físicos reais podem ser representados por modelos matemáticos, que na maioria das vezes não possuem uma solução analítica. Nesses casos é necessário o emprego de aproximações numéricas para a obtenção de uma solução aproximada do modelo.

Em muitos casos além do modelo matemático não possui uma solução analítica, esse possui parâmetros desconhecidos que devem ser determinados. Esses parâmetros podem ser determinados, através de correlações empíricas, série de experimentos ou mesmo através do ajuste em relação aos dados experimentais durante a obtenção da solução numérica.

O algoritmo numérico desenvolvido neste trabalho foi utilizado para simular e prever os parâmetros cinéticos do modelo de Monod (u_m e K_s) em um reator de leito fixo com biomassa imobilizada. Para avaliar a eficiência do algoritmo foram comparados os resultados numéricos obtidos com os resultados obtidos por Mello (2012).

Mello (2012) realizou uma série de experimentos com a finalidade de avaliar a biodegradação de compostos BTX em um reator leito fixo com biomassa imobilizada. Como modelo cinético esse autor utilizou Monod e os parâmetros cinéticos foram determinados a partir de experimentos em batelada aplicando o método de Lineweaver-Burk.

O objetivo deste trabalho é verificar através do algoritmo de minimização de parâmetros cinéticos se é possível minimizar estes parâmetros diretamente com os dados do reator de leito fixo ao invés de realizar uma série de experimentos em batelada.

5.1.1 Validação da formulação numérica e do algoritmo de ajuste dos parâmetros cinéticos

Com o objetivo de validar a formulação numérica e o algoritmo de ajuste dos parâmetros cinéticos para um sistema de biodegradação de BTX em um reator leito fixo com biomassa imobilizada foram comparados os resultados numéricos com os resultados experimentais apresentados por Mello (2012).

Os resultados experimentais foram obtidos em um reator biológico de leito fixo com fluxo ascendente composto de tubo cilíndrico de 0,50 m de comprimento, 0,03 m de diâmetro interno e dividido em 8 pontos de coleta conforme apresentado na Tabela 5. O suporte utilizado para a fixação e crescimento da biomassa foi o carvão ativado.

Tabela 5: Pontos de coleta no reator de leito fixo e seus respectivos comprimentos.

Pontos	Comprimento (cm)
1	0,00
2	5,60
3	12,80
4	20,00
5	28,00
6	35,40
7	42,00
8	49,00

Para validar o algoritmo de minimização procurou-se reproduzir primeiramente os resultados numéricos obtidos por Mello (2012), utilizando os mesmos parâmetros de entrada e as constantes cinéticas determinadas em sistema batelada. Esses parâmetros podem ser visualizados na Tabela 6. Posteriormente, para verificar a eficiência do algoritmo de minimização utilizaram-se os mesmos parâmetros operacionais ajustando-se os parâmetros cinéticos.

Tabela 6: Parâmetros utilizados para a obtenção dos perfis numéricos de concentração de benzeno ao longo do reator e do cálculo das condições restritivas por Mello (2012) e por esse trabalho.

Parâmetros	Benzeno [Mello (2012)]	Benzeno [Este trabalho]	Unidades
Q	1,14	1,14	mL.min ⁻¹
$\{C_A\}_{jv}$	40,00	40,00	mg.L ⁻¹
ε_γ	0,70	0,70	Ad
ε_β	0,28	0,28	Ad
ε_σ	0,72	0,72	Ad
D_β	1,27x10 ⁻⁹	1,27x10 ⁻⁹	m ² .s ⁻¹
d_s	8,50 x10 ⁻⁴	8,50 x10 ⁻⁴	m
K_s	25,52	18,66 *	mg.L ⁻¹
$u_m a_v _{jk}$	8,50 x10 ⁻³	6,35 x10 ⁻³ *	mg.L ⁻¹ .s ⁻¹
h	5,14 x10 ⁻⁶	4,47 x10 ⁻⁶	m
D^*	1,24x10 ⁻⁷	1,24x10 ⁻⁷	m ² .s ⁻¹
X	8,03 x10 ²	8,03 x10 ²	mg _{SSV} .L ⁻¹
δ	1,50 x10 ⁻⁴	1,50 x10 ⁻⁴	m
Z	0,50	0,50	m

* Valores estimados pelo algoritmo de minimização

em que:

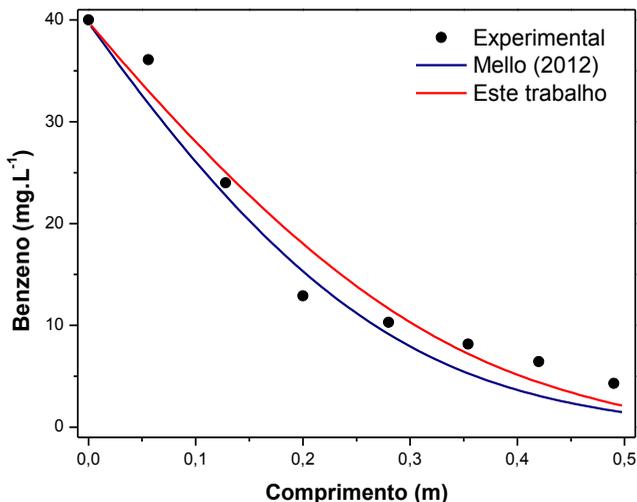
Q vazão de alimentação, L³.T⁻¹

X concentração de micro-organismos, M.L⁻³

d_s diâmetro do suporte, L.

A Figura 10 apresenta os resultados numéricos dos perfis de concentração de benzeno ao longo do reator de leito fixo para as constantes cinéticas obtidas em sistema batelada e por este trabalho.

Figura 10: Perfis de concentração de benzeno ao longo do reator. Comparando os resultados numéricos obtidos por Mello (2012) e neste trabalho em relação aos dados experimentais.



Pode-se observar boa concordância entre os resultados preditos em relação aos dados experimentais para ambos os casos.

A verificação do ajuste dos valores preditos em relação aos dados experimentais foi realizada através da determinação do coeficiente de correlação (R^2) para ambos os casos. Para a simulação com os parâmetros cinéticos determinados em batelada obteve-se um R^2 de 0,918 e ajuste direto no sistema contínuo obteve-se um R^2 de 0,966, sendo assim com o algoritmo de minimização de parâmetros cinéticos obteve-se melhores resultados.

Devido à dificuldade em determinar a área superficial por unidade de volume da microescala $a_v|_{\gamma k}$, Mello (2012) ajustou os parâmetros cinéticos pelo método de Lineweaver-Burk, tratando os termos u_m e $a_v|_{\gamma k}$ como um único termo, ajustando assim $u_m a_v|_{\gamma k}$ e K_S .

Neste trabalho foi utilizado o mesmo procedimento adotado por Mello (2012).

Comparando os parâmetros cinéticos $u_m a_v|_{\gamma k}$ e K_S obtidos em batelada por Mello (2012) e os obtidos neste trabalho, Tabela 6, verifica-se que ambos são próximos, estando ambos com a mesma ordem de grandeza. O parâmetro $u_m a_v|_{\gamma k}$ obtido através do ajuste em batelada foi de $8,50 \times 10^{-3}$ e para o modelo em coluna de $6,35 \times 10^{-3}$. Já o parâmetro K_S obtido em batelada foi de 25,52 e em sistema contínuo foi de 18,66.

Para ambos os parâmetros, observa-se valores próximos, indicando que é possível minimizar os parâmetros cinéticos diretamente na coluna, sendo que a pequena diferença entre eles pode estar relacionada com o erro experimental, diferença entre a disponibilidade dos nutrientes em um reator batelada e contínuo e ao erro de ajuste, que não foi possível determinar neste trabalho.

Outra questão importante que deve ser considerada quando se aplica o modelo de uma única equação é que as condições restritivas específicas da microescala e macroescala devem ser respeitadas. A Tabela 7 apresenta os resultados das condições restritivas tanto para os resultados numéricos de Mello (2012) e os obtidos neste trabalho. Observa-se que todas as condições restritivas foram respeitadas e assim é possível garantir que a concentração na fase sólida está em equilíbrio com a concentração na fase líquida, indicando que a hipótese de equilíbrio mássico local é válido.

Tabela 7: Valores das condições restritivas.

Equação	Mello (2012)	Este trabalho	Restrição
33	$6,13 \times 10^{-2}$	$5,30 \times 10^{-2}$	$\ll 10$
34	$7,67 \times 10^{-2}$	$7,76 \times 10^{-2}$	$\ll 10$
35	$8,28 \times 10^{-2}$	$2,50 \times 10^{-1}$	$\ll 1$
36	$5,31 \times 10^{-5}$	$1,41 \times 10^{-4}$	$\ll 1$
37	$7,53 \times 10^{-8}$	$4,02 \times 10^{-8}$	$\ll 1$
38	$1,72 \times 10^{-2}$	$2,87 \times 10^{-2}$	$\ll 1$

5.1.2 Teste da malha computacional e do passo de tempo para minimização dos parâmetros cinéticos

O algoritmo de minimização de parâmetros desenvolvido neste trabalho ajusta os parâmetros cinéticos em um reator de leito fixo. Para garantir que os parâmetros cinéticos e os resultados numéricos sejam

independentes da malha computacional realizou-se vários testes variando Δz .

Os resultados obtidos para as diferentes malhas computacionais estão apresentados na Tabela 8.

Tabela 8: Resultados obtidos para diferentes malhas computacionais.

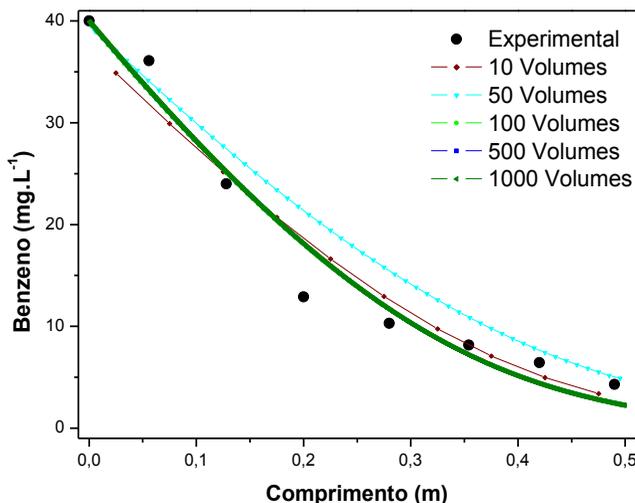
Δz	Volumes	$u_m a_v _{\gamma k}$	K_s	R^2	Tempo para convergência (min)	Iterações
0,05	10	$4,47 \times 10^{-3}$	11,03	0,93	0,20	24
0,01	50	$4,99 \times 10^{-3}$	17,15	0,91	0,30	3
0,005	100	$6,35 \times 10^{-3}$	18,66	0,97	0,68	5
0,0001	500	$6,34 \times 10^{-3}$	18,67	0,97	5,88	6
0,00005	1000	$6,35 \times 10^{-3}$	18,68	0,97	27,36	13

Observa-se na Tabela 8, que para malhas mais grosseiras, até 100 volumes o algoritmo de minimização determinou diferentes valores de $u_m a_v |_{\gamma k}$ e K_s , porém, a partir de 100 volumes os resultados foram constantes, tanto para os parâmetros cinéticos quanto para o R^2 , indicando que para volumes menores que 0,005 m os resultados são independentes do comprimento do volume de controle.

Verifica-se também na Tabela 8, que para malhas computacionais muito refinadas com 500 e 1.000 volumes o tempo necessário para o algoritmo encontrar a convergência é muito maior que a malha de 100 volumes, por isso optou-se neste trabalho em trabalhar com uma malha de 100 volumes, pois ela fornece resultados praticamente iguais a malhas mais refinadas e tempo de convergência muito menor, tendo assim um ganho de cálculo computacional considerável.

A Figura 11 apresenta os perfis de concentração de benzeno experimental e numéricos para as diferentes malhas testadas. Da mesma forma que se observa para os parâmetros cinéticos a partir de 100 volumes não houve variação nos resultados, indicando que essa malha computacional não influencia mais nos resultados.

Figura 11: Perfis de concentração de benzeno experimental e numéricos para diferentes malhas testadas.



Da mesma forma como foi feito para a malha computacional testou-se diferentes passos de tempo com a finalidade de verificar se esse fator afeta os resultados numéricos. Testou-se três diferentes passos de tempo, um passo mais grosseiro com 1.000 divisões ($\Delta t = 18$), intermediário de 10.000 divisões ($\Delta t = 1,8$) e um mais refinado de 100.000 divisões ($\Delta t = 0,18$).

Na Tabela 9 são apresentados os resultados do algoritmo de minimização para diferentes passos de tempo, observa-se que para qualquer passo de tempo empregado não houve diferença nos resultados. Essa independência dos resultados numéricos com o passo de tempo pode estar relacionada à característica do MDL, pois separando a discretização do espaço e do tempo é fácil estabelecer a estabilidade e a convergência, produzindo assim resultados precisos com menor esforço computacional.

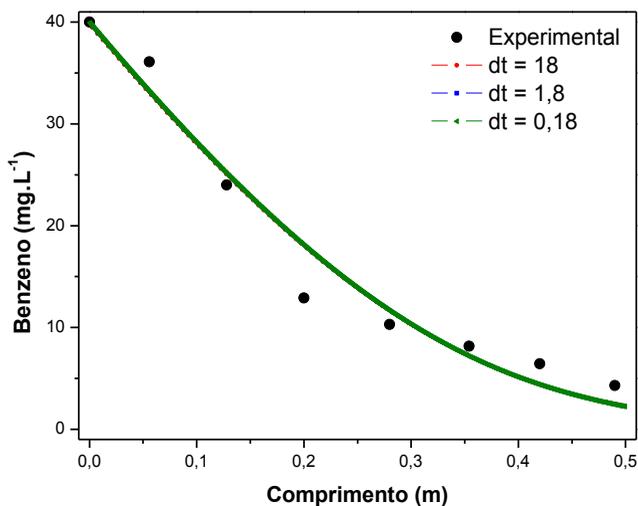
Devido a independência dos resultados numéricos com os passos de tempo optou-se por trabalhar com a malha mais grosseira de (1.000 divisões), procurando dessa forma obter o máximo de ganho em tempo computacional.

Tabela 9: Resultados obtidos para diferentes passos de tempo.

Δt	$u_m a_v _{\gamma k}$	K_s	R^2	Tempo para convergência (min)	Iterações
18	$6,35 \times 10^{-3}$	18,66	0,97	0,54	5
1,8	$6,35 \times 10^{-3}$	18,66	0,97	0,68	5
0,18	$6,35 \times 10^{-3}$	18,66	0,97	1,35	5

Os perfis de concentração de benzeno preditos contra os dados experimentais para os diferentes passos de tempo testados são apresentados na Figura 12. Observa-se que os resultados são independentes do passo de tempo adotado.

Figura 12: Perfis de concentração de benzeno experimental e numéricos para diferentes passos de tempo.



5.1.3 Minimização de parâmetros em sistema monocomponente

Nesta seção serão apresentados os resultados obtidos para minimização dos parâmetros cinéticos em sistemas individuais de biodegradação de benzeno, tolueno e *o*-xileno.

Os resultados experimentais obtidos através do trabalho de Mello (2012) foram ajustados ao modelo de uma única equação descrito nesse trabalho, considerando a cinética de Monod, de modo a tirar conclusões acerca do mecanismo de biodegradação individual dos compostos BTX em sistema contínuo.

O modelo de uma única equação foi ajustado a partir dos dados experimentais de biodegradação individual de BTX para duas vazões de alimentação diferentes, 1 e 3 mL.min⁻¹, em todos os casos a concentração inicial era de 50 mg.L⁻¹. Os resultados dos perfis experimentais e os preditos são apresentados nas Figuras 13 (a), (b) e (c).

É possível verificar através das Figuras 13 (a), (b) e (c), que para todos os compostos (benzeno, tolueno e *o*-xileno), ocorreu total biodegradação para as vazões estudadas. Pode-se observar que com o aumento da vazão de alimentação a concentração pontual também aumenta. Isso ocorre, pois o tempo de residência do substrato dentro do biorreator é menor, ou seja, o substrato fica um tempo menor em contato com o biofilme e assim a quantidade de substrato consumida é menor.

Verifica-se, através das Figuras 13 (a), (b) e (c), boa concordância entre os dados experimentais e preditos para a biodegradação dos compostos BTX em sistema contínuo.

A Tabela 10 apresenta os parâmetros utilizados para a obtenção dos perfis numéricos de biodegradação individual de BTX e os parâmetros cinéticos estimados pelo algoritmo de minimização para as duas vazões estudadas. Observa-se que o coeficiente de correlação entre os dados experimentais e preditos para todos os casos foi igual ou superior a 0,98, indicando um ótimo ajuste.

Analisando o valor da velocidade máxima de biodegradação individual para os compostos BTX, obtida através do ajuste (Tabela 10), pode-se notar que a alteração da vazão de alimentação não altera o valor desse parâmetro. Observa-se somente uma pequena diferença entre os valores, que pode estar relacionada com o erro experimental ou o erro de ajuste. O mesmo ocorre para o parâmetro K_s , o qual foi constante para todos os casos testados.

Figura 13: Perfis experimentais e preditos dos compostos benzeno (a), tolueno (b) e o-xileno (c), biodegradados individualmente, com vazão de alimentação de 1 e 3 mL.min⁻¹.

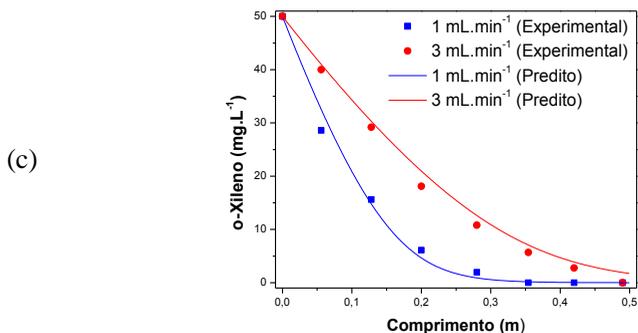
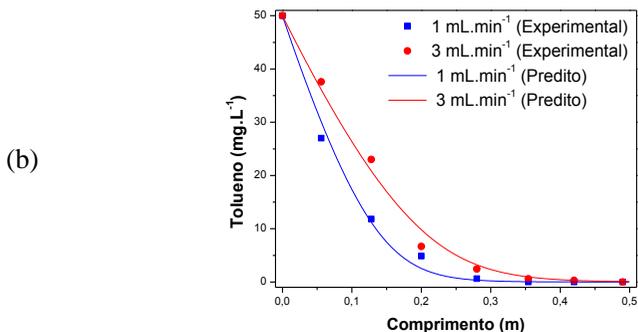
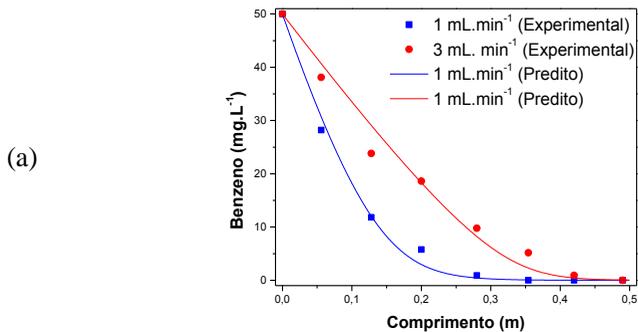


Tabela 10. Parâmetros utilizados para a obtenção dos perfis numéricos da biodegradação individual de BTX e os parâmetros cinéticos minimizados.

Parâmetros	Benzeno			Tolueno			o-Xileno			Unidades
	1	3		1	3		1	3		
\bar{Q}										
$\{C_A\}_{gr}$	50,00	50,00		50,00	50,00		50,00	50,00		mL.min ⁻¹
ε_γ	0,70	0,70		0,70	0,70		0,70	0,70		mg.L ⁻¹
ε_β	0,28	0,28		0,28	0,28		0,28	0,28		Ad
ε_σ	0,72	0,72		0,72	0,72		0,72	0,72		Ad
D_β	$1,27 \times 10^{-9}$	$1,27 \times 10^{-9}$		$1,14 \times 10^{-9}$	$1,14 \times 10^{-9}$		$1,05 \times 10^{-9}$	$1,05 \times 10^{-9}$		m ² .s ⁻¹
d_s	$8,50 \times 10^{-4}$	$8,50 \times 10^{-4}$		$8,50 \times 10^{-4}$	$8,50 \times 10^{-4}$		$8,50 \times 10^{-4}$	$8,50 \times 10^{-4}$		m
h	$4,47 \times 10^{-6}$	$6,86 \times 10^{-6}$		$3,88 \times 10^{-6}$	$6,01 \times 10^{-6}$		$2,66 \times 10^{-6}$	$4,21 \times 10^{-6}$		m.s ⁻¹
D^*	$8,23 \times 10^{-8}$	$3,07 \times 10^{-7}$		$8,40 \times 10^{-8}$	$3,14 \times 10^{-7}$		$8,55 \times 10^{-8}$	$3,14 \times 10^{-7}$		m ² .s ⁻¹
X	$8,03 \times 10^2$	$8,03 \times 10^2$		$8,03 \times 10^2$	$8,03 \times 10^2$		$8,03 \times 10^2$	$8,03 \times 10^2$		mg _{SSV} .L ⁻¹
δ	$1,50 \times 10^{-4}$	$1,50 \times 10^{-4}$		$1,50 \times 10^{-4}$	$1,50 \times 10^{-4}$		$1,50 \times 10^{-4}$	$1,50 \times 10^{-4}$		m
Z	0,50	0,50		0,50	0,50		0,50	0,50		m
K_S	20,00*	19,99*		20,00*	19,98*		20,00*	20,00*		mg.L ⁻¹
$u_m a_{i,jk}$	$1,57 \times 10^{-2}$ *	$2,73 \times 10^{-2}$ *		$1,63 \times 10^{-2}$ *	$3,31 \times 10^{-2}$ *		$1,41 \times 10^{-2}$ *	$2,11 \times 10^{-2}$ *		mg.L ⁻¹ .s ⁻¹
R^2	0,99	0,98		0,99	0,99		0,99	0,99		
K_S (médio)		20,00		19,99	20,00		20,00	20,00		mg.L ⁻¹
$u_m a_{i,jk}$ (Médio)		$2,15 \times 10^{-2}$		$2,47 \times 10^{-2}$	$1,76 \times 10^{-2}$		$1,76 \times 10^{-2}$	$1,76 \times 10^{-2}$		mg.L ⁻¹ .s ⁻¹

* Valores estimados pelo algoritmo de minimização

Com a finalidade de analisar o composto BTX que possui maior afinidade pelo biofilme, fez-se a média dos parâmetros $u_m a_v |_{\gamma k}$ e K_S para as duas vazões estudadas. Observa-se pelo valor médio do parâmetro cinético $u_m a_v |_{\gamma k}$, que o biofilme biodegrada mais rapidamente o composto tolueno, em seguida benzeno e por último *o*-xileno. Pelo valor médio do K_S não se observa maior ou menor afinidade do biofilme para os três compostos BTX, pois esse parâmetro ficou em torno de 20 mg.L^{-1} .

A Tabela 11 apresenta os resultados das condições restritivas obtidas para a biodegradação individual de BTX para as duas vazões testadas. Observa-se que todas as condições restritivas foram respeitadas e assim é possível garantir que a concentração na fase sólida está em equilíbrio com a concentração na fase líquida, indicando que a hipótese de equilíbrio mássico local é válida.

Tabela 11: Valores das condições restritivas para sistema monocomponente.

Eq.	Benzeno		Tolueno		<i>o</i> -Xileno		Restrição
	1	3	1	3	1	3	
33	$7,46 \times 10^{-2}$	$7,81 \times 10^{-2}$	$8,01 \times 10^{-2}$	$1,41 \times 10^{-1}$	$7,78 \times 10^{-2}$	$9,50 \times 10^{-2}$	$\ll 10$
34	$1,18 \times 10^{-1}$	$2,20 \times 10^{-1}$	$1,27 \times 10^{-2}$	$1,81 \times 10^{-1}$	$1,23 \times 10^{-1}$	$1,50 \times 10^{-1}$	$\ll 10$
35	$2,94 \times 10^{-1}$	$1,91 \times 10^{-1}$	$3,38 \times 10^{-1}$	$2,18 \times 10^{-1}$	$4,94 \times 10^{-1}$	$3,12 \times 10^{-1}$	$\ll 1$
36	$1,65 \times 10^{-4}$	$3,22 \times 10^{-4}$	$1,90 \times 10^{-4}$	$3,68 \times 10^{-4}$	$2,77 \times 10^{-4}$	$5,25 \times 10^{-4}$	$\ll 1$
37	$4,72 \times 10^{-8}$	$3,07 \times 10^{-8}$	$4,88 \times 10^{-8}$	$3,15 \times 10^{-8}$	$6,55 \times 10^{-8}$	$4,13 \times 10^{-8}$	$\ll 1$
38	$6,29 \times 10^{-4}$	$2,19 \times 10^{-4}$	$7,51 \times 10^{-4}$	$9,84 \times 10^{-4}$	$9,51 \times 10^{-4}$	$8,94 \times 10^{-4}$	$\ll 1$

* Unidade de Q (mL.min^{-1})

5.1.4 Minimização de parâmetros em sistema bicomponente

Nesta seção serão apresentados os resultados dos ajustes da biodegradação bicomponente para os compostos BTX. Para tentar ajustar o modelo de uma única equação aos dados experimentais obtidos por Mello (2012), testou-se os modelos cinéticos de Monod, inibição acompetitiva, inibição competitiva e inibição não-competitiva, alterando o termo reacional da equação governante.

Ajustou-se o modelo de uma única equação considerando as cinéticas de Monod, inibição incompetitiva, inibição competitiva e inibição não-competitiva, para dados experimentais bicomponentes, benzeno-tolueno, benzeno-*o*-xileno e tolueno-*o*-xileno, todos com vazão de alimentação de 1 mL.min⁻¹ e concentração inicial de 50 mg.L⁻¹ para ambos os componentes.

Testou-se o modelo de uma única equação com quatro modelos cinéticos diferentes com a finalidade de verificar se a mistura de compostos BTX bicomponente inibe ou não a ação do biofilme. Outro ponto de interesse era verificar, considerando que exista, qual forma de inibição pode ocorrer neste sistema.

Para ajustar o modelo de uma única equação para os dados experimentais de biodegradação bicomponente de BTX, utilizaram-se os mesmos parâmetros do sistema monocomponente, apresentados na Tabela 10, com vazão de alimentação de 1 mL.min⁻¹ e concentração inicial de 50 mg.L⁻¹.

Os parâmetros cinéticos obtidos do ajuste para a biodegradação bicomponente para BTX são apresentados na Tabela 12. Observa-se que para os quatro modelos cinéticos ajustados aos dados experimentais os coeficientes de correlação foram superiores a 0,98.

Porém somente a análise do coeficiente de correlação não permite constatar qual modelo melhor ajusta-se aos dados experimentais. Uma análise mais efetiva, que pode ser utilizada nesse caso, é o *Teste-F*. Esse teste compara as melhorias significativas introduzidas por um modelo em relação ao outro através da variância (S^2R) de cada modelo. A variância para cada modelo foi calculada através da Equação 68.

$$S^2R = \sum_{m=1}^n \left(\frac{C_m^{obs} - C_m^{cal}}{n - p} \right)^2 \quad (68)$$

em que:

p número de parâmetros ajustados.

Tabela 12: Valores dos parâmetros cinéticos estimados para a biodegradação bicomponente (BT, BX e BX) – Vazão de alimentação de $1\text{mL}\cdot\text{min}^{-1}$ e concentração inicial de $50\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$.

Modelo cinético	Parâmetros	BT		BX		TX	
		B	T	B	X	T	X
Inibição Acompetitiva	$u_m a_v _{\mu} (10^{-2})$ ($\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}\cdot\text{s}^{-1}$)	2,81	3,70	3,41	2,57	3,73	2,78
	K_S ($\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$)	20,00	20,00	20,00	20,00	20,00	20,00
	S^2R	4,89		4,35		2,89	
	R^2	0,98		0,99		0,99	
Inibição Competitiva	$u_m a_v _{\mu} (10^{-2})$ ($\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}\cdot\text{s}^{-1}$)	2,29	3,05	2,78	2,07	3,07	2,30
	K_S ($\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$)	20,00	20,00	20,00	20,00	20,00	20,00
	S^2R	1,97		1,77		0,82	
	R^2	0,99		0,99		0,99	
Inibição Não-Competitiva	$u_m a_v _{\mu} (10^{-2})$ ($\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}\cdot\text{s}^{-1}$)	3,55	4,91	4,55	3,25	4,97	3,49
	K_S ($\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$)	20,00	20,00	20,00	20,00	20,00	20,00
	S^2R	4,82		4,41		2,75	
	R^2	0,98		0,98		0,99	
Monod	$u_m a_v _{\mu} (10^{-2})$ ($\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}\cdot\text{s}^{-1}$)	1,52	1,85	1,68	1,38	1,86	1,39
	K_S ($\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$)	20,00	20,00	20,00	20,00	20,00	15,33
	S^2R	1,00		0,90		0,56	
	R^2	0,99		0,99		0,99	

O *Teste-F* pode ser expresso como o quociente das variâncias dos dois modelos em comparação, dado pela Equação 69:

$$F_C = \frac{S^2R_{(A)}}{S^2R_{(B)}} \quad (69)$$

Onde variância dos dados do modelo que produziram o melhor ajuste ou a melhor significância é colocada no denominador ($S^2R_{(B)}$).

A Tabela 13 apresenta os valores de F obtidos em comparação aos modelos testados. Esse teste pode ser usado para verificar se um dado modelo cinético é mais preciso que outro e se existe diferença estatisticamente significativa na precisão dos dois modelos.

Tabela 13: Teste-F para um nível de confiança de 95% aplicado a biodegradação bicomponente de compostos BTX: graus de liberdade 15:15

	Modelos	S^2R	F_C	F_T
Benzeno-Tolueno	Inibição Acompetitiva (IA)	4,89		
	Inibição Competitiva (IC)	1,97	IA/IC 2,49	2,40
	Inibição Não-Competitiva (IN)	4,82	IA/IN 1,01	
	Monod (M)	1,00	IA/M 4,89	IC/M 1,97
Benzeno- <i>o</i> -Xileno	Inibição Acompetitiva (IA)	4,35		
	Inibição Competitiva (IC)	1,77	IA/IC 2,45	2,40
	Inibição Não-Competitiva (IN)	4,41	IA/IN 0,99	
	Monod (M)	0,90	IA/M 4,84	IC/M 1,97
Tolueno- <i>o</i> -Xileno	Inibição Acompetitiva (IA)	2,89		
	Inibição Competitiva (IC)	0,82	IA/IC 3,50	2,40
	Inibição Não-Competitiva (IN)	2,75	IA/IN 1,05	
	Monod (M)	0,56	IA/M 5,13	IC/M 1,47

O modelo B ajustará melhor aos dados experimentais que o modelo A, quando a razão das variâncias, Equação 69, for superior ao F tabelado. O F tabelado é obtido para um dado nível de probabilidade e

para os graus de liberdade do sistema, para o numerador e denominador. Em nosso caso o F tabelado para um nível de probabilidade de 95% e para os graus de liberdade de cada sistema (15:15) é 2,40.

Analisando os valores do *Teste F* apresentados na Tabela 13, verifica-se que para os três sistemas de biodegradação bicomponente, benzeno-tolueno, benzeno-*o*-xileno e tolueno-*o*-xileno, os modelos cinéticos de inibição competitiva e Monod se ajustam melhor aos dados experimentais em relação aos quatro modelos testados, para um nível de probabilidade de 95%.

Nas Figuras 14 (a), (b) e (c), são apresentados os resultados preditos para os dois modelos estatisticamente melhores em relação aos dados experimentais. Observa-se que ambos os modelos se ajustaram bem aos dados experimentais.

Entre o modelo de inibição competitiva e Monod uma observação é importante. O modelo de Monod não considera o efeito de inibição causada por outro substrato em sua expressão, sendo que o ajuste desse modelo para com os dados experimentais em sistema bicomponente é feito da mesma forma como se fosse feito em um sistema monocomponente.

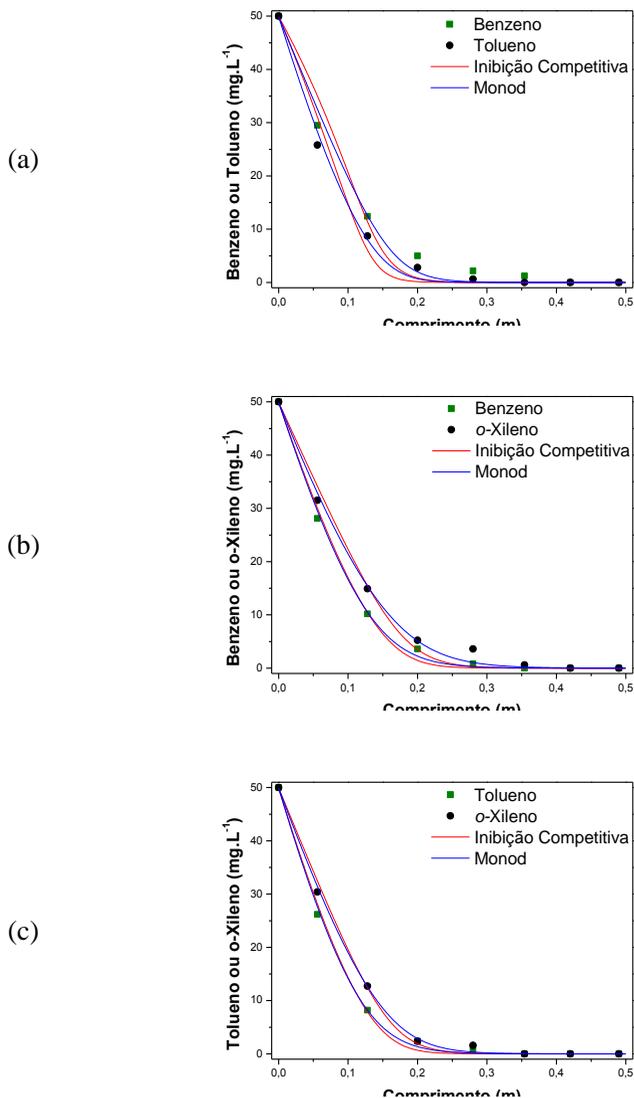
Dessa forma o modelo de inibição competitiva é mais indicado para ser empregado na predição da biodegradação bicomponente de compostos BTX por biomassa imobilizada, pois no denominador da sua expressão é considerado o efeito do outro substrato através do parâmetro K_{S_j} , conforme pode ser visualizado na Equação 4.

Uma provável explicação para o modelo de inibição competitiva se ajustar melhor aos dados experimentais está no fato de que esse modelo descreve processos em que o substrato e o inibidor são utilizados na mesma rota metabólica da enzima responsável pela metabolização dos compostos, devido as estruturas químicas semelhantes como é o caso dos BTX.

Segundo Trigueiros e colaboradores (2010) as enzimas possuem um alto grau de especificidade, logo substratos com estruturas químicas semelhantes podem causar inibição competitiva, pois eles competem pelo mesmo sítio ativo da enzima.

Figura 14: Perfis de concentração experimental e predito da mistura binária benzeno-tolueno (a), benzeno-*o*-xileno (b) e tolueno-*o*-xileno (c), com vazão de alimentação de $1 \text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$ e concentração inicial de $50 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$.

Figura 14: Perfis de concentração experimental e predito da mistura binária benzeno-tolueno (a), benzeno-o-xileno (b) e tolueno-o-xileno (c), com vazão de alimentação de $1 \text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$ e concentração inicial de $50 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$.



Da mesma forma como foi considerado na biodegradação monocomponente o uso do modelo de uma única equação exige que as condições restritivas da microescala e macroescala sejam respeitadas. A Tabela 14 apresenta os resultados das condições restritivas considerando

o modelo de Monod e inibição competitiva. Observa-se que todas as condições restritivas foram respeitadas indicando assim que a hipótese de equilíbrio mássico local é válido.

Tabela 14: Valores das condições restritivas para sistema bicomponente utilizando a modelo de Monod e inibição competitiva.

MONOD							
Eq.	BT		BX		TX		Restrição
	B	T	B	X	T	X	
33	$7,33 \times 10^{-2}$	$8,52 \times 10^{-2}$	$7,71 \times 10^{-2}$	$7,68 \times 10^{-2}$	$8,55 \times 10^{-2}$	$7,71 \times 10^{-2}$	$\ll 10$
34	$1,16 \times 10^{-1}$	$1,35 \times 10^{-1}$	$1,22 \times 10^{-2}$	$1,22 \times 10^{-1}$	$1,35 \times 10^{-1}$	$1,39 \times 10^{-1}$	$\ll 10$
35	$2,94 \times 10^{-1}$	$3,38 \times 10^{-1}$	$2,94 \times 10^{-1}$	$4,94 \times 10^{-1}$	$3,38 \times 10^{-1}$	$4,94 \times 10^{-1}$	$\ll 1$
36	$1,65 \times 10^{-4}$	$1,90 \times 10^{-4}$	$1,65 \times 10^{-4}$	$2,77 \times 10^{-4}$	$1,90 \times 10^{-4}$	$2,77 \times 10^{-4}$	$\ll 1$
37	$4,72 \times 10^{-8}$	$4,88 \times 10^{-8}$	$4,72 \times 10^{-8}$	$6,55 \times 10^{-8}$	$4,88 \times 10^{-8}$	$6,55 \times 10^{-8}$	$\ll 1$
38	$3,04 \times 10^{-5}$	$4,25 \times 10^{-5}$	$3,36 \times 10^{-5}$	$4,64 \times 10^{-5}$	$4,28 \times 10^{-5}$	$5,36 \times 10^{-5}$	$\ll 1$

INIBIÇÃO COMPETITIVA							
Eq.	BT		BX		TX		Restrição
	B	T	B	X	T	X	
33	$9,00 \times 10^{-2}$	$1,09 \times 10^{-1}$	$9,92 \times 10^{-2}$	$9,42 \times 10^{-2}$	$1,01 \times 10^{-2}$	$9,92 \times 10^{-2}$	$\ll 10$
34	$1,42 \times 10^{-1}$	$1,73 \times 10^{-1}$	$1,57 \times 10^{-1}$	$1,49 \times 10^{-1}$	$1,74 \times 10^{-1}$	$1,57 \times 10^{-1}$	$\ll 10$
35	$2,94 \times 10^{-1}$	$3,38 \times 10^{-1}$	$2,94 \times 10^{-1}$	$4,94 \times 10^{-1}$	$3,38 \times 10^{-1}$	$4,94 \times 10^{-1}$	$\ll 1$
36	$1,65 \times 10^{-4}$	$1,90 \times 10^{-4}$	$1,65 \times 10^{-4}$	$2,77 \times 10^{-4}$	$1,90 \times 10^{-4}$	$2,77 \times 10^{-4}$	$\ll 1$
37	$4,72 \times 10^{-8}$	$4,88 \times 10^{-8}$	$4,72 \times 10^{-8}$	$6,55 \times 10^{-8}$	$4,88 \times 10^{-8}$	$6,55 \times 10^{-8}$	$\ll 1$

5.1.5 Minimização de parâmetros em sistema tricomponente

Nesta seção são apresentados os resultados referentes ao ajuste da biodegradação tricomponente para os compostos BTX. Para ajustar o

modelo de uma única equação aos dados experimentais obtidos por Mello (2012), testou-se os modelos de Monod, inibição acompetitiva, inibição competitiva e inibição não-competitiva

Ajustou-se o modelo de uma única equação com quatro modelos cinéticos distintos em três vazões de alimentação diferentes, 1, 3 e 4 mL.min⁻¹. Para a vazão de alimentação de 1 mL.min⁻¹ a concentração inicial utilizada para o benzeno, tolueno e o-xileno foi de 50 mg.L⁻¹, para a de 3 mL.min⁻¹, 78, 58 e 29 mg.L⁻¹, respectivamente. Já para a vazão de 4 mL.min⁻¹ a concentração inicial foi de 93, 49 e 35 mg.L⁻¹, respectivamente para o benzeno, tolueno e o-xileno. A diferença entre as concentrações iniciais para as vazões de 3 e 4 mL.min⁻¹ está relacionada com a solubilidade dos compostos BTX em água, sendo que o benzeno é muito mais solúvel que o tolueno e o o-xileno conforme pode ser visualizado na Tabela 2.

Da mesma forma como foi realizado para o sistema bicomponente, testou-se o modelo de uma única equação com diferentes modelos cinéticos com a finalidade de verificar se a mistura dos compostos BTX inibe ou não a ação do biofilme. Na Tabela 15 são apresentados os parâmetros utilizados para a obtenção dos perfis numéricos de biodegradação tricomponente de BTX e para a minimização das constantes cinéticas de cada modelo.

A Tabela 16 apresenta os parâmetros cinéticos obtidos para o ajuste da biodegradação da mistura dos compostos BTX. Verifica-se que os quatros modelos cinéticos testados tiveram um bom ajuste aos dados experimentais observados pelos coeficientes de correlação superiores a 0,98.

Para constatar qual modelo cinético melhor se ajustou aos dados experimentais foi realizado o *teste-F*, pois somente a análise do coeficiente de correlação não permite determinar qual modelo apresenta o melhor ajuste.

A Tabela 17 apresenta os parâmetros obtidos a partir da análise pelo *teste-F*. Pode-se observar que quando foi utilizada uma vazão de alimentação de 1 mL.min⁻¹, utilizando um limite de confiança de 95%, que os modelos de inibição acompetitiva, competitiva e de Monod foram estatisticamente melhores que o modelo de inibição não-competitiva. Comparando o modelo de inibição acompetitiva com os modelos de inibição competitiva e de Monod, esse é somente diferente do modelo de Monod e entre a inibição competitiva e Monod não existe diferença.

Quando a vazão de alimentação utilizada foi de 3 mL.min⁻¹, não se observou diferença significativa entre os modelos, conforme pode ser

observado na Tabela 17, pois todos os F calculados foram menores que o F tabelado.

Na situação em que a vazão de alimentação foi de $4 \text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$, observa-se que o modelo cinético de Monod apresentou um melhor ajuste aos dados experimentais que os demais modelos. Já o modelo de inibição competitiva mostrou-se melhor estatisticamente quando comparado com o modelo de inibição não-competitiva, porém não apresentou diferença ao modelo de inibição acompetitiva. Comparando os modelos de inibição não-competitiva e acompetitiva pode-se observar que esses não apresentaram diferenças significativas.

De uma forma geral observa-se para as três vazões testadas que o modelo Monod e de inibição competitiva apresentaram um melhor ajuste aos dados experimentais. Como isso também foi observado, para sistema bicomponente e levando em consideração que o modelo de Monod não considera a inibição por outro substrato, podemos verificar que em misturas de compostos BTX predomina a inibição competitiva, devido principalmente à semelhança entre as estruturas químicas desses compostos.

Mesmo o modelo de Monod não levando em consideração o efeito de inibição por outro substrato a aplicação desse modelo em sistema tricomponente de biodegradação de BTX fornece informações importantes que comprovam a existência de alguma forma de inibição por substrato. Analisando as Tabelas 10 e 16, para o caso em que a vazão de alimentação foi de $1 \text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$, observa-se que a mistura dos compostos BTX provocou um aumento do valor do K_S e pouca alteração no valor da $u_m a_v |_{\gamma_k}$.

Essa alteração nos parâmetros cinéticos, como aumento do K_S e não alteração do $u_m a_v |_{\gamma_k}$ é um fenômeno característico da inibição competitiva, comprovando mais uma vez o tipo de inibição que está ocorrendo na mistura dos compostos BTX é de inibição competitiva.

Nas Figuras 15 (a), (b) e (c), são apresentados os resultados preditos considerando o modelo de inibição competitiva em relação aos dados experimentais. Observa-se boa concordância entre os dados preditos e os dados experimentais.

Tabela 16: Valores dos parâmetros cinéticos estimados para a biodegradação tricomponente (BTX) – Para vazões de alimentação de 1, 3 e 4 mL.min⁻¹.

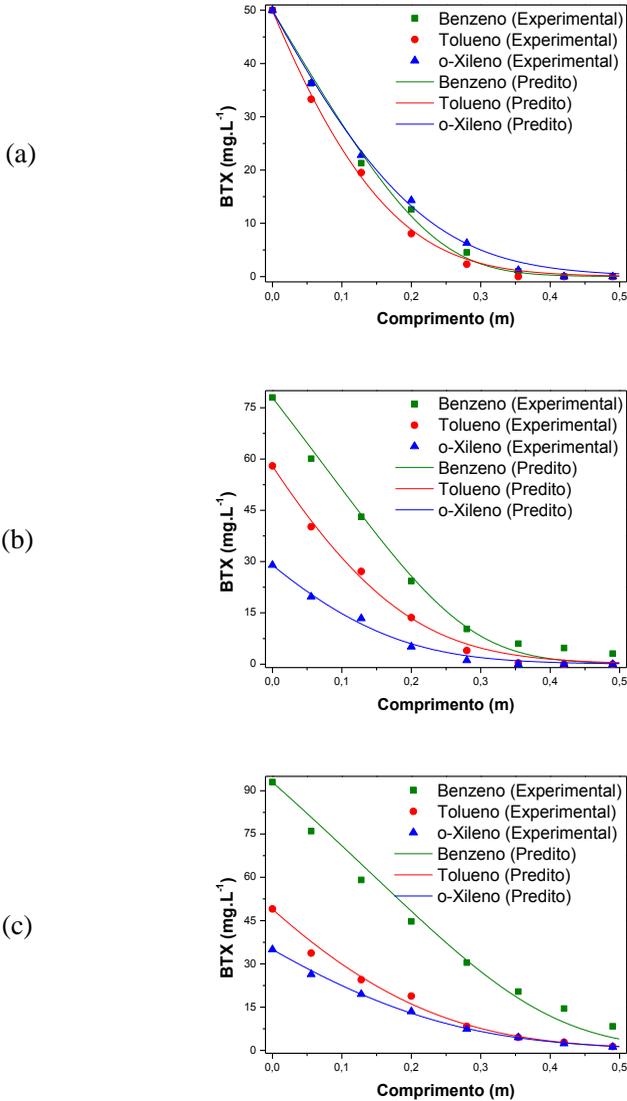
Vazão de Alimentação (mL.min ⁻¹)		1			3			4		
		50	50	50	78	58	29	93	49	35
Modelos	Parâmetros	B	T	X	B	T	X	B	T	X
Inibição Acompetitiva	$u_m a_i _{jk}$ (10^{-2})	2,15	3,62	2,48	7,20	9,87	7,72	7,38	10,64	8,69
	K_S	35,07	49,99	41,78	47,23	47,64	49,32	49,01	49,02	49,01
	$S^2 R$		2,41			2,84			10,10	
	R^2		0,99			0,99			0,99	
Inibição Competitiva	$u_m a_i _{jk}$ (10^{-2})	2,86	4,43	1,84	9,20	6,54	9,78	8,85	6,91	9,30
	K_S	35,54	38,64	20,99	30,32	21,96	48,81	29,99	20,00	49,01
	$S^2 R$		1,27			3,08			6,80	
	R^2		0,99			0,99			0,99	
Inibição Não-Competitiva	$u_m a_i _{jk}$ (10^{-2})	3,56	4,45	3,13	9,49	12,60	12,21	9,17	14,87	12,22
	K_S	50,00	50,00	50,00	49,90	49,90	49,90	49,01	49,06	49,01
	$S^2 R$		2,91			4,17			14,94	
	R^2		0,99			0,99			0,98	
Monod	$u_m a_i _{jk}$ (10^{-2})	1,45	1,63	1,36	4,52	4,70	4,16	5,07	5,31	2,77
	K_S	39,23	37,10	39,78	41,15	38,97	41,29	49,99	50,00	24,85
	$S^2 R$		1,27			2,55			1,79	
	R^2		0,99			0,99			0,99	

Tabela 17: Teste-F para um nível de confiança de 95% aplicado a biodegradação tricomponte de compostos BTX: graus de liberdade 23:23

	Modelos	S^2R	F_C		F_T
1 mL.min⁻¹ - BTX	Inibição Acompetitiva (IA)	2,41			
	Inibição Competitiva (IC)	1,27	IA/IC 1,89		2,01
	Inibição Não-Competitiva (IN)	2,91	IN/IA 1,21	IN/IC 2,29	
	Monod (M)	1,27	IA/M 1,89	IC/M 1,00	IN/M 2,29
3 mL.min⁻¹ - BTX	Inibição Acompetitiva (IA)	2,84			
	Inibição Competitiva (IC)	3,08	IA/IC 1,08		2,01
	Inibição Não-Competitiva (IN)	4,17	IA/IN 1,47	IN/IC 1,35	
	Monod (M)	2,55	IA/M 1,11	IC/M 1,21	IN/M 1,64
4 mL.min⁻¹ - BTX	Inibição Acompetitiva (IA)	10,10			
	Inibição Competitiva (IC)	6,80	IA/IC 1,49		2,01
	Inibição Não-Competitiva (IN)	14,94	IA/IN 1,48	IN/IC 2,20	
	Monod (M)	1,79	IA/M 5,66	IC/M 3,81	IN/M 8,37

Pelas Figuras 15 (a), (b) e (c) e Tabela 16 pode-se observar, que o composto *o*-xileno é o composto mais difícil de ser biodegradado em relação aos compostos benzeno e tolueno, pois na Figura 15 (b) o *o*-xileno possuía concentração de alimentação menor que os demais composto e na saída do biorreator a concentração de todos era praticamente igual.

Figura 15: Perfis de concentração experimental e predito da mistura de benzeno, tolueno e o-xileno para vazões de alimentação de 1 (a), 3 (b) e 4 (c), $\text{mL}\cdot\text{min}^{-1}$.



Isso pode ser explicado devido ao fato do *o*-xileno possuir dois radicais metílicos ligados ao seu anel aromático, dificultando assim a ação do biofilme. Quanto mais radicais metílicos, maior é o tamanho da cadeia carbônica e, portanto, mais difícil será a biodegradação.

Outra possível explicação para a maior afinidade do biofilme para o benzeno, seguido do tolueno e *o*-xileno, pode ser dada através do $\log P$, que é um índice de toxicidade dos solventes. Sarkar et al. (2013) realizou uma série de experimentos de biodegradação de compostos aromáticos petroquímicos, entre eles os BTX, observando a tolerância das bactérias para esses compostos. Esses pesquisadores determinaram que o $\log P$ para o benzeno, tolueno e xilenos é de 2, 2,5 e 3,1, respectivamente. Quanto maior o valor do $\log P$, mais tóxico é o solvente para a micro-organismos, com isso os xilenos são mais tóxicos que o tolueno e o benzeno.

Mello (2012) também observou na biodegradação de BTX em batelada que o biofilme tinha menor afinidade com o composto *o*-xileno em relação aos demais compostos benzeno e tolueno.

A Tabela 18 apresenta as condições restritivas para o modelo de uma única equação. Observa-se que todas as condições restritivas foram respeitadas indicando assim que a hipótese de equilíbrio mássico local é válido.

Tabela 18: Valores das condições restritivas para sistema tricomponente utilizando a modelo de inibição competitiva.

1 mL.min⁻¹				
Eq.	Benzeno	Tolueno	<i>o</i>-Xileno	Restrição
33	1,01x10 ⁻¹	1,32x10 ⁻¹	8,87x10 ⁻¹	<< 10
34	1,19x10 ⁻¹	1,50x10 ⁻¹	1,37x10 ⁻¹	<< 10
35	2,94x10 ⁻¹	3,38x10 ⁻¹	4,94x10 ⁻¹	<< 1
36	1,65x10 ⁻⁴	1,90x10 ⁻⁴	2,77x10 ⁻⁴	<< 1
37	4,72x10 ⁻⁸	4,88x10 ⁻⁸	6,55x10 ⁻⁸	<< 1
3 mL.min⁻¹				
Eq.	Benzeno	Tolueno	<i>o</i>-Xileno	Restrição
33	1,44x10 ⁻¹	1,49x10 ⁻¹	2,69x10 ⁻¹	<< 10
34	1,83x10 ⁻¹	2,42x10 ⁻¹	2,63x10 ⁻¹	<< 10
35	1,91x10 ⁻¹	2,18x10 ⁻¹	3,12x10 ⁻¹	<< 1
36	3,22x10 ⁻⁴	3,68x10 ⁻⁴	5,25x10 ⁻⁴	<< 1
37	3,07x10 ⁻⁸	3,15x10 ⁻⁸	4,13x10 ⁻⁸	<< 1
4 mL.min⁻¹				
Eq.	Benzeno	Tolueno	<i>o</i>-Xileno	Restrição
33	1,30x10 ⁻¹	5,27x10 ⁻¹	7,54x10 ⁻¹	<< 10
34	1,79x10 ⁻¹	8,24x10 ⁻¹	8,15x10 ⁻¹	<< 10
35	1,68x10 ⁻¹	1,92x10 ⁻¹	2,72x10 ⁻¹	<< 1
36	3,78x10 ⁻⁴	4,30x10 ⁻⁴	6,12x10 ⁻⁴	<< 1
37	2,70x10 ⁻⁸	2,77x10 ⁻⁸	3,61x10 ⁻⁸	<< 1

5.1.6 Simulação da biodegradação dos compostos BTX monocomponente e multicomponentes

Nesta seção serão apresentados os resultados referentes as predições das melhores condições de operação para o processo de biodegradação de compostos BTX monocomponentes e multicomponentes. Para isso, realizou-se um teste de sensibilidade variando a concentração de alimentação e a vazão de alimentação.

O principal objetivo de otimizar as condições operacionais de um reator de leito fixo com biomassa imobilizada será encontrar condições adequadas, que estão de acordo com a resolução nº 430, de maio de 2011 do CONAMA, que dispõe sobre as condições e padrões de lançamento de efluentes contaminados por BTX em corpos receptores.

O CONAMA (2011) estabelece para descarte em corpos de água 1,2 mg.L⁻¹ para o benzeno, 1,2 mg.L⁻¹ para o tolueno e 1,6 mg.L⁻¹ para os xilenos.

Para otimizar a biodegradação individual de BTX utilizou-se as condições de operação da Tabela 10. Determinou-se a concentração do

composto BTX na saída do biorreator variando a concentração inicial de 1 em 1 mg.L⁻¹ entre 0 a 100 mg.L⁻¹ e a vazão de alimentação de 0,02 em 0,02 mL.min⁻¹ entre 1 e 3 mL.min⁻¹.

Os parâmetros cinéticos utilizados na otimização foram os parâmetros médios obtidos neste trabalho pelo ajuste na biodegradação individual de BTX, apresentados na Tabela 10.

Nas Figuras 16 (a), (b) e (c) são apresentados os resultados preditos na saída do biorreator para o benzeno, tolueno e *o*-xileno. Nas três curvas de superfície apresentadas a região em preto é a região em que a condição de biodegradação dos compostos BTX é adequada.

Observa-se para os três compostos BTX uma grande região em que a concentração na saída do biorreator é menor igual a concentração limite estipulada pelo CONAMA. Sendo que em ordem decrescente o tolueno possui um maior número de diferentes condições de operação, seguido do benzeno e do *o*-xileno.

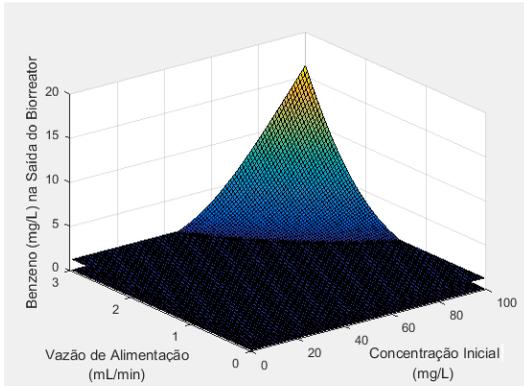
Por exemplo para o tolueno é possível trabalhar qualquer vazão entre 1 e 3 mL.min⁻¹ até uma concentração inicial máxima de aproximadamente 55 mg.L⁻¹ ou em qualquer concentração inicial entre 0 a 100 mg.L⁻¹ até 1,2 mL.min⁻¹.

Para o benzeno é possível trabalhar qualquer vazão entre 1 e 3 mL.min⁻¹ até uma concentração inicial máxima de aproximadamente 40 mg.L⁻¹ ou em qualquer concentração inicial entre 0 a 100 mg.L⁻¹ até 0,7 mL.min⁻¹.

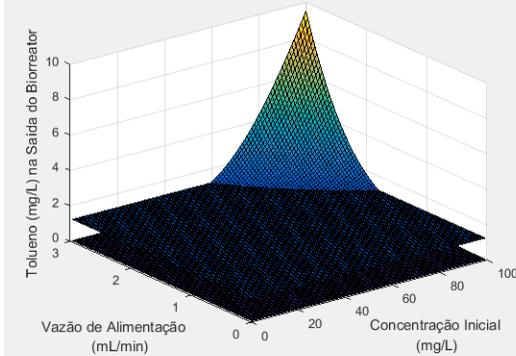
Para *o*-xileno pode-se operar a coluna com qualquer vazão entre 1 e 3 mL.min⁻¹ até uma concentração inicial máxima de aproximadamente 25 mg.L⁻¹ ou em qualquer concentração inicial entre 0 a 100 mg.L⁻¹ até 0,6 mL.min⁻¹.

Figura 16: Curvas de superfície para a biodegradação individual de (a) benzeno, (b) tolueno e (c) o-xileno em diferentes vazões de alimentação e concentração de alimentação.

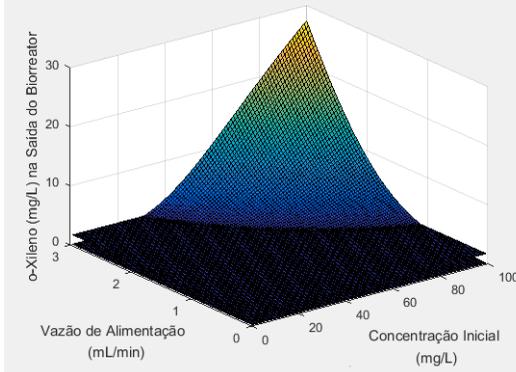
(a)



(b)



(c)



Muitos efluentes petroquímicos possuem misturas benzeno, tolueno e *o*-xileno em sua composição, por isso procurou-se avaliar as curvas rupturas para biodegradação tricomponente de BTX.

Para esse estudo variou-se a vazão de alimentação em 1, 2, 3 e 4 mL.min⁻¹ com uma concentração inicial de cada composto BTX em 50 mg.L⁻¹.

Na predição das curvas de rupturas tricomponente utilizou-se o modelo cinético de inibição competitiva, pois esse modelo mostrou-se estatisticamente melhor que os demais avaliados. Os parâmetros cinéticos utilizados são apresentados na Tabela 19. Esses são oriundos da média dos parâmetros obtidos no ajuste tricomponente apresentados na Tabela 16.

Tabela 19: Valores dos parâmetros cinéticos médios obtidos do ajuste da biodegradação tricomponente (BTX).

Parâmetros cinéticos	Benzeno	Tolueno	<i>o</i> -Xileno
$u_m a_v _{jk} (10^{-2}) \text{ (mg.L}^{-1}\text{.s}^{-1}\text{)}$	6,97	5,96	6,97
$K_s \text{ (mg.L}^{-1}\text{)}$	31,95	26,87	39,61

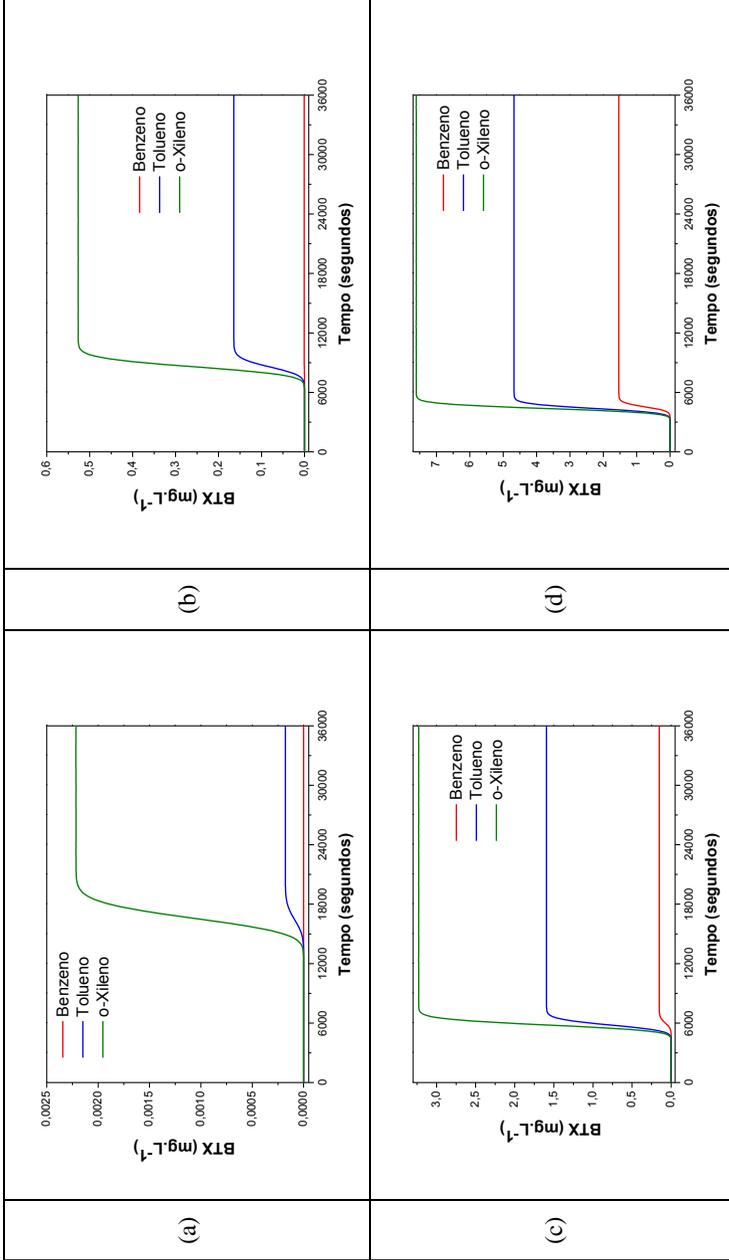
Nas Figuras 17 (a), (b), (c) e (d) são apresentados os resultados numéricos das curvas de ruptura para a biodegradação tricomponente. De uma forma geral observa-se que o composto *o*-xileno possui sempre a maior concentração residual na saída do biorreator, indicando que o biofilme tem menor afinidade com esse composto do que com tolueno e benzeno.

Também é possível observar que para as situações onde a vazão de alimentação é 1 e 2 mL.min⁻¹ a concentração residual na saída do biorreator para todos os compostos BTX é menor que o limite permitido pelo CONAMA. Com vazão de 3 mL.min⁻¹ somente o composto benzeno está abaixo do limite e para vazão de 4 mL.min⁻¹ nenhum dos compostos possui concentração abaixo do limite permitido.

Outro ponto importante de ser destacado é que em todos os casos estudados na predição da biodegradação monocomponente e multicomponente todas as condições restritivas da microescala e macroescala foram satisfeitas.

Na sequência serão apresentadas as principais conclusões obtidas no presente trabalho, além recomendações e sugestões para trabalhos futuros.

Figura 17: Curvas de ruptura de biodegradação multicomponente de BTX com concentração inicial de benzeno, tolueno e o-xileno de 50 mg.L⁻¹ e vazão de alimentação de 1 (a), 2 (b), 3 (c) e 4 mL.min⁻¹ (d).



6 CONCLUSÃO

O algoritmo de minimização de parâmetros desenvolvido neste trabalho foi capaz de estimar os parâmetros cinéticos da biodegradação dos compostos BTX em um reator de leito fixo com biomassa imobilizada, tanto em sistema monocomponente, quanto bicomponente e tricomponente.

Verificou-se que, para biodegradação individual dos compostos BTX, o uso modelo cinético de Monod é adequado para prever o comportamento experimental, pois com o uso desse modelo foram obtidos coeficientes de correlação entre os dados experimentais e preditos acima de 0,98.

Na biodegradação individual observa-se que o biofilme consegue biodegradar mais rapidamente o tolueno, seguido do benzeno e *o*-xileno.

Nos ajustes bicomponente e tricomponente verificou-se estatisticamente a existência de inibição competitiva na biodegradação de benzeno, tolueno e *o*-xileno.

Percebeu-se que no sistema tricomponente, o biofilme degrada mais rapidamente o composto benzeno, seguido do tolueno e do *o*-xileno, respectivamente. Isso pode estar relacionado com o número de radicais metílicos ligados a cada composto, quanto mais radicais metílicos, maior é a cadeia carbônica e, portanto, mais difícil será a biodegradação.

Com a otimização da biodegradação foi possível determinar condições ótimas de operação do biorreator na biodegradação monocomponente e tricomponente dos compostos BTX que atendem à resolução do CONAMA.

Algumas sugestões e recomendações são propostas para dar continuidade aos estudos desenvolvidos neste trabalho.

- Aplicar o algoritmo de minimização de parâmetros desenvolvido neste trabalho considerando sistema heterogêneo, compostos de duas fases na biodegradação com reação bioquímica;
- Testar o algoritmo de minimização aos outros sistemas de transferência de massa, como por exemplo adsorção ou troca iônica;
- Estudar e comparar a cinética de biodegradação dos compostos BTX em reatores em escala real com reatores de bancada.

REFERÊNCIAS

ALMEIDA, J. **Introdução à Indústria do Petróleo**. Rio Grande do Sul: FURB-CTI, 2006. 76 p.

ANDREWS, J. F. A mathematical model for the continuous culture of microorganisms utilizing inhibitory substrates. **Biotechnology and Bioengineering**, v. 10, p. 707-723, 1968.

BORDEN, R. C.; GOMEZ, C. A.; BECKER, M. T. Geochemical indicators of bioremediation. **Ground Water**, v. 33, n. 2, p. 180-189, 1995.

BRANDÃO, H. de L. **Transferência de massa no processo de biodegradação de efluentes líquidos em reatores com biofilme**. Tese de Doutorado, Universidade Federal de Santa Catarina, 2002.

CARDOZO, L. C. **Petróleo: do poço ao posto**. Rio de Janeiro: Qualitymark, 2005. 192 p.

COELHO, I.; BOAVENTURA, R.; RODRIGUES, A. Biofilm reactors: an experimental and modeling study of wastewater denitrification in fluidized-bed reactors of activated carbon particles. **Biotechnology and Bioengineering**, v. 40, p. 625-633, 1992.

COLNAGO, M. **Estudo da estabilidade do método das linhas usando a dinâmica de um cabo flexível**. Dissertação de Mestrado, Universidade Estadual Paulista, 2012.

CONAMA – CONSELHO NACIONAL DO MEIO AMBIENTE. Resoluções do CONAMA, n. 430, de 13/05/2011, Brasília, 2011.

CREMASCO, M. A. **Fundamentos da transferência de massa**. Campinas-SP: Editora Unicamp, 2002. 697 p.

DALTON, H.; STIRLING, D. I.; QUAYLE, J. R. Co-Metabolism. **Philosophical Transactions of the Royal Society of London**, v. 297, p. 481-496, 1982.

DOU, J.; LIU, X.; HU, Z. Substrate interactions during anaerobic biodegradation of BTEX by the mixed cultures under nitrate reducing conditions. **Journal of Hazardous Materials**, v. 158, p. 264-272, 2008.

FAN, L-S.; LEYVA-RAMOS, R.; WISECARVER, K. D.; ZEHNER, B. J. Diffusion of Phenol through a Biofilm Grown on Activated Carbon Particles in

a Draft-Tube Three-Phase Fluidized-Bed Bioreactor. **Biotechnology and Bioengineering**, v. 45, p. 279-286, 1990.

FARAH, M. A. **Petróleo e seus derivados: definição, constituição, aplicação, característica de qualidade**. Rio de Janeiro: LTC, 2012. 282 p.

FARHADIAN, M.; DUCHEZ, D.; VACHELARD, C.; LARROCHE, C. Monoaromatics removal from polluted water through bioreactors – A review. **Water Research**, v. 42, p. 1325-1341, 2008.

FEISTHER, V. A.; SOUZA, A. A. U.; TRIGUEROS, D. E. G.; MELLO, J. M. M. OLIVEIRA, D. SOUZA, S. M. A. G. U. Biodegradation kinetics of benzene, toluene and xylene compounds: microbial growth and evaluation of models. **Bioprocess and Biosystems Engineering**, v. 38, p. 1233-1241, 2015.

FREIRE, R. S.; PELEGRINI, R.; KUBOTA, L. T.; DURÁN, N. Novas tendências para o tratamento de resíduos industriais contendo espécies organocloradas. **Química Nova**, v. 23, p. 504-211, 2000.

GRANDY, C. P. L.; DAIGGER, G. T.; LIM, H. Y. C. **Biological Wastewater Treatment**. 2 ed. New York: Marcel Dekker, 1999. 1092 p.

HACKBARTH, F. V.; VILAR, V. J. P.; SOUZA, G. B.; SOUZA S. M. A. G. U.; SOUZA, A. A. U. Benzene, toluene and *o*-xylene (BTX) removal from aqueous solutions through adsorptive processes. **Adsorption**, v. 20, p. 577-590, 2014.

JINDROVÁ, E.; CHOCOVÁ, M.; DEMNEROVÁ, K.; BRENNER, V. Bacterial aerobic degradation of benzene, toluene, ethylbenzene and xylene. **Folia Microbiologica**, v. 47, p. 83-93, 2002.

JO, M.; RENE, E. R.; KIM, S.; PARK, H. An analysis of synergistic and antagonistic behavior during BTEX removal in batch system using response surface methodology. **Journal of Hazardous Materials**, v. 152, p. 1276-1284, 2008.

JUNIOR, G. L. S. Tratamento **Biológico de Efluentes – Fundamentos e Aplicações**. Rio de Janeiro: Interciência, 2013. 605 p.

LAGREGA, M. D.; BUCKINGHAM, P. L.; EVANS, J. C. **Hazardous Waste Management – Environmental Resources Management**. United States of America: McGraw Hill Inc. Publishers, 1994, p. 1116.

- LIANG, C. H.; CHIANG, P. H. Mathematical model of the non-steady-state adsorption and biodegradation capacities of BAC filters. **Journal Hazardous Materials**, v. 139, p. 316-322, 2006.
- LITTEJOHNS, J. V.; DAUGULIS, A. J. Kinetic and interactions of BTEX compounds during degradation by a bacterial consortium. **Process Biochemistry**, v. 43, p. 1068-1076, 2008.
- LUZ, A. D.; SOUZA, S. M. A. G. U.; LUZ, C.; REZENDE, R. V. P.; SOUZA, A. A. U. Multicomponent adsorption and desorption of BTX compounds using coconut Shell activated carbon: Experiments, mathematical modeling and numerical simulation. **Industrial & Engineering Chemistry Research**, v. 52, p. 7896-7911, 2013.
- MALISKA, C. R. **Transferência de calor e mecânica dos fluidos computacional**. 2 ed. Rio de Janeiro: LTC, 2013. 453 p.
- MAASS, D.; MAYER, D. A.; MORITZ, D. E.; OLIVEIRA, D.; SOUZA, A. A. U.; SOUZA, S. M. A. G. U. An evaluation of kinetic models in the biodesulfurization of synthetic oil by *Rhodococcus erythropolis* ATCC 4277. **Applied Biochemistry and Biotechnology**, V. 177, p. 759-770, 2015.
- MATHUR, A. K.; MAJUMDER, C. B.; CHATTERJEE, S. Combined removal of BTEX in air stream by using mixture of sugar cane bagasse, compost and GAC as biofilter media. **Journal of Hazardous Materials**, v. 148, p. 64-74, 2007.
- MEGGE, R. D.; DRAKE, J. F.; FREDRICKSON, A. G.; TSUCHIYA, H. M. Studies in the intermicrobial symbiosis. *Saccharomyces cerevisiae* and *Lactobacillus casei*. **Canadian Journal of Microbiology**, v. 18, p. 1733-1742.
- MELLO, J. M. M. **Modelagem matemática, simulação numérica e ensaios experimentais da biodegradação dos compostos BTX em um reator com biofilme**. Tese de Doutorado, Universidade Federal de Santa Catarina, 2012.
- MELLO, J. M. M.; BRANDÃO, H. L.; SOUZA, A. A. U.; SILVA, A.; SOUZA, S. M. A. G. U. Biodegradation of BTEX compounds in a biofilm reactor – Modeling and simulation. **Journal of Petroleum Science and Engineering**, v. 70, p. 131-139, 2010.
- MITTELMAN, M. W. Structure and functional characteristics of bacterial biofilms in fluid processing operations. **Journal of Dairy Science**, v. 81, n. 10, p 2760-2764, 1998.

MOHAMMED, N.; ALLAYLA, R. I. Modeling transport and biodegradation of BTX compounds in saturated sandy soil. **Journal of Hazardous Materials**, v. 54, p. 155-174, 1997.

MONOD, J. The growth of bacterial cultures. **Annual Review of Microbiology**, v. 3, p. 371-394, 1949.

MORTON, L. H. G.; SURMAN, S. B. Biofilms in biodeterioration – A Review. **International Biodeterioration & Biodegradation**, v. 34, p. 203-221, 1994.

NIELSEN, P. H.; JAHN, A.; PALMGREN, R. Conceptual model for production and composition of copolymers in biofilms. **Water Science and Technology**, v. 36, n. 1, p. 11-19, 1997.

ORTEGA, F. S.; ROCHA, K. M.; ZAIAT, M.; PANDOLFELLI, V. C. Use of ceramic foams produced via gelcasting in bioreactor for anaerobic treatment of wastewater. **Cerâmica**, v. 47, p. 199-2003, 2001.

PEDROZO, M. F. M.; BARBOSA, E. M.; CORSEUIL, H. X.; SCHNEIDER, M. R.; LINBARES, M. M. **Ecotoxicologia e avaliação de risco do petróleo**. Salvador: Centro de Recursos Ambientais, 2002. (Cadernos de referência ambiental; v. 12, 246 p.

PETROBRAS. **Exploração e Produção de Petróleo e Gás**. Petrobras. Disponível em : <<http://www.petrobras.com.br/pt/nossas-atividades/areas-de-atuacao/exploracao-e-producao-de-petroleo-e-gas/>>. Acesso em: 06 de outubro de 2015.

SARKAR, P.; RAI, A. R.; GHOSH, S. Degradation of aromatic petroleum hydrocarbons (BTEX) by a solvent tolerant bacterial consortium. **Journal of Urban and Environmental Engineering**, v. 7, n. 2, p. 274-279, 2013.

SCHMIDELL, W.; LIMA, U. de A.; AQUARONE, E.; BORZANI, W. **Biotecnologia Industrial: Engenharia Bioquímica**. São Paulo: Edgard Blucher, v. 2, 2001, 539 p.

SOUZA, S. M. A. G. U. Applications of biofilm in the degradation of contaminants in industrial effluents – A review. **SOAJ of Biochemistry and Biotechnology**, v. 1, p. 1-10, 2012.

SHURLE, M. L.; KARGI, F. **Bioprocess Engineering: Basic Concepts**. 2. ed. New Jersey: Prentice Hall, 2001. 479 p.

TIBURTIUS, E. R. L.; PERALTA-ZAMORA, P.; EMMEL, A. Treatment of gasoline-contaminated Waters by advanced oxidation processes. **Journal of Hazardous Materials**, v. 126, p. 86-90, 2005.

TIJHUIS, L.; HIJMAN, B.; VAN LOOSDRECHT, M. C. M. Influence of detachment, substrate loading and reactor scale on the formation of biofilms in airlift reactors. **Applied Microbiology and Biotechnology**, v. 45, p. 7-17, 1996.

THOMAS, J. E. (org.) **Fundamentos de Engenharia de Petróleo**. Rio de Janeiro, Interciência, 2001. 271 p.

TRIGUEIROS, D. E. G. **Avaliação da cinética de biodegradação dos compostos tóxicos: benzeno, tolueno, etilbenzeno, xileno (BTEX) e fenol**. Dissertação de Mestrado. Engenharia Química, Universidade Estadual do Oeste do Paraná, 2008.

TRIGUEROS, D. E. G.; MÓDENES, A. N.; KROUMOV, A. D.; ESPINOZA-QUINONES, F. R. Modeling of biodegradation process of BTEX compounds: kinetic parameters estimation by using Particle Swarm Global Optimizer. **Process Biochemistry**, v. 45, p. 1355-1361, 2010.

VERRIER, D.; MORTIER, B.; ALBAGNAC, G. Initial adhesion of methanogenic bacteria to polymers. **Biotechnology Letters**, v. 9, n. 10, p. 735-740, 1987.

VOICE, T. C.; PAK, D.; ZHAO, X.; SHI, J.; HICKEY, R. F. Biological activated carbon in fluidized bed reactors for the treatment of groundwater contaminated with volatile aromatic hydrocarbons. **Water Research**, v. 26, n. 10, p. 1389-1401, 1992.

WHITAKER, S. **Theory and applications of transport in porous media: the method of volume**. London: Klumec Academic, 1999. 219 p.

WU, H.; WANG, L.; ZHANG, J.; SHEN, Z.; ZHAO, J. Catalytic oxidation of benzene, toluene, and *p*-xylene over colloidal gold supported on zinc oxide catalyst. **Catalysis Communications**, v. 12, p. 859-865, 2011.

XAVIER, J. B.; PICIOREANU, C.; ALMEIDA, J. S.; VAN LOOSDRECHT, M. C. M. Monitoração e modelação da estrutura de biofilmes. **Boletim de Biotecnologia**, n. 76, p. 2 -13, 2003.