

UNIVERSIDADE FEDERAL DE SANTA CATARINA
CENTRO TECNOLÓGICO
DEPARTAMENTO DE ENGENHARIA QUÍMICA E ENGENHARIA DE ALIMENTOS
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA QUÍMICA

**BIODEGRADAÇÃO DOS COMPOSTOS BTEX EM UM
REATOR COM BIOFILME**

JOSIANE MARIA MUNERON DE MELLO

FLORIANÓPOLIS – SC
MAIO DE 2007

JOSIANE MARIA MUNERON DE MELLO

**BIODEGRADAÇÃO DOS COMPOSTOS BTEX EM UM
REATOR COM BIOFILME**

Dissertação de mestrado submetida ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química do Centro Tecnológico da Universidade Federal de Santa Catarina, como requisito à obtenção do título de Mestre em Engenharia Química.

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

Co-orientadores: Prof. Dr. Adriano da Silva

Dr^a. Heloisa de Lima Brandão

Florianópolis SC, 25 de maio de 2007.

BIODEGRADAÇÃO DOS COMPOSTOS BTEX EM UM REATOR COM BIOFILME

Josiane Maria Muneron de Mello

Dissertação de mestrado submetida ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química do Centro Tecnológico da Universidade Federal de Santa Catarina, como requisito à obtenção do título de Mestre em Engenharia Química.

Prof^a. Dr^a. Selene M. A. Guelli Ulson de Souza
Orientadora

Prof. Dr. Adriano da Silva
Co-orientador

Dr^a. Heloisa de Lima Brandão
Co-orientadora

Prof. Dr. Agenor Furigo Júnior
Coordenador do CPGENQ

Banca Examinadora:

Prof^a. Dr^a. Selene M. A. Guelli Ulson de Souza

Prof. Dr. Adriano da Silva

Dr^a. Heloisa de Lima Brandão

Prof. Dr. Pedro Henrique Hermes de Araújo

Prof. Dr. Clóvis Raimundo Maliska

Florianópolis SC, 25 de maio de 2007.

AGRADECIMENTOS

A Deus, por ter me dado a vida e as oportunidades no decorrer dela, por alimentar minhas esperanças, encorajando-me a seguir meu caminho com força, persistência e humildade.

Aos meus pais, Itacir e Geni, ao meu irmão, Jones, aos meus sogros, Antônio e Lurdes, pelo amor, ajuda, apoio e incentivo nos momentos difíceis. Ao Flávio e minha filha Juliana, pela presença sempre atenta, pelo amor, carinho, paciência, preocupação, compreensão e entusiasmo que proporcionaram forças para a realização deste trabalho.

A minha orientadora, Professora Selene Maria Arruda Guelli Ulson de Souza e ao Professor Antônio Augusto Ulson de Souza, pelos conhecimentos transmitidos, pela confiança e credibilidade empregada, e pela oportunidade de realizar este trabalho.

À Heloisa de Lima Brandão, por sua enorme disponibilidade e atenção dedicada, comentando e criticando nos momentos necessários com simpatia e boa disposição.

Ao Professor Adriano da Silva, por ter me guiado pelo melhor caminho, apoiando e ajudando a ampliar meus conhecimentos.

Ao Programa de Recursos Humanos da ANP, através do PRH 09/MECPETRO, que financiou e forneceu todo o suporte necessário para o desenvolvimento deste trabalho.

Ao Programa de Pós-graduação em Engenharia Química da UFSC, pela oportunidade de realizar o mestrado, ao Corpo Docente, pela troca de experiências e idéias, e em especial ao secretário Edevilson, pela paciência e simpatia mostrada em todas as ocasiões.

Ao Professor Ângelo, pela ajuda e conhecimento transmitido com o HPLC.

À Rosane Heinde, pela ajuda prestada nas análises de quantificação de biomassa.

Aos colegas do LABSIN-LABMASSA, pelo companheirismo nos bons e maus momentos e agradável convívio que me proporcionaram a amizade compartilhada.

Ao Israel Zamporlini, pelo auxílio no período experimental e pelo carisma.

Aos amigos Ana Paula, Fernanda Cortina, Fernanda Nesi, Jucélio, Lorena, Felipe, Sara, Suzy, pela amizade, incentivo e colaboração no desenvolvimento deste trabalho.

Quero expressar os meus agradecimentos e o meu profundo reconhecimento aos grandes amigos, que embora não citados nominalmente, forneceram coragem e que de alguma forma contribuíram para vencer mais este desafio.

*“Descobri como é bom chegar quando se tem paciência.
E para se chegar, onde quer que seja,
aprendi que não é preciso dominar a força, mas a razão.
É preciso, antes de mais nada, querer.”*
(Amyr Klink)

**Ao meu esposo Flávio e à minha filha Juliana,
por todo amor, carinho e compreensão
nesta caminhada.**

SUMÁRIO

LISTA DE TABELAS	7
LISTA DE FIGURAS	8
SIMBOLOGIA	10
RESUMO	14
ABSTRACT	15
CAPÍTULO I – INTRODUÇÃO	16
CAPÍTULO II – REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	20
2.1 A INDÚSTRIA DO PETRÓLEO	20
2.1.1 O Petróleo	21
2.1.2 Processos de Refino	21
2.2 GERAÇÕES DE EFLUENTES NAS INDÚSTRIAS DE PETRÓLEO	25
2.3 TOXICIDADE	29
2.4 TRATAMENTOS DOS EFLUENTES	32
2.5 BIOFILMES	36
2.6 ESTUDOS EM BIORREADORES	41
2.6.1 Biorreatores com Biomassa Aderida	44
2.6.2 Biorreatores com Biomassa em Suspensão	48
2.7 CINÉTICAS DE DEGRADAÇÃO	49
2.8 MODELAGEM MATEMÁTICA DE BIORREADORES COM BIOFILME	53
CAPÍTULO III – METODOLOGIA DE SOLUÇÃO	57
3.1 MODELAGEM MATEMÁTICA	57
3.1.1 Formulação da Microescala	58
3.1.2 Formulação da Macroescala	61
3.1.3 Condições Iniciais e de Contorno do Modelo	65
3.2 PARÂMETROS DO MODELO	66
3.2.1 Coeficiente de Dispersão Total na Macroescala	66
3.2.2 Porosidade na Microescala	67
3.2.3 Massa Específica do Biofilme Seco	67
3.2.4 Difusividade Efetiva na Microescala	67
3.2.5 Difusividade Efetiva na Macroescala	68
3.2.6 Área Superficial por Unidade de Volume na Macroescala	68
3.2.7 Área Superficial por Unidade de Volume na Microescala	69
3.2.8 Coeficiente Convectivo de Transferência de Massa	69
3.2.9 Parâmetros Cinéticos	69
3.3 FORMULAÇÃO NUMÉRICA	70
3.3.1 Método de Volumes Finitos	71
3.3.2 Discretização da Equação pelo Método de Volumes Finitos	71
3.3.3 Discretização da Condição de Contorno	80
3.3.4 Algoritmo Computacional	80
CAPÍTULO IV – MATERIAL E MÉTODOS	81
4.1 MATERIAL	81
4.1.1 Composição Mineral do Meio de Cultura	81
4.1.2 Inóculo	82
4.1.3 Material Suporte para Imobilização da Biomassa – Carvão Ativado	83
4.1.4 Reatores	83

4.2 MÉTODOS ANALÍTICOS	84
4.2.1 Sólidos Totais, Sólidos Voláteis Totais e Sólidos Suspensos Voláteis	84
4.2.2 Concentração de Oxigênio	84
4.2.3 pH	84
4.2.4 Análise de DQO	84
4.2.5 Quantificação da Biomassa	84
4.2.6 Análises Cromatográficas	85
4.3 PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL	86
4.3.1 Imobilização e Adaptação da Biomassa Aeróbia	86
4.3.2 Teste de Volatilização	87
4.3.3 Obtenção da Cinética de Degradação	88
4.3.4 Teste de Adsorção	89
4.3.5 Teste de Toxicidade	89
CAPÍTULO V – RESULTADOS E DISCUSSÃO	91
5.1 RESULTADOS EXPERIMENTAIS	91
5.1.1 Curvas de Degradação dos Compostos BTEX	92
5.1.2 Teste de Toxicidade Aguda com <i>Daphnia Magna</i>	97
5.2 RESULTADOS NUMÉRICOS	98
5.2.1 Validação da Formulação Matemática e da Metodologia Numérica	99
5.2.2 Teste da Malha Computacional e do Passo de Tempo	104
5.2.3 Simulação da Biodegradação dos Compostos BTEX em um Biorreator	107
CAPÍTULO VI – CONCLUSÕES E SUGESTÕES	121
REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	124
APÊNDICE A	129
APÊNDICE B	134
APÊNDICE C	137
APÊNDICE D	139
APÊNDICE E	142
APÊNDICE F	145
APÊNDICE G	147

LISTA DE TABELAS

Tabela 2.1 – Composição média dos efluentes de refinarias (WORLD BANK GROUP, 1998).....	27
Tabela 2.2 – Padrões de lançamento dos compostos BTEX	32
Tabela 3.1 – Valores da difusividade molecular dos compostos BTEX	67
Tabela 4.1 – Composição do meio mineral para desenvolvimento dos microrganismos.....	82
Tabela 5.1 – Valores da concentração dos compostos BTEX presentes nos biorreatores, após 3 e 4 horas da alimentação [mg/L].....	92
Tabela 5.2 – Valores da velocidade de degradação, concentração celular e constante de meia saturação obtidos experimentalmente e encontrados na literatura.....	94
Tabela 5.3 – Resultados do teste de toxicidade aguda	97
Tabela 5.4 – Parâmetros utilizados para o cálculo das condições restritivas específicas e para obtenção dos perfis de concentração	100
Tabela 5.5 – Valores das condições restritivas específicas	101
Tabela 5.6 – Condições e parâmetros necessários para a determinação dos perfis de concentração dos compostos BTEX.....	107

LISTA DE FIGURAS

Figura 2.1 – Esquema da degradação de uma substância orgânica por um microrganismo (adaptado de EPA, 1996).....	33
Figura 2.2 – Processos envolvidos na formação de biofilmes (XAVIER <i>et al.</i> , 2003).....	38
Figura 3.1 – Esquema representativo de um reator com biofilme – apresentação das diferentes escalas (adaptado de BRANDÃO, 2002).	58
Figura 3.2 – Volume de controle elementar unidimensional e seus vizinhos.	71
Figura 4.1 – Biorreatores utilizados nos ensaios para obtenção das cinéticas.	83
Figura 5.1 – Curva de degradação do benzeno (a), tolueno (b), o-xileno (c) e etilbenzeno (d), em relação ao tempo.	93
Figura 5.2 – Esquema representativo do reator utilizado por Mohammed e Allayla (1997).	99
Figura 5.3 – Perfil de concentração do tolueno – concentração de alimentação 10 mg/L e velocidade de alimentação 2 m/dia – ao longo do biorreator. Comparação entre o resultado obtido neste trabalho e o resultado o experimental apresentado por Mohammed & Allayla (1997).....	102
Figura 5.4 – Perfil de concentração do benzeno – concentração de alimentação 50 mg/L e velocidade de alimentação 4 m/dia – ao longo do biorreator. Comparação entre o resultado obtido neste trabalho e o resultado o experimental apresentado por Mohammed & Allayla (1997).....	103
Figura 5.5 – Perfil de concentração experimental e simulado dos compostos BTX ao longo do biorreator para concentração de alimentação 50 mg/L e velocidade de alimentação de 1 m/dia.	104
Figura 5.6 – Perfil de concentração do benzeno ao longo do biorreator, para uma vazão de alimentação de 0,23 mL/s e diferentes volumes de controle da malha computacional.....	105
Figura 5.7 – Perfil de concentração do benzeno ao longo do biorreator, para uma vazão de alimentação de 230 mL/s e para diferentes passos de tempo.	106
Figura 5.8 – Perfil de Concentração do benzeno (a), tolueno (b), o-xileno (c) e etilbenzeno (d), para diferentes concentrações na alimentação e vazão de alimentação de 0,23 mL/s.....	108
Figura 5.9 – Perfil de Concentração do benzeno ao longo do reator para diferentes concentrações de benzeno na alimentação a uma vazão de 230 mL/s.	109
Figura 5.10 – Perfil de Concentração do tolueno ao longo do reator para diferentes concentrações de tolueno na alimentação a uma vazão de 230 mL/s.....	110
Figura 5.11 – Perfil de Concentração do etilbenzeno ao longo do reator para diferentes concentrações de etilbenzeno na alimentação a uma vazão de 230 mL/s.	110
Figura 5.12 – Perfil de Concentração do o-xileno ao longo do reator para diferentes concentrações de o-xileno na alimentação a uma vazão de 230 mL/s.	111
Figura 5.13 – Perfil de Concentração dos compostos BTEX para diferentes comprimentos do biorreator.....	112
Figura 5.14 – Perfil de concentração do benzeno ao longo do biorreator, para diferentes vazões de alimentação.	113
Figura 5.15 – Perfil de concentração do tolueno ao longo do biorreator, para diferentes vazões de alimentação	113

Figura 5.16 – Perfil de concentração do etilbenzeno ao longo do biorreator, para diferentes vazões de alimentação.	114
Figura 5.17 – Perfil de concentração do o-xileno ao longo do biorreator, para diferentes vazões de alimentação.	114
Figura 5.18 – Perfil de concentração do benzeno ao longo do biorreator, para diferentes porosidades do leito.	115
Figura 5.19 – Perfil de concentração do tolueno ao longo do biorreator, para diferentes porosidades do leito.	116
Figura 5.20 – Perfil de concentração do etilbenzeno ao longo do biorreator, para diferentes porosidades do leito.	116
Figura 5.21 – Perfil de concentração do o-xileno ao longo do biorreator, para diferentes porosidades do leito.	117
Figura 5.22 – Perfil de concentração do benzeno ao longo do biorreator, para diferentes áreas do biorreator.	118
Figura 5.23 – Perfil de concentração do tolueno ao longo do biorreator, para diferentes áreas do biorreator.	118
Figura 5.24 – Perfil de concentração do etilbenzeno ao longo do biorreator, para diferentes áreas do biorreator.	119
Figura 5.25 – Perfil de concentração do o-xileno ao longo do biorreator, para diferentes áreas do biorreator.	119

SIMBOLOGIA

A	Área de seção transversal [m^2]
A_i	Coefficientes da equação discretizada onde $i = p, e, w, p'$
$A_{\gamma e}$	Área da fase γ na região de entrada e saída do domínio [m^2]
$A_{\gamma\kappa}$	Área da interface entre as fases $\gamma\kappa$ [m^2]
$A_{\sigma e}$	Área da fase σ na região de entrada e saída do domínio [m^2]
$A_{\beta e}$	Área da fase β na região de entrada e saída do domínio [m^2]
$a_v _{\beta\sigma}$	Área superficial por unidade de volume na macroescala [m^{-1}]
$a_v _{\gamma\kappa}$	Área superficial por unidade de volume na microescala [m^{-1}]
b	Variável de fechamento [m]
$b_{A\beta}$	Variável de fechamento na fase β [m]
$b_{A\sigma}$	Variável de fechamento na fase σ [m]
BTEX	Benzeno, tolueno, etilbenzeno e xileno
C_A	Concentração da espécie química A [mg/L]
$\{C_A\}$	Concentração média espacial da espécie química A , em condições de equilíbrio mássico local [mg/L]
$\langle C_A \rangle^\gamma$	Concentração média intrínseca da espécie química A na fase γ [mg/L]
$C_{A\beta}$	Concentração pontual da espécie química A na fase β [mg/L]
$C_{A\sigma}$	Concentração pontual da espécie química A na fase σ [mg/L]
$\langle C_{A\beta} \rangle^\beta$	Concentração média intrínseca da espécie química A na fase β [mg/L]
$\langle C_{A\sigma} \rangle^\sigma$	Concentração média intrínseca da espécie química A na fase σ [mg/L]
D	Tensor dispersão hidrodinâmica [m^2/s]
D^*	Tensor dispersão total [m^2/s]
D_{Aw}	Difusividade molecular da espécie química A em água [m^2/s]
d_p	Diâmetro da partícula [m]
d_s	Diâmetro médio do suporte [m]
$Deff _{\beta\sigma}$	Difusividade efetiva na interface $\beta\text{-}\sigma$ [m^2/s]

$Deff _{\gamma\kappa}$	Difusividade efetiva na interface γ - κ [m^2/s]
D_γ	Difusividade molecular da espécie química A na fase γ [m^2/s]
D_β	Difusividade molecular da espécie química A na fase β [m^2/s]
D_σ	Difusividade molecular da espécie química A na fase σ [m^2/s]
$D_{\beta\sigma}$	Difusividade molecular mista [m^2/s]
$F(r,t)$	Função genérica do raio e do tempo
$G(r)$	Função genérica do raio
h	Coefficiente convectivo de transferência de massa [m/s]
$H(r)$	Função genérica do raio
I	Tensor identidade
$I(r)$	Função genérica do raio
k	Valor relativo à fase sólida da microescala
K_A	Constante de meia saturação relativo à espécie química A [mg/L]
K_i	Constante de inibição pelo substrato [mg/L]
K_M	Constante de meia saturação de Michaelis-Menten [mg/L]
K_p	Constante de inibição pelo produto [mg/L]
K_s	Constante de saturação do substrato [mg/L]
K_0	Constante cinética de ordem zero [$mg/(L s)$]
K_1	Constante cinética de primeira ordem [h^{-1}]
ℓ_γ	Comprimento característico da microescala [m]
$n_{\beta\sigma}$	($=n_{\sigma\beta}$), Vetor unitário normal a área $A_{\beta\sigma}$
$n_{\gamma\kappa}$	Vetor unitário normal a área $A_{\gamma\kappa}$
P	Concentração de Produto [mg/L]
Q	Vazão volumétrica [m^3/s]
r	Vetor posição [m]
r	Velocidade de consumo do substrato [$mg/(L s)$]
r_o	Raio do volume de controle da microescala [m]
r_A'''	Velocidade de reação de biodegradação relativa à espécie química A [$mg/(L s)$]
Re_p	Número de Reynolds da partícula
R_{mA}	Velocidade máxima de reação da espécie química A [$mg/(L s)$]
$R_{mA\beta}$	Velocidade máxima de reação da espécie química A na fase β [$mg/(L s)$]

$R_{m\acute{a}x}$	Velocidade maxima de reação de biodegradação do substrato [mg/(L s)]
S	Concentração de substrato [mg/L]
S	Termo fonte
S_0	Concentração de substrato no instante inicial [mg/L]
Sh_p	Numero de Sherwood
Sc	Numero Schmidt
t	Tempo [s]
t^*	Tempo característico do processo [s]
V_γ	Volume da fase γ [m ³]
V_ω	Volume de controle da macroescala [m ³]
v_β	Velocidade do fluido [m/s]
$\langle v_\beta \rangle^\beta$	Velocidade média intrínseca do fluido [m/s]
\tilde{v}_β	Desvio espacial da velocidade [m/s]
X	Concentração de microrganismos [mg/L]
X_0	Concentração de microrganismos no instante inicial [mg/L]
$Y_{X/S}$	Fator de conversão substrato a células
Z	Comprimento do biorreator [m]
z	Variável de distância na direção longitudinal do biorreator [m]

Letras Gregas

ε_k	Porosidade da fase sólida na microescala
ε_γ	Porosidade da fase fluida na microescala
ε_σ	Porosidade da fase sólida na macroescala
ε_β	Porosidade da fase fluida na macroescala
ρ_b	Massa específica do biofilme seco [mg/cm ³]
θ	Parâmetro ponderal
ρ_β	Massa específica do fluido [mg/m ³]
μ_β	Viscosidade dinâmica do fluido [mg/(m s)]
δ	Espessura do biofilme [m]

δ_f	Espessura da camada de filme estagnada [m]
Δt	Intervalo de tempo de integração [s]
Δz	Comprimento de um volume elementar [m]
μ^*	Velocidade específica de crescimento [h^{-1}]
μ_m^*	Velocidade específica máxima de crescimento celular [h^{-1}]
β	Valor relativo à fase fluida da macroescala
σ	Valor relativo à fase sólida da macroescala
γ	Valor relativo à fase líquida da microescala
λ	Comprimento de onda [mm]

Índices Inferiores

A	Refere-se à espécie química A
w, e	Ponto de localização das propriedades nas faces do volume de controle centrado em P
W, E	Ponto de localização das propriedades no centro do volume de controle centrado em P

Índices Superiores

0	Condição inicial
n	Contador

RESUMO

Atualmente diversos estudos estão sendo realizados com o objetivo de desenvolver unidades de tratamento de efluentes mais compactas que operem com maior flexibilidade e com um bom desempenho na remoção de compostos tóxicos como os BTEX (benzeno, tolueno, etilbenzeno e xilenos). Os compostos BTEX presentes nestes efluentes apresentam um elevado potencial de poluição, representando um sério risco ao meio ambiente e ao ser humano, sendo que o benzeno é considerado o mais tóxico, fato este que está relacionado diretamente ao seu potencial carcinogênico e mutagênico. Os maiores avanços na área de tratamento biológico de efluentes líquidos foram alcançados através de processos que utilizam biofilmes suportados em materiais inertes particulados que, através do processo de biodegradação, são capazes de degradar compostos tóxicos. Estes processos com biofilme aderido apresentam como vantagens: maior concentração de biomassa retida com uma atividade metabólica mais elevada; aplicação de maior carga orgânica; apresentam grande área de transferência de massa entre as fases; instalações mais compactas; sistemas mais estáveis e possuem uma maior capacidade para tolerar poluentes recalcitrantes e tóxicos que os processos convencionais. As operações favoráveis para operar plantas industriais que visam à biodegradação de compostos químicos podem ser preditas através da modelagem matemática e simulação numérica dos fenômenos envolvidos. No presente trabalho é utilizado um modelo de uma única equação para descrever o perfil de concentração dos compostos BTEX ao longo de um biorreator com biofilme em leito fixo, sendo que a equação considera os diferentes mecanismos que controlam a transferência de massa, tais como: efeitos de dispersão, convecção e reação na fase líquida, difusão e reação dentro do biofilme seguindo a cinética de reação de Michaelis-Menten. Este modelo matemático é válido desde que a condição de equilíbrio mássico local seja respeitada. Os parâmetros cinéticos dos compostos BTEX foram obtidos experimentalmente em um biorreator de leito fixo, em batelada, com biomassa imobilizada em carvão ativado sendo alimentado diariamente com solução de nutrientes e BTEX. Os ensaios experimentais mostraram que a biomassa presente no interior do biorreator é capaz de degradar todo o composto em um tempo de aproximadamente 300 minutos. A equação utilizada no modelo é discretizada utilizando o método de volumes finitos. O estudo utiliza um modelo computacional desenvolvido em linguagem Fortran para a simulação de diferentes parâmetros do processo a fim de prever a remoção dos compostos indesejáveis. Os parâmetros estudados foram: concentração de alimentação do composto, vazão de alimentação, área e comprimento do biorreator e a porosidade do leito. Os resultados obtidos através da simulação foram comparados com resultados experimentais encontrados na literatura, apresentando boa concordância. Os resultados das simulações mostraram que todos os parâmetros avaliados influenciam a biodegradação dos compostos BTEX, e que o modelo matemático e a metodologia numérica podem ser usados como uma ferramenta para prever o comportamento dinâmico e estacionário do processo de biodegradação podendo ser utilizado para determinar condições operacionais economicamente ótimas do sistema.

Palavras chave: Biodegradação. Biofilme. BTEX. Simulação. Método dos Volumes Finitos.

ABSTRACT

Recently several studies are being carried out in order to develop units of effluent treatment more compact that operate with larger flexibility and with a good performance in the removal toxic compounds, as the BTEX (benzene, toluene, ethylbenzene and xylene). The compounds BTEX inside of this effluent have presented a high potential of pollution, representing a serious risk to the environment and to the human being, once the benzene is considered the most toxic one, fact this which is related directly to its mutagenic potential and malignant tumor. The great improvements in the field of biological treatment of liquid effluent were reached through the process that uses biofilm supported in particle inert materials that is capable of degrading toxic compounds by the process of biodegradation. These processes with an attached biofilm have presented some advantages, such as: larger biomass concentration retained with a more raised metabolic activity; application of a larger organic load; they have presented a great area of mass transfer between the phases, more compact installations, more stable systems and a larger capacity to tolerate recalcitrant and toxic pollutants than conventional processes. The favorable operations to operate industrial design that aim at the biodegradation of chemical compounds can be predicted through mathematical modeling and numerical simulation of the mass transfer phenomena. The present work uses a model of one single equation to describe the concentration profile of BTEX compounds throughout a fixed bed bioreactor with biofilm, once the equation considers the different mechanisms that control the mass transfer, such as: dispersion, convection and reaction effects in the liquid phase; diffusion and reaction inside the biofilm following the Michaelis-Menten's reaction kinetic. This mathematical model is valid since the local mass equilibrium condition is respected. The kinetic parameters of BTEX compounds were experimentally obtained in a fixed bed bioreactor in batch with biomass immobilized in activated-carbon being fed daily with solution of nutrients and BTEX. The experimental tests showed that the biomass inside of bioreactor is capable to degrade all compounds in a time of approximately 300 minutes. The equation used in the model is discretized using the finite volume method. This study uses a computational model developed in language FORTRAN to simulate various process parameters in order to predict the undesirable compounds removal. The studied parameters were: feed compound concentration, feed flow, area and length bioreactor and the bed porosity. The results obtained by simulation were compared with experimental results found in literature, presenting good correlation. The results of the simulations showed that all evaluated parameters influence the biodegradation of compounds BTEX, and that the mathematical model and the numerical methodology can be used as a tool to predict the dynamic and stationary behavior of biodegradation process being able to be used to determine optimum economically operational conditions of the system.

Key word: Biodegradation. Biofilm. BTEX. Simulation. Finite Volume Method.

CAPÍTULO I

INTRODUÇÃO

No Brasil, os efluentes em grande parte dos centros urbanos e das áreas industriais não são devidamente tratados, sendo lançados indiscriminadamente nos corpos d'água, comprometendo a fauna, a flora e a qualidade de vida da população. Assim pesquisas sobre tratamentos de efluentes vêm se intensificando ao longo do tempo, sendo crescente o interesse em novas tecnologias.

As indústrias petroquímicas são responsáveis pela geração de grandes quantidades de efluentes líquidos que são formados durante as etapas de produção, transporte e refino. Estes efluentes muitas vezes apresentam um elevado potencial de toxicidade, especialmente hidrocarbonetos de elevada massa molecular e de difícil tratamento têm sido objeto de estudo dos mais diversos ramos científicos. Reduzir e controlar a poluição tem sido um desafio para a indústria, especialmente porque o impacto ambiental e os acidentes ecológicos são dois fatores ainda não totalmente dominados.

Os compostos: benzeno, tolueno, etilbenzeno e xilenos, também conhecidos por BTEX, gerados nas refinarias, apresentam um potencial de poluição maior pelo fato de serem compostos mais hidrossolúveis do petróleo (TIBURTIUS *et al.*, 2004).

Considerando estes aspectos, estudos estão sendo realizados para desenvolver unidades de tratamento mais compactas que operem com maior flexibilidade e com um bom desempenho na remoção dos compostos BTEX.

Inúmeras pesquisas indicam a degradação biológica como sendo o principal mecanismo para a minimização das características tóxicas de poluentes. A opção de desenvolvimento de tecnologia de regeneração de efluentes por degradação biológica se deve ao fato desta não necessitar de adição de produtos químicos. Esta técnica fundamenta-se em um processo através do qual microrganismos degradam contaminantes a simples produtos para obter energia necessária à sua sobrevivência. As pesquisas confirmam também que os compostos BTEX podem ser biodegradados sob condições aeróbias e anaeróbias.

Os processos biológicos de tratamento de esgoto encontram-se atualmente bastante desenvolvidos, permitindo o tratamento de uma larga variedade de efluentes industriais e

domésticos. Uma das maiores contribuições para essa evolução foi o desenvolvimento de processos que utilizam biofilmes suportados em materiais inertes particulados. O biofilme pode ser definido como sendo um conjunto de microrganismos e de produtos extracelular associados a uma superfície sólida. Nesses processos o substrato requerido para o consumo interno no biofilme é transportado pelo processo de difusão.

Biorreatores com biofilme aderido apresentam como vantagens: maior concentração de biomassa retida com uma atividade metabólica mais elevada, maior eficiência na remoção de DBO, aplicação de maior carga orgânica; apresentam grande área de transferência de massa entre as fases, a não colmatação e instalações mais compactas. O biofilme por ser um ecossistema no qual coabitam muitas espécies de microrganismos sujeitas a interações, o que torna as culturas aderidas menos afetadas pelas condições ambientais tais como: temperatura, pH, concentração de nutrientes, produtos metabólitos e substâncias tóxicas (BRANDÃO, 2002; NARDI *et al.*, 2005; HSIEN & LIN, 2005).

Diversos são os tipos de reatores que utilizam biomassa aderida: filtro biológico de percolação (“*trickling filters*”) e biofiltros ou filtros submersos, que são processos com suporte fixo; e os que apresentam suporte móvel: discos biológicos (“*rotating biological contactor*”) reatores de leito expandido, fluidizado e “*airlift*”.

Um biorreator de leito fixo é um reator tubular com biomassa imobilizada a um suporte imóvel e é utilizado para o tratamento de águas residuárias. De acordo com Nardi *et al.* (2005), este reator apresenta um grande potencial para a aplicação em grande escala, pois é um reator que permite a formação de uma grande massa de microrganismos aderidos, obtendo um contato biomassa-efluente adequado, reduzindo assim o tempo de retenção hidráulica para cargas orgânicas relativamente elevadas.

Para que seja possível conhecer a concentração de um determinado substrato, é necessário que se tenham equações cinéticas apropriadas para prever a velocidade de reação em diferentes sistemas, que considerem as variáveis que afetam significativamente a velocidade de biodegradação (LARSON, 1980, citado em BRANDÃO, 2002). Informações sobre a cinética de biodegradação de um composto são importantes porque caracterizam o tempo de permanência deste no meio, permitem prever o nível provável em um tempo futuro e possibilitam avaliar se ele será eliminado em um determinado tempo ou distância de sua descarga.

Modelagem de reatores com biofilme tem sido realizada por vários autores. Os modelos cinéticos comumente utilizados para representar processos biológicos são: cinéticas

de reações de ordem zero e de primeira ordem, cinética de reação instantânea, cinéticas de Monod e de Michaelis-Menten.

As operações favoráveis para operar plantas industriais que visam à biodegradação de compostos químicos podem ser preditas através da modelagem e simulação numérica dos fenômenos envolvidos. O objetivo principal da modelagem matemática e simulação numérica, como ferramenta do desenvolvimento tecnológico de processos de biodegradação, é prever o comportamento dinâmico e estacionário do processo, inclusive em condições não testadas experimentalmente, possibilitando a determinação das condições operacionais economicamente ótimas do sistema, auxiliando no projeto de otimização em escala real, envolvendo a simulação do comportamento do sistema em diferentes condições de operação. Desta forma, cada vez mais esta ferramenta é utilizada, pois confere economia de investimento e de tempo. Para que a simulação numérica represente a realidade, os modelos matemáticos devem descrever adequadamente os fenômenos envolvidos no processo.

Brandão *et al.* (2001) apresentaram um modelo que utiliza uma única equação para descrever a concentração de substrato em um biorreator com biofilme. Este modelo considera os diferentes mecanismos que controlam a transferência de massa, tais como: efeitos de dispersão, convecção e reação na fase líquida, difusão e reação dentro do biofilme.

Este trabalho tem como objetivo a utilização do modelo matemático de uma única equação, desenvolvido por Brandão (2002), para simular a biodegradação dos compostos benzeno, tolueno, etilbenzeno e o-xileno presentes em efluentes líquidos da Indústria Petroquímica, utilizando biofilmes. O modelo cinético utiliza a expressão de Michaelis-Menten.

Este trabalho também visa determinar através de procedimentos experimentais realizados em um biorreator em batelada agitado, utilizando carvão ativado como suporte para a biomassa, a cinética de degradação microbiológica de derivados petroquímicos (BTEX).

Os parâmetros cinéticos obtidos experimentalmente são utilizados no modelo para simulação de uma coluna de biofilme em leito fixo, utilizando partículas de carvão, onde o efluente percola no sentido descendente pelos espaços vazios entre as partículas.

A Equação que descreve o processo de transferência de massa ao longo do biorreator foi discretizada utilizando o método dos volumes finitos. A formulação explícita é utilizada.

Com o objetivo de validar o programa desenvolvido fez-se uma comparação com resultados experimentais encontrados na literatura para o consumo do benzeno e tolueno.

O presente trabalho de dissertação é composto por seis capítulos, sendo que os demais capítulos enfocam uma área específica conforme descrito a seguir:

CAPÍTULO II – REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

Neste capítulo são apresentados os principais trabalhos encontrados na literatura sobre os efluentes das refinarias de petróleo, juntamente com seu impacto ambiental. São igualmente apresentados alguns sistemas de reatores utilizados em sistema de tratamento de efluentes, especialmente reatores com biofilme. Apresentam-se ainda os fundamentos do tratamento biológico, destacando-se particularmente a degradação biológica dos compostos BTEX, a modelagem matemática de reatores com biofilme fixo e os modelos cinéticos de biodegradação.

CAPÍTULO III – FORMULAÇÃO DO PROBLEMA

É apresentado, neste capítulo, o modelo matemático proposto por Brandão (2002) que descreve o processo de transferência de massa com reação bioquímica em um reator com biofilme. São apresentadas também as equações utilizadas para calcular os parâmetros do modelo e a metodologia numérica empregada para a solução da equação governante.

CAPÍTULO IV – MATERIAL E MÉTODOS

Neste capítulo é apresentado o procedimento experimental juntamente com os materiais utilizados e métodos de análise para obtenção dos parâmetros cinéticos da biodegradação dos compostos BTEX.

CAPÍTULO V – RESULTADOS E DISCUSSÃO

Os resultados obtidos no laboratório para obtenção dos parâmetros cinéticos e os resultados obtidos numericamente são apresentados e discutidos neste capítulo. Os resultados numéricos são comparados com os resultados experimentais encontrados na literatura. É realizado também um estudo de sensibilidade paramétrica, no processo de biodegradação dos compostos BTEX em um biorreator de leito fixo utilizando carvão ativado como suporte, visando avaliar a influência de alguns parâmetros importantes do processo tais como: concentração do BTEX na alimentação, vazão de alimentação, área do biorreator e porosidade do leito.

CAPÍTULO VI – CONCLUSÕES E SUGESTÕES

São apresentadas, neste capítulo, as principais conclusões obtidas neste trabalho, e as sugestões para o desenvolvimento de trabalhos futuros.

CAPÍTULO II

REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

Neste capítulo serão abordados alguns aspectos fundamentais sobre o processo de transferência de massa em um reator biológico com biofilme, utilizado em tratamento de efluentes líquidos, incluindo processos biológicos para tratamento de efluentes, formação do biofilme, modelagem matemática de reatores com biofilme e cinéticas de biodegradação. Será dada ênfase à Indústria Petroquímica, bem como à geração de efluentes e à toxicidade dos compostos BTEX.

2.1 A INDÚSTRIA DO PETRÓLEO

A indústria nacional do petróleo tem uma importante participação na economia brasileira. Desde a descoberta do primeiro poço de petróleo em Lobato, na Bahia, em 1939, passando pela criação da PETROBRÁS em 1953, desenvolveu-se uma importante estrutura de exploração, produção, refino e distribuição de petróleo e derivados.

O parque de refino brasileiro é composto por treze refinarias, sendo que onze pertencem ao grupo Petrobrás e as outras duas pertencentes a grupos privados. As refinarias diferem não apenas em complexidade tecnológica, mas também em relação às matérias-primas processadas e aos mercados aos quais atendem.

A produção nacional de petróleo foi de 1.552 mil barris de petróleo por dia em 2003. Esta produção representa 2% da produção mundial e coloca o Brasil como o 15º maior produtor mundial de petróleo. Em termos de refino o Brasil tem uma capacidade instalada de processamento de 1.897 mil barris de petróleo por dia, representando 5,26% da capacidade mundial e o 12º lugar entre os maiores refinadores de petróleo (ANP, 2006).

Nas refinarias, o petróleo é submetido a diversos processos pelos quais se obtém grande diversidade de derivados: gás liquefeito de petróleo (GLP) ou gás de cozinha, gasolina, naftas, óleo diesel, gasóleos, querosenes de aviação e de iluminação, óleo combustível, asfalto, lubrificantes, solventes, parafinas, coque de petróleo e resíduos. As parcelas dos derivados produzidos em determinada refinaria variam de acordo com o tipo de

petróleo processado. Assim, petróleos mais leves dão maior quantidade de gasolina, GLP e naftas, que são produtos leves. Já os petróleos pesados resultam em maiores volumes de óleos combustíveis e asfaltos. No meio da cadeia estão os derivados médios, como o óleo diesel e o querosene (CLICK MACAÉ, 2006).

O principal objetivo dos processos de refinação é a obtenção da maior quantidade possível de derivados de alto valor comercial, ao menor custo operacional possível, com a máxima qualidade, minimizando-se ao máximo a geração de efluentes líquidos, gasosos e resíduos sólidos.

2.1.1 O Petróleo

O petróleo se formou há milhões de anos, quando a matéria orgânica derivada de organismos marinhos e terrestres, e depositada em ambientes sedimentares, maturou-se pela ação de microrganismos, calor e pressão.

O petróleo não é uma substância uniforme e suas características variam muito com a sua localização geográfica, fonte da matéria-prima, história geológica e varia até mesmo em um único campo. O petróleo bruto é uma complexa mistura líquida de compostos orgânicos e inorgânicos, sendo que sua maioria é constituída de hidrocarbonetos desde os alcanos mais simples até os aromáticos mais complexos. Pedrozo *et al.* (2002) classificam os hidrocarbonetos do petróleo em três grupos: parafínicos, naftênicos e aromáticos.

A *American Society for Testing and Materials*, ASTM, define o petróleo como "uma substância de ocorrência natural, consistindo predominantemente de hidrocarbonetos e derivados orgânicos sulfurados, nitrogenados e/ou oxigenados, a qual é, ou pode ser removida da terra no estado líquido. Está comumente acompanhado de compostos tais como água, matéria inorgânica e gases" (PEDROZO *et al.*, 2002).

2.1.2 Processos de Refino

De acordo com Neiva (1983) citado por Marino (2005), o refino do petróleo compreende uma série de operações físicas e químicas interligadas entre si que garantem o aproveitamento pleno de seu potencial energético através da geração dos cortes, ou produtos fracionados derivados, de composição e propriedades físico-químicas determinadas. Refinar petróleo é, portanto, separar suas frações e processá-las, transformando-o em produtos de grande utilidade.

Marino (2005) apresenta como objetivo básico de uma refinaria de petróleo: a produção de combustíveis, lubrificantes básicos, parafinas e matérias-primas petroquímicas. Relata ainda que, independentemente do objetivo do esquema de refino, as operações de uma refinaria podem ser divididas em três grupos de processos: Processos de Separação ou Refino; Processos de Conversão e Processos de Suporte.

Processos de Separação ou Refino:

São sempre de natureza física e tem por objetivo desmembrar o petróleo em suas frações básicas, ou processar uma fração previamente produzida, no sentido de retirar dela um grupo específico de compostos. Marino (2005) apresenta as principais operações encontradas em uma refinaria, relativas a este grupo:

- Dessalinização: é o processo que remove os sais corrosivos, alguns metais e sólidos suspensos que podem causar corrosão nos equipamentos, entupimento das tubulações e causar danos às unidades de destilação.
- Destilação Atmosférica: as torres de destilação à pressão atmosférica possuem em seu interior bandejas ou pratos que permitem a separação do petróleo cru nas suas diversas frações, pela diferença de seus pontos de ebulição. Em alguns pontos da coluna, os produtos são removidos da torre, de acordo com as temperaturas limite de destilação das frações desejadas.
- Destilação a Vácuo: é a destilação das frações de petróleo a pressões muito baixas (0,01 a 0,05 atm), para retirar o resíduo de fundo da unidade de destilação atmosférica que não pode ser destilado sob pressão.
- Desasfaltação a Propano: têm por objetivo extrair, pela ação de um solvente, no caso propano líquido à alta pressão, frações lubrificantes de alta viscosidade contidas no resíduo da etapa de destilação a vácuo.
- Desaromatização a Furfural: é um processo típico de produção de lubrificantes, e consiste na extração de compostos aromáticos polinucleados de altos pesos moleculares pelo uso do solvente furfural.
- Desparafinação: tem por objetivo a remoção de determinados compostos parafínicos, caracterizados por altos pontos de fluidez. A remoção é feita através de solventes.

- **Desoleificação de Parafinas:** é um processo idêntico à desparafinação, porém realizado sob condições mais severas, com o objetivo de remover o óleo contido na parafina, de forma a enquadrá-la como um produto de uso comercial.

Processos de Conversão:

De acordo com Marino (2005), os processos de conversão visam transformar uma fração do petróleo em outra através de processos químicos. São processos que possuem elevada rentabilidade, pois transformam frações de baixo valor comercial, como é o caso do gasóleo e dos resíduos de destilação, em outras frações de maiores valores de mercado. Esses processos mudam a estrutura das moléculas dos hidrocarbonetos, através da quebra das mesmas em moléculas menores, ou da sua junção para a formação de moléculas maiores, ou mesmo do rearranjo delas em moléculas de melhor qualidade. O autor destaca ainda os principais processos de conversão utilizados no refino de petróleo:

- **Craqueamento Térmico:** o processo se baseia na quebra de grandes moléculas de hidrocarbonetos, transformando-as em moléculas menores e mais leves. Esse processo exige pressões e temperaturas altas (maior de 500°C e 9,5 atm).
- **Visco-redução:** tem por objetivo diminuir a viscosidade dos óleos combustíveis. Esse processo se dá a temperaturas mais baixas que os demais processos de quebra de moléculas.
- **Coqueamento:** é utilizado para reduzir a produção de óleos combustíveis residuais das refinarias. Este produz o coque de petróleo que é usado como combustível para plantas de geração de energia.
- **Craqueamento Catalítico:** apresenta o mesmo princípio que o craqueamento térmico, porém é adicionado um catalisador para efetuar a quebra das grandes moléculas de hidrocarbonetos, com a vantagem sobre o craqueamento térmico, que é a produção de gasolina de alta octanagem.
- **Hidrocraqueamento Catalítico:** é um processo de craqueamento catalítico realizado sob pressões parciais de hidrogênio elevadas. A presença de hidrogênio tem a finalidade de reduzir a deposição de coque sobre o catalisador, hidrogenar os compostos aromáticos, as mono e di-olefinas, aumentando a estabilidade química dos produtos finais.

- Alquilação: processo usado para produção de gasolina de alta octanagem a partir do isobutano.
- Hidrotratamento/Hidroprocessamento: são processos usados para remover impurezas como o enxofre, nitrogênio, oxigênio, haletos e traços de metais, pois estes podem envenenar os catalisadores. Utilizam catalisadores na presença de hidrogênio, sob condições de altas pressões e temperaturas.
- Isomerização: ocorrem a temperaturas não muito altas (90 – 200°C) na presença de um catalisador. A isomerização promove a alteração da forma de uma molécula sem remover ou adicionar nada na molécula original.
- Polimerização: é utilizado para converter propano e butano em componentes de gasolina de alta octanagem. As reações ocorrem a altas pressões e na presença de um catalisador.
- Reforma Catalítica: seu objetivo é rearranjar a estrutura molecular dos hidrocarbonetos contidos em determinadas frações de petróleo, com o intuito de valorizar as mesmas. O processo consiste em passar os hidrocarbonetos e hidrogênio através de um catalisador; isso ocorre a altas temperaturas (470 – 530 °C) e pressões (10 – 40 kg/m²).
- Processos de tratamento: têm por finalidade principal eliminar ou modificar as propriedades indesejáveis associadas à presença das diversas contaminações que o óleo bruto apresenta, principalmente aquelas oriundas de compostos que contém enxofre, nitrogênio ou oxigênio em suas moléculas.

Processos de Suporte:

São aqueles que se destinam a fornecer insumos à operação dos outros processos anteriormente citados, ou a tratar rejeitos desses mesmos processos. Marino (2005) descreve alguns dos processos de suporte:

- Tratamentos de efluentes: grandes volumes de água são usados pela indústria de refino. Os efluentes produzidos nas refinarias são: água contaminada, água de refrigeração, água de processo e efluentes sanitários.
- Tratamento de gás e recuperação de enxofre: o enxofre removido das correntes gasosas é recuperado, mas antes é necessária a separação do gás sulfídrico do gás combustível.

- Produção de aditivos: alguns compostos químicos, como éteres e álcoois, são adicionados aos combustíveis para motores, com a finalidade de melhorar seu desempenho e se enquadrar nas exigências ambientais. Estes compostos são produzidos através da reação entre o isobutileno com o metanol.
- Limpeza dos trocadores de calor: é necessária esta operação para remoção de depósitos de lama, crostas ou mesmo resíduos de óleo dos feixes dos trocadores. Para a limpeza são usados aditivos químicos.
- *Blowdown*: consiste em um sistema de canaletas, contendo águas contaminadas que recolhe, de todas as unidades de processo, os efluentes e os drenos gerados.
- Composição: consiste na mistura de diversos produtos derivados do petróleo que foram obtidos durante todo o processamento, a fim de que se alcancem as diversas especificações necessárias, como: pressão de vapor, conteúdo de enxofre, viscosidade, entre outras.
- Tanques de estocagem: são tanques utilizados para armazenar o petróleo cru e as correntes de alimentação intermediárias. No fundo desses tanques há um acúmulo de uma lama, onde esta é composta por uma mistura de: ferrugem (decorrentes de sua corrosão), areia, água e óleos emulsionados.
- Torres de resfriamento: estas torres objetivam reduzir a temperatura da água de refrigeração que deixa as diversas unidades de processo.

2.2 GERAÇÕES DE EFLUENTES NAS INDÚSTRIAS DE PETRÓLEO

O petróleo bruto é a principal matéria-prima que entra nas refinarias de petróleo; entretanto, elas utilizam e geram uma grande quantidade de compostos químicos, sendo que muitos deixam as unidades de processamento sob a forma de emissões atmosféricas, efluentes líquidos ou resíduos sólidos.

Os poluentes tipicamente gerados incluem hidrocarbonetos voláteis, monóxido de carbono, óxido de enxofre, óxido de nitrogênio, material particulado, amônia, sulfeto de hidrogênio, metais e numerosos compostos orgânicos tóxicos (MARINO, 2005).

A contaminação da atmosfera por uma refinaria é devido a emissões de compostos voláteis presentes no óleo cru e nas suas frações. As emissões são através da queima de combustíveis nos aquecedores de processo e nas caldeiras. Grande parte das correntes gasosas que deixam as unidades de processos das refinarias contém quantidades variáveis de gás de

refinaria, gás sulfídrico e amônia. Estas correntes são usualmente coletadas e enviadas para as unidades de tratamento de gás e recuperação de enxofre, enquanto que as outras correntes provêm da regeneração periódica dos catalisadores de processos, onde geram correntes gasosas que contém monóxido de carbono, material particulado e hidrocarbonetos voláteis. Antes de serem descartadas para a atmosfera, estas correntes são tratadas passando por uma caldeira de monóxido de carbono e depois é necessário que elas passem por precipitadores eletrostáticos ou ciclones (MARINO, 2005).

Os resíduos sólidos são gerados em muitos dos processos de refino e em operações de manuseio do petróleo, assim como na etapa de tratamento de efluentes. Tanto os resíduos perigosos quanto não perigosos são gerados, tratados e dispostos. Estes são normalmente gerados sob forma de lamas, catalisadores de processo, cinzas de incineradores e borras de filtração. O tratamento desses resíduos inclui incineração, neutralização, fixação química e disposição em aterros sanitários (MARINO, 2005).

As refinarias são grandes consumidoras de água, gerando assim, grandes quantidades de despejos líquidos sendo alguns de difícil tratamento (MELLO *et al.*, 2006). Piras (1993), citado por Marino (2005), ressalta que os efluentes hídricos gerados nas refinarias variam grandemente em quantidade e em qualidade, em função do tipo de petróleo processado, das unidades de processamento que compõem a refinaria, e da forma de operação dessas unidades. A quantidade de efluentes líquidos gerados é diretamente proporcional às quantidades de óleo refinado, e no caso do Brasil, as refinarias do sistema Petrobrás geram entre 0,40 e 1,60 m³ de efluente por m³ de óleo refinado.

2.2.1 Efluentes Líquidos em Refinarias de Petróleo e o Meio Ambiente

Os efluentes líquidos gerados pela indústria petroquímica podem ser classificados em não contaminados e orgânicos, de acordo com as suas características físico-químicas. Tipicamente, o sistema de efluentes não contaminados recebem correntes com características inorgânicas, como por exemplo: purgas dos sistemas de água de resfriamento e de geração de vapor. Já o sistema orgânico coleta efluentes contaminados com compostos orgânicos. Com relação ao regime de fluxo, os efluentes são classificados como contínuos – são permanentemente gerados – e os intermitentes – gerados apenas durante alguma operação especial não contínua ou manutenção em equipamentos e sistemas (MUSTAFA, 1998).

Os efluentes de processo são usualmente definidos como qualquer água ou vapor condensado que tenha entrado em contato com óleo, estando este último sob a forma líquida

ou gasosa, e que pode conter óleo ou outros contaminantes químicos como ácidos e soda. A água de lavagem do petróleo cru e dos derivados, a água proveniente da etapa de dessalinização, os condensados resultantes da retificação a vapor e da destilação, assim como da limpeza ou regeneração com vapor dos catalisadores de processo fazem parte deste efluente. Além disso, as águas de chuva poderão ou não estar contaminadas, dependendo da região da refinaria de onde forem drenadas (NEMEROW, 1971 - citado por MARINO, 2005).

Os efluentes aquosos de uma indústria petroquímica diferem muito, tanto em relação ao seu teor de contaminação, quanto ao tipo de contaminante. Segundo World Bank Group (1998), a composição média dos efluentes de uma refinaria é apresentada na Tabela 2.1.

Tabela 2.1 – Composição média dos efluentes de refinarias (WORLD BANK GROUP, 1998)

Parâmetro	Faixa (mg/L)
DBO ₅	150 – 250
DQO	300 – 600
Fenóis	20 – 200
Óleos leves	100 – 300
Borra de fundo de tanque	5000
Benzeno	1 – 100
Cromo	0,1 – 100
Chumbo	0,2 – 10
Resíduos Sólidos	3 – 5 kg/ton de petróleo cru processado, sendo 80% considerado perigoso devido à presença de orgânicos tóxicos e metais pesados

Segundo World Bank Group (1998), para cada tonelada de petróleo processado, uma refinaria emite aproximadamente: 0,1 kg a 3 kg de substância particulada; 1,3 kg de SO_x; 0,06 kg a 0,5 kg de NO_x e 0,75 g a 6 g de BTX .

De acordo com Mota (2003), a poluição hídrica tem diversas conseqüências negativas para o meio ambiente. Estas conseqüências podem ser de caráter sanitário, ecológico, social ou econômico, tais como:

- Prejuízos ao abastecimento humano, tornando-se veículos de doenças;
- Prejuízos a outros usos da água, tais como: industrial, irrigação, pesca, etc.;
- Agravamento dos problemas de escassez de água de boa qualidade;

- Elevação do custo do tratamento da água;
- Assoreamento dos mananciais, resultando em inundações;
- Desequilíbrios ecológicos, causando danos aos peixes e organismos aquáticos;
- Proliferação excessiva de vegetação aquática e de algas;
- Degradação da paisagem;
- Impactos sobre a qualidade de vida da população.

Marino (2005) e Mota (2003) descrevem as principais conseqüências da poluição da água por efluente de refinarias de petróleo:

- Sólidos dissolvidos e em suspensão: muitas das operações das refinarias geram efluentes líquidos que contém sólidos dissolvidos e em suspensão. Estes apresentam como conseqüências: aumento da turbidez da água (redução da atividade fotossintética), soterramento de animais e de ovos de peixes, e redução do número de espécies que vivem no meio afetado;
- Metais pesados: os metais pesados liberados juntamente com os efluentes das refinarias são: chumbo, ferro, cádmio e cobre. Causam intoxicação dos organismos aquáticos, severas modificações na fauna e na flora aquática e redução das populações das espécies sobreviventes;
- Alterações no pH: muitos efluentes de refinarias possuem pHs muito ácido ou muito alcalino, se distanciando muito do pH da água, e isto gera corrosão, efeitos negativos sobre a fauna e flora, aumento da toxicidade de certos compostos como amônia, metais pesados e gás sulfídrico (H_2S), prejuízos à irrigação agrícola;
- Substâncias tensoativas: em algumas unidades das refinarias são gerados sabões; estes lançados ao meio aquático causam redução da viscosidade da água, redução da tensão superficial, espumas, toxicidade, sabor e danos à fauna;
- Alteração da temperatura: águas com temperaturas elevadas provêm da etapa de resfriamento nas refinarias, e estas se despejadas aos corpos receptores promovem aumento das reações químicas e biológicas, podendo elevar o grau de toxicidade de determinados compostos, redução da quantidade de oxigênio dissolvido, afundamento de organismos aquáticos devido à diminuição da viscosidade da água;
- Sais: estão presentes em muitos efluentes de refino e quando em concentrações elevadas acarretam na eliminação de algumas espécies aquáticas;
- Petróleo cru e seus derivados: a água e o óleo formam uma emulsão; esta tem como conseqüência a redução da quantidade de luz solar disponível, devido à formação de

um filme de óleo, reduzindo a taxa de fotossíntese, a toxicidade de certos compostos que pode provocar a morte de certos organismos; a aderência do óleo sobre os corpos dos animais; danos a saúde humana, pois os hidrocarbonetos são considerados cancerígenos;

- Compostos tóxicos: os compostos tóxicos presentes no efluente de uma refinaria podem provocar danos à fauna e à flora devido à toxicidade advinda dos efeitos sinérgicos da interação entre os mesmos, e danos à saúde humana;
- Eutrofização: a eutrofização consiste no crescimento excessivo de algas, devido à presença de nitrogênio que é gerado no decorrer dos processos nas refinarias. Como consequência da proliferação das algas, ocorrem mudanças no sabor e odor, toxicidade, turbidez e cor, corrosão, matéria orgânica, entre outros;
- Matéria consumidora de oxigênio: os efluentes das refinarias têm alta DBO e/ou DQO, e como a decomposição da matéria orgânica é feita, inicialmente, pelas bactérias aeróbicas – que utilizam oxigênio dissolvido no meio aquático para promover as reações – logo quanto maior a quantidade de matéria orgânica lançada em um corpo receptor mais oxigênio será consumido, o que acarreta danos à vida aquática.

2.3 TOXICIDADE

A toxicidade é a habilidade de uma substância em causar dano a um sistema biológico; é a medida de quão venenoso ou perigoso uma substância pode ser para uma planta, um animal, um microrganismo ou para o ser humano (NEPC, 1999). A toxicologia é a ciência que estuda os agentes químicos, físicos ou biológicos que produzem uma resposta no organismo quando interagem com o mesmo. Classifica-se a toxicidade em aguda e crônica. Toxicidade aguda é o efeito adverso decorrente da administração de uma única dose ou múltiplas doses de uma substância em um curto período de tempo. O principal efeito avaliado é a letalidade e ela é quantificada geralmente pela dose ou concentração mediana letal (LD50 ou LC50), e toxicidade crônica é aquela em que os efeitos são observados depois de repetidas exposições ao composto por um longo período de tempo (NEPC, 1999).

Para avaliar a toxicidade causada por um contaminante a um organismo, pode-se realizar os testes toxicológicos. Para tanto, é necessária a seleção de elementos importantes como o organismo teste adequado, o número de organismos, a resposta biológica esperada, o período de exposição e a dose ou série de doses. Seu resultado é expresso em termos da dose

administrada, mas também em curvas de dose-resposta que são obtidas quando os resultados se enquadram numa relação matemática consistente. Os valores mais importantes dados pela curva dose-resposta são o NOEL (maior dose em que não se observa nenhum efeito no organismo) e o LOEL (menor dose na qual se observa qualquer efeito no organismo). Estes valores são mais expressivos que a letalidade na avaliação de risco ecológico, pois demonstram os níveis em que efeitos na reprodução, fisiologia e comportamento poderiam ocorrer. Efeitos deste gênero podem causar desestruturação da comunidade e do ecossistema.

2.3.1 Toxicologia dos compostos BTEX

Dentre os compostos presentes nos efluentes das refinarias, pode-se citar o benzeno, tolueno, etilbenzeno e xilenos (BTEXs), por apresentarem um potencial de poluição elevado, representando um sério risco ao meio ambiente e ao ser humano.

Estudos com animais e com o homem demonstraram a rápida absorção dos compostos BTEXs pela via pulmonar, com índices de retenção para o homem entre 30 a 80%. Os BTEXs sofrem modificações dentro do organismo, ou seja, o organismo apresenta um conjunto de reações catalisadas por enzimas, conhecido como biotransformação, responsável pela conversão das substâncias lipossolúveis em hidrossolúveis, facilitando, assim, sua eliminação. A biotransformação destes compostos pode resultar tanto em produtos menos tóxicos que o precursor, como em produtos responsáveis pela ação tóxica como os intermediários da biotransformação do benzeno (PEDROZO *et al.*, 2002).

O benzeno é tóxico quando introduzido no organismo por qualquer via, porém, a intoxicação comumente ocorre por inalação dos vapores, seguida pelas vias: oral e dérmica. Estudos ao longo dos anos evidenciaram que o benzeno é um composto carcinogênico tanto para humanos como para animais. Os mecanismos de ação tóxica do benzeno ainda não estão totalmente esclarecidos, embora haja fortes evidências que relacionem seus efeitos à sua biotransformação, com a formação dos seus principais metabólitos: fenol, catecol, muconaldeído e hidroquinona. Muitas pesquisas laboratoriais com animais e estudos epidemiológicos em humanos mostraram a relação causal entre a exposição ao benzeno e a ocorrência de doenças como a leucemia linfóide, leucemia mielomonocítica, neoplasmas hematológicos, desordens sanguíneas, como a pré-leucemia e anemia apática. Além destas doenças, experimentos com animais comprovaram o aumento do risco de tumores em múltiplas espécies, em múltiplos órgãos (fígado, estômago, pulmões, ovários, e glândulas mamárias), desordens mentais, psiconeuróticas e de personalidade. É provável que estas

respostas ocorram devido a interações dos produtos metabólicos do benzeno com o DNA. Observa-se também, ligeiros transtornos digestivos e, no caso das mulheres, existem transtornos da menstruação. Uma exposição aguda por inalação ou ingestão pode causar até mesmo a morte de uma pessoa. (PEDROZO *et al.*, 2002; MELLO *et al.*, 2006; TIBURTIUS *et al.*, 2004; MENDES, 1993).

O tolueno é um contaminante ambiental comum, encontrado em muitos locais de despejo de resíduos. Este é um depressor do sistema nervoso central e, mesmo em baixas concentrações, produz fadiga, fraqueza e confusão mental. A exposição pode irritar os olhos, nariz e garganta. A ingestão pode causar irritação da boca e faringe, vômitos, dores abdominais e diarreia. Secundariamente aos vômitos podem ocorrer manifestações de tosse, sufocação, broncoespasmo e cianose. Na inalação de seus vapores observa-se: estado de euforia, instabilidade emocional, incoordenação muscular, cefaléia, vertigens, náuseas e vômitos. Após esta fase inicial o intoxicado apresenta uma irritabilidade acentuada, cefaléia, náuseas e astenia. A exposição prolongada pode causar ressecamento e rachadura da pele, perda de apetite, náusea e danos aos rins e fígado, podendo causar danos ao cérebro (PEDROZO *et al.*, 2002; TIBURTIUS *et al.*, 2004).

A exposição ao xileno resulta no aparecimento de cefaléia, transtornos da visão, diminuição da coordenação, irritação no nariz e garganta; também pode causar dores de cabeça, náuseas e vômitos, além do cansaço e danos ao estômago. Os riscos à saúde por efeitos agudos podem ocorrer imediatamente ou pouco tempo após a exposição a xilenos. Nas exposições crônicas os sinais e sintomas mais importantes compreendem anemia moderada, cefaléia, anorexia, estado de fadiga, náuseas e hemorragia na mucosa nasal. Altos níveis podem causar tonteiras, delírios, desmaios e até a morte (PEDROZO *et al.*, 2002; TIBURTIUS *et al.*, 2004).

Os riscos à saúde, devido à exposição aguda a etilbenzeno, são tonteiras, delírios, dores de cabeça e vômito, convulsões, coma e/ou morte. Também pode irritar os olhos, nariz e garganta. Os efeitos podem ocorrer algum tempo após a exposição ao etilbenzeno e podem permanecer por meses ou anos. A exposição repetida pode causar riscos à vida (PEDROZO *et al.*, 2002).

Com o objetivo de controlar a emissão de efluentes altamente contaminados nos corpos de água, o Conselho Nacional do Meio Ambiente (CONAMA) estabelece critérios de lançamento de efluentes de qualquer fonte poluidora em corpos d'água receptores. Estes padrões de lançamento são definidos pela RESOLUÇÃO N° 357, de 17 de março de 2005

(CONAMA, 2005). Na Tabela 2.2 são apresentados os padrões de lançamento dos compostos BTEX presentes em efluentes líquidos desta Resolução.

Tabela 2.2 – Padrões de lançamento dos compostos BTEX

Composto	Valor Máximo em águas	
	doces	Salobras
Benzeno	0,005 mg/L	0,700 mg/L
Tolueno	0,002 mg/L	0,215 mg/L
Etilbenzeno	0,090 mg/L	0,025 mg/L
Xilenos	0,300 mg/L	-

2.4 TRATAMENTOS DOS EFLUENTES

Na área de tratamento de efluentes domésticos e industriais, vários fatores têm levado pesquisadores buscarem novas tecnologias. Entre estes fatores, pode-se apontar: a busca de processos mais eficientes, atendimento das exigências por parte dos órgãos ambientais, processos menos onerosos, unidades mais compactas que operem com maior flexibilidade e com bom desempenho na remoção dos compostos, menor custo de instalação e manutenção.

Vários métodos de tratamento têm sido utilizados para melhorar o desempenho das estações de tratamento de águas residuárias, incluindo o uso de processos físicos, químicos e biológicos. A vantagem do tratamento biológico é que a mineralização promove a destruição permanente dos resíduos e elimina os riscos de futuras contaminações, aumentando o nível de aceitação por parte da opinião pública (PEDROZO *et al.*, 2002). Além disto, os processos biológicos podem ser combinados a outros processos para o aumento da eficiência global do tratamento.

2.4.1 Biodegradação

A biodegradação é definida como o processo que está relacionado à quebra ou degradação de compostos orgânicos através do metabolismo de microrganismos vivos.

A biodegradação pode ser dividida em três categorias: (a) mineralização, onde os compostos químicos orgânicos são transformados a compostos químicos inorgânicos como

dióxido de carbono, água e amônia; (b) biotransformação, onde os compostos químicos orgânicos são transformados em estruturas menores e (c) co-metabolismo, onde outro composto é metabolizado primeiramente ou simultaneamente a um composto específico (DALTON *et al.*, 1982).

A biodegradação de um substrato orgânico pode ser obtida por microrganismos que estão crescendo diretamente em função do substrato específico como única fonte de energia ou crescendo utilizando outro nutriente orgânico como fonte de carbono e energia (PEDROZO *et al.*, 2002). Segundo os autores, aproximadamente 25 espécies de microrganismos foram isoladas e são capazes de degradar os componentes do petróleo, sendo que mais de 70% pertencem ao gênero *Pseudomonas*. O restante pertence aos gêneros *Rhodococcus* e *Xanthomonas*.

A Figura 2.1 apresenta o esquema simplificado da degradação aeróbia de uma substância orgânica por microrganismos.

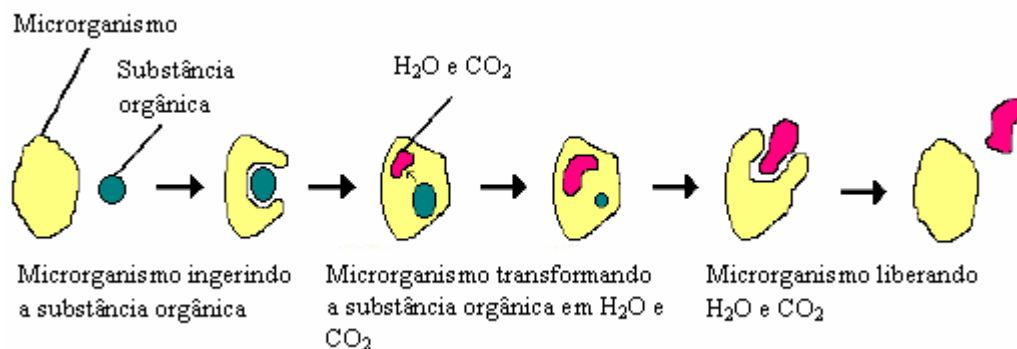


Figura 2.1 – Esquema da degradação de uma substância orgânica por um microrganismo (adaptado de EPA, 1996).

A velocidade de biodegradação dos hidrocarbonetos depende de uma série de fatores. Pedrozo *et al.* (2002) destacam os principais fatores que afetam a velocidade de biodegradação:

- pH: o pH ideal para a biodegradação é próximo do neutro (6 a 8);
- Temperatura: conforme a temperatura se eleva, a atividade biológica tende a aumentar até a temperatura em que ocorre a desnaturação enzimática. A temperatura também influencia a biodegradação pelo efeito na natureza física e química dos componentes presentes nos efluentes. A temperatura ótima de biodegradação varia de 18°C a 30°C;

- Concentração de nutrientes: alguns dos macro e micronutrientes essenciais para manter o crescimento microbiano são: nitrogênio, fósforo, potássio, sódio, enxofre, cálcio, magnésio, ferro, manganês, zinco e cobre;
- Produtos gerados: a velocidade de biodegradação também é afetada pelo volume de produto liberado para o meio ambiente. Frankenberger (1992), citado por Pedrozo *et al.* (2002), relata que outros fatores inibidores incluem a formação de compostos intermediários orgânicos tóxicos, como exemplo a degradação de hidrocarbonetos aromáticos, como o tolueno, pode resultar em intermediários como o ácido benzóico e compostos fenólicos, os quais em concentrações elevadas apresentam atividade biocida;
- Teor de oxigênio: dois dos ciclos biogeoquímicos desempenham importante papel na remoção de matéria orgânica: o aeróbio, no qual os microrganismos utilizam oxigênio como receptor final de elétrons para realizar a decomposição da matéria orgânica e o anaeróbio, no qual o oxigênio não está presente.

Processos Aeróbios

Os processos aeróbios de tratamento de efluentes são conduzidos por comunidades microbianas heterogêneas, que estabelecem complexas interações ecológicas. A biomassa é constituída de diversas espécies microbianas, incluindo predominantemente bactérias, fungos e protozoários. A respiração aeróbia se baseia na presença de um doador de elétrons, no caso, a matéria orgânica poluente e, de um receptor final de elétrons, o oxigênio. A grande diferença de potencial de oxi-redução entre o receptor e o doador de elétrons permite que as moléculas orgânicas sejam oxidadas a CO₂ com grande produção de ATP (Adenosina trifosfato); dessa disponibilidade energética decorre acentuado crescimento microbiano no processo aeróbio (PEDROZO *et al.*, 2002).

No tratamento biológico aeróbio, os microrganismos, mediante processos oxidativos, degradam as substâncias orgânicas, que são assimiladas como "alimento" e fonte de energia. A remoção da poluição dos compostos de carbono, no tratamento aeróbio, emprega uma microflora altamente heterogênea (biomassa), que metaboliza as substâncias orgânicas, levando a produtos de metabolismo, ao CO₂ e H₂O (MELLO *et al.*, 2006).

As condições operacionais para o tratamento aeróbio, segundo Pedrozo *et al.* (2002), são:

- $6 < \text{pH} < 8$
- $10^\circ\text{C} < T < 40^\circ\text{C}$
- $0,5 \text{ mg/L} < \text{O}_2 \text{ dissolvido}$ (normalmente fixa-se em 2,0)
- Nutrientes: $\text{DBO}_5/\text{N}/\text{P} = 100/5/1$
- Micronutrientes: Fe, Mn, Cu, Zn, etc.

Os compostos BTEX podem ser degradados aerobicamente. Dependendo da atividade microbiana, o tolueno, por exemplo, é degradado com um tempo de meia-vida entre 1 e 20 dias (ALVAREZ & VOGEL, 1995). A degradação aeróbica do tolueno pode ser representada pela seguinte estequiometria:



Portanto, para que todo o tolueno seja mineralizado, são requeridos em torno de 3 mg/L de oxigênio para cada mg/L do composto (ALVAREZ & VOGEL, 1995).

Processos anaeróbios

O processo anaeróbio, ou digestão anaeróbia é um processo natural que ocorre na ausência de oxigênio molecular. Pode ser considerado como um ecossistema onde diversos grupos de microrganismos trabalham interativamente na conversão da matéria orgânica complexa (carboidratos, proteínas, lipídios) em metano, gás carbônico, água, gás sulfídrico e amônia, além de novas células bacterianas.

Vários são os microrganismos envolvidos e várias são as etapas verificadas durante o processo de decomposição da matéria orgânica. Harper & Pohland (1986) descreveram a conversão biológica anaeróbia em nove etapas focando, particularmente, a função do hidrogênio em estabelecer e direcionar as transformações bioquímicas necessárias para a produção do metano.

De acordo com Moraes & Paula (2004) e Fabiano (2005), os benefícios apresentados pelo tratamento anaeróbio são: ausência de equipamentos sofisticados; menor consumo de energia, gerando custos operacionais menores; produção de metano, um gás combustível de elevado teor calorífico sendo utilizável energeticamente; baixa produção de lodo, cerca de 5 a 10 vezes inferior a que ocorre nos processos aeróbios; baixa demanda de área, reduzindo os custos de implantação; possibilidade de preservação da biomassa, sem alimentação do reator, por vários meses, ou seja, a colônia de bactérias entra em um estágio de endogenia, sendo

reativada a partir de novas contribuições; tolerância a elevadas cargas orgânicas e baixo consumo de nutrientes.

Fabiano (2005) apresenta também as desvantagens apresentadas pelo sistema: as bactérias anaeróbias são susceptíveis à inibição por um grande número de compostos; a partida do processo pode ser lenta na ausência de biomassa adaptada; alguma forma de pós-tratamento é usualmente necessária; a bioquímica e a microbiologia da digestão anaeróbia são complexas e ainda precisam ser mais estudadas; possibilidade de geração de maus odores, porém controláveis; possibilidade de geração de efluentes com aspecto desagradável e, remoção de nitrogênio, fósforo e patogênicos insatisfatórios.

Apesar de uma das vantagens da digestão anaeróbia ser o baixo rendimento da biomassa, essa é também uma desvantagem, por dificultar a obtenção de alto tempo de retenção celular dissociado do tempo de retenção hidráulica.

Sistemas combinados anaeróbio-aeróbio

Os reatores anaeróbios dificilmente produzem efluentes que atendam aos padrões estabelecidos pela legislação ambiental brasileira. Portanto, torna-se de grande importância o pós-tratamento desses efluentes como uma forma de atender aos requisitos legais e propiciar a proteção dos corpos de água. Além da complementação na remoção de matéria orgânica, o pós-tratamento tem por objetivo a remoção de constituintes pouco afetados nos processos anaeróbios, tais como nutrientes (nitrogênio e fósforo) e organismos patogênicos.

A utilização de processos combinados anaeróbio-aeróbio propicia uma série de vantagens perante as estações de tratamento aeróbias convencionais, tais como baixa potência de aeração requerida na fase aeróbia, menor produção de lodo biológico e baixo custo de implantação e operação (CHERNICHARO, 2006).

2.5 BIOFILMES

A formação de biofilmes é um fenômeno natural, através do qual microrganismos aderem a superfícies sólidas toda a vez que estas estiverem em contato com a água. Os biofilmes desempenham um papel importante na natureza e em processos tecnológicos. Do ponto de vista do interesse do homem, podem ser benéficos ou prejudiciais. Como exemplo de biofilmes benéficos, pode-se citar aqueles que são utilizados em biotecnologia ambiental

com grande sucesso no tratamento de efluentes, removendo poluentes orgânicos e inorgânicos de águas contaminadas; na tecnologia de enzimas; fermentações; produção de antibióticos. Como exemplo de não benéficos, pode-se citar a deterioração das superfícies e/ou ambiente circundante; nas ciências médicas, ocasionam grande número de problemas de saúde, tais como infecções em tecidos, infecções do trato urinário, infecções e conseqüente rejeição de próteses, entre outras (COSTERTON *et al.*, 1995). Na indústria, além de originar problemas de higiene, a acumulação de biofilmes pode provocar perdas de eficiência em trocadores de calor, perda de carga nas tubulações e aceleração da deterioração dos materiais (BRANDÃO, 2002).

Costerton *et al.* (1995) definiram biofilme como sendo uma população de bactérias aderidas umas às outras ou a uma superfície ou interface. Incluem-se nesta definição agregados ou flocos microbianos e populações aderidas a meios suportes.

De acordo com Xavier *et al.* (2003), biofilmes são definidos como comunidades de microrganismos imobilizados conjuntamente numa matriz de substâncias poliméricas extracelulares de origem microbiana; representam a parte majoritária de toda a vida microbiana, tanto em quantidade como em termos de atividade. Um biofilme forma-se em qualquer superfície sólida em contato com água não esterilizada.

Os biofilmes são tipicamente constituídos por água, microrganismos, substâncias poliméricas extracelulares (EPS), partículas retidas e substâncias dissolvidas e adsorvidas. A água é a fração mais significativa da massa total do biofilme, podendo variar entre 70 a 95% da massa total do biofilme. Costa (1989), citado em Brandão (2002) apresenta que o biofilme é composto por $91 \pm 5\%$ de água, $2,5 \pm 0,5\%$ de matéria volátil e de $6,7 \pm 4,8\%$ de materiais não voláteis. Segundo Xavier *et al.* (2003), as substâncias poliméricas representam cerca de 70 a 95% da matéria orgânica da massa seca do biofilme.

A formação e acumulação de biofilmes em superfícies acontecem em meios aquosos e resulta de processos físicos, químicos e biológicos que ocorrem simultaneamente. Na Figura 2.2 estão esquematizadas as diferentes etapas de formação de biofilme. Xavier *et al.* (2003) apresentam os principais processos envolvidos na formação de um biofilme sobre uma superfície sólida em contato com um meio aquoso:

1. Transporte de células livres do meio líquido para uma superfície sólida e sua subsequente fixação;
2. Crescimento e divisão de células fixas devido ao consumo dos nutrientes provenientes do líquido circundante, conjuntamente com a produção e excreção de EPS;

3. Fixação de células bacterianas flutuantes (e outras partículas), contribuindo para a acumulação do biofilme;
4. Libertação de material celular segundo dois mecanismos diferentes: (a) erosão (perda de células individuais) ou (b) perda de agregados maiores.

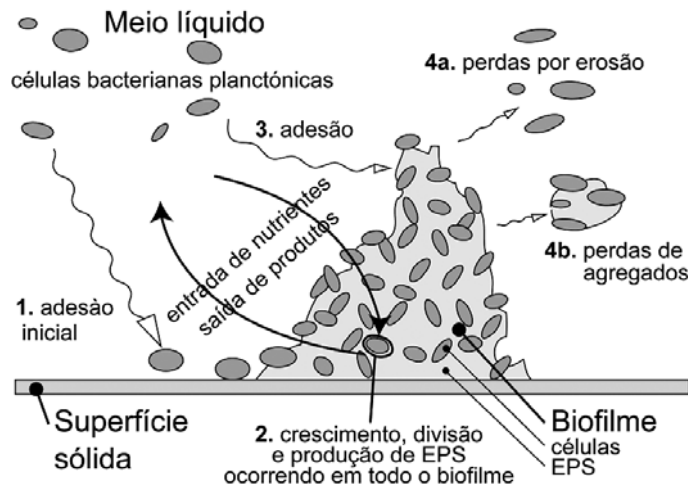


Figura 2.2 – Processos envolvidos na formação de biofilmes (XAVIER *et al.*, 2003).

Assim, o modo de desenvolvimento em biofilme proporciona, aos microrganismos que o constituem, importantes benefícios, tais como (MITTELMAN, 1998):

- aumento da concentração de nutrientes nas interfaces líquido-biofilme, uma vez que a matriz polimérica favorece a adsorção de moléculas de nutrientes;
- proteção contra fatores ambientais agressivos, como flutuações de pH, concentrações de sais e metais pesados, desidratação, forças de tensão de corte, substâncias químicas agressivas, bactericidas, antibióticos e predadores;
- possibilidade de troca de material genético devido aos longos tempos de retenção dos microrganismos;
- facilidade de desenvolvimento de micro-consórcios que permitem o estabelecimento de relações de simbiose, bem como a utilização de substratos de difícil degradação;
- capacidade de estabelecer e colonizar nichos ecológicos.

A adesão de microrganismos a superfícies depende das propriedades superficiais dos suportes de adesão e dos microrganismos envolvidos na adesão (carga superficial e hidrofobicidade), das propriedades microbiológicas dos microrganismos (exopolímeros ou estruturas extracelulares) e das propriedades do meio aquoso (presença de substâncias que podem condicionar as superfícies, pH, temperatura, velocidade de escoamento, tempo de

exposição, concentração de microrganismos, tensão superficial e força iônica do meio) (BERGAMASCO, 1996; BRANDÃO, 2002; XAVIER *et al.*, 2003). Fatores como densidade, rugosidade, porosidade, tamanho dos poros e forma da superfície também afetam a estrutura do biofilme e a velocidade de colonização microbiana no suporte (BERGAMASCO, 1996; ORTEGA *et al.*, 2001; VAN LOOSDRECHT *et al.*, 1995, citado em BRANDÃO, 2002).

A porosidade da superfície sólida contribui para o aumento da adesão devido à maior área superficial disponível (XAVIER *et al.*, 2003). Van Loodrecht *et al.* (1995), citado por Brandão (2002), consideram a rugosidade o mais importante, porque ela aumenta a superfície de fixação e protege do desprendimento provocado por cisalhamento, de modo a manter os microrganismos na superfície o tempo necessário para ocorrer a adesão irreversível, possibilitando a formação do biofilme.

Ortega *et al.* (2001) avaliaram a potencialidade de materiais cerâmicos porosos em imobilizar biomassa anaeróbia para tratamento de efluentes. Outros seis suportes foram analisados: argila expandida, borracha de etileno e borracha de propileno, espuma de poliuretano, e espumas cerâmicas de alumina e de caulinita. Os autores concluíram que a porosidade e o tipo do poro afetam sensivelmente o desenvolvimento da colonização. Materiais com poros fechados foram colonizados apenas na superfície, enquanto que os materiais de poros abertos e interconectados foram colonizados também no seu interior. Notaram que, nos suportes cerâmicos, os biofilmes formados eram mais densos e apresentaram grande diversidade microbiana, favorecendo o processo de degradação anaeróbia, e apresentaram maior taxa de colonização. Segundo os autores, a utilização de suportes capazes de imobilizar a 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.

De acordo com Bergamasco (1996) e Ortega *et al.* (2001), a forte adesão de alguns microrganismos à superfície da matriz-suporte deve-se provavelmente às forças de van der Waals e à interação entre a dupla camada elétrica das células e a superfície interna do meio suporte. Além destas, forças de caráter coloidal (hidrofóbicas/hidrofílicas) e ligações iônicas podem resultar em interações atrativas.

A biomassa de uma população bacteriana tem sido reconhecida como um importante parâmetro em relação à ecologia microbiana, cinéticas e estimativas de taxas respiratórias ou energéticas. A contagem destes microrganismos é frequentemente requerida quando se deseja estimar a produtividade de um sistema, a produção da biomassa ou o potencial de utilização

do substrato. Uma técnica que está sendo muito utilizado na contagem da biomassa é a quantificação de proteínas.

Existem vários métodos para quantificação de proteínas: método do Biureto, método *Bradford*, método *BCA* (método usando ácido bicinconínico) e o método de *Lowry*. No geral, os métodos de determinação de concentração de proteínas baseiam-se em métodos calorimétricos, ou seja, a concentração de proteína é estimada através da leitura espectrofotométrica de um produto corado.

O método de *Bradford* baseia-se no fato de, em condições ácidas, o pico de absorção do azul de Coomassie G-250 passar de $\lambda=465$ nm para $\lambda=595$ nm quando este corante se liga tanto a grupos hidrófobos como iônicos dos resíduos de aminoácidos das cadeias polipeptídicas (BRADFORD, 1976). Por outro lado, o método *BCA* baseia-se no fato de, em condições alcalinas, o Cu(II) ser reduzido a Cu(I) em presença das cadeias polipeptídicas e de ácido bicinconínico (*BCA*, de *bicinchoninic acid*). O método do Biureto corresponde à reação das ligações peptídicas com o íon Cu^{2+} em condições alcalinas. *Lowry et al.* (1951) melhoram o método do Biureto, adicionando uma segunda reação: a reação do reagente de Folin-Ciocalteu, o qual contém, na sua composição, ácido molibdato-tungstênico. Este complexo iônico é reduzido pelas cadeias polipeptídicas contendo resíduos de triptofano e tirosina, dando lugar à formação de um produto corado e cuja concentração pode ser estimada espectrofotometricamente a um comprimento de onda (λ) igual a 750 nm.

Herzberg et al. (2005) avaliaram a atividade biológica de biofilmes aderidos em partículas de carvão ativado e não ativado em reatores de leito fluidizado. A concentração de proteínas foi determinada pelo Método de Bradford, para quantificar a biomassa presente nas partículas de carvão.

Bertin et al. (2004) investigaram o desempenho e as características microbiológicas de um reator de leito fixo usado para tratar efluente de uma fábrica de azeitonas. O suporte utilizado para imobilizar a biomassa foi partículas de carvão ativado. Quantificaram a biomassa através do Método de Lowry.

Bergamasco (1996) estudou três tipos suportes poliméricos na adesão microbiana, para tratamento aeróbio de efluente sintético em um reator de leito fluidizado trifásico. Os suportes passaram por um tratamento ácido para melhorar a adesão microbiana e o desempenho do processo de tratamento biológico. Para quantificar a biomassa presente no suporte, foi utilizado o Método de Lowry.

Bertin et al. (2004) e *Bergamasco* (1996) realizaram a extração da proteína do biofilme com hidróxido de sódio para posteriormente quantificá-la.

2.6 ESTUDOS EM BIORREATORES

Os biorreatores são sistemas que podem apresentar diversas configurações e arranjos. Estes sistemas são compostos por microrganismos e possivelmente por outros agentes catalíticos, que agem cooperativamente com os microrganismos. Esses sistemas podem ser divididos em dois grandes grupos: sistema de biomassa suspensa e sistema de biomassa aderida em suporte.

Os biorreatores com biomassa em suspensão são aqueles em que os microrganismos se encontram dispersos no meio. De acordo com Brandão (2002), é necessário no final do processo que os microrganismos sejam separados da fase líquida, estes podendo, ou não, voltar ao biorreator. Exemplos típicos deste processo são: lagoa aerada agitada (tanque agitado), lodos ativados (tanque agitado com reciclo de biomassa), reatores biológicos com membranas com módulo interno ou externo.

Ururahy *et al.* (1998) avaliaram o desempenho de um biorreator do tipo CSTR (*Continuous Stirred Tank Reactor*) com sistema de aeração, utilizando biomassa em suspensão para degradar borra oleosa proveniente de uma refinaria de petróleo. Borras oleosas são emulsões basicamente compostas por óleo, água, sólidos grosseiros, agentes tensoativos e estabilizadores, cuja composição é variável. Os autores empregaram um consórcio de microrganismos provenientes da própria borra, previamente adaptados e estimulados, submetidos a uma concentração de 5 % (v/v) de resíduo. Estudaram a possibilidade de reaproveitar o efluente gerado após tratamento em uma batelada subsequente, e através de análises químicas demonstraram que o material orgânico é biodegradado ao longo do processo, com velocidades superiores a verificada em experimentos realizados em pequena escala (frascos agitados). Os resultados obtidos apontaram a ocorrência de uma maior densidade bacteriana na segunda batelada; desta forma concluíram ser positivo o reaproveitamento do efluente aquoso em bateladas subsequentes.

Os biorreatores com biomassa aderida são reatores biológicos em que a biomassa, ou seja, o conjunto de células microbiana constituídas em biofilmes juntamente com as substâncias poliméricas por elas excretadas, encontra-se fixada a suportes sólidos. Os substratos e nutrientes (inclusive o oxigênio) são transportados por mecanismo difusivo ao longo do biofilme (COSTERTON *et al.*, 1995; BRANDÃO, 2002).

O meio suporte, no qual os microrganismos ficam aderidos, pode ser fixo ou móvel. Nos processos com suporte fixo, os microrganismos ficam imobilizados em suportes imóveis, que formam um leito permeável através do qual o efluente percola (filtro biológico de

percolação) ou circula (biofiltros ou filtros submersos). Os processos com leito móvel são aqueles em que os microrganismos são imobilizados em suportes que podem ser movidos mecanicamente (discos biológicos – “*rotating biological contactor*”) ou por ação hidráulica (biorreatores de leito expandido, fluidizado e “*airlift*”) (BRANDÃO, 2002).

Segundo Odegaard *et al.* (1994), os sistemas com biomassa imobilizada apresentam as seguintes vantagens sobre os processos com lodo ativado em suspensão: a planta para o tratamento pode ser mais compacta devido à disponibilidade de maior área de superfície específica; não é necessário retornar o lodo ao reator biológico; coexistência da atividade metabólica anóxica e aeróbia dentro do mesmo ecossistema de biomassa; e menor sensibilidade aos efeitos de envenenamento (tóxicos), bem como a outras condições ambientais adversas.

Rodgers *et al.* (2003) estudaram um sistema de biofilme que se move verticalmente para tratamento de efluente municipal. O processo mostrou-se eficiente na oxidação da matéria orgânica, no contato hidráulico entre substrato e biofilme e, a taxa da demanda química de oxigênio (DQO) filtrada ficou acima de 3,8 kg DQO/(m³ dia). O processo está baseado no uso de um modelo plástico como suporte para adesão da biomassa. Os autores citam as vantagens deste sistema quando comparado com outros sistemas com biofilmes frequentemente usados: não é necessário lavagem para impedir o entupimento como ocorre nos biofiltros aerados; não necessita de controle de expansão devido ao crescimento do biofilme; não é feita a separação da biomassa crescida no meio suporte do efluente como é requerido nos reatores de leito fluidizado.

Jou & Huang (2003) estudaram a degradação de efluentes de uma refinaria de petróleo usando um biorreator com biomassa fixa. O biorreator foi empacotado com espuma de poliuretano altamente porosa para o crescimento microbiano. O sistema foi mantido aerado para fornecer oxigênio necessário ao crescimento. Os autores compararam a degradação com lodo ativado e concluíram que a degradação dos resíduos foi maior para o sistema com biofilme. Com lodo ativado, a remoção de 50 a 60% se dava em 25 horas, enquanto que com biofilme, em 8 horas, a remoção foi de 85 a 90%. O resultado também mostrou que mais de 85 % da DQO foi degradada em 2 horas. Os autores apresentaram duas vantagens do método: menor produção de lodo (lodo ativado: 6 tonelada de lodo em 100 toneladas de efluente, enquanto que para o sistema com biofilme 2 toneladas de lodo em 100 toneladas de efluente) e menor área ocupada para o processo (lodo ativado 95.7 m² e processa 45 m³ de efluente, enquanto que com biofilme 3.24 m² para tratar 45.6 m³ de efluente por dia). Os fatores que contribuíram para alta remoção foram citados pelos autores como sendo: sistema de biofilme

fixo, o que provocou uma elevada concentração celular (8000 mg/L); a estrutura física do suporte, que gerou uma alta relação área/volume e o sistema de oxigenação do biorreator.

Nardi *et al.* (2002) analisaram o desempenho na degradação de BTEX na presença de etanol e LAS (*linear alkylbenzene sulphonate*) em um biorreator anaeróbio com biomassa imobilizada com fluxo horizontal. O reator foi empacotado com espuma de poliuretano para crescimento da biomassa. Os co-solventes foram utilizados para aumentar a solubilidade dos compostos BTEX no meio. Foi avaliada também, a capacidade de adsorção de BTEX na espuma de poliuretano, apresentando valores baixos, o que permitiu concluir que a biodegradação foi o principal fenômeno responsável pelo bom desempenho do reator, que obteve a quase completa biodegradação dos compostos BTEX na presença de um co-solvente.

Em outro trabalho apresentado por Nardi *et al.* (2005), foi avaliado o desempenho de um biorreator anaeróbio com biofilme fixo sendo alimentado com efluente contendo constituintes da gasolina na biorremediação de aquíferos contaminados por gasolina. Utilizaram dois reatores completos com espuma de poliuretano com porosidade de 95%. O tempo de residência para o primeiro reator foi de 11,4 horas e para o segundo, foi de 20 horas. O primeiro reator foi alimentado com compostos BTEX e etanol e o outro foi alimentado com gasolina e etanol. Após 20 dias de operação o reator um, alimentado com 1135 mg DQO/L, apresentou uma remoção de 96 % na DQO. Para o reator dois, cuja alimentação foi de 1000 mg DQO/L, a remoção da DQO foi de 97 %.

Voice *et al.* (1992) compararam a remoção dos compostos BTX em três sistemas de reatores de leito fluidizado: remoção apenas por adsorção, remoção por adsorção e biodegradação e apenas biodegradação. Usaram como suporte e material adsorvente partículas de carvão ativado e não ativado para o caso onde ocorre apenas a biodegradação. Através da análise de microscopia de varredura, os autores observaram que envolta da partícula do carvão ativado havia uma completa e espessa camada de biofilme. Obtiveram como resultado que o processo combinado (adsorção mais biodegradação) foi o que apresentou melhor resultado na remoção dos compostos BTX, apresentando maior estabilidade no sistema.

Kermanshahi *et al.* (2005) estudaram o desempenho de um biorreator “*airlift*” para biodegradar aerobicamente hidrocarbonetos presentes no petróleo, tais como *p*-xileno e naftaleno. Os microrganismos se fixaram em fibras de poliéster. Foram investigados tempos de residências diferentes (0,5 a 6 h) e concentrações de alimentação diferentes (14, 40 e 77 mg/L, para o *p*-xileno e 8, 15 e 22 mg/L, para o naftaleno). Para o completa degradação dos compostos, a taxa volumétrica de biodegradação foi de 15 mg/(L h), para o *p*-xileno e 16 mg/(L h), para o naftaleno, com uma densidade de biomassa de 720 mg/L. Os autores

comentam que a alta taxa de biodegradação se deve à eficiência do consórcio microbiano e às condições hidrodinâmicas específicas do biorreator.

Shim & Yang (1999) desenvolveram um biorreator contendo biomassa imobilizada em uma matriz fibrosa em condições hipóxicas, para degradar os compostos BTEX. As cinéticas de biodegradação foram obtidas em batelada com células em suspensão e posteriormente no biorreator de leito fibroso. Os autores mostraram que a taxa de biodegradação é de 9 a 75 vezes mais alta para as células imobilizadas; quando comparada com a de células em suspensão, aquelas toleram concentrações mais altas dos compostos BTEX. O resultado foi a completa degradação dos compostos sobre baixa quantidade de oxigênio.

Vendramel *et al.* (2005) avaliaram o desempenho de um biorreator aeróbico de leito fixo para tratamento de efluentes de uma refinaria de petróleo. O suporte utilizado para fixação da biomassa foi PVC corrugado. Foram estudados os parâmetros DQO, Carbono Orgânico total (TOC) e Sólidos Suspensos (SS). Os autores apresentaram como resultados que o biorreator proposto é capaz de tratar o efluente da refinaria obtendo valores de DQO, TOC e SS abaixo dos limites propostos pelos órgãos ambientais locais. O biorreator não apresentou nenhum problema operacional durante o período experimental, permitindo que operasse sob circunstâncias estáveis e flexíveis. As remoções de DQO e TOC foram de 75 e de 81%, respectivamente, alcançadas a uma carga orgânica de 2.36 kgCOD/(m³ dia).

Vários outros trabalhos foram publicados com o objetivo de mostrar a eficiência do tratamento de efluentes usando reatores com biomassa aderida. Entre eles pode-se citar brevemente, Gusmão *et al.* (2006) que estudaram a remoção dos compostos BTEX e etanol sob condições desnitrificantes em um biorreator anaeróbico com biomassa imobilizada e fluxo horizontal, utilizaram como suporte espuma de poliuretano e obtiveram bom resultados, com uma eficiência de 99 % para remoção do benzeno e tolueno e 76 % para o m-xileno e etilbenzeno. Nakhla (2003) analisaram a biodegradação dos compostos BTX em um reator com fluxo contínuo usando areia como suporte para biomassa, com diferentes vazões de alimentação e concentração de oxigênio. Como resultado obteve que os parâmetros cinéticos são mais dependentes da vazão de alimentação e, quando a concentração de oxigênio foi alta, ocorreu um forte impacto inibitório na biodegradação.

2.6.1 Biorreatores com Biomassa Aderida

A aplicação de processos com biomassa fixa (biofilme) na área de tratamento de efluentes está se tornando cada vez mais popular, devido às suas vantagens com relação aos processos tradicionais: alta concentração de biomassa, o que possibilita operar com maior carga; a redução de dimensões das instalações de tratamento; excelentes eficiência de remoção de compostos orgânicos; e a eliminação das etapas de separação e reciclo de sólidos (LAZAROVA & MANEM, 1994). Pelo fato da biomassa estar fixa, este tipo de biorreator pressupõe uma menor exigência de operações de separação de sólidos a jusante do reator, bem como maior estabilidade do reator face a variações das condições ambientais como: choque orgânico, choque hidráulico, choque térmico, presença de substâncias tóxicas, etc. (BRANDÃO, 2002; NARDI *et al.*, 2005; HSIEN & LIN, 2005).

Na seqüência serão apresentados, de forma sucinta, alguns biorreatores com biomassa aderida.

Filtros Biológicos (“*Tricking Filters*”)

Nesses sistemas a estabilização da matéria orgânica é realizada por bactérias que crescem aderidas a um suporte de pedras ou materiais sintéticos. O efluente é aplicado na superfície através de distribuidores rotativos, percola pelo tanque e sai pelo fundo. A matéria orgânica fica retida pelas bactérias do suporte, permitindo elevada eficiência na remoção de DBO (de 80 a 95%). Pode ser considerado um processo aeróbio uma vez que o ar pode circular entre os vazios do material que constitui o leito, fornecendo oxigênio para as bactérias. A instalação não requer área extensa e sua mecanização exige equipamentos relativamente simples. Entre os inconvenientes estão a dificuldade na operação de limpeza, a necessidade de tratamento do lodo gerado e sua disposição final, altos custos de implantação, a colmatação do leito, a presença de odores desagradáveis e a possibilidade de proliferação de insetos (INFORME INFRA-ESTRUTURA, 2006).

Biodiscos ou Reatores Biológicos de Contato Rotativo

“*Rotating Biological Contactor*” – RBC – designa a categoria de biorreatores que emprega suporte, que se move de modo rotativo. O suporte pode ser composto de uma série de discos de material plástico expandido ou de estruturas cilíndricas corrugadas de plástico rígido.

De acordo com Ramalho (1983), citado por Pereira-Ramirez *et al.* (2003), os reatores biológicos de contato rotativos, ou biodiscos, têm sido usados como tratamento secundário em função da sua capacidade de aderir colônias bacterianas ao seu suporte que, em geral, são sistemas plásticos corrugados montados em um eixo horizontal e colocados em um tanque.

Neste processo de biomassa fixa rotativa, as bactérias se fixam no suporte e passam a crescer formando um biofilme que utiliza o substrato e o oxigênio dissolvido do líquido para o metabolismo. A transferência de oxigênio se faz quando a superfície do suporte, recoberta de biomassa e devidamente molhada, entra em contato com o ar durante a rotação dos discos (PEREIRA-RAMIREZ *et al.*, 2003).

“AIRLIFT”

Esses reatores tem sido objeto de investigação acadêmica, entretanto, poucas instalações industriais estão em funcionamento. Eles podem conter partículas em suspensão para a adesão microbiana, operando, neste caso, como um reator de biomassa fixa a suporte móvel (CAMPOS *et al.*, 2002).

O meio de cultura nesse tipo de biorreator é movido de baixo para cima dentro de um tubo situado verticalmente no interior do frasco pelas bolhas de ar produzidas no fundo do frasco de cultivo. Esse modelo apresenta bons resultados, uma vez que há uma boa aeração e homogeneização do meio de cultura e pouco dano mecânico ao material em cultivo.

Biorreatores de Leito Fluidizado

A fluidização baseia-se fundamentalmente na circulação de partículas sólidas – fase descontínua – juntamente com um líquido – fase contínua – impedindo a existência de gradientes de concentração, de pontos muito ativos ou de regiões estagnadas no leito, proporcionando também um maior contato superficial entre o sólido e o líquido, favorecendo a transferência de massa.

A imobilização dos microrganismos formando biofilmes em pequenos suportes fluidizados possibilita ao reator biológico: reter uma grande concentração de biomassa no seu interior devido à maior área superficial; melhorar o contato da biomassa com o substrato, devido à grande área superficial; operar em tempos de retenção hidráulicos significativamente reduzidos; obter grandes velocidades de reação, comparativamente aos reatores de leito fixo, devido à uniformidade do leito; melhorar a eficiência na remoção da DQO; diminuir a

produção do lodo e reduzir a área necessária. A fluidização supera problemas de operação como colmatção do leito e queda de pressão, que poderão ocorrer se suportes muito pequenos forem empregados em reatores de leito fixo (BRANDÃO, 2002; VOICE *et al.*, 1992).

A expansão do leito fluidizado depende de características físicas da fase líquida, da velocidade superficial e da espessura do biofilme. A expansão do leito é observada, via de regra, quando se empregam partículas de densidades baixas, independentemente das vazões do gás e do líquido. A formação do biofilme e seu crescimento é um aspecto complexo na operação de reatores de leito fluidizado. O controle da espessura do biofilme é reconhecido como um dos mais importantes parâmetros influenciando a eficiência e o desempenho do processo. Os biorreatores trifásicos asseguram o aumento das reações biológicas complexas e um controle efetivo do biofilme (COSTA, 1989, citado em BRANDÃO, 2002). A operação adequada de reator de leito fluidizado aeróbio é atingida se a colonização do suporte em regime permanente é assegurada e se o biofilme é mantido fino. Para chegar a estas condições, a escolha do material suporte é um aspecto essencial, bem como o controle de variáveis que afetam a hidrodinâmica do reator. A velocidade superficial do ar é uma importante variável operacional para o controle da densidade do biofilme e acumulação da biomassa no reator trifásico (BERGAMASCO, 1996; COELHOSO *et al.*, 1992).

Biorreator de Leito Fixo

Os biorreatores de leito fixo podem estar tanto na vertical como na horizontal; esses biorreatores contêm biomassa imobilizada formando um leito catalítico empacotado, onde a matéria orgânica é degradada, através de processos anaeróbios ou aeróbios.

O desenvolvimento e aplicação dos biorreatores de leito fixo vem sendo estudado por diversos autores. Foresti *et al.* (1995) estudaram o tratamento de água residuária de indústria de papel reciclado em um reator anaeróbio horizontal de leito fixo (RAHLF) contendo lodo anaeróbio imobilizado em matrizes de espuma de poliuretano. Fazolo *et al.* (2001) estudaram o desempenho do RAHLF, no tratamento de substrato sintético à base de glicose, com o objetivo de observar as variações temporais e analisar o comportamento de parâmetros de monitoramento ao longo do reator. Nardi *et al.* (2002) estudaram o desempenho do RAHLF na degradação de compostos BTEX (benzeno, tolueno, etilbenzeno e xilenos) existentes em águas residuárias de postos de combustíveis.

2.6.2 Biorreatores com Biomassa em Suspensão

Como já visto anteriormente, o princípio desses processos consiste em que a atividade microbiana ocorra com culturas em suspensão. Esses processos utilizam tanques de sedimentação para separação das fases e reciclam uma parte da biomassa. Dentre os processos com biomassa em suspensão, o processo de lodo ativado, lagoas agitadas, e reatores UASB (*Upflow Anaerobic Sludge Blanket*) são os mais comumente utilizados para tratamento de efluentes. Em virtude disso, esses biorreatores serão brevemente descritos a seguir.

Processo de Lodos Ativados

Lodos ativados é o processo biológico de tratamento de efluentes, onde um de seus componentes é o tanque de aeração, em que a alta concentração de flocos microbianos, mantidos em suspensão, promove a degradação dos poluentes. E outro componente é o sedimentador, em série com o tanque de aeração, que permite separar os flocos microbianos e promover o adensamento do lodo sedimentado. O lodo sedimentado retorna ao tanque de aeração, permitindo que o processo opere com elevada concentração microbiana. E o sobrenadante clarificado pode ser descartado ou seguir para um tratamento complementar.

Lagoas Aeradas Agitadas e Anaeróbias

São em geral reservatórios que operam com biomassa em suspensão e sem recirculação de lodo biológico. A não disponibilidade de recirculação da biomassa, tal como ocorre no processo de lodos ativados, resulta em concentrações muito menores de sólidos em suspensão e, conseqüentemente, volumes maiores são necessários para promover adequados níveis de remoção de matéria orgânica.

As lagoas aeradas agitadas têm sido muito empregadas para o tratamento de efluentes de refinarias de petróleo, indústrias de celulose e papel, indústrias alimentícias e agroindústrias. A disponibilidade de área para construção da lagoa é um requisito imperativo para a escolha desse sistema de tratamento.

As lagoas anaeróbias são reatores sem agitação mecânica e abertas para a atmosfera. A grande maioria das lagoas anaeróbias é de fluxo horizontal e alimentada em um único ponto, promovendo a sedimentação e digestão de sólidos sedimentáveis provenientes das águas

residuárias a serem tratadas. Em geral são utilizadas em combinação com outros tipos de lagoas, tais como facultativas e de maturação nos sistemas de lagoas de estabilização.

Reator Anaeróbio de Fluxo Ascendente com Manta de Lodo “*Upflow Anaerobic Sludge Blanket*” (UASB)

Os reatores UASB são responsáveis pelo crescimento da aplicação dos sistemas anaeróbios como principal unidade de tratamento; as demais unidades de pós-tratamentos passam a ser responsáveis pela remoção da parcela da fração remanescente de matéria orgânica, de forma a permitir que os padrões de emissão de efluentes sejam atingidos (FORESTI *et al.*, 1995).

O reator UASB consiste de um tanque de fluxo ascendente no qual os microrganismos crescem dispersos, sem a necessidade de um material de suporte, formando flocos ou grânulos densos de alta resistência mecânica que permanecem no reator. Na sua parte superior há um separador trifásico (sólido-líquido-gás), onde ocorre a remoção do gás metano produzido, assim como a sedimentação e retorno automático do lodo à câmara de digestão. Sua configuração permite o desenvolvimento e a retenção de uma grande quantidade de biomassa ativa, conferindo-lhe um elevado tempo de retenção celular.

2.7 CINÉTICAS DE DEGRADAÇÃO

Efetuar o estudo cinético de um dado fenômeno ou processo significa estudar a evolução no tempo deste processo, através da quantificação de certas grandezas que definem adequadamente esta evolução. Informações sobre a cinética de degradação de compostos químicos tóxicos são de extrema importância porque possibilitam estimar a persistência dos contaminantes no ambiente, prever suas concentrações em um dado tempo, de modo a determinar a possibilidade de completa degradação destes compostos.

Após a difusão dos substratos no interior do biofilme, os mesmos são transformados pelos microrganismos de acordo com a afinidade dos mesmos com o substrato, levando em consideração as condições ambientais, as concentrações dos substratos e a presença ou não de compostos tóxicos ou inibidores do metabolismo de cada população específica. Essas reações enzimáticas de consumo de substrato e produção celular podem ser descritas

matematicamente por meio de equações cinéticas, as quais podem considerar diversas propriedades intrínsecas dos microrganismos.

A modelagem de um sistema de tratamento de efluentes requer conhecimentos sobre as cinéticas das reações microbianas. Diversos pesquisadores desenvolveram equações cinéticas ao longo de anos de pesquisa para processos industriais e tratamento de efluentes, partindo de equações cinéticas aplicadas a processos enzimáticos.

A mais utilizada dentre estas equações foi desenvolvida por Monod (1942), citado em Kovárova-Kovar e Egli (1998), a qual expressa a velocidade de crescimento dos microrganismos em função da concentração de substrato limitante presente no meio:

$$\mu^* = \mu_m^* \frac{S}{K_S + S} \quad (2.2)$$

onde μ^* é a velocidade de crescimento específica [T^{-1}] definida como $\frac{1}{X} \frac{dX}{dt}$; μ_m^* é a velocidade máxima de crescimento específica [T^{-1}] e, X é a concentração de biomassa no interior do biorreator [$M.L^{-3}$]; K_S é a constante de saturação do substrato [$M.L^{-3}$], que representa a concentração de substrato na qual a velocidade de reação é metade da velocidade máxima de reação e, S é a concentração de substrato [$M.L^{-3}$].

Na área de tratamento de águas residuárias, diversos autores descrevem a cinética do crescimento microbiano e do consumo de substrato através de modelos simplificados, entre os quais, podem-se citar os modelos de ordem zero e de primeira ordem. Quando a concentração inicial de substrato, S , for muito maior que K_S , tem-se que $K_S + S \approx S$. Logo o consumo de substrato não é função de sua concentração, tornando-se uma cinética de ordem zero, apresentada na Equação (2.3)

$$r = \frac{dS}{dt} = -X * K_0 \quad (2.3)$$

onde K_0 é o parâmetro cinético de ordem zero [$M.L^{-3}.T^{-1}$].

Em esgotos sanitários, devido à relativamente baixa concentração de substrato comumente observada, alguns autores descrevem a cinética de degradação na modelagem de reatores, ainda de forma simples, com equação de velocidade de consumo de substrato de primeira ordem, Equação (2.4).

$$r = \frac{dS}{dt} = -K_1 S \quad (2.4)$$

em que K_1 é a constante de velocidade para reação de primeira ordem [T^{-1}].

A cinética das reações enzimáticas foi proposta por Michaelis-Menten, Equação (2.5), que representa a velocidade para uma reação catalisada enzimaticamente e com um único substrato. É uma expressão da relação quantitativa entre a velocidade inicial, a velocidade inicial máxima e a concentração inicial de substrato, todas relacionadas através da constante de Michaelis-Menten.

$$r = \frac{R_{\max} S}{K_M + S} \quad (2.5)$$

onde r é a velocidade de remoção do substrato [$M.L^{-3}.T^{-1}$], R_{\max} é a velocidade máxima para remoção do substrato [$M.L^{-3}.T^{-1}$] e, K_M é a constante de meia saturação de Michaelis-Menten [$M.L^{-3}$].

De acordo com Brandão (2002), o modelo de Monod tem sido largamente utilizado, porque representa de forma satisfatória resultados experimentais. No modelo assume-se que todos os nutrientes e demais substratos estão presentes em excesso e os produtos gerados não são acumulados a ponto de causar inibição ao sistema.

Para tanto, a expressão de Monod é um modelo que não leva em conta o efeito inibidor, tanto pelo substrato como pelo produto formado.

O modelo de Andrews, Equação (2.6) e Andrews modificado, Equação (2.7) (FURIGO JUNIOR, 1999, citado em BRANDÃO, 2002), são modelos utilizados quando a inibição é provocada pelo próprio substrato.

$$\mu^* = \mu_m^* \frac{S}{K_S + S + \frac{S^2}{K_i}} \quad (2.6)$$

$$\mu^* = \mu_m^* \frac{S}{K_S + S + \left(\frac{S}{K_i}\right)^n} \quad (2.7)$$

Onde K_i é a constante de inibição pelo substrato [$M.L^{-3}$].

Outros modelos consideram a inibição por um composto inibidor, Jerusalimski & Neronova, citado em Schmidell *et al.* (2001), apresentaram um equacionamento considerando a inibição pelo produto, caracterizada pela Equação (2.8), e Lee & Rogers (1983), citado em Brandão (2002), incluíram no modelo proposto a inibição pelo substrato e pelo produto, Equação (2.9).

$$\mu = \mu_{\max} \frac{SK_p}{(K_S + S)(K_P + P)} \quad (2.8)$$

$$\mu^* = \mu_{\max}^* \frac{SK_p K_i}{(K_S + S)(K_P + P)(K_i + S)} \quad (2.9)$$

onde K_P é a constante de inibição pelo produto [$M.L^{-3}$] e P a concentração do produto [$M.L^{-3}$].

Uma grandeza que se deve definir, por sua grande utilidade, é o fator de conversão de substrato a células:

$$Y_{X/S} = \frac{X - X_0}{S_0 - S} \quad (2.10)$$

onde: X_0 é a concentração celular no instante inicial e S_0 é a concentração de substrato no instante inicial.

O fator de conversão substrato em célula define a quantidade de células que surge ($X - X_0$), em virtude do consumo de uma dada quantidade de substrato ($S - S_0$), conforme apresentado por Schmidell *et al.* (2001), e pode ser descrito como:

$$\frac{dS}{dt} = -\frac{1}{Y_{X/S}} \frac{dX}{dt} \quad (2.11)$$

$$\frac{dX}{dt} = \mu^* X = \mu_{\max}^* \frac{S}{K_S + S} X \quad (2.12)$$

Substituindo-se a Equação (2.11) na Equação (2.12), obtém-se:

$$\frac{dS}{dt} = -\frac{1}{Y_{X/S}} \mu_{\max}^* \frac{S}{K_S + S} X \quad (2.13)$$

Quando a densidade de células microbianas é alta em relação à concentração de substrato, um pequeno ou nenhum crescimento no número de células é verificado. Desta

forma, os parâmetros X , $Y_{X/S}$ e μ_{\max}^* podem ser considerados constantes, resultando no Modelo de Monod sem crescimento (Brandão, 2002). Então:

$$\frac{dS}{dt} = -K_{\max} \frac{S}{K_s + S} \quad (2.14)$$

Onde $K_{\max} = \mu_{\max}^* X / Y_{X/S}$ e é expresso em unidade de concentração por tempo. Tal modelo assemelha-se ao Modelo de Michaelis-Menten.

2.8 MODELAGEM MATEMÁTICA DE BIORREADORES COM BIOFILME

Ao modelar um reator com biofilme, deve-se procurar descrever o processo de transferência de calor e massa no próprio reator e no biofilme. O biofilme, ao ser modelado, pode ser considerado como: composto de uma única espécie e contínuo; multicomponente e contínuo; ou uma única espécie e não contínuo (Brandão, 2002).

A transferência de massa entre as fases líquida e sólida se dá através de uma camada de líquido que é normalmente modelada tratando a camada de fluido próxima ao contorno do sólido como um filme estagnado de espessura δ_f . A camada hidrodinâmica é usualmente definida como a distância da partícula sólida até onde a velocidade é igual a 99% da velocidade do líquido no seio do reator. Similarmente, a espessura da camada ao redor da partícula de transferência de massa é definida como a distância da partícula sólida até onde a concentração do reagente alcance 99% da concentração no seio do fluido (FOGLER, 2002).

Sterne (1998) modelou um biofiltro para biodegradar os compostos BTEX. O autor define como biofiltração uma técnica que utiliza microrganismos para biodegradar contaminantes da corrente de gás. O modelo desenvolvido inclui duas equações, uma para a fase líquida (biofilme) e outra para a fase gasosa. Na fase gasosa a equação incluiu o termo dispersão, convecção e transferência de massa dentro do biofilme, e a fase líquida incluiu a difusão molecular e a biodegradação. A reação de biodegradação é expressa através da reação de ordem zero e primeira ordem. Para derivar as equações, o autor assumiu as seguintes hipóteses: o suporte é inerte, não havendo adsorção ou dessorção dos contaminantes no suporte; biofilme homogêneo, com densidade e espessura do biofilme constante; sistema biologicamente climatizado, com taxa de biodegradação constante no decorrer dos dias; suporte sem curvatura; é mantido o equilíbrio na interface gás/biofilme; não considera

advecção no biofilme; a difusão no biofilme ocorre apenas na direção perpendicular do biofilme. Os valores dos parâmetros utilizados no modelo foram obtidos da literatura. O modelo foi testado em regime estacionário e transiente, ou seja, a concentração do contaminante varia com o tempo. Os resultados obtidos apresentaram boa concordância quando comparados com os resultados obtidos através da solução analítica.

Kim *et al.* (2005) propuseram um modelo que descreve a biodegradação do tolueno em um coluna de leito fixo, onde a areia foi usada como suporte para a biomassa. O modelo assume que o biofilme contínuo é composto por duas camadas distintas, onde a camada externa do biofilme é colonizada por microrganismos aeróbios e a outra camada, a interna, por microrganismos desnitrificantes. O oxigênio está ausente na fronteira entre as duas camadas. Para formulação deste o modelo, os autores fizeram uma modificação no modelo desenvolvido por Taylor e Jaffe (1994), citado em Kim *et al.* (2005), incorporando dois aceptores de elétrons e duas diferentes espécies de microrganismos no modelo. Para a equação do biofilme, o transporte de massa é governado pela difusão molecular, e a expressão é função da espessura do biofilme assumindo que a densidade celular é constante. Visto que o substrato e os aceptores de elétrons estão presentes em ambas as fases, os autores utilizaram dois diferentes termos de reação cinética para descrever a biodegradação das duas espécies de bactérias. A expressão usada foi de Monod. Os autores compararam com dados experimentais e mostraram que o modelo é capaz de representar a situação real, com boa precisão.

Herzberg *et al.* (2005) estudaram um sistema de biorreator com carvão ativado granular como suporte para degradar o composto atrazine, apresentando um modelo adsorção/dessorção com uma camada não contínua de biofilme sobre as partículas de carvão. É assumido que primeiramente o composto é adsorvido pelas áreas sem o biofilme, difundindo-se através dos poros do carvão e dessorvido subsequentemente às camadas internas do biofilme que não estão expostas ao composto. Com a finalidade de provar a vantagem do biorreator com carvão ativado contra o reator com carvão não-ativado, os autores compararam dois modelos: um que é baseado em um duplo fluxo com carvão ativado (duplo fluxo compreende a adsorção do composto no carvão, difusão intraparticular do composto na partícula e posterior dessorção do composto na partícula para a camada de biofilme seguido pela difusão e degradação pelo biofilme), e o outro com carvão não-ativado (não ocorre adsorção). Os dois modelos são idênticos (incluindo a hipótese da cobertura parcial do biofilme) à exceção da adsorção, da difusão através dos meios porosos e da dessorção no modelo que tem o carvão ativado. Os autores compararam os resultados obtidos dos modelos com dados obtidos experimentalmente em dois reatores de leito fluidizado, onde

um continha partículas de carvão ativado e outro carvão não-ativado para sustentação da biomassa. O modelo inclui três interfaces: biofilme/líquido, carvão/líquido e carvão/biofilme. O modelo é baseado na equação da conservação da espécie química e envolve a transferência de massa difusiva através do biofilme com a cinética de Monod para reação biológica. A adsorção e a difusão do substrato adsorvido no meio poroso foram descritas usando o modelo de difusão superficial homogênea. Foi suposto que a adsorção só ocorre nas regiões onde não há biofilme e que a transferência de massa por difusão segue a Lei de Fick. Os resultados mostraram que o biorreator com partículas de carvão ativado é mais eficiente na degradação de atrazine.

Mohammed & Allayla (1997) desenvolveram um modelo matemático para estudar a biodegradação dos compostos BTX em solo saturado com areia. O modelo inclui processos de adsorção, dados por uma isoterma linear, e biodegradação. As cinéticas estudadas foram de primeira ordem, ordem zero, Monod e Michaelis-Menten (associada ao Monod sem crescimento da biomassa). Utilizaram o Método de Diferenças Finitas e o Método de Colocação Ortogonal para resolver a equação governante. Os métodos foram comparados com uma solução analítica e ambos os métodos apresentaram boa correlação. Os resultados simulados foram comparados com resultados obtidos em biorreator com areia como suporte para a biomassa, mostrando que o modelo apresenta boa concordância. Mostraram também que a biodegradação dos compostos BTX pode ser representada de forma satisfatória pela cinética de primeira ordem, quando a concentração está na faixa de 10 a 50 mg/L. A cinética de Michaelis-Menten para a mistura BTX apresentou melhor concordância, com os resultados obtidos em um biorreator com areia como suporte, do que a cinética de ordem zero e primeira ordem.

Um modelo matemático foi desenvolvido por Hsien & Lin (2005) para descrever a biodegradação do fenol em um biorreator de biofilme fixo, usando espuma de poliuretano como suporte. As hipóteses assumidas foram: uma camada estagnada cobre o biofilme; a concentração do substrato no interior do biofilme varia no sentido da superfície do biofilme para o interior; o substrato é transportado da fase líquida para o biofilme através da difusão molecular dele pela camada líquido/biofilme estagnado; a espessura do biofilme varia com o tempo, e o crescimento do biofilme não afeta o fluxo do líquido no reator. O fenol é o substrato limitante, os outros nutrientes incluindo o oxigênio estão em excesso. A difusão é baseada na Lei de Fick e a reação biológica segue a cinética de Haldane com inibição. Obtiveram como conclusão que o modelo pode predizer muito bem o desempenho de um biorreator com biofilme fixo.

Brandão *et al.* (2001) apresentaram o desenvolvimento de um modelo de uma única equação que descreve o perfil de substrato em um reator de leito fluidizado, considerando os efeitos de dispersão, convecção e reação na fase líquida e de difusão e reação no interior do biofilme. O modelo descreve o transporte de massa em um reator com biomassa aderida, caracterizado por duas escalas de heterogeneidade: a macroescala (fase sólida, biofilme + suporte, e fase líquida) e a microescala (biofilme). O biofilme é tratado como um sistema heterogêneo constituído por uma fase fluída – extracelular – e uma fase sólida – os microrganismos – as quais são contínuas. Os autores consideraram que, na microescala, a fase sólida é rígida e impermeável fazendo com que o processo de transferência de massa não ocorra entre as duas fases (sólida e líquida); logo a equação governante foi escrita apenas na fase líquida. Já na macroescala, o processo de transferência de massa ocorre nas duas fases. A reação irreversível segue a cinética de Michaelis-Menten e ocorre na superfície da célula. No desenvolvimento da formulação é utilizado o Método da Média no Volume. Consideram válida a condição de equilíbrio mássico local e apresentam as condições restritivas específicas que devem ser satisfeitas para que isso ocorra. Os resultados apresentados pelos autores demonstraram que o modelo matemático desenvolvido apresenta uma boa concordância com os resultados experimentais obtidos na literatura.

No próximo capítulo será apresentado o modelo matemático utilizado neste trabalho, bem como os parâmetros necessários para sua resolução e a metodologia numérica empregada.

CAPÍTULO III

METODOLOGIA DE SOLUÇÃO

Neste capítulo será apresentada a modelagem matemática que descreve o processo de biodegradação em reatores com biofilme, incluindo as equações governantes da microescala e da macroescala, juntamente com as condições iniciais e de contorno. Serão apresentadas também as hipóteses admitidas visando à solução do problema proposto, além dos parâmetros necessários utilizados no modelo. A formulação numérica adotada será apresentada, sendo que a discretização das equações governantes será efetuada utilizando-se o Método de Volumes Finitos.

3.1 MODELAGEM MATEMÁTICA

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

Um reator com biomassa fixa pode ser caracterizado por duas escalas de heterogeneidade: a macroescala e a microescala, apresentadas na Figura 3.1.

A macroescala, considerada a escala de projeto, é formada por duas fases, a fase sólida e a fase líquida. A fase sólida (biopartícula) compreende o biofilme mais o material suporte, sendo representada pelo símbolo “ σ ”; a fase líquida compreende o efluente presente no interior do reator, sendo representada pelo símbolo “ β ”.

Tomando-se um volume de controle apenas do biofilme da fase sólida na macroescala e ampliando seu tamanho (como mostra a Figura 3.1), tem-se a microescala. O material suporte utilizado para imobilizar a biomassa é considerado inerte, ou seja, não adsorve os compostos (conforme resultados dos ensaios apresentados no item 4.3.3 – Teste de Adsorção – deste trabalho); logo ele não participa das equações governantes.

A microescala (biofilme) abrange os microrganismos, juntamente com as substâncias poliméricas e o efluente líquido presente entre eles. Brandão (2002) considera que na

microescala também há duas fases, uma fase líquida, que compreende o efluente juntamente com as substâncias poliméricas presentes entre as células microbianas, denotados por fase “ γ ”, e uma fase sólida, que são as células microbianas, identificada por fase “ κ ”.

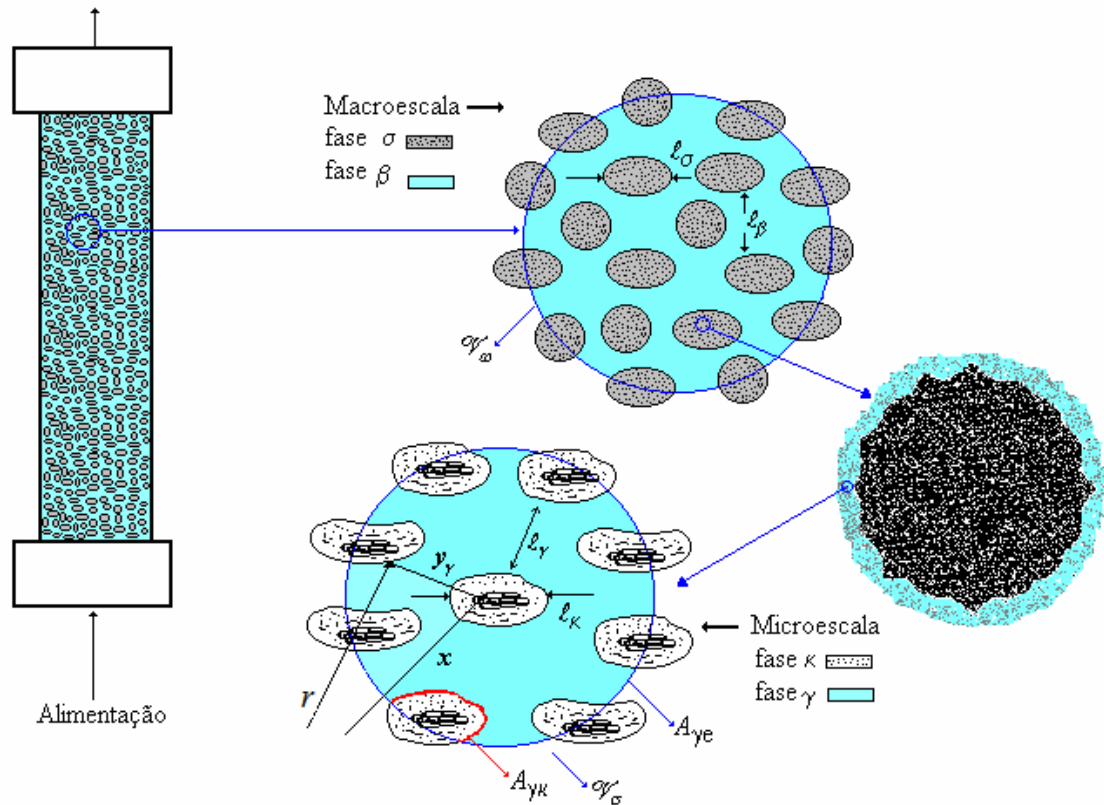


Figura 3.1 – Esquema representativo de um reator com biofilme – apresentação das diferentes escalas (adaptado de BRANDÃO, 2002).

3.1.1 Formulação da Microescala

Na microescala, Brandão (2002) considera que a fase sólida (que são as células microbianas) é rígida e impermeável; desta forma, não ocorre transferência de massa entre a fase líquida (efluente mais substâncias poliméricas) e a fase sólida na microescala, sendo necessária apenas uma equação que represente o transporte de massa nesta escala, ou seja, uma equação para a fase líquida. Neste modelo considera-se que todo o composto que chega à superfície da fase sólida ($A_{\gamma\kappa}$) é imediatamente consumido; portanto o termo reacional faz parte de uma condição de contorno.

A equação que representa o transporte de massa com a reação ocorrendo na superfície da célula, para a fase líquida (γ) na microescala, é apresentada na Equação (3.1). As Equações

(3.2) e (3.3) apresentam as condições de contorno e a Equação (3.4) apresenta a condição inicial (BRANDÃO, 2002).

$$\frac{\partial C_A}{\partial t} = \nabla \cdot (D_\gamma \nabla C_A), \text{ na fase } \gamma \quad (3.1)$$

$$\text{C.C.1} \quad -n_{\gamma\kappa} \cdot D_\gamma \nabla C_A = \frac{R_{mA} C_A}{K_A + C_A}, \quad \text{em } A_{\gamma\kappa} \quad (3.2)$$

$$\text{C.C.2} \quad C_A = F(\mathbf{r}, t), \quad \text{em } A_{\gamma e} \quad (3.3)$$

$$\text{C.I} \quad C_A = G(\mathbf{r}), \quad \text{em } t = 0 \quad (3.4)$$

Onde:

C_A é a concentração pontual da espécie química A na fase líquida (γ);

$A_{\gamma\kappa}$ é a área superficial entre a fase sólida (células microbianas) e a fase líquida (γ);

$A_{\gamma e}$ representa a área da fase líquida na região de entrada e saída da biopartícula; e

D_γ é a difusividade molecular da espécie química A .

A condição de contorno referente ao fluxo, Equação (3.2), representa a igualdade entre o fluxo mássico que chega à superfície da célula, e a taxa de reação na superfície seguindo uma dada cinética de reação (BRANDÃO, 2002). Neste trabalho será estudada a cinética de Michaelis-Menten. Considerando o caso em que, em solução aquosa, um dado substrato é transformado em produtos seguindo uma reação elementar $A \rightarrow B$, o termo r_A'' é dado pela seguinte equação:

$$r_A'' = -\frac{R_{mA} C_A}{K_A + C_A} \quad (3.5)$$

Onde R_{mA} é a velocidade máxima de reação de biodegradação e K_A é a constante de meia saturação.

Na segunda condição de contorno, Equação (3.3), a concentração é uma função do vetor posição e do tempo do processo; e a condição inicial, Equação (3.4), é função apenas do vetor posição na microescala. A solução direta deste conjunto de equações não permite que se chegue à solução do problema, pois não se conhece verdadeiramente as informações dadas pelas Equações (3.3) e (3.4). Como o interesse está voltado em descrever o sistema em escala

de projeto, Brandão (2002) iniciou tal desenvolvimento com a obtenção das equações de transporte da microescala em termos de concentração média intrínseca e da taxa de reação média no volume local, ao invés da concentração pontual.

Para alcançar o objetivo, que é de escrever a equação de transporte para a concentração média intrínseca na fase líquida (γ), é empregado o teorema da média superficial, sucessivas vezes, sendo que maiores detalhes podem ser encontrados em Brandão (2002). Desta forma, Brandão (2002) aplicou o Método da Média do Volume na equação governante da espécie química A e nas condições de contorno do sistema heterogêneo da microescala, e obteve uma equação para a concentração média intrínseca envolvendo o transporte de massa e reação no interior do biofilme. A equação que envolve o transporte de massa e reação no interior do biofilme, escrita em termos da concentração média intrínseca para a espécie química A , é dada por:

$$\varepsilon_\gamma \frac{\partial \langle C_A \rangle^\gamma}{\partial t} = \nabla \cdot (\varepsilon_\gamma D_{eff}|_{\gamma\kappa} \cdot \nabla \langle C_A \rangle^\gamma) - a_v|_{\gamma\kappa} R_{mA} \frac{\langle C_A \rangle^\gamma}{K_A + \langle C_A \rangle^\gamma} \quad (3.6)$$

Onde o tensor difusividade efetiva é definido por:

$$D_{eff}|_{\gamma\kappa} = D_\gamma \left(I + \frac{1}{V_\gamma} \int n_{\gamma\kappa} b dA \right) \quad (3.7)$$

Sendo que $a_v|_{\gamma\kappa}$ é a área superficial, a qual é definida por: $a_v|_{\gamma\kappa} = \frac{A_{\gamma\kappa}}{V_\sigma}$ e \mathbf{b} é a variável de fechamento, utilizada na determinação do desvio espacial da concentração.

Durante o desenvolvimento da formulação, Brandão (2002) descreve algumas condições restritivas específicas que devem ser satisfeitas. Estas condições permitem expressar a concentração pontual em termos de concentração média intrínseca. Tais condições restritivas específicas são:

$$\left(\frac{r_0^2}{\delta^2} \right) \ll 1, \quad \ell_\gamma \ll r_0, \quad \left(\frac{r_0}{\delta} \right) \ll 1, \quad \frac{\ell_\gamma R_{mA}}{D_\gamma K_A} \ll 1 \quad \text{e} \quad \frac{\ell_\gamma R_{mA}}{D_\gamma \langle C_A \rangle^\gamma} \ll 1$$

Onde ℓ_γ , r_0 e δ são o comprimento característico, o raio do volume de controle da microescala e a espessura do biofilme, respectivamente.

3.1.2 Formulação da Macroescala

Conforme ilustra a Figura 3.1, observa-se que a macroescala é a última escala a ser formulada para elaboração do modelo matemático para descrever a transferência de massa das espécies química em colunas com biofilme. Na macroescala, o sistema é constituído de duas fases distintas: a fase sólida (suporte revestido com o biofilme) e a fase líquida (efluente); para tanto é necessário ter-se equações que descrevam as duas fases (BRANDÃO, 2002).

De acordo com Brandão (2002), a fase sólida, denominada de fase σ , é descrita pela equação obtida para o biofilme (microescala), a qual tem seus parâmetros efetivos definidos em termos dos parâmetros da microescala e da estrutura do biofilme. A equação de transporte da espécie química de interesse na fase líquida β é dada pelos termos de acúmulo, convecção, difusão e por um termo de reação, devido ao consumo da espécie química por parte dos microrganismos suspensos na fase líquida.

Brandão (2002) considera, como na microescala, que a concentração de microrganismos é constante na fase líquida e a cinética de reação é dada pela equação de Michaelis-Menten.

As equações de transporte pontuais para a espécie química A , no sistema considerado para a região macroscópica mostrada na Figura 3.1, apresentadas por Brandão (2002), são mostradas a seguir:

Fase Líquida

$$\frac{\partial C_{A\beta}}{\partial t} + \nabla \cdot (v_{\beta} C_{A\beta}) = \nabla \cdot (D_{\beta} \nabla C_{A\beta}) - R_{mA\beta} \frac{C_{A\beta}}{K_A + C_{A\beta}}, \text{ na fase } \beta \quad (3.8)$$

Fase Sólida

$$\varepsilon_{\gamma} \frac{\partial C_{A\sigma}}{\partial t} = \nabla \cdot (\varepsilon_{\gamma} D_{eff}|_{\gamma\kappa} \cdot \nabla C_{A\sigma}) - a_v|_{\gamma\kappa} R_{mA\beta} \frac{C_{A\sigma}}{K_A + C_{A\sigma}}, \text{ na fase } \sigma \quad (3.9)$$

As condições iniciais e de contorno para as Equações (3.8) e (3.9) são apresentadas a seguir:

$$\text{C.C.1} \quad C_{A\beta} = C_{A\sigma}, \quad \text{na interface } \beta\text{-}\sigma \quad (3.10)$$

$$\text{C.C.2} \quad -n_{\beta\sigma} \cdot D_{\beta} \nabla C_{A\beta} = n_{\sigma\beta} \cdot D_{\sigma} \nabla C_{A\sigma} = n_{\sigma\beta} \cdot \varepsilon_{\gamma} \text{Deff}|_{\gamma\kappa} \cdot \nabla C_{A\sigma}, \quad (3.11)$$

na interface $\beta\text{-}\sigma$

$$\text{C.C.3} \quad C_{A\beta} = F(\mathbf{r}, t), \quad \text{em } A_{\beta\epsilon} \quad (3.12)$$

$$\text{C.C.4} \quad C_{A\sigma} = G(\mathbf{r}, t), \quad \text{em } A_{\sigma\epsilon} \quad (3.13)$$

$$\text{C.I.1} \quad C_{A\beta} = H(\mathbf{r}), \quad t=0 \quad (3.14)$$

$$\text{C.I.2} \quad C_{A\sigma} = I(\mathbf{r}), \quad t=0 \quad (3.15)$$

Onde $C_{A\beta}$ e $C_{A\sigma}$ são as concentrações pontuais da espécie química A nas fases líquida (β) e sólida (σ), respectivamente, v_{β} é a velocidade de escoamento do fluido e D_{β} é a difusividade molecular da espécie química na fase líquida (β).

Brandão (2002) destaca que a concentração média intrínseca encontrada na formulação da microescala, $\langle C_A \rangle^{\gamma}$, passa a ser igual a uma concentração pontual na fase σ , $\langle C_A \rangle^{\gamma} = C_{A\sigma}$.

Da mesma forma como se procede para a formulação da microescala, deve-se buscar uma equação para a concentração média para ambas as fases. Esta equação é então obtida mediante a aplicação do teorema da média superficial, sucessivas vezes, sendo que maiores detalhes podem ser encontrados em Brandão (2002).

O modelo de uma única equação está baseado na hipótese de que o processo de transferência de massa possa ser caracterizado por uma única concentração, ou seja, a concentração média da espécie química A . Assim a concentração da espécie química A na fase sólida (σ) é igual à concentração da fase líquida (β), como mostra a Equação (3.16). Quando isso acontece diz-se que o sistema está no estado de equilíbrio mássico local, sendo este estabelecido por uma igualdade entre as concentrações da espécie em ambas as fases (BRANDÃO *et al.*, 2001).

$$\{C_A\} = \langle C_{A\sigma} \rangle^{\sigma} = \langle C_{A\beta} \rangle^{\beta} \quad (3.16)$$

Onde $\{C_A\}$, $\langle C_{A\beta} \rangle^\beta$ e $\langle C_{A\sigma} \rangle^\sigma$ são a concentração média espacial da espécie química A , em condições de equilíbrio mássico local, concentração média intrínseca da espécie química A na fase líquida (β) e sólida (σ), respectivamente.

Quando esta situação é válida, as Equações (3.8) e (3.9) podem ser somadas para obter o modelo de uma única equação. Desta forma, os termos de fluxo interfacial são eliminados.

A equação proposta por Brandão (2002), que descreve o transporte de massa com reação química dentro de um reator com biofilme, quando é válida a hipótese de equilíbrio mássico local, é dada por:

$$\begin{aligned} & (\varepsilon_\beta + \varepsilon_\gamma \varepsilon_\sigma) \frac{\partial \{C_A\}}{\partial t} + \nabla \cdot (\varepsilon_\beta \langle \mathbf{v}_\beta \rangle^\beta \{C_A\}) = \nabla \cdot (\varepsilon_\beta D^* \cdot \nabla \{C_A\}) \\ & - \left(\varepsilon_\beta R_{mA\beta} \frac{\{C_A\}}{K_{A\beta} + \{C_A\}} + \left(a_v \Big|_{\gamma\kappa} R_{mA} \varepsilon_\sigma \frac{\{C_A\}}{K_{A\sigma} + \{C_A\}} \right) \right) \end{aligned} \quad (3.17)$$

Neste trabalho foi considerado, que toda a biomassa existente no biorreator está fixa no suporte, não havendo biomassa em suspensão, logo a Equação (3.17) fica:

$$\begin{aligned} & (\varepsilon_\beta + \varepsilon_\gamma \varepsilon_\sigma) \frac{\partial \{C_A\}}{\partial t} + \nabla \cdot (\varepsilon_\beta \langle \mathbf{v}_\beta \rangle^\beta \{C_A\}) = \nabla \cdot (\varepsilon_\beta D^* \cdot \nabla \{C_A\}) \\ & - \left(\varepsilon_\sigma a_v \Big|_{\gamma\kappa} R_{mA} \frac{\{C_A\}}{K_{A\sigma} + \{C_A\}} \right) \end{aligned} \quad (3.18)$$

Onde:

$$D^* = D_{eff} \Big|_{\beta\sigma} + D \quad (3.19)$$

$$\begin{aligned} \varepsilon_\beta D_{eff} \Big|_{\beta\sigma} &= \left(\varepsilon_\beta D_\beta I + \varepsilon_\sigma \varepsilon_\gamma D_{eff} \Big|_{\gamma\kappa} \right) + \\ & + \frac{D_\beta I}{V_\omega} \cdot \int_{A_{\beta\sigma}} n_{\beta\sigma} b_{A\beta} dA + \frac{\varepsilon_\gamma D_{eff} \Big|_{\gamma\kappa}}{V_\omega} \cdot \int_{A_{\sigma\beta}} n_{\sigma\beta} b_{A\sigma} dA \end{aligned} \quad (3.20)$$

$$D = -\langle \tilde{\mathbf{v}}_\beta \mathbf{b}_{A\beta} \rangle^\beta \quad (3.21)$$

A variável $\langle \mathbf{v}_\beta \rangle^\beta$ é a velocidade média intrínseca do fluido no interior do biorreator, as variáveis D , $D_{eff} \Big|_{\beta\sigma}$ e D^* representam o tensor dispersão hidrodinâmico, tensor difusividade

efetiva para o sistema β - σ e o tensor dispersão total, respectivamente. As variáveis $b_{i\beta}$ e $b_{i\sigma}$ são as variáveis de fechamento utilizadas na determinação dos desvios espaciais da concentração nas fases β e σ , respectivamente. A variável \tilde{v}_β representa o desvio espacial da velocidade na fase fluida. As variáveis ε_β e ε_σ são as porosidades das fases líquidas e sólidas na macroescala, respectivamente, e ε_γ é a porosidade da fase líquida na microescala (BRANDÃO *et al.*, 2001).

Há algumas condições restritivas que devem ser satisfeitas para que a hipótese de equilíbrio mássico local seja válida.

Restrições específicas associadas ao modelo na microescala para a espécie química A:

$$\left\{ \delta \sqrt{\frac{a_v |_{\gamma k} R_{mA}}{D_\gamma \langle C_A \rangle^\gamma}} \right\} \ll 10 \quad (3.22)$$

$$\left\{ \delta \sqrt{\frac{a_v |_{\gamma k} R_{mA}}{D_\gamma K_A}} \right\} \ll 10 \quad (3.23)$$

Restrições associadas ao modelo na macroescala:

$$\left\{ \frac{\varepsilon_\beta \varepsilon_\sigma^2 (1 - \varepsilon_\gamma) D_{\beta\sigma}}{Deff|_{\beta\sigma} t^* a_v |_{\beta\sigma} h} \right\} \ll 1 \quad (3.24)$$

$$\left\{ \frac{\varepsilon_\beta \varepsilon_\sigma^2 \langle v_\beta \rangle^\beta D_{\beta\sigma}}{Deff|_{\beta\sigma} t^* a_v |_{\beta\sigma} hZ} \right\} \ll 1 \quad (3.25)$$

$$\left\{ \frac{\varepsilon_\beta \varepsilon_\sigma^2 (D_\beta - \varepsilon_\gamma Deff|_{\gamma k}) D_{\beta\sigma}}{Deff|_{\beta\sigma} a_v |_{\beta\sigma} hZ^2} \right\} \ll 1 \quad (3.26)$$

Restrição para a espécie química A

$$\left\{ \frac{\varepsilon_{\beta} \varepsilon_{\sigma}^2 K_{A\sigma} a_v|_{\gamma k} R_{mA} D_{\beta\sigma}}{(\{C_A\} + K_{A\sigma}) (\{C_A\} + K_{A\sigma}) Deff|_{\beta\sigma} a_v|_{\beta\sigma} h} \right\} \ll 1 \quad (3.27)$$

Onde $D_{\beta\sigma}$, $a_v|_{\beta\sigma}$, h , Z e t^* são: difusividade molecular mista dada por: $(= \varepsilon_{\sigma} D_{\beta} I + \varepsilon_{\beta} \varepsilon_{\gamma} Deff|_{\gamma k})$; área por unidade de volume na macroescala; coeficiente convectivo de transferência de massa; comprimento do biorreator e tempo característico do processo, respectivamente.

3.1.3 Condições Iniciais e de Contorno do Modelo

O conhecimento das condições, espaciais e temporal, da concentração dos compostos advém da solução das equações diferenciais do modelo. Para tanto, é necessária a apresentação de condições que viabilizem sua solução.

A condição inicial implica no conhecimento da propriedade, neste caso a concentração, no início do processo de transferência de massa.

A aplicação das condições de contorno de um determinado problema físico é a parte mais importante da modelagem numérica. A técnica natural para aplicação das condições de contorno, por ser consistente com o procedimento adotado para os volumes internos, é realizar um balanço da propriedade em consideração para o volume de fronteira, incorporando a condição de contorno à equação aproximada do volume de fronteira (MALISKA, 1995).

Para a solução da Equação (3.18), Brandão *et al.*, (2001) adotaram as condições descritas a seguir.

Quanto à condição inicial: consideraram que o biofilme já está estabelecido e em fase estacionária, sendo que o leito está isento de qualquer espécie química A no início da operação. Portanto tem-se que:

$$t = 0 (\forall z): \{C_A\} = 0 \quad (3.28)$$

Quanto às condições de contorno: na direção z , aplicam-se as seguintes condições de contorno.

Em $z = 0$, a concentração da espécie à entrada da coluna é igual à concentração da alimentação:

$$z = 0 \ (t > 0) : \{C_A\}|_{z=0} = C_{A,o} \quad (3.29)$$

Na saída do leito, a concentração da espécie química A é constante, não havendo mais gradiente de concentração desta espécie; assim é aplicada a condição de derivada nula:

$$z = Z \ (t > 0) : \left. \frac{\partial\{C_A\}}{\partial z} \right|_{z=Z} = 0 \quad (3.30)$$

3.2 PARÂMETROS DO MODELO

Analisando-se a Equação que descreve o transporte de massa com reação química dentro de um reator com biofilme (Equação 3.18) e suas restrições, pode-se observar que existem propriedades físicas de valores desconhecidos e que são necessárias para se obter a solução do problema. Este tópico apresenta o procedimento de cálculo destas variáveis e correlações encontradas na literatura.

3.2.1 Coeficiente de Dispersão Total na Macroescala

O Coeficiente de Dispersão Total na Macroescala (D^*) foi calculado através da correlação de Whitaker (1999), citado em Brandão (2002), como mostra a Equação (3.31):

$$D^* = 0.70D_\beta \left[\frac{d_p \langle v_\beta \rangle^\beta}{D_\beta} \left(\frac{\varepsilon_\beta}{1 - \varepsilon_\beta} \right) \right]^{1,2} \quad (3.31)$$

Onde D_β é a difusividade molecular da espécie química A na fase β , d_p é o diâmetro da partícula, e $\langle v_\beta \rangle^\beta$ é a velocidade média intrínseca do líquido.

Na Tabela 3.1 são apresentados os valores obtidos da difusividade molecular de cada componente na fase líquida (STERNE, 1998).

Tabela 3.1 – Valores da difusividade molecular dos compostos BTEX

Componente	D_β (m ² /s)
Benzeno	$9,8 \times 10^{-10}$
Tolueno	$8,6 \times 10^{-10}$
Etilbenzeno	$7,8 \times 10^{-10}$
o-Xileno	$8,4 \times 10^{-10}$

A velocidade média intrínseca do líquido através do leito foi calculada através da expressão:

$$\langle v_\beta \rangle^\beta = \frac{Q}{\varepsilon_\beta \cdot A} \quad (3.32)$$

3.2.2 Porosidade na Microescala

A porosidade da fase líquida na microescala (ε_γ) é estimada por Fan *et al.* (1990), citado por Brandão (2002), que obtiveram um valor médio de 0,70; logo, o valor da porosidade da fase sólida na microescala (ε_k) é 0,30.

3.2.3 Massa Específica do Biofilme Seco

A massa específica do biofilme seco (ρ_b) foi calculada através da Equação (3.33), estimada por Coelho *et al.* (1992).

$$\rho_b \text{ (mg / cm}^3\text{)} = 191,4 - 0,224\delta \quad (3.33)$$

De acordo com Coelho *et al.* (1992), a Equação (3.33) só pode ser usada quando o valor da espessura do biofilme (δ) for menor que 593 μm .

Voice *et al.* (1992) encontraram a espessura do biofilme (δ) em partículas de carvão ativado através da análise em microscopia eletrônica de varredura (MEV); o valor ficou na faixa de 100 a 200 μm . Neste trabalho utilizou-se o valor médio, ou seja, 150 μm .

3.2.4 Difusividade Efetiva na Microescala

A difusividade efetiva na microescala ($Deff|_{\gamma k}$) foi calculada através de uma correlação empírica apresentada por Fan *et al.* (1990), citado por Brandão (2002).

$$Deff|_{\gamma k} (m^2 / s) = \frac{D_{Aw}}{\varepsilon_\gamma} \left(1 - \frac{0,43\rho_b^{0,92}}{11,19 + 0,27\rho_b^{0,99}} \right) \quad (3.34)$$

Onde D_{Aw} é a difusividade molecular da espécie química A em água em m^2/s .

3.2.5 Difusividade Efetiva na Macroescala

A difusividade efetiva na macroescala ($Deff|_{\beta\sigma}$) foi estimada através da correlação apresentada por Whitaker (1988), citado por Brandão (2002).

$$Deff|_{\beta\sigma} = \frac{D_\beta}{\varepsilon_\beta} (0,250(1 - S) + S) \quad (3.35)$$

Onde S é um parâmetro calculado pela Equação (3.36).

$$S = \frac{\varepsilon_\gamma Deff|_{\gamma k}}{D_\beta} \quad (3.36)$$

E D_β é a difusividade molecular da espécie química A na fase β .

3.2.6 Área Superficial por Unidade de Volume na Macroescala

A área superficial por unidade de volume na macroescala ($a_v|_{\beta\sigma}$) pode ser calculada através da Equação (3.37), apresentada por Brandão (2002).

$$a_v|_{\beta\sigma} = \frac{6(1 - \varepsilon_\beta)}{d_p} \quad (3.37)$$

Sendo que d_p é o diâmetro da partícula, calculado pela Equação (3.38).

$$d_p = d_s + 2\delta \quad (3.38)$$

Sendo que d_s é o diâmetro médio do suporte.

3.2.7 Área Superficial por Unidade de Volume na Microescala

Para o caso em que o suporte é uma esfera, a área superficial por unidade de volume na microescala ($a_v|_{\gamma k}$) pode ser calculada através da Equação (3.39).

$$a_v|_{\gamma k} = \frac{6(1 - \varepsilon_\gamma)}{d_p} \quad (3.39)$$

3.2.8 Coeficiente Convectivo de Transferência de Massa

O coeficiente convectivo de transferência de massa (h) é obtido por correlações através do número de Sherwood. Wakao e Funazkri (1978), citado em Cremasco (2002), propuseram a seguinte correlação para um leito com recheios esféricos.

$$Sh_p = 2,0 + 1,1 Re_p^{0,6} Sc^{1/3} \quad (3.40)$$

Onde:

$$Re_p = \frac{\rho_\beta \langle v_\beta \rangle d_p}{\mu_\beta} \quad (3.41)$$

$$Sc = \frac{\mu_\beta}{\rho_\beta D_{A\beta}} \quad (3.42)$$

$$Sh_p = \frac{d_p h}{D_{A\beta}} \quad (3.43)$$

3.2.9 Parâmetros Cinéticos

Para o caso da biodegradação dos compostos BTEX, os parâmetros cinéticos, as constantes da taxa de degradação bioquímica por volume de biopartículas - $R_{mC_6H_6} a_v|_{\gamma k}$, $R_{mC_7H_8} a_v|_{\gamma k}$, $R_{mC_8H_{10}} a_v|_{\gamma k}$ e $R_{mC_8H_{10}} a_v|_{\gamma k}$ - e as constantes de meia saturação - $K_{mC_6H_6}$, $K_{mC_7H_8}$,

$K_{mC_8H_{10}}$ e $K_{mC_8H_{10}}$ são obtidos experimentalmente. A metodologia para obtenção destes parâmetros cinéticos está apresentada nos Apêndices D e E.

3.3 FORMULAÇÃO NUMÉRICA

A tarefa de um método numérico aplicado à solução de Fenômenos de Transporte é resolver uma ou mais equações diferenciais, substituindo as derivadas existentes na equação por expressões algébricas que envolvem a função incógnita, por meio de uma discretização. A discretização consiste em dividir o domínio de cálculo em partes menores, gerando uma malha.

As malhas fixas podem ser: estruturadas, as quais são obtidas através de um sistema de coordenadas, no qual um volume interno tem sempre o mesmo número de vizinhos e a numeração dos mesmos tem sempre uma seqüência natural; e não estruturadas, que não seguem um sistema de coordenadas, nem existe uma lei de ordenação para a numeração dos volumes elementares e o número de vizinhos pode variar de volume para volume (MALISKA, 1995).

Após a discretização do domínio de interesse, ou seja, sua divisão em células elementares, o próximo passo é a escolha da localização das variáveis dependentes na malha. A disposição das variáveis na malha é um aspecto fundamental, pois dela depende a estabilidade do método numérico. Vários arranjos de variáveis na malha computacional podem ser utilizados, sendo que os dois mais empregados são: arranjo de variáveis desencontradas e co-localizadas. O arranjo de variáveis desencontradas armazena as variáveis dependentes em diferentes pontos da malha. No arranjo de variáveis co-localizadas, todas as variáveis dependentes estão armazenadas no mesmo ponto, possuindo o mesmo volume de controle (MALISKA, 1995).

Para dar seqüência na discretização é necessário escolher uma função de interpolação, no espaço e no tempo, que tenha a capacidade de reproduzir todas as influências do fenômeno físico, na avaliação das variáveis e de suas derivadas nas faces do volume de controle. A escolha de uma função de interpolação adequada é determinante na obtenção de resultados precisos.

A equação diferencial que governa o problema de transferência de massa, com reação bioquímica seguindo a cinética de Michaelis-Menten em um biorreator com biofilme, foi

numericamente resolvida, no espaço e no tempo, pelo Método de Diferenças Finitas (Apêndice G) e pelo Método de Volumes Finitos apresentado a seguir.

3.3.1 Método de Volumes Finitos

O Método de Volumes Finitos é um método numérico utilizado para resolver equações diferenciais através da substituição das derivadas parciais nas equações por equações aproximadas obtidas através do balanço das propriedades no volume de controle elementar (apresentado na Figura 3.2), o que garante a conservação das propriedades em nível de controle e também dá um significado físico a cada termo da equação discretizada. A aproximação numérica da equação diferencial se dá para um número discreto de pontos. Quanto maior for este número de pontos, mais próxima da solução exata será a solução numérica. As derivadas da função existentes na equação diferencial devem ser substituídas pelos valores discretos da função. A maneira de obter essas equações algébricas é que caracteriza o tipo do método numérico.

No Método de Volumes Finitos as equações aproximadas são obtidas através da integração das equações diferenciais no espaço e no tempo sobre o volume elementar no domínio do problema, das equações diferenciais no espaço e no tempo (MALISKA, 1995).

De forma a desenvolver um algoritmo computacional de fácil implementação, neste trabalho, utilizou-se malha estruturada fixa e arranjo de variáveis co-localizadas, para a disposição das variáveis na malha computacional, conforme mostra a Figura 3.2.

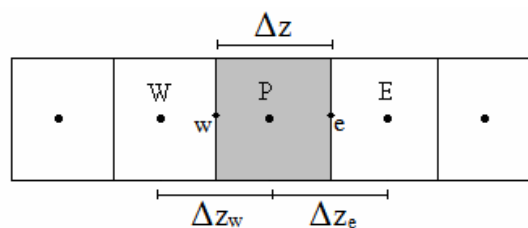


Figura 3.2 – Volume de controle elementar unidimensional e seus vizinhos.

3.3.2 Discretização da Equação pelo Método de Volumes Finitos

A discretização da equação apresentada por Brandão (2002), Equação (3.18), utilizando o Método de Volumes Finitos, será apresentada neste tópico. As hipóteses assumidas no desenvolvimento da formulação numérica são as seguintes:

- 1 – Fluido incompressível ($\rho = \text{constante}$);
- 2 – Fluxo unidimensional, a concentração varia apenas na direção z ;
- 3 – Longe da entrada e saída (sem “efeitos de borda”);
- 4 – Fluido Newtoniano;
- 5 – Paredes do biorreator impermeáveis;
- 6 – Propriedades físicas constantes (D_{AB}, ρ, μ);
- 7 – Porosidades constantes ($\varepsilon_\gamma, \varepsilon_\beta, \varepsilon_\sigma$);
- 8 – Escoamento isotérmico;
- 9 – Fluido sem rotação;
- 10 – Toda a biomassa presente no biorreator está aderida ao suporte;
- 11 – Partículas do suporte esféricas;
- 12 – Densidade das partículas e espessura do biofilme é mantida constante.

Escrevendo-se a Equação (3.18) na forma unidimensional, considerando as hipóteses enumeradas neste capítulo, e identificando-se a variável $\langle \mathbf{v}_\beta \rangle^\beta$ como \mathbf{v}_β , tem-se:

$$(\varepsilon_\beta + \varepsilon_\gamma \varepsilon_\sigma) \frac{\partial \{C_A\}}{\partial t} + \varepsilon_\beta \mathbf{v}_\beta \frac{\partial \{C_A\}}{\partial z} = \varepsilon_\beta D^* \frac{\partial}{\partial z} \left(\frac{\partial \{C_A\}}{\partial z} \right) - \varepsilon_\sigma r_A''' \quad (3.44)$$

Uma representação da malha empregada na resolução do problema unidimensional é mostrada na Figura 3.2 onde, para as outras direções, as dimensões são tomadas como unitárias.

Portanto, a integração da Equação (3.44) no tempo e no espaço, conforme proposto por Maliska (1995), é apresentada na Equação (3.45).

$$\begin{aligned} & \int_t^{t+\Delta t} \int_w^e \left((\varepsilon_\beta + \varepsilon_\gamma \varepsilon_\sigma) \frac{\partial \{C_A\}}{\partial t} \right) dz dt + \int_t^{t+\Delta t} \int_w^e \left(\varepsilon_\beta \mathbf{v}_\beta \frac{\partial \{C_A\}}{\partial z} \right) dz dt = \\ & = \int_t^{t+\Delta t} \int_w^e \left(\varepsilon_\beta D^* \frac{\partial}{\partial z} \left(\frac{\partial \{C_A\}}{\partial z} \right) \right) dz dt - \int_t^{t+\Delta t} \int_w^e (\varepsilon_\sigma r_A''') dz dt \end{aligned} \quad (3.45)$$

Para encontrar as equações aproximadas, são feitas as integrações para cada termo independente da Equação (3.45).

Termo Transiente

A integração do termo transiente no tempo é obtida de forma direta:

$$\int_w^e \int_t^{t+\Delta t} \left(\varepsilon_\beta + \varepsilon_\gamma \varepsilon_\sigma \right) \frac{\partial \{C_A\}}{\partial t} dz dt = (\varepsilon_\beta + \varepsilon_\gamma \varepsilon_\sigma) \int_w^e \left[\{C_A\}_P^{t+\Delta t} - \{C_A\}_P^t \right] dz \quad (3.46)$$

Fazendo-se uma aproximação da integral no volume, resulta em

$$(\varepsilon_\beta + \varepsilon_\gamma \varepsilon_\sigma) \int_w^e \left[\{C_A\}_P^{t+\Delta t} - \{C_A\}_P^t \right] dz = (\varepsilon_\beta + \varepsilon_\gamma \varepsilon_\sigma) \left[\{C_A\}_P^{t+\Delta t} - \{C_A\}_P^t \right] \Delta z \quad (3.47)$$

Utilizando uma nomenclatura simplificada para o tempo:

$$(\varepsilon_\beta + \varepsilon_\gamma \varepsilon_\sigma) \left[\{C_A\}_P^{t+\Delta t} - \{C_A\}_P^t \right] \Delta z = (\varepsilon_\beta + \varepsilon_\gamma \varepsilon_\sigma) \left[\{C_A\}_P^{n+1} - \{C_A\}_P^n \right] \Delta z \quad (3.47a)$$

Termo Convectivo

A integração do termo convectivo na direção z é realizada considerando-se as variáveis constantes ao longo das faces do volume de controle:

$$\int_t^{t+\Delta t} \int_w^e \left(\varepsilon_\beta v_\beta \frac{\partial \{C_A\}}{\partial z} \right) dz dt = \int_t^{t+\Delta t} \left[(\varepsilon_\beta v_\beta \{C_A\})_e - (\varepsilon_\beta v_\beta \{C_A\})_w \right] dt \quad (3.48)$$

Para integrar as variáveis nas faces do volume de controle, em relação ao tempo é necessário conhecer a variação desta propriedade no intervalo de tempo, ou utilizar um valor adequado que o represente. A variável será calculada em um tempo intermediário entre t e $t + \Delta t$ denominado de $n + \theta$. Então a integração da Equação (3.48) pode ser escrita como:

$$\int_t^{t+\Delta t} \left[(\varepsilon_\beta v_\beta \{C_A\})_e - (\varepsilon_\beta v_\beta \{C_A\})_w \right] dt = \left[(\varepsilon_\beta v_\beta \{C_A\})_e^{n+\theta} - (\varepsilon_\beta v_\beta \{C_A\})_w^{n+\theta} \right] \Delta t \quad (3.49)$$

Termo Difusivo

Considerando-se as variáveis constantes ao longo das faces do volume de controle, o termo difusivo pode ser integrado, resultando em:

$$\int_t^{t+\Delta t} \int_w^e \left(\varepsilon_\beta D^* \frac{\partial}{\partial z} \left(\frac{\partial \{C_A\}}{\partial z} \right) \right) dz dt = \int_t^{t+\Delta t} (\varepsilon_\beta D^*) \left[\left(\frac{\partial \{C_A\}}{\partial z} \right) \Big|_e - \left(\frac{\partial \{C_A\}}{\partial z} \right) \Big|_w \right] dt \quad (3.50)$$

$$\int_t^{t+\Delta t} (\varepsilon_\beta D^*) \left[\left(\frac{\partial \{C_A\}}{\partial z} \right) \Big|_e - \left(\frac{\partial \{C_A\}}{\partial z} \right) \Big|_w \right] dt = (\varepsilon_\beta D^*) \left[\left(\frac{\partial \{C_A\}}{\partial z} \right) \Big|_e^{n+\theta} - \left(\frac{\partial \{C_A\}}{\partial z} \right) \Big|_w^{n+\theta} \right] \Delta t \quad (3.51)$$

Termo Fonte

No termo fonte a cinética de reação, r_A''' , é expressa pela cinética de Michaelis-Menten, Equação (3.52).

$$r_A''' = a_V R_{mA} \frac{\{C_A\}}{K_A + \{C_A\}} \quad (3.52)$$

O termo fonte é avaliado no ponto P do volume de controle. Da mesma forma que os outros termos, este é integrado em relação ao tempo e ao espaço, fornecendo:

$$\int_t^{t+\Delta t} \int_w^e \left(\varepsilon_\sigma a_V R_{mA} \frac{\{C_A\}}{K_A + \{C_A\}} \right) dz dt = \left(\varepsilon_\sigma a_V R_{mA} \frac{\{C_A\}_P^{n+\theta}}{K_A + \{C_A\}_P^{n+\theta}} \right) \Delta z \Delta t \quad (3.53)$$

O procedimento adotado para aproximação do termo fonte, considerando-o constante dentro do volume de controle, implica que o mesmo deverá ser estimado a partir dos dados disponíveis da iteração anterior. Logo, para este termo, θ é igual a zero, e a Equação (3.53) resulta em:

$$\int_t^{t+\Delta t} \int_w^e \left(\varepsilon_\sigma a_V R_{mA} \frac{\{C_A\}}{K_A + \{C_A\}} \right) dz dt = \left(\varepsilon_\sigma a_V R_{mA} \frac{\{C_A\}_P^n}{K_A + \{C_A\}_P^n} \right) \Delta z \Delta t \quad (3.54)$$

Substituindo-se a aproximação de cada termo na Equação (3.45), tem-se:

$$\begin{aligned}
& \left[\left(\varepsilon_\beta + \varepsilon_\gamma \varepsilon_\sigma \right) \{C_A\} \right]_P^{n+1} - \left(\varepsilon_\beta + \varepsilon_\gamma \varepsilon_\sigma \right) \{C_A\} \Big|_P^n \Delta z + \left[\left(\varepsilon_\beta v_\beta \right) \{C_A\} \right]_e^{n+\theta} - \left(\varepsilon_\beta v_\beta \{C_A\} \right) \Big|_w^{n+\theta} \Delta t = \\
& = \left[\left(\varepsilon_\beta D^* \right) \frac{\partial \{C_A\}}{\partial z} \right]_e^{n+\theta} - \left(\varepsilon_\beta D^* \right) \frac{\partial \{C_A\}}{\partial z} \Big|_w^{n+\theta} \Delta t - \left(\varepsilon_\sigma a_V R_{mA} \frac{\{C_A\}_P^n}{K_A + \{C_A\}_P^n} \right) \Delta z \Delta t \quad (3.55)
\end{aligned}$$

Funções de Interpolação

A variável θ pode assumir valores entre 0 e 1. Tem-se a formulação explícita quando esta variável assumir valor 0 (todas as variáveis na equação estão sendo avaliadas a partir das variáveis calculadas no instante imediatamente anterior), e formulação totalmente implícita quando seu valor for 1 (todas as variáveis na equação estão sendo avaliadas no mesmo instante de tempo).

Neste trabalho utilizou-se a formulação explícita, $\theta = 0$, para a solução da equação discretizada.

As expressões resultantes para o termo difusivo e para o termo convectivo necessitam do conhecimento das variáveis e de suas derivadas, nas interfaces do volume de controle, indicadas pelos pontos e e w , pois as variáveis são somente conhecidas no centro do volume de controle, indicados pelos pontos E , W e P . Em virtude disto é necessária uma função de interpolação para avaliar a variável nas interfaces.

De uma maneira geral, a variável concentração na interface e pode ser aproximada pela Equação (3.56), e na interface w , pela Equação (3.57).

$$\{C_A\}_e = \left(\frac{1}{2} + \alpha_e \right) \{C_A\}_P + \left(\frac{1}{2} - \alpha_e \right) \{C_A\}_E \quad (3.56)$$

$$\{C_A\}_w = \left(\frac{1}{2} + \alpha_w \right) \{C_A\}_W + \left(\frac{1}{2} - \alpha_w \right) \{C_A\}_P \quad (3.57)$$

E os gradientes da concentração nas interfaces e e w podem ser calculados pelas Equações (3.58) e (3.59), respectivamente.

$$\frac{\partial \{C_A\}}{\partial z} \Big|_e = \beta_e \frac{\{C_A\}_E - \{C_A\}_P}{\Delta z} \quad (3.58)$$

$$\left. \frac{\partial \{C_A\}}{\partial z} \right|_w = \beta_w \frac{\{C_A\}_P - \{C_A\}_W}{\Delta z} \quad (3.59)$$

Os coeficientes α e β dependem do problema físico e levam em conta a importância que deve ser dada aos efeitos convectivos e difusivos. Raithby (1976) citado em Maliska (1995) propõe as seguintes expressões para o cálculo dos coeficientes α e β :

$$\alpha = \frac{Pe_m^2}{10 + 2Pe_m^2} \quad (3.60)$$

$$\beta = \frac{1 + 0.005Pe_m^2}{1 + 0.05Pe_m^2} \quad (3.61)$$

Onde Pe_m é o número de Peclet da malha, definido como:

$$Pe_m = \frac{\langle v_\beta \rangle^\beta \Delta z}{D^*} \quad (3.62)$$

Quando $\alpha = 0$ e $\beta = 1$, tem-se a uma função de interpolação linear, ou seja, o esquema de diferenças centrais (CDS), e quando $\alpha = 0,5$ ou $\alpha = -0,5$ e $\beta = 0$, tem-se o esquema *upwind* para velocidades positivas e negativas, respectivamente.

No contexto apenas do fenômeno de difusão (de qualquer propriedade), as funções de interpolação usadas nos termos difusivos são lineares (diferenças centrais) e não trazem problemas de estabilidade para o método numérico. Já o uso de diferenças centrais na aproximação dos termos convectivos cria, quase sempre, coeficientes negativos. O uso de coeficientes negativos, associados à natureza do método iterativo usado para a solução do sistema linear, pode impedir totalmente a obtenção da solução. Uma maneira de evitar o coeficiente negativo é usar outra aproximação para o termo convectivo. Uma aproximação de um lado só, também conhecida por *upwind* (UDS), resolve o problema. O esquema *upwind* tem sua relação direta com o termo parabólico, isto é, o valor da função na interface é igual ao valor da função no volume a montante. O volume a montante muda logicamente, de acordo com o sentido da velocidade (MALISKA, 1995). O esquema WUDS acopla as vantagens dos esquemas CDS e UDS.

Substituindo-se as Equações (3.56) à (3.59) na Equação (3.55), e assumindo a formulação explícita, obtém-se a equação discretizada do Método de Volumes Finitos, utilizando-se o esquema **WUDS**:

$$\begin{aligned}
& \left[(\varepsilon_\beta + \varepsilon_\gamma \varepsilon_\sigma) \{C_A\}_P^{n+1} - (\varepsilon_\beta + \varepsilon_\gamma \varepsilon_\sigma) \{C_A\}_P^n \right] \Delta z + \left(\frac{1}{2} + \alpha_e \right) (\varepsilon_\beta v_\beta) \Delta t \{C_A\}_P^n + \\
& + \left(\frac{1}{2} - \alpha_e \right) (\varepsilon_\beta v_\beta) \Delta t \{C_A\}_E^n - \left(\frac{1}{2} + \alpha_w \right) (\varepsilon_\beta v_\beta) \Delta t \{C_A\}_W^n - \left(\frac{1}{2} - \alpha_w \right) (\varepsilon_\beta v_\beta) \Delta t \{C_A\}_P^n = \\
& = \frac{\beta_e \Delta t (\varepsilon_\beta D^*)}{\Delta z} \{C_A\}_E^n - \frac{\beta_e \Delta t (\varepsilon_\beta D^*)}{\Delta z} \{C_A\}_P^n - \frac{\beta_w \Delta t (\varepsilon_\beta D^*)}{\Delta z} \{C_A\}_P^n + \\
& + \frac{\beta_w \Delta t (\varepsilon_\beta D^*)}{\Delta z} \{C_A\}_W^n - \left(\varepsilon_\sigma a_V R_{mA} \frac{\{C_A\}_P^n}{K_A + \{C_A\}_P^n} \right) \Delta z \Delta t
\end{aligned} \tag{3.63}$$

Dividindo-se todos os termos por $(\varepsilon_\beta + \varepsilon_\gamma \varepsilon_\sigma) \Delta z$, a Equação (3.63) resulta em:

$$\begin{aligned}
& \{C_A\}_P^{n+1} - \{C_A\}_P^n + \left(\frac{1}{2} + \alpha_e \right) \frac{(\varepsilon_\beta v_\beta) \Delta t}{\Delta z (\varepsilon_\beta + \varepsilon_\gamma \varepsilon_\sigma)} \{C_A\}_P^n + \\
& + \left(\frac{1}{2} - \alpha_e \right) \frac{(\varepsilon_\beta v_\beta) \Delta t}{\Delta z (\varepsilon_\beta + \varepsilon_\gamma \varepsilon_\sigma)} \{C_A\}_E^n - \left(\frac{1}{2} + \alpha_w \right) \frac{(\varepsilon_\beta v_\beta) \Delta t}{\Delta z (\varepsilon_\beta + \varepsilon_\gamma \varepsilon_\sigma)} \{C_A\}_W^n - \\
& - \left(\frac{1}{2} - \alpha_w \right) \frac{(\varepsilon_\beta v_\beta) \Delta t}{\Delta z (\varepsilon_\beta + \varepsilon_\gamma \varepsilon_\sigma)} \{C_A\}_P^n = \frac{\beta_e \Delta t (\varepsilon_\beta D^*)}{\Delta z^2 (\varepsilon_\beta + \varepsilon_\gamma \varepsilon_\sigma)} \{C_A\}_E^n - \frac{\beta_e \Delta t (\varepsilon_\beta D^*)}{\Delta z^2 (\varepsilon_\beta + \varepsilon_\gamma \varepsilon_\sigma)} \{C_A\}_P^n - \\
& - \frac{\beta_w \Delta t (\varepsilon_\beta D^*)}{\Delta z^2 (\varepsilon_\beta + \varepsilon_\gamma \varepsilon_\sigma)} \{C_A\}_P^n + \frac{\beta_w \Delta t (\varepsilon_\beta D^*)}{\Delta z^2 (\varepsilon_\beta + \varepsilon_\gamma \varepsilon_\sigma)} \{C_A\}_W^n - \frac{\varepsilon_\sigma a_V R_{mA} \Delta t}{(\varepsilon_\beta + \varepsilon_\gamma \varepsilon_\sigma)} \left(\frac{\{C_A\}_P^n}{K_A + \{C_A\}_P^n} \right)
\end{aligned} \tag{3.64}$$

Isolando-se os termos em comum, obtém-se

$$\begin{aligned}
& \{C_A\}_P^{n+1} = \{C_A\}_P^n - \left(\frac{1}{2} + \alpha_e \right) \frac{(\varepsilon_\beta v_\beta) \Delta t}{\Delta z (\varepsilon_\beta + \varepsilon_\gamma \varepsilon_\sigma)} \{C_A\}_P^n + \left(\frac{1}{2} - \alpha_w \right) \frac{(\varepsilon_\beta v_\beta) \Delta t}{\Delta z (\varepsilon_\beta + \varepsilon_\gamma \varepsilon_\sigma)} \{C_A\}_P^n - \\
& - \frac{\beta_e \Delta t (\varepsilon_\beta D^*)}{\Delta z^2 (\varepsilon_\beta + \varepsilon_\gamma \varepsilon_\sigma)} \{C_A\}_P^n - \frac{\beta_w \Delta t (\varepsilon_\beta D^*)}{\Delta z^2 (\varepsilon_\beta + \varepsilon_\gamma \varepsilon_\sigma)} \{C_A\}_P^n - \left(\frac{1}{2} - \alpha_e \right) \frac{(\varepsilon_\beta v_\beta) \Delta t}{\Delta z (\varepsilon_\beta + \varepsilon_\gamma \varepsilon_\sigma)} \{C_A\}_E^n + \\
& + \frac{\beta_e \Delta t (\varepsilon_\beta D^*)}{\Delta z^2 (\varepsilon_\beta + \varepsilon_\gamma \varepsilon_\sigma)} \{C_A\}_E^n + \left(\frac{1}{2} + \alpha_w \right) \frac{(\varepsilon_\beta v_\beta) \Delta t}{\Delta z (\varepsilon_\beta + \varepsilon_\gamma \varepsilon_\sigma)} \{C_A\}_W^n + \frac{\beta_w \Delta t (\varepsilon_\beta D^*)}{\Delta z^2 (\varepsilon_\beta + \varepsilon_\gamma \varepsilon_\sigma)} \{C_A\}_W^n - \\
& - \frac{\varepsilon_\sigma a_V R_{mA} \Delta t}{(\varepsilon_\beta + \varepsilon_\gamma \varepsilon_\sigma)} \left(\frac{\{C_A\}_P^n}{K_A + \{C_A\}_P^n} \right)
\end{aligned} \tag{3.65}$$

A Equação (3.65) pode ser escrita na forma

$$A_P^* \{C_A\}_P^{n+1} = A_P \{C_A\}_P^n + A_E \{C_A\}_E^n + A_W \{C_A\}_W^n - S_P^\phi \quad (3.66)$$

Onde:

$$A_P^* = 1 \quad (3.67)$$

$$A_P = \left(\begin{array}{l} 1 - \alpha_e \frac{(\varepsilon_\beta v_\beta) \Delta t}{\Delta z (\varepsilon_\beta + \varepsilon_\gamma \varepsilon_\sigma)} - \alpha_w \frac{(\varepsilon_\beta v_\beta) \Delta t}{\Delta z (\varepsilon_\beta + \varepsilon_\gamma \varepsilon_\sigma)} - \\ - \frac{\beta_e \Delta t (\varepsilon_\beta D^*)}{\Delta z^2 (\varepsilon_\beta + \varepsilon_\gamma \varepsilon_\sigma)} - \frac{\beta_w \Delta t (\varepsilon_\beta D^*)}{\Delta z^2 (\varepsilon_\beta + \varepsilon_\gamma \varepsilon_\sigma)} \end{array} \right) \quad (3.68)$$

$$A_E = \left(\frac{\beta_e \Delta t (\varepsilon_\beta D^*)}{\Delta z^2 (\varepsilon_\beta + \varepsilon_\gamma \varepsilon_\sigma)} - \frac{1}{2} \frac{(\varepsilon_\beta v_\beta) \Delta t}{\Delta z (\varepsilon_\beta + \varepsilon_\gamma \varepsilon_\sigma)} + \alpha_e \frac{(\varepsilon_\beta v_\beta) \Delta t}{\Delta z (\varepsilon_\beta + \varepsilon_\gamma \varepsilon_\sigma)} \right) \quad (3.69)$$

$$A_W = \left(\frac{1}{2} \frac{(\varepsilon_\beta v_\beta) \Delta t}{\Delta z (\varepsilon_\beta + \varepsilon_\gamma \varepsilon_\sigma)} + \alpha_w \frac{(\varepsilon_\beta v_\beta) \Delta t}{\Delta z (\varepsilon_\beta + \varepsilon_\gamma \varepsilon_\sigma)} + \frac{\beta_w \Delta t (\varepsilon_\beta D^*)}{\Delta z^2 (\varepsilon_\beta + \varepsilon_\gamma \varepsilon_\sigma)} \right) \quad (3.70)$$

$$S_P^\phi = \frac{\varepsilon_\sigma a_V R_{mA} \Delta t}{(\varepsilon_\beta + \varepsilon_\gamma \varepsilon_\sigma)} \frac{\{C_A\}_P^n}{(K_A + \{C_A\}_P^n)} \quad (3.71)$$

Para o caso em que a velocidade de escoamento do fluido é baixa, pode ser considerado que o efeito difusivo é o efeito que predomina no processo, logo $\alpha = 0$ e $\beta = 1$, então as equações (3.56), (3.57), (3.58) e (3.59) podem ser reescritas da seguinte forma:

$$\{C_A\}_e = \frac{\{C_A\}_P + \{C_A\}_E}{2} \quad (3.72)$$

$$\{C_A\}_w = \frac{\{C_A\}_W + \{C_A\}_P}{2} \quad (3.73)$$

$$\left. \frac{\partial \{C_A\}}{\partial z} \right|_e = \frac{\{C_A\}_E - \{C_A\}_P}{\Delta z} \quad (3.74)$$

$$\left. \frac{\partial \{C_A\}}{\partial z} \right|_w = \frac{\{C_A\}_P - \{C_A\}_W}{\Delta z} \quad (3.75)$$

Substituindo-se as Equações (3.72) à (3.75) na Equação (3.55), e assumindo a formulação explícita, obtém-se a equação discretizada do Método de Volumes Finitos, utilizando-se o esquema **CDS**:

$$\begin{aligned} & ((\varepsilon_\beta + \varepsilon_\gamma \varepsilon_\sigma) \{C_A\})_P^{n+1} \Delta z - ((\varepsilon_\beta + \varepsilon_\gamma \varepsilon_\sigma) \{C_A\})_P^n \Delta z + \frac{(\varepsilon_\beta v_\beta) \{C_A\}_P^n}{2} \Delta t + \frac{(\varepsilon_\beta v_\beta) \{C_A\}_E^n}{2} \Delta t - \\ & - \frac{(\varepsilon_\beta v_\beta) \{C_A\}_W^n}{2} \Delta t - \frac{(\varepsilon_\beta v_\beta) \{C_A\}_P^n}{2} \Delta t = \frac{(\varepsilon_\beta D^*) \{C_A\}_E^n}{\Delta z} \Delta t - \frac{(\varepsilon_\beta D^*) \{C_A\}_P^n}{\Delta z} \Delta t - \\ & - \frac{(\varepsilon_\beta D^*) \{C_A\}_P^n}{\Delta z} \Delta t + \frac{(\varepsilon_\beta D^*) \{C_A\}_W^n}{\Delta z} \Delta t - \left(\varepsilon_\sigma a_V R_{mA} \frac{\{C_A\}_P^n}{K_A + \{C_A\}_P^n} \right) \Delta z \Delta t \end{aligned} \quad (3.76)$$

Dividindo todos os termos por $(\varepsilon_\beta + \varepsilon_\gamma \varepsilon_\sigma) \Delta z$, a Equação (3.76) resulta em

$$\begin{aligned} \{C_A\}_P^{n+1} &= \{C_A\}_P^n - \frac{(\varepsilon_\beta v_\beta) \{C_A\}_P^n}{2 \Delta z (\varepsilon_\beta + \varepsilon_\gamma \varepsilon_\sigma)} \Delta t - \frac{(\varepsilon_\beta v_\beta) \{C_A\}_E^n}{2 \Delta z (\varepsilon_\beta + \varepsilon_\gamma \varepsilon_\sigma)} \Delta t + \frac{(\varepsilon_\beta v_\beta) \{C_A\}_W^n}{2 \Delta z (\varepsilon_\beta + \varepsilon_\gamma \varepsilon_\sigma)} \Delta t + \\ & + \frac{(\varepsilon_\beta v_\beta) \{C_A\}_P^n}{2 \Delta z (\varepsilon_\beta + \varepsilon_\gamma \varepsilon_\sigma)} \Delta t + \frac{(\varepsilon_\beta D^*) \{C_A\}_E^n}{\Delta z^2 (\varepsilon_\beta + \varepsilon_\gamma \varepsilon_\sigma)} \Delta t - \frac{(\varepsilon_\beta D^*) \{C_A\}_P^n}{\Delta z^2 (\varepsilon_\beta + \varepsilon_\gamma \varepsilon_\sigma)} \Delta t - \\ & - \frac{(\varepsilon_\beta D^*) \{C_A\}_P^n}{\Delta z^2 (\varepsilon_\beta + \varepsilon_\gamma \varepsilon_\sigma)} \Delta t + \frac{(\varepsilon_\beta D^*) \{C_A\}_W^n}{\Delta z^2 (\varepsilon_\beta + \varepsilon_\gamma \varepsilon_\sigma)} \Delta t - \frac{\varepsilon_\sigma a_V R_{mA}}{(\varepsilon_\beta + \varepsilon_\gamma \varepsilon_\sigma) K_A + \{C_A\}_P^n} \{C_A\}_P^n \Delta t \end{aligned} \quad (3.77)$$

Isolando-se os termos em comum, obtém-se:

$$\begin{aligned} \{C_A\}_P^{n+1} &= \left(1 - \frac{2(\varepsilon_\beta D^*) \Delta t}{\Delta z^2 (\varepsilon_\beta + \varepsilon_\gamma \varepsilon_\sigma)} \right) \{C_A\}_P^n + \left(\frac{(\varepsilon_\beta D^*) \Delta t}{\Delta z^2 (\varepsilon_\beta + \varepsilon_\gamma \varepsilon_\sigma)} - \frac{(\varepsilon_\beta v_\beta) \Delta t}{2 \Delta z (\varepsilon_\beta + \varepsilon_\gamma \varepsilon_\sigma)} \right) \{C_A\}_E^n + \\ & + \left(\frac{(\varepsilon_\beta D^*) \Delta t}{\Delta z^2 (\varepsilon_\beta + \varepsilon_\gamma \varepsilon_\sigma)} + \frac{(\varepsilon_\beta v_\beta) \Delta t}{2 \Delta z (\varepsilon_\beta + \varepsilon_\gamma \varepsilon_\sigma)} \right) \{C_A\}_W^n - \frac{\varepsilon_\sigma a_V R_{mA} \Delta t}{(\varepsilon_\beta + \varepsilon_\gamma \varepsilon_\sigma) (K_A + \{C_A\}_P^n)} \{C_A\}_P^n \end{aligned} \quad (3.78)$$

A Equação (3.78) pode ser escrita na forma

$$A_P^* \{C_A\}_P^{n+1} = A_P \{C_A\}_P^n + A_E \{C_A\}_E^n + A_W \{C_A\}_W^n - S_P^\phi \quad (3.79)$$

Onde:

$$A_p^* = 1 \quad (3.80)$$

$$A_p = \left(1 - \frac{2(\varepsilon_\beta D^*)\Delta t}{\Delta z^2 (\varepsilon_\beta + \varepsilon_\gamma \varepsilon_\sigma)} \right) \quad (3.81)$$

$$A_E = \left(\frac{(\varepsilon_\beta D^*)\Delta t}{\Delta z^2 (\varepsilon_\beta + \varepsilon_\gamma \varepsilon_\sigma)} - \frac{(\varepsilon_\beta v_\beta)\Delta t}{2\Delta z (\varepsilon_\beta + \varepsilon_\gamma \varepsilon_\sigma)} \right) \quad (3.82)$$

$$A_W = \left(\frac{(\varepsilon_\beta D^*)\Delta t}{\Delta z^2 (\varepsilon_\beta + \varepsilon_\gamma \varepsilon_\sigma)} + \frac{(\varepsilon_\beta v_\beta)\Delta t}{2\Delta z (\varepsilon_\beta + \varepsilon_\gamma \varepsilon_\sigma)} \right) \quad (3.83)$$

$$S_P^\phi = \frac{\varepsilon_\sigma a_V R_{mA} \Delta t}{(\varepsilon_\beta + \varepsilon_\gamma \varepsilon_\sigma)} \frac{\{C_A\}_P^n}{(K_A + \{C_A\}_P^n)} \quad (3.84)$$

3.3.3 Discretização da Condição de Contorno

A condição de contorno expressa pela Equação (3.30), ao ser discretizada, fornece:

$$C_A|_P = C_A|_W \quad (3.85)$$

3.3.4 Algoritmo Computacional

Para resolver a equação do modelo é necessário conhecer a condição inicial do biorreator e as condições de contorno do problema.

A solução numérica é desenvolvida dividindo-se o biorreator em uma série de elementos discretos, de comprimento Δz , conforme representado na Figura 3.2.

O algoritmo computacional foi escrito em linguagem FORTRAN 5.0, e os gráficos construídos com o auxílio do Software MATLAB R12. O critério de convergência adotado é o número máximo de iterações informado ao programa.

No próximo capítulo serão apresentados os equipamentos e materiais utilizados, bem como os procedimentos experimentais adotados neste trabalho.

CAPÍTULO IV

MATERIAL E MÉTODOS

Neste capítulo são descritos os equipamentos e materiais utilizados, bem como os procedimentos experimentais adotados para a obtenção dos parâmetros cinéticos da biodegradação dos compostos benzeno, tolueno, etilbenzeno e o-xileno, conhecidos por BTEX. Apresentam-se, também, os métodos adotados para a análise das amostras e a quantificação dos microrganismos.

Os ensaios experimentais foram realizados no Laboratório de Transferência de Massa – LABMASSA – do Departamento de Engenharia Química e Engenharia de Alimentos da Universidade Federal de Santa Catarina.

4.1 MATERIAL

4.1.1 Composição Mineral do Meio de Cultura

O crescimento dos microrganismos é um processo dinâmico que requer energia química e nutrientes para a síntese dos componentes celulares e a manutenção das células. Os macronutrientes são exigidos em quantidades relativamente elevadas e desempenham papéis fundamentais na estrutura e metabolismo das células. Os micronutrientes são essenciais para a atividade de certas enzimas, funcionando como cofatores. A água, o oxigênio e o nitrogênio são de extrema importância para o crescimento da cultura microbiana. As bactérias necessitam, ainda, de alguns constituintes inorgânicos como o fósforo, sódio, enxofre, cálcio e magnésio. O fósforo é necessário para a síntese de ácidos nucleicos e para o metabolismo energético. O sódio e o potássio participam nos processos de transporte através da membrana celular. O enxofre pode ser assimilado sob a forma de sulfato e tem um papel fundamental na estrutura protéica. O nitrogênio é outro componente indispensável ao crescimento da bactéria; assim como a água, ele é o componente essencial dos aminoácidos e dos ácidos nucleicos (GUSMÃO *et al.*, 2006).

A composição mineral do meio de cultura com BTEX, baseando-se na informação do trabalho de Shim & Yang (1999), encontra-se descrita na Tabela 4.1.

Tabela 4.1 – Composição do meio mineral para desenvolvimento dos microrganismos

	Composto Químico	Concentração mg/L
Macronutrientes	CaCl ₂	7,40
	MgSO ₄ .6H ₂ O	463,00
Micronutrientes	MnSO ₄ .H ₂ O	10,00
	ZnSO ₄ .7H ₂ O	2,00
	NH ₄ Fe(SO ₄) ₂ .12H ₂ O	19,70
Tampão	KH ₂ PO ₄	500,00
	K ₂ HPO ₄	500,00
Fonte de Nitrogênio	(NH ₄) ₂ SO ₄	500,00
Fonte de Oxigênio	H ₂ O ₂ (30%)	100µL
Fonte de Carbono	Benzeno	10 a 150 mg/L
	Tolueno	10 a 150 mg/L
	Etilbenzeno	10 a 150 mg/L
	o-Xileno	10 a 150 mg/L
	Sacarose	10 a 150 mg/L

A solução designada meio mineral foi composta por todos os micro e macro nutrientes, pelos tampões, fonte de nitrogênio e água destilada. Todos os reagentes foram pesados em uma balança analítica (Miconal - modelo AB204-S). A fonte de oxigênio e de carbono foi adicionada separadamente, ambos medidos com pipetas de precisão (Ependorf, de 100, 1000 e 5000 µL). O pH da solução de meio mineral é de 7,0.

Para o desenvolvimento do presente trabalho, foi utilizado benzeno para HPLC (99,5%), marca Fluka; tolueno para UV/HPLC – espectroscópico, marca Vetec; etilbenzeno para síntese (P.S), marca Vetec; e o-xileno para HPLC (98%), marca Sigma-Aldrich.

4.1.2 Inóculo

Os reatores foram inoculados com biomassa procedente da Estação de Tratamento de Água Municipal de Florianópolis/SC (CASAN), com uma concentração de Sólidos Suspensos Voláteis (SSV) de 8544,00 mg/L.

4.1.3 Material Suporte para Imobilização da Biomassa – Carvão Ativado

Como material suporte para imobilização da biomassa, foram utilizadas partículas de carvão ativado do tipo Filtron N, com granulometria entre 8 e 10 mesh (0,001651 m), peneirados em um sistema de peneiras da marca Brasinox. A massa de carvão ativado foi de 14 g, apresentando densidade aparente de 1.176 kg/m³. A finalidade principal do material suporte neste estudo é de permitir um acúmulo de grande quantidade de biomassa, com o conseqüente aumento do tempo de retenção celular no reator.

O carvão ativado é um material poroso, de origem natural, que possui grande área específica podendo variar de 500 a 3000 m²/g, dependendo do tamanho e da distribuição dos poros no material (REINOSO *et al.*, 1984). Esta área superficial interna é desenvolvida durante o processo de produção pela oxidação de matérias voláteis, gerando vazios e formando assim, uma rede porosa que auxiliará na retenção da substância de interesse.

4.1.4 Reatores

Os ensaios para obtenção da cinética de degradação dos compostos BTEX foram realizados utilizando-se biorreatores em batelada, escala de bancada, constituídos por quatro erlenmeyers de 250 mL. Os biorreatores foram fechados com tampa esmerilhada de vidro, para evitar a perda dos compostos para o meio, conforme mostra a Figura 4.1. Cada biorreator foi destinado a biodegradar um composto.



Figura 4.1 – Biorreatores utilizados nos ensaios para obtenção das cinéticas.

4.2 MÉTODOS ANALÍTICOS

4.2.1 Sólidos Totais, Sólidos Voláteis Totais e Sólidos Suspensos Voláteis

A determinação de Sólidos Totais (ST), Sólidos Voláteis Totais (SVT) e Sólidos Suspensos Voláteis (SSV) foi realizada de acordo com o *American Public Health Association – Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater* (AWWA, 1995). As análises foram realizadas no Laboratório de Energia e Meio Ambiente – LEMA – do Departamento de Engenharia Química e Engenharia de Alimentos – UFSC. Os cálculos encontram-se no Apêndice A.

4.2.2 Concentração de Oxigênio

A concentração de oxigênio dissolvido foi medida por meio de um oxímetro digital (WTW - modelo OXI 340i/SET).

4.2.3 pH

Para a medida do pH, foi utilizado um pHmetro (Quimis - modelo Q-400M2).

4.2.4 Análise de DQO

A DQO das amostras foi determinada por micro-método. Utilizou-se como digestor um reator HACH, e para leitura espectrofotométrica um espectrofotômetro HACH. Seguindo os padrões adotado pela *American Public Health Association – Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater* (APHA, 1995) Norma 5220 D. As análises foram realizadas no laboratório LEMA do Departamento de Engenharia Química e Engenharia de Alimentos – UFSC.

4.2.5 Quantificação da Biomassa

A biomassa aderida ao carvão (quantificada de modo a se obter a massa de biomassa por partícula de carvão) e a biomassa livre (em suspensão) no reator foram analisadas em termos de concentração de proteínas, feita pelo método de Lowry, conforme metodologia

proposta por Bergamasco (1996) (descrito no Apêndice A), e Sólidos Suspensos Voláteis (SSV).

As leituras das análises de proteínas foram realizadas em um Espectrofotômetro (Marca Shimadzu – modelo UV mini 1240). A agitação das amostras se procedeu com Ultrassom (Unique – modelo USC 1450).

4.2.6 Análises Cromatográficas

A determinação das concentrações dos compostos benzeno, tolueno, etilbenzeno e o-xileno foi realizada através de cromatografia líquida. As análises foram realizadas em um cromatógrafo de fase líquida de alta eficiência, HPLC, da marca CG composto de uma bomba modelo CG 480-E, conectado a um detector UV/visível modelo CG 437-B e coluna Nucleosil C18 fase reversa de 250 mm, diâmetro interno de 4,6 mm. Junto ao sistema, está acoplado um microcomputador que monitora a resposta de saída da coluna cromatográfica através de um programa de aquisição de dados.

No HPLC, a fase móvel é uma variável de grande importância. Dentre as suas propriedades, a fase móvel deve possuir alta pureza, compatibilidade com o detector e baixa viscosidade, dentre outras. Os eluentes utilizados nas corridas experimentais foram o metanol para HPLC (marca Carlo Erba) e água MiliQ (cedida pelo Laboratório Integrado ao Meio Ambiente – LIMA – do Departamento de Engenharia Sanitária e Ambiental da UFSC). Estocados individualmente em recipientes de vidro com capacidade de 1 litro, os eluentes foram previamente filtrados em membranas de nylon (metanol) e de acetato de celulose (água MiliQ), com diâmetro de 47 mm e poro de 0,45 μm . A fase móvel (eluente) foi preparada diariamente, nas proporções de 80:20 (metanol/água) e então desaeradas em ultrassom por aproximadamente 40 minutos, para evitar a formação de bolhas de ar no cabeçote da bomba ou na saída do detector. A vazão da fase móvel foi de 0,8 mL/min. O eluente utilizado no presente trabalho foi selecionado através de medidas do tempo de retenção dos compostos. Para isto, foram realizadas corridas cromatográficas preliminares utilizando diferentes proporções de metanol e água, em diferentes vazões.

A injeção das amostras foi realizada através de uma válvula de duas posições (INJECT e LOAD). A amostra coletada em uma seringa de vidro foi previamente filtrada em uma unidade filtrante em poliéster, com carcaça em polipropileno, com diâmetro de 25 mm e poro de 0,20 μm , sendo transferida para um *loop*, em posição “LOAD”. Através da ação manual da

válvula para a posição “INJECT”, o *loop* conectava-se à corrente que conduzia a fase móvel à coluna. A quantidade de amostra que o “INJECT” carregava foi de 20 μL .

O detector utilizado identificava as amostras pelo comprimento de onda, podendo ser operado nas regiões ultravioleta e visível. Os compostos BTEX foram identificados na região ultravioleta em um comprimento de onda de $\lambda = 254 \text{ nm}$.

Um microcomputador, modelo AMD 586, apresentando os terminais específicos para o sistema cromatográfico fazia a aquisição dos dados através do programa DDS 1000 (*Dani Data Station*). O programa é amplamente utilizado para aplicação em cromatografia líquida e gasosa, pois permite processar análises de picos cromatográficos.

Para obtenção das curvas de calibração dos compostos BTEX, foram realizadas leituras com variação na concentração de 5 a 100 ppm. Para cada ponto obteve-se a leitura da área correspondente à concentração da amostra. Com os valores obtidos, elaborou-se um gráfico da área *versus* a concentração do composto, obtendo-se a curva de calibração para cada um dos compostos estudados. De posse da curva de calibração, a concentração do composto de cada alíquota pode ser facilmente determinada. As curvas de calibração estão apresentadas no Apêndice B.

4.3 PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL

4.3.1 Imobilização e Adaptação da Biomassa Aeróbia

Para a imobilização e adaptação da biomassa, foram adicionados aos biorreatores 40 g de carvão ativado, 180 mL do meio mineral, 50 mL do lodo ativado, 150 mg/L de sacarose (fonte de carbono) e 100 μL de peróxido de hidrogênio (fonte de oxigênio). Os biorreatores foram agitados em um *Shaker*/Banho Maria Dubnoff (Nova Ética – modelo 304), à temperatura ambiente, durante todo o experimento, com o objetivo de melhor homogeneizar o meio, evitando gradientes de concentração no interior do biorreator.

Durante 20 dias os biorreatores foram alimentados periodicamente com solução de meio mineral, peróxido de hidrogênio e com sacarose como fonte de carbono, tendo como objetivo a fixação da biomassa no suporte. Neste período foram realizadas análises de DQO para certificar de que os microrganismos estavam se adaptando ao meio. A concentração de oxigênio dissolvido no meio foi monitorada diariamente, com o auxílio do oxímetro, a fim de garantir que a concentração do mesmo não ficasse abaixo de 2 mg/L.

Decorrido este período, os biorreatores foram submetidos ao composto tolueno. Para tanto, reduziu-se a concentração de sacarose e introduziu-se tolueno gradativamente em cada biorreator da seguinte forma: a concentração de carbono permaneceu em 150 mg/L, a primeira adição do carbono do tolueno ao meio foi equivalente a 10%, e os outros 90% foram da sacarose. Os biorreatores foram alimentados durante 12 dias com essas proporções. Durante esse período foram feitas análises de DQO e medida a concentração de oxigênio dissolvido no meio. Após aumentou-se a proporção do carbono do tolueno para 20% e o carbono da sacarose passou para 80%, permanecendo nesta proporção por 10 dias. A quantidade de carbono do tolueno foi aumentada de 20 em 20% até atingir 100% no mesmo intervalo de tempo. A alimentação foi feita periodicamente tirando 100 mL da solução do biorreator e adicionando 100 mL da solução de meio mineral, peróxido de oxigênio e a fonte de carbono. O tempo de substituição da sacarose foi de aproximadamente 3 meses.

Após 10 dias de alimentação com tolueno, como única fonte de carbono, iniciou-se o processo de adaptação dos microrganismos aos demais compostos: benzeno, etilbenzeno e o-xileno, sendo que cada composto foi biodegradado em seu respectivo biorreator. O procedimento de adaptação aos novos compostos foi realizado substituindo a cada 5 dias 20% do tolueno pelo respectivo composto. A total substituição procedeu-se no período de 20 dias. Passado esse período, os biorreatores foram alimentados com 150 mg/L de BTEX por 30 dias. As cinéticas de biodegradação foram obtidas após este período.

Este procedimento de adaptação se faz necessário, devido ao fato dos compostos BTEX apresentarem elevada toxicidade para grande parte dos seres vivos. Com o objetivo de evitar um choque, e eventual morte ou inibição das células, optou-se por uma adaptação gradativa da biomassa aos compostos.

Todos os biorreatores foram alimentados diariamente retirando-se 100 mL da solução presente no biorreator e adicionando-se 100 mL da solução de meio mineral, 100 µL de peróxido de hidrogênio e 150 mg/L do composto em estudo ao respectivo biorreator. A concentração de oxigênio solúvel no meio foi monitorada diariamente, e as análises da concentração dos compostos foram realizadas em um cromatógrafo em fase líquida (HPLC), conforme descrito anteriormente (Item 4.2.6).

4.3.2 Teste de Volatilização

Foram preparados reatores testes da mesma maneira que os biorreatores reais, porém sem a presença de partículas de carvão com biomassa aderida e em suspensão.

Para cada composto BTEX, a concentração foi medida, com o auxílio do HPLC, no tempo inicial (5 minutos após a alimentação), intermediário (aproximadamente 2 horas) e no tempo final (tempo em que não tem mais composto no biorreator real).

Através deste teste foi possível verificar que a perda por volatilização pode ser desprezada, pois a concentração permaneceu praticamente a mesma ao longo do tempo do experimento.

4.3.3 Obtenção da Cinética de Degradação

Para a obtenção das cinéticas de biodegradação dos compostos BTEX, os suportes com as células aderidas contidos nos biorreatores foram submetidos a peneiramento, para eliminação do lodo não aderido ao meio suporte. Após o peneiramento, foram colocados em erlenmeyers: 20 g de suporte com o biofilme aderido (base úmida) (equivalente a 14 g de carvão seco), 130 mL da solução contida nos biorreatores antes do peneiramento (deixou-se decantar o lodo em suspensão antes de adicioná-lo ao novo biorreator), 150 mL da solução de meio mineral, 100 µL de peróxido de oxigênio e 80 mg/L do composto em estudo ao respectivo biorreator, ficando com um volume de líquido de 280 mL e, conseqüentemente, um pequeno volume de *headspace* (volume da superfície do líquido até a tampa do biorreator). Após 5 dias iniciaram-se as análises para a obtenção das cinéticas de biodegradação em batelada.

Inicialmente foram retirados 100 mL da solução contida nos biorreatores e adicionado 100 mL da solução de meio mineral, 100 µL de peróxido de oxigênio e 80 mg/L do composto em estudo ao respectivo biorreator. Em intervalos regulares de tempo, foram feitas as coletas das amostras (volume de 0,750 mL por amostra) da solução em cada reator e diluídas em 0,750 mL de metanol, sendo analisadas na seqüência no HPLC. As amostras foram diluídas em metanol na proporção 50:50 com o objetivo de aumentar a solubilidade dos compostos e ter uma melhor compatibilidade com a fase móvel quando essa fosse analisada no HPLC. Essa diluição foi também utilizada na confecção das curvas de calibração. No Apêndice C estão apresentadas as tabelas contendo o tempo de coleta e a concentração.

Para diminuir eventuais perdas na coleta das amostras, além de agilizar a amostragem, durante a obtenção das cinéticas, utilizou-se uma tampa especial com agulha e respiro acoplado, permitindo assim, com a utilização de uma seringa, a remoção de pequenos volumes (0,750 mL), sem abertura da tampa, o que possibilitou a coleta das amostras sempre do mesmo local.

Durante os ensaios, a temperatura foi mantida em torno de 25°C, e a agitação foi ajustada a aproximadamente 150 rpm. A concentração de oxigênio dissolvido foi monitorada com o auxílio de um oxímetro, com o objetivo de manter sua concentração acima de 2 mg/L. A análise de cada alíquota retirada em intervalos de tempo possibilita a construção da curva de degradação (concentração *versus* tempo) e, conseqüentemente, a determinação da cinética de biodegradação do composto em análise.

Os parâmetros cinéticos foram obtidos a partir da linearização dos pontos experimentais usando o método de Lineweaver-Burk e a equação de Michaelis-Menten. A linearização encontra-se descrita no Apêndice D.

4.3.4 Teste de Adsorção

Como o carvão ativado é utilizado, também, como material adsorvente, o objetivo deste experimento foi verificar se estava havendo adsorção dos compostos no carvão ao invés de biodegradação.

No reator destinado a degradar o composto benzeno foi adicionado 80 mg/L do composto e foi analisada sua queda através da curva de degradação. Com isso, obteve-se o tempo que leva para que todo o composto seja consumido. Quando todo o composto foi consumido, adicionou-se novamente a mesma concentração, e sua queda foi acompanhada. Esse procedimento foi realizado por 3 vezes consecutivas e para todos os reatores. As amostras coletadas foram analisadas no HPLC. Observou-se que a curva de decaimento dos compostos foi semelhante nas 3 vezes, o que leva à conclusão de que os efeitos da adsorção no interior do suporte de carvão podem ser desprezados. O mesmo procedimento foi realizado para os outros biorreatores contendo tolueno, etilbenzeno e o-xileno.

4.3.5 Teste de Toxicidade

O método utilizado para a avaliação da toxicidade aguda com *Daphnia magna* foi realizado de acordo com a Norma DIN 38412 (DIN, 1989). Os testes foram realizados pelo Laboratório de Toxicologia Ambiental (LABTOX), no Departamento de Engenharia Sanitária e Ambiental do Centro Tecnológico da Universidade Federal de Santa Catarina.

Este teste consiste em expor indivíduos jovens do microcrustáceo *Daphnia magna* a várias diluições do agente-teste por um período de 48 horas, onde o efeito tóxico agudo é determinado através da perda de movimento dos organismos.

Com o objetivo de se determinar se o(s) produto(s) gerado(s) da biodegradação dos compostos BTEX era(m) tóxico(s), foram recolhidas as amostras após o período em que não havia mais a presença dos compostos BTEX (aproximadamente 7 horas após a alimentação). A toxicidade aguda destas soluções foi determinada mediante a elaboração de testes padronizados, cujos resultados foram expressos em Fator de Diluição (FD). O Fator de Diluição (FD) representa a primeira de uma série de diluições de uma amostra na qual não mais se observa efeito tóxico agudo aos organismos teste (FATMA, 2002).

De acordo com a portaria nº 017/02 da FATMA – Fundação do Meio Ambiente, o limite máximo do fator de diluição para efluentes de origem química com atividade petroquímica é dois (FATMA, 2002).

A seguir serão apresentados e discutidos os principais resultados obtidos no presente trabalho.

CAPÍTULO V

RESULTADOS E DISCUSSÃO

Neste capítulo são apresentados e discutidos os resultados obtidos experimentalmente dos parâmetros cinéticos da biodegradação dos compostos BTEX, e os resultados numéricos da degradação destes compostos em um reator com biomassa aderida, obtidos a partir da solução do modelo matemático apresentado no Capítulo 3.

Visando validar a formulação proposta e a metodologia numérica para a predição do processo de biodegradação dos compostos BTEX, os resultados numéricos obtidos pelo algoritmo computacional são comparados com os dados experimentais encontrados na literatura. Com a corroboração do algoritmo numérico, faz-se uma análise de sensibilidade paramétrica com o objetivo de predizer as condições de operação adequadas para melhorar o desempenho do processo de biodegradação dos compostos BTEX com biofilmes.

5.1 RESULTADOS EXPERIMENTAIS

O trabalho experimental desenvolvido teve como objetivo a determinação dos parâmetros cinéticos da biodegradação dos compostos BTEX. Tais parâmetros foram obtidos em reatores em batelada com biomassa aderida em carvão ativado para cada composto separadamente. Antes de se obter as cinéticas de biodegradação dos compostos BTEX, a biomassa de cada reator foi adaptada separadamente. Inicialmente análises de DQO (resultados apresentados no Apêndice F) foram realizadas para se certificar de que os microrganismos estavam consumindo a sacarose (fonte de carbono); quando toda a sacarose foi substituída pelo composto, as análises passaram a ser realizadas no HPLC. Quando os microrganismos estavam adaptados aos compostos BTEX, iniciaram-se as análises para obtenção das cinéticas de biodegradação.

O peróxido de oxigênio (H_2O_2) numa concentração de 30% em massa foi adicionado ao meio (100 μ L desta solução num período de 12 em 12 horas), para garantir que o meio continha oxigênio suficiente para os microrganismos consumirem toda a matéria orgânica

presente no biorreator. Esta quantidade foi escolhida após testes experimentais que mostraram que a concentração de oxigênio se mantinha em valor suficiente para garantir a degradação dos compostos. Massol-Deyá *et al.* (1995) e Shim e Yang (1999) estudaram a biodegradação de compostos voláteis com a adição de peróxido de hidrogênio como fonte de oxigênio.

Este tipo de oxigenação não convencional foi escolhido para evitar a volatilização e por conseqüência perda de BTEX para o ambiente, ao borbulhar ar no meio aquoso.

Para o teste de adsorção realizado, os resultados mostraram que, após 3 horas da alimentação com 80 mg/L de benzeno, a solução presente no reator apresentou uma concentração de 6,45 mg/L; então se alimentou novamente com 80 mg/L de benzeno e após mais 3 horas a concentração de benzeno foi de 4,67 mg/L. Em seguida, alimentou-se mais uma vez com 80 mg/L e após 3 horas a concentração de benzeno foi de 5,32 mg/L, o que mostra que a quantidade adsorvida é muito pequena, podendo-se desprezar a contribuição adsortiva. Caso houvesse uma grande quantidade adsorvida, o valor da concentração após 3 horas da primeira e segunda alimentação seria maior, por que o carvão já estaria saturado e a solução apresentaria acúmulo do composto. O mesmo aconteceu para o tolueno, etilbenzeno e o-xileno, como mostrado na Tabela 5.1.

Tabela 5.1 – Valores da concentração dos compostos BTEX presentes nos biorreatores, após 3 e 4 horas da alimentação [mg/L]

Composto	3 horas após a 1 ^a	3 horas após a 2 ^a	3 horas após a 3 ^a
	alimentação	alimentação	alimentação
Benzeno	6,45	4,67	5,32
Tolueno	4,44	3,70	5,17
	4 horas após a 1 ^a	4 horas após a 2 ^a	4 horas após a 3 ^a
	alimentação	alimentação	alimentação
Etilbenzeno	2,78	4,02	2,25
o-Xileno	1,02	1,21	0,68

5.1.1 Curvas de Degradação dos Compostos BTEX

Após o período de adaptação, analisou-se o consumo dos compostos BTEX pelos microrganismos através da biodegradação. Cada composto foi analisado em um reator individual, visto que a mistura de todos os compostos acarreta em interferência das cinéticas

individuais. Os resultados da concentração dos compostos BTEX em função do tempo estão apresentados na Figura 5.1.

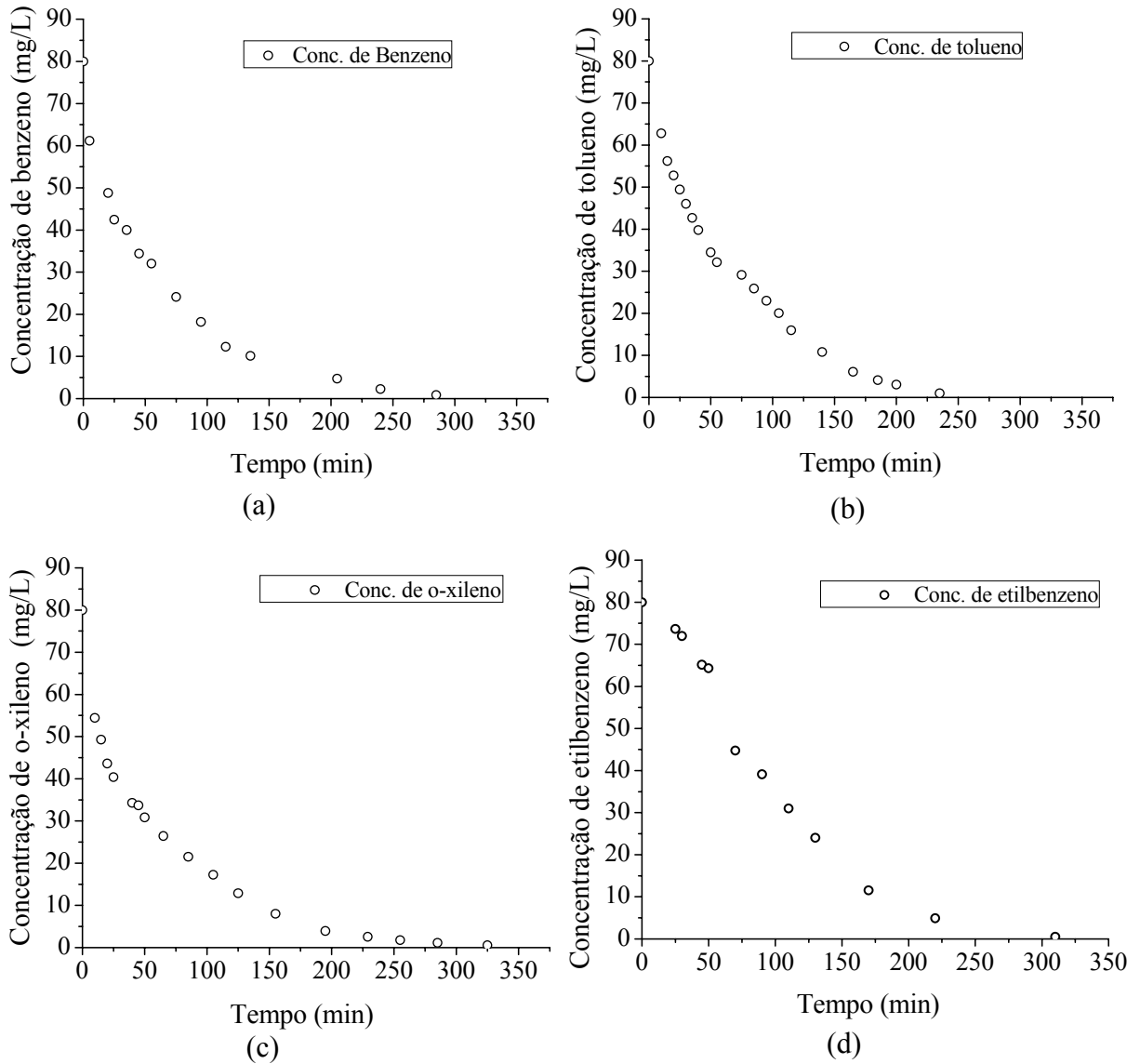


Figura 5.1 – Curva de degradação do benzeno (a), tolueno (b), o-xileno (c) e etilbenzeno (d), em relação ao tempo.

Com base nos resultados obtidos, é possível verificar que a biomassa foi capaz de degradar toda a quantidade do composto (benzeno, tolueno, etilbenzeno e o-xileno) presente no biorreator. Pode-se observar que, em um período aproximado de 300 minutos, a concentração de benzeno está muito próxima de zero. Verifica-se também que o consumo é praticamente completo num período aproximado de 250, 350 e 350 minutos para o tolueno, etilbenzeno e o-xileno, respectivamente.

Através dos gráficos da Figura 5.1, é possível verificar que a quantidade de substrato consumido pela biomassa varia em relação ao tempo. No início do processo tem-se uma maior concentração de substrato e ele é consumido em uma velocidade maior; à medida que a concentração de substrato vai diminuindo e a concentração do produto vai aumentando, a velocidade de degradação diminui também, mesmo mantendo-se constante a temperatura e o pH, mostrando então que a velocidade de reação é proporcional à concentração do substrato.

Os valores dos parâmetros cinéticos relativos a cada composto foram obtidos através da linearização dos pontos experimentais presentes nos gráficos da Figura 5.1 (o gráfico da linearização da curva de degradação de cada composto encontra-se no Apêndice D). Os cálculos realizados para obtenção dos parâmetros cinéticos estão apresentados no Apêndice E, e de forma resumida, na Tabela 5.2. A Tabela 5.2 apresenta também a quantidade de biomassa presente nos biorreatores obtida através da análise de proteínas (a metodologia da análise de proteínas apresenta-se no Apêndice A) e os resultados encontrados na literatura.

Tabela 5.2 – Valores da velocidade de degradação, concentração celular e constante de meia saturação obtidos experimentalmente e encontrados na literatura

Composto	Tolueno	Benzeno	o-Xileno	Etilbenzeno	Referência
Velocidade específica de degradação (mg/mg _{SSV} segundo)	0,00001058	0,00001476	0,00007617	0,00005133	Neste trabalho
	0,00011800	0,00012100	0,00011500	-	Moham. e Allayla
	0,00009450	0,00001140	0,00003600	0,00006820	Shim e Yang
Velocidade de degradação ($a_v R_m$) (mg/ L segundo)	0,766	0,6768	0,614	0,556	Neste trabalho
	0,000107	0,000121	0,000098	-	Moham. e Allayla
	0,208	0,025	0,080	0,150	Shim e Yang
Velocidade de degradação ($a_v R_m$) (mg/g _{carvão} segundo)	0,0008396	0,0007377	0,0006723	0,0006152	Neste trabalho
Concentração celular (mg _{SSV} /g suporte)	49,180	28,350	5,150	5,990	Neste trabalho
Concentração celular (mg _{SSV} /L)	72488,12	45855,97	8067,36	10840,14	Neste trabalho
	0,90	1,0	0,85	-	Moham. e Allayla
	2200	2200	2200	2200	Shim e Yang
Constante de meia saturação (mg/L)	25,530	29,723	33,450	25,255	Neste trabalho
	30	30	30	30	Moham. e Allayla
	462	600	80	236	Shim e Yang

Ajustando-se os dados obtidos experimentalmente, para o tolueno, benzeno, o-xileno e etilbenzeno, ao modelo de Michaelis-Menten (Equação (3.5)), obtém-se as Equações (5.1), (5.2), (5.3) e (5.4), respectivamente.

$$r_{\text{tolueno}} = \frac{0,766S}{25,53 + S} \quad (5.1)$$

$$r_{\text{benzeno}} = \frac{0,6768S}{29,723 + S} \quad (5.2)$$

$$r_{\text{o-xileno}} = \frac{0,614S}{33,45 + S} \quad (5.3)$$

$$r_{\text{etilbenzeno}} = \frac{0,556S}{25,25 + S} \quad (5.4)$$

O parâmetro cinético (K_A), denominado constante de Michaelis-Menten do substrato, é a constante de meia saturação, ou seja, é a quantidade de substrato disponível que suporta uma taxa de crescimento igual à metade da máxima. Quanto menor for o valor de K_A maior será a afinidade do microrganismo pelo substrato. A variável R_{mA} expressa a velocidade com que o substrato está sendo consumido e, quanto maior seu valor, mais rápido será seu consumo.

Mohammed & Allayla (1997) estudaram a biodegradação dos compostos benzeno, tolueno e xileno em um tanque com partículas de areia, e obtiveram para estes compostos os seguintes valores para a velocidade de degradação, $a_v R_{mA}$, de $1,21 \times 10^{-4}$; $1,07 \times 10^{-4}$ e $0,98 \times 10^{-4}$ mg/(L s) para o benzeno, tolueno e o-xileno, respectivamente. A constante de meia saturação, K_A , foi de 30 mg/L para todos os compostos, valor próximo aos valores encontrados neste trabalho. A quantidade celular encontrada pelos autores ficou entre 10^7 e 10^9 , e para converter o número de células em biomassa assumiram que a massa de uma célula é de aproximadamente 10^{-9} mg.

Shim & Yang (1999) avaliaram a biodegradação dos compostos BTEX em um biorreator contendo a cultura *Pseudomonas putida* e *P. fluorescens* imobilizadas em uma matriz fibrosa. Os autores encontraram valores para velocidade de degradação de 0,025;

0,0208; 0,015 e 0,0080 mg/(L s) e os valores da constante de meia saturação de 600, 462, 236 e 80 mg/L, para o benzeno, tolueno, etilbenzeno e o-xileno, respectivamente. A biomassa presente no biorreator, no final do experimento, foi de 2200 mg/L.

Bertin *et al.* (2004) estudaram a biodegradação de efluente industrial, utilizando carvão ativado como suporte e obtiveram uma quantidade de biomassa imobilizada de aproximadamente 37,24 mg de biomassa por grama de suporte seco.

Massol-Deyá *et al.* (1995) avaliaram o desempenho de um biorreator de leito fluidizado com biomassa aderida ao carvão ativado, para degradar efluente petroquímico, em especial o tolueno. Os autores encontraram aproximadamente 50 mg de células por grama de suporte e explicam que a colonização é provavelmente dependente das propriedades de adsorção das partículas do carvão, da dinâmica do fluido e da geometria da partícula.

Analisando-se os resultados obtidos neste trabalho, pode-se verificar que a quantidade de célula imobilizada no carvão foi semelhante aos encontrados por Bertin *et al.* (2004) e Massol-Deyá *et al.* (1995), para o benzeno e o tolueno, entretanto, para o etilbenzeno e o o-xileno, a quantidade foi inferior.

Em relação aos parâmetros cinéticos, observa-se que a velocidade de degradação foi superior às encontradas por Mohammed & Allayla (1997) e Shim & Yang (1999), mas quando se compara a velocidade específica de degradação, verifica-se que os valores obtidos neste trabalho para o benzeno, tolueno, etilbenzeno e o-xileno ($1,47 \times 10^{-5}$; $1,06 \times 10^{-5}$; $5,1 \times 10^{-5}$ e $7,61 \times 10^{-5}$ mg/(mgSSV s), respectivamente) são inferiores aos valores encontrados por Mohammed & Allayla (1997) para o benzeno, tolueno e o-xileno ($1,21 \times 10^{-4}$; $1,18 \times 10^{-4}$ e $1,15 \times 10^{-4}$ mg/(mgSSV s), respectivamente), sendo que o etilbenzeno não foi estudado pelos autores. Comparando-se os resultados apresentados por Shim & Yang (1999), para o benzeno e o o-xileno, os valores foram inferiores ($1,14 \times 10^{-5}$ e $3,6 \times 10^{-5}$ mg/(mgSSV s), respectivamente), enquanto que para o tolueno e o etilbenzeno, os valores foram superiores ($9,45 \times 10^{-5}$ e $6,82 \times 10^{-5}$ mg/(mgSSV s), respectivamente) aos valores encontrados neste trabalho. O fato da velocidade de degradação obtida neste trabalho ser maior deve-se à quantidade de biomassa presente no interior do biorreator que é maior quando comparada aos valores apresentados por Mohammed & Allayla (1997) e Shim & Yang (1999).

Em relação à constante de meia saturação, os valores foram semelhantes aos obtidos por Mohammed & Allayla (1997), mas muito diferentes dos obtidos por Shim & Yang (1999); isto pode ser devido ao fato destes autores trabalharem com culturas puras e estas terem menor afinidade pelo substrato.

Analisando-se a velocidade de degradação específica dos compostos, observa-se que esta é maior para o o-xileno e etilbenzeno; por outro lado a biomassa aderida ao suporte destes dois compostos é inferior quando se utiliza o benzeno e o tolueno.

5.1.2 Teste de Toxicidade Aguda com *Daphnia Magna*

A portaria 17, criada em 24 de abril de 2002, pela FATMA (Fundação do Meio Ambiente) estabeleceu os limites do fator de diluição (FD) de diferentes efluentes para a *Daphnia magna*. Para os efluentes petroquímicos, o fator de diluição deve ser 2 para que não seja evidenciado nenhum efeito tóxico (imobilidade), nos organismos expostos.

No Brasil, em relação às concentrações máximas de hidrocarbonetos aromáticos que os despejos industriais podem conter, o CONAMA (Resolução nº 357 de 17 de março de 2005) estabelece os teores máximos para os compostos benzeno, tolueno e etilbenzeno em águas salobras de 0,700 mg/L, 0,215 mg/L e 0,025 mg/L, respectivamente. Para água potável, estabelece os teores máximos de 0,005 mg/L, 0,002 mg/L, 0,090 mg/L e 0,300 mg/L, para o benzeno, tolueno, etilbenzeno e xilenos, respectivamente.

Os resultados obtidos dos testes de toxicidade utilizando o microcrustáceo *Daphnia magna* são apresentados na Tabela 5.3.

Tabela 5.3 – Resultados do teste de toxicidade aguda

Biorreator contendo os compostos tratados:	pH	FD*	FD (Limite máximo Portaria 017/02)
o-Xileno	6,02	16	2
Benzeno	5,96	12	2
Etilbenzeno	6,00	8	2
Tolueno	6,44	4	2

FD* Fator de diluição sem efeito.

Os testes de toxicidade aguda com *Daphnia magna* não foram realizados com os compostos antes de seu tratamento, porque seriam necessárias muitas diluições para que os mesmos não apresentassem toxicidade ao microcrustáceo. Para se obter a ordem de grandeza do número de diluições necessárias, levou-se em consideração os valores máximos permitidos

pela Resolução 357 de 17 de março de 2005 do CONAMA; por exemplo, para o benzeno, a concentração é de 0,005 mg/L, ou seja 16.000 vezes menor que a concentração inicial que seria descartada num corpo receptor caso não houvesse um tratamento do efluente, sendo que seriam necessárias aproximadamente 16.000 diluições para que o efluente pudesse ser descartado. Com relação ao benzeno tratado, foi necessário diluir apenas 12 vezes. O mesmo acontece com o tolueno, etilbenzeno e xilenos, que são necessárias aproximadamente, 40.000, 9.000 e 250, respectivamente, diluições para que o efluente possa ser descartado em algum corpo receptor.

Os resultados apresentados na Tabela 5.3 mostram que todos os compostos analisados apresentaram toxicidade aguda acima do limite máximo permitido (LMP), sendo que o o-xileno é o composto mais tóxico e o tolueno apresenta menor toxicidade no efluente após seu tratamento. No entanto, o efluente contendo compostos BTEX, após o tratamento, apesar de estar acima do LMP, apresentou baixa toxicidade aguda se forem consideradas as diluições necessárias para enquadrá-lo nos limites impostos pela Resolução 357 de 17 de março de 2005 do CONAMA, mostrando que houve redução da toxicidade após o tratamento microbiológico.

Com estes resultados, pode-se concluir que o fator de toxicidade dos compostos BTEX após o tratamento com biofilmes é muitas vezes menor do que o fator de toxicidade do composto não tratado.

5.2 RESULTADOS NUMÉRICOS

A simulação numérica é uma ferramenta utilizada para prever o comportamento dinâmico e estacionário dos processos, inclusive em condições não testadas experimentalmente, possibilitando a determinação das condições operacionais economicamente ótimas do sistema, auxiliando no projeto de otimização e controle de plantas industriais.

O algoritmo numérico desenvolvido é utilizado para simular o processo de biodegradação de compostos químicos presentes em efluentes petroquímicos em uma coluna de leito fixo, sendo estudada especificamente a biodegradação dos compostos: benzeno, tolueno, etilbenzeno e o-xileno. Tal simulação se dá através da solução numérica do modelo proposto no Capítulo 3, utilizando o Método de Volumes Finitos.

A Equação (3.44) também é discretizada utilizando o Método de Diferenças Finitas. Comparando-se os resultados obtidos através da simulação numérica quando a equação é discretizada pelo Método de Volumes Finitos, com a equação discretizada pelo Método de Diferenças Finitas, é possível verificar que a curva de degradação dos compostos não apresenta uma variação importante (o resultado encontra-se no Apêndice G).

Os resultados das simulações realizadas neste trabalho utilizando o Método de Volumes Finitos, com a função de interpolação WUDS, serão apresentados a seguir.

5.2.1 Validação da Formulação Matemática e da Metodologia Numérica.

Com o objetivo de validar a formulação proposta e a metodologia numérica, é resolvida a equação que descreve o processo de biodegradação do benzeno, tolueno e o-xileno em um biorreator de leito fixo com biofilme, sendo os resultados obtidos pela simulação numérica comparados com os resultados experimentais apresentados por Mohammed & Allayla (1997).

Os resultados experimentais apresentados por Mohammed & Allayla (1997) foram obtidos em um reator biológico de leito fixo composto de um tanque de 800 cm de altura, 30 cm de largura e 30 cm de profundidade. A cada 100 cm do reator há um ponto de amostragem (no centro do tanque). O material suporte utilizado para fixação dos microrganismos é a areia. Uma descrição mais detalhada do experimento pode ser encontrada em Mohammed e Allayla (1997). Um esquema representativo do biorreator é apresentado na Figura 5.2.

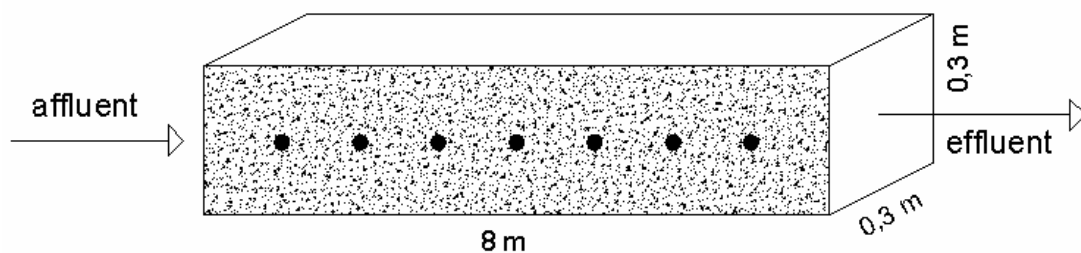


Figura 5.2 – Esquema representativo do reator utilizado por Mohammed e Allayla (1997).

A solução numérica é obtida neste trabalho utilizando-se uma malha de 80 volumes de controle na direção z , pois a solução obtida com tal malha está em concordância com a solução obtida com malhas mais refinadas.

Os resultados obtidos através do algoritmo numérico desenvolvido, para a solução da modelagem matemática proposta para o processo de biodegradação, foram validados através da comparação com três diferentes situações estudadas por Mohammed & Allayla (1997), denotadas por: Caso 1, Caso 2 e Caso 3.

No Caso 1, é comparado o resultado obtido neste trabalho com uma das corridas realizadas pelos autores, obtendo a curva de degradação do tolueno com uma concentração de 10 mg/L e a velocidade do fluido de 2 m/dia. No Caso 2, a velocidade de alimentação do benzeno foi de 4 m/dia e a concentração de 50 mg/L. No Caso 3, são estudados os compostos benzeno, tolueno e o-xileno, utilizando uma velocidade de alimentação de 1 m/dia e 50 mg/L de concentração inicial.

Os parâmetros de entrada do modelo utilizado nos três casos em estudo são apresentados na Tabela 5.4. Esta tabela também apresenta os parâmetros necessários para avaliar as condições restritivas específicas da microescala e da macroescala associadas ao modelo.

Tabela 5.4 – Parâmetros utilizados para o cálculo das condições restritivas específicas e para obtenção dos perfis de concentração

Parâmetro		Caso 1		Caso 2		Caso 3	
		Tolueno	Benzeno	Benzeno	Tolueno	o-Xileno	
C_{A0} [mg/L]	(1)	10,0	50,0	50,0	50,0	50,0	
ε_{β}	(1)	0,22	0,22	0,22	0,22	0,22	
ε_{σ}	(1)	0,78	0,78	0,78	0,78	0,78	
ε_{γ}	(2)	0,70	0,70	0,70	0,70	0,70	
D_{β} [m ² /s]	(3)	$8,6 \times 10^{-10}$	$9,8 \times 10^{-10}$	$9,8 \times 10^{-10}$	$8,6 \times 10^{-10}$	10×10^{-10}	
d_s [m]	(1)	$6,5 \times 10^{-4}$	$6,5 \times 10^{-4}$	65×10^{-5}	65×10^{-5}	65×10^{-5}	
K_A [mg/L]	(1)	30,0	30,0	30,0	30,0	30,0	
$\langle v_{\beta} \rangle$ [m/dia]	(1)	2,0	4,0	1,0	1,0	1,0	
R_{mA} [mg/L s]	(1)	$4,90 \times 10^{-5}$	$6,80 \times 10^{-5}$	$1,21 \times 10^{-4}$	$1,07 \times 10^{-4}$	$0,98 \times 10^{-4}$	
h [m]	(5)	$1,98 \times 10^{-6}$	$2,34 \times 10^{-6}$	$2,18 \times 10^{-6}$	$1,92 \times 10^{-6}$	$2,23 \times 10^{-6}$	
D^* [m]	(5)	$2,944 \times 10^{-8}$	$6,588 \times 10^{-8}$	$1,29 \times 10^{-8}$	$1,28 \times 10^{-8}$	$1,25 \times 10^{-8}$	
X [mgSSV/L]	(1)	$4,13 \times 10^{-1}$	$5,6 \times 10^{-1}$	$1,0 \times 10^0$	$9,0 \times 10^{-1}$	$8,5 \times 10^{-1}$	
δ [m]	(4)	$1,50 \times 10^{-4}$	$1,50 \times 10^{-4}$	$1,50 \times 10^{-4}$	$1,50 \times 10^{-4}$	$1,50 \times 10^{-4}$	
z [m]	(1)	8,0	8,0	8,0 m	8,0 m	8,0	

(1) Mohammed & Allayla (1997), (2) Brandão (2002), (3) Sterne (1998), (4) Voice *et al.* (1992), (5) Obtido pelas correlações apresentadas no Capítulo 3 (Equação (3.43) e (3.31), respectivamente).

Na Tabela 5.5 são apresentados os valores de cada uma das condições restritivas específicas para cada um dos três Casos.

Tabela 5.5 – Valores das condições restritivas específicas

Equação	Caso 1	Caso 2	Caso 3 (benzeno)	Caso 3 (tolueno)	Caso 3 (o-xileno)
3.22	1,13E-02	5,59E-03	7,45E-03	7,48E-03	6,30E-03
3.23	6,53E-03	7,21E-03	9,62E-03	9,66E-03	8,12E-03
3.24	1,59E-01	1,34E-01	1,44E-01	1,64E-01	1,41E-01
3.25	1,53E-05	2,59E-05	6,95E-06	7,90E-06	6,81E-06
3.26	4,91E-11	4,73E-11	5,07E-11	5,06E-11	5,07E-11
3.27	4,87E-06	1,43E-06	2,72E-06	2,74E-06	1,94E-06

Como as condições restritivas específicas da microescala e da macroescala são satisfeitas, é possível afirmar que a concentração na fase sólida está em equilíbrio com a concentração na fase líquida, o que permite concluir que a hipótese de equilíbrio mássico local é válida; logo o modelo de uma única equação (Equação 3.44) pode ser empregado.

Na Figura 5.3 é apresentado o perfil de concentração do tolueno obtido numericamente pela metodologia proposta e o obtido experimentalmente pelos autores Mohammed & Allayla, para o Caso 1.

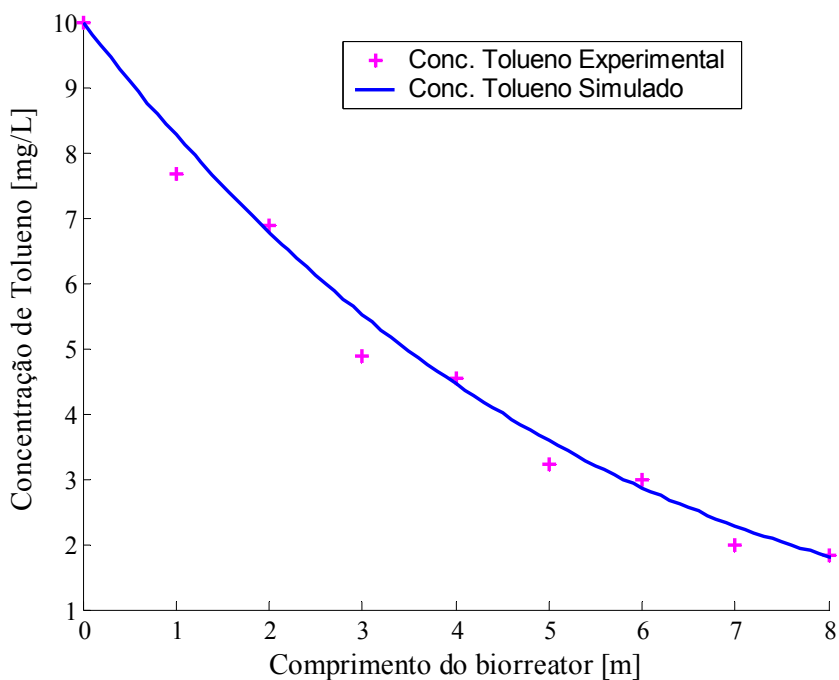


Figura 5.3 – Perfil de concentração do tolueno – concentração de alimentação 10 mg/L e velocidade de alimentação 2 m/dia – ao longo do biorreator. Comparação entre o resultado obtido neste trabalho e o resultado o experimental apresentado por Mohammed & Allayla (1997).

Através da análise dos resultados apresentados na Figura 5.3, verifica-se uma excelente concordância entre os resultados apresentados por Mohammed & Allayla (1997) e os obtidos neste trabalho, para a simulação da biodegradação do tolueno.

Na Figura 5.4 é apresentado o perfil de concentração do benzeno obtido numericamente pela metodologia proposta e o obtido experimentalmente, por Mohammed & Allayla (1997), para o Caso 2.

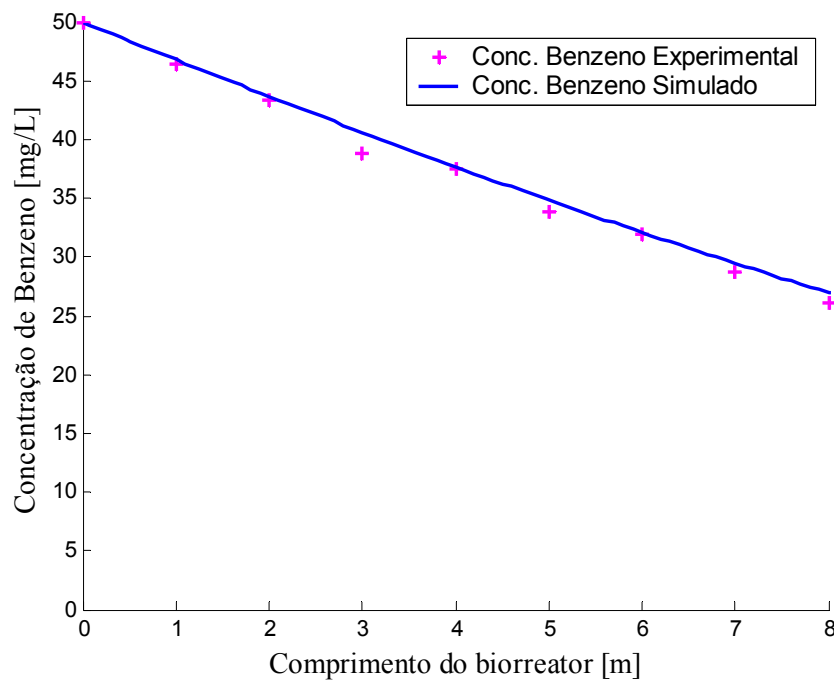


Figura 5.4 – Perfil de concentração do benzeno – concentração de alimentação 50 mg/L e velocidade de alimentação 4 m/dia – ao longo do biorreator. Comparação entre o resultado obtido neste trabalho e o resultado o experimental apresentado por Mohammed & Allayla (1997).

Os resultados obtidos no presente trabalho, para o Caso 2, apresentam uma boa concordância com os dados experimentais obtidos por Mohammed & Allayla (1997), corroborando o modelo matemático e o desenvolvimento numérico, demonstrando que estes representam com boa precisão o processo real de biodegradação.

Os perfis de concentração do benzeno, tolueno e o-xileno (BTX) obtidos numericamente pela metodologia proposta, utilizando-se os parâmetros da Tabela 5.4 para o Caso 3, estão apresentados na Figura 5.5. Na Figura 5.5 também são apresentados os resultados experimentais obtidos por Mohammed & Allayla (1997) ao longo do biorreator.

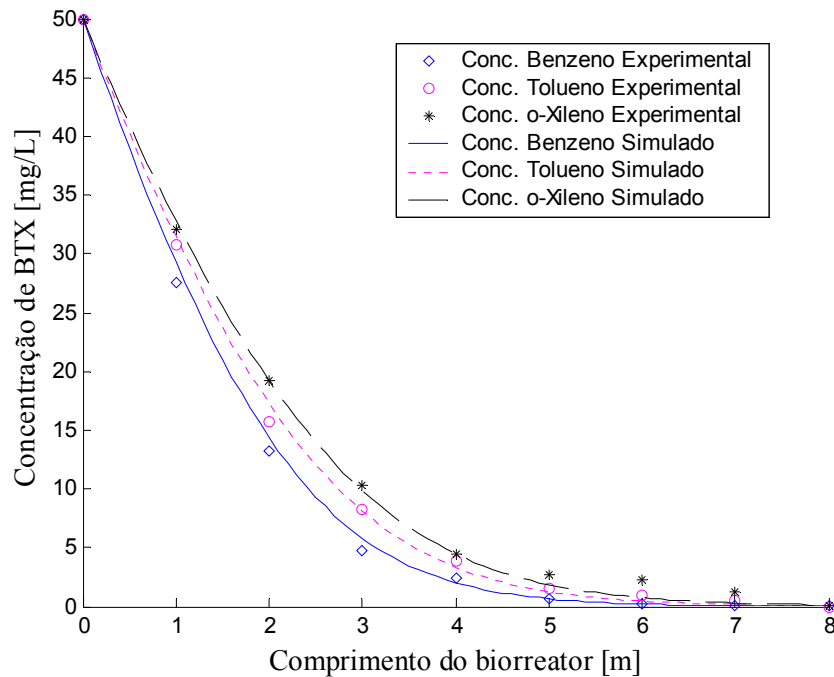


Figura 5.5 – Perfil de concentração experimental e simulado dos compostos BTX ao longo do biorreator para concentração de alimentação 50 mg/L e velocidade de alimentação de 1 m/dia.

Analisando-se os resultados apresentados na Figura 5.5, verifica-se uma excelente concordância entre os resultados obtidos por Mohammed & Allayla (1997) e os obtidos neste trabalho. O erro máximo obtido numericamente em relação aos dados experimentais foi de 13,47% para o benzeno, 14,86% para o tolueno e 4,91 % para o o-xileno.

Este resultado indica a validade do método matemático empregado e que o algoritmo desenvolvido resolve com exatidão a equação do modelo, permitindo que outras situações sejam simuladas, possibilitando uma análise de sensibilidade do processo frente a alterações em suas condições de operação.

5.2.2 Teste da Malha Computacional e do Passo de Tempo

O algoritmo numérico desenvolvido simula o processo de biodegradação em uma coluna de leito fixo e, através dele, podem ser determinados os perfis de concentração dos compostos envolvidos para qualquer intervalo de tempo, seja no estado transiente ou no estado estacionário, bem como para qualquer posição ao longo do reator.

Numa solução numérica, os resultados devem ser independentes do número de divisões feitas na malha computacional empregada (Δz) e independentes também do passo de tempo empregado para o avanço da solução ao longo do tempo (Δt).

Foram realizados testes para verificar a influência da malha computacional adotada e do passo de tempo empregado na solução numérica. Os testes foram realizados para dois valores extremos de vazão de alimentação, e para o composto benzeno, utilizando-se as dimensões do reator biológico apresentadas por Mohammed & Allayla (1997).

Quando a vazão de alimentação é baixa (0,23 mL/s), os valores da divisão da malha unidimensional devem ser tal que seja possível visualizar a queda da concentração no início do reator. Para este caso, realizou-se um teste para a malha com 20.000 volumes ($\Delta z = 0,0004$), 30.000 volumes ($\Delta z = 0,000266$), 40.000 volumes ($\Delta z = 0,0002$) e 45.000 volumes ($\Delta z = 0,000177$) divisões. O resultado é mostrado na Figura 5.6, onde é feito um zoom da curva original para permitir uma melhor visualização do gráfico.

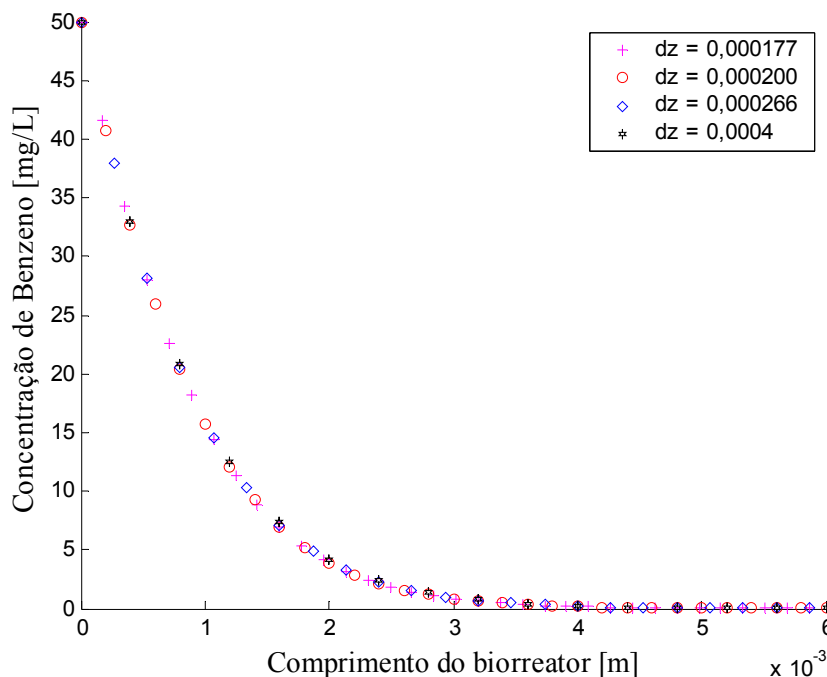


Figura 5.6 – Perfil de concentração do benzeno ao longo do biorreator, para uma vazão de alimentação de 0,23 mL/s e diferentes volumes de controle da malha computacional.

Através da análise da Figura 5.6, pode-se verificar que um menor valor de Δz torna a malha computacional mais refinada, ou seja, os pontos estão mais próximos uns dos outros, e que a solução independe do valor de Δz . Para este trabalho adotou-se a malha 40.000 para

vazão baixa, pelo fato de melhor visualizar os pontos próximos à entrada do reator, e 20.000 para vazão alta, por apresentar o mesmo resultado do que a malha mais refinada, exigindo um menor esforço computacional e, conseqüentemente, menor tempo para obtenção dos resultados.

Foram realizados testes com o passo de tempo também para a menor vazão e para a maior vazão. O resultado obtido para maior vazão é apresentado na Figura 5.7. Para a menor vazão o comportamento mostrou-se semelhante.

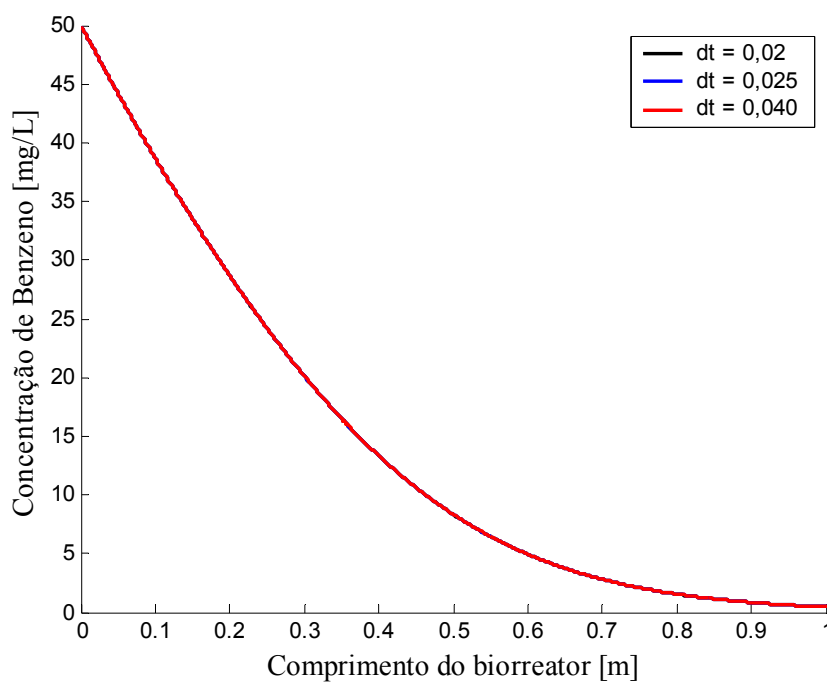


Figura 5.7 – Perfil de concentração do benzeno ao longo do biorreator, para uma vazão de alimentação de 230 mL/s e para diferentes passos de tempo.

Esse teste mostrou que este parâmetro não altera o comportamento da curva do composto, mas o que limita seu valor é a convergência da solução numérica. Quando está sendo utilizada a formulação explícita para a solução das equações no tempo, existe uma limitação no valor do Δt , onde os coeficientes das equações começam a resultar em valores negativos. O uso de coeficientes negativos, associado à natureza do método iterativo usado para a solução do sistema linear, pode impedir totalmente a obtenção da solução (MALISKA, 1995). Para evitar problema de convergência do código computacional desenvolvido neste trabalho, no caso de vazão baixa, o valor do passo de tempo usado foi de 0,05 segundos e, para alta vazão, foi usado 0,025 segundos.

5.2.3 Simulação da Biodegradação dos Compostos BTEX em um Biorreator

Com o objetivo de prever as condições de operação adequadas para o processo de biodegradação, realizou-se uma análise de sensibilidade paramétrica sob regime permanente. Os parâmetros estudados incluem: comprimento do biorreator, a área do biorreator, a vazão de alimentação, a concentração de alimentação dos compostos BTEX e a porosidade do leito. Para cada parâmetro, é apresentada na forma de gráfico a concentração do composto como função do comprimento do biorreator.

Para isto, serão utilizados os parâmetros cinéticos ($a_v R_{mA}$ e K_A) determinados experimentalmente neste trabalho, e os outros parâmetros são tomados como base o Caso 3 da seção 5.3.1 (Tabela 5.4). Estes dados são apresentados na Tabela 5.6.

Tabela 5.6 – Condições e parâmetros necessários para a determinação dos perfis de concentração dos compostos BTEX

Parâmetros		Benzeno	Tolueno	Etilbenzeno	o-Xileno
C_{A0} [mg/L]	⁽¹⁾	50,0	50,0	50,0	50,0
ϵ_β	⁽¹⁾	0,22	0,22	0,22	0,22
ϵ_σ	⁽¹⁾	0,78	0,78	0,78	0,78
ϵ_γ	⁽²⁾	0,70	0,70	0,70	0,70
D_β [m ² /s]	⁽³⁾	$9,8 \times 10^{-10}$	$8,6 \times 10^{-10}$	$7,8 \times 10^{-10}$	$8,4 \times 10^{-10}$
$\langle v_\beta \rangle$ [m/dia]	⁽¹⁾	1,0	1,0	1,0	1,0
K_A [mg/L]	⁽⁴⁾	29,723	25,530	25,255	33,450
$a_v R_{mA}$ [mg/Ls]	⁽⁴⁾	0,6768	0,766	0,556	0,614
z [m]	⁽¹⁾	8	8	8	8

⁽¹⁾ Mohammed & Allayla (1997), ⁽²⁾ Brandão (2002), ⁽³⁾ Sterne (1998), ⁽⁴⁾ Valores obtidos experimentalmente neste trabalho.

As condições restritivas específicas da microescala e da macroescala também foram verificadas durante a análise de sensibilidade paramétrica e todas foram satisfeitas; logo o modelo de uma única equação também pode ser empregado durante esta análise. Tanto as restrições como os parâmetros do modelo foram calculados através do algoritmo desenvolvido. O programa computacional somente calcula a concentração do composto

quando não há coeficientes negativos na equação governante e quando todas as restrições forem válidas.

Na Figura 5.8 é ilustrado o perfil de concentração dos compostos BTEX em função do comprimento do biorreator, obtido numericamente para as condições apresentadas na Tabela 5.6, em quatro concentrações de alimentação diferentes: 100 mg/L, 80 mg/L, 50 mg/L e 20 mg/L. Para melhorar a visualização do perfil de concentração, os resultados numéricos foram apresentados para um comprimento de reator igual a 0,01 metros.

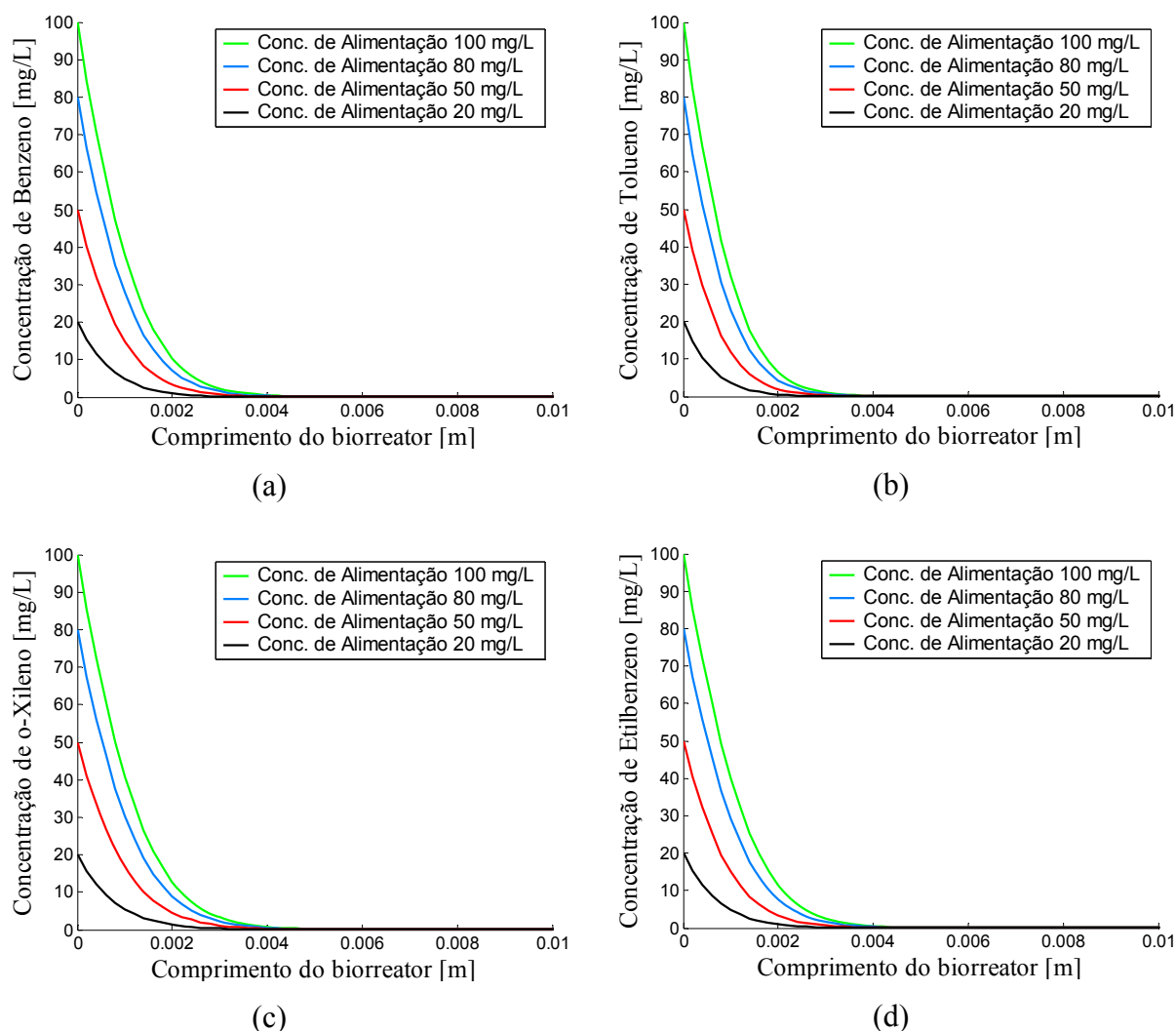


Figura 5.8 – Perfil de Concentração do benzeno (a), tolueno (b), o-xileno (c) e etilbenzeno (d), para diferentes concentrações na alimentação e vazão de alimentação de 0,23 mL/s.

Analisando-se os resultados apresentados da Figura 5.8, é possível verificar que a vazão de alimentação é muito baixa, ou o biorreator é muito grande. No presente trabalho, a velocidade de degradação dos compostos BTX é muito maior (devido à grande quantidade de

biomassa presente no suporte) que a velocidade de degradação dos compostos BTX obtida por Mohammed & Allayla (1997), demonstrando ser desnecessária a utilização de um biorreator com 8 metros de comprimento para biodegradar todo o composto, sendo que um pequeno comprimento (menor que 0,01 m) já seria suficiente.

Em virtude disso, optou-se por simular com uma vazão de alimentação mil vezes maior que a vazão de alimentação utilizada por Mohammed & Allayla (230 mL/s), e para um comprimento de reator de 2 m ao invés de 8 m.

Os resultados da degradação dos compostos BTEX para uma vazão de 230 mL/s, variando-se a concentração de alimentação de 20 a 100 mg/L, são apresentados nas Figuras 5.9, 5.10, 5.11 e 5.12, para o benzeno, tolueno, etilbenzeno e o-xileno, respectivamente. Os demais parâmetros utilizados na simulação foram os mesmos apresentados na Tabela 5.6.

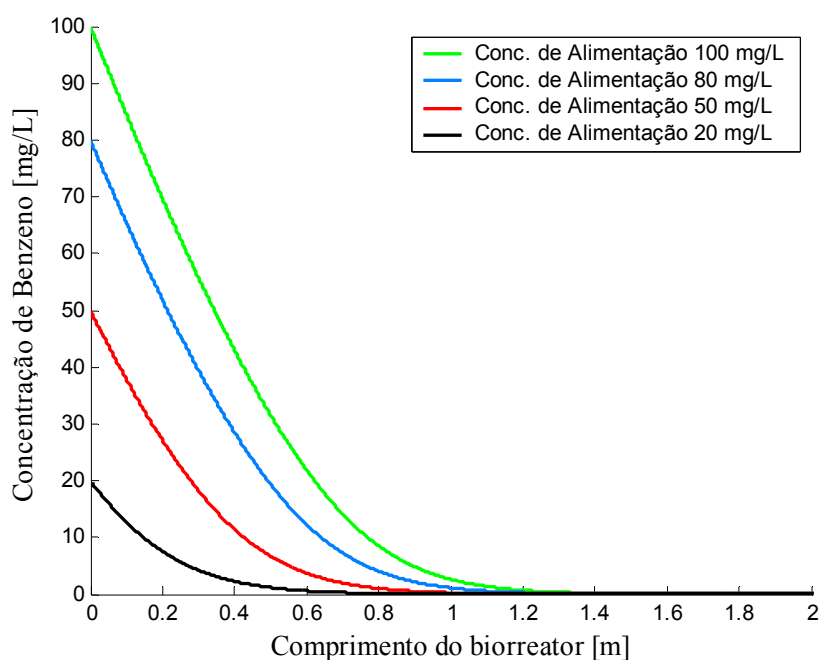


Figura 5.9 – Perfil de Concentração do benzeno ao longo do reator para diferentes concentrações de benzeno na alimentação a uma vazão de 230 mL/s.

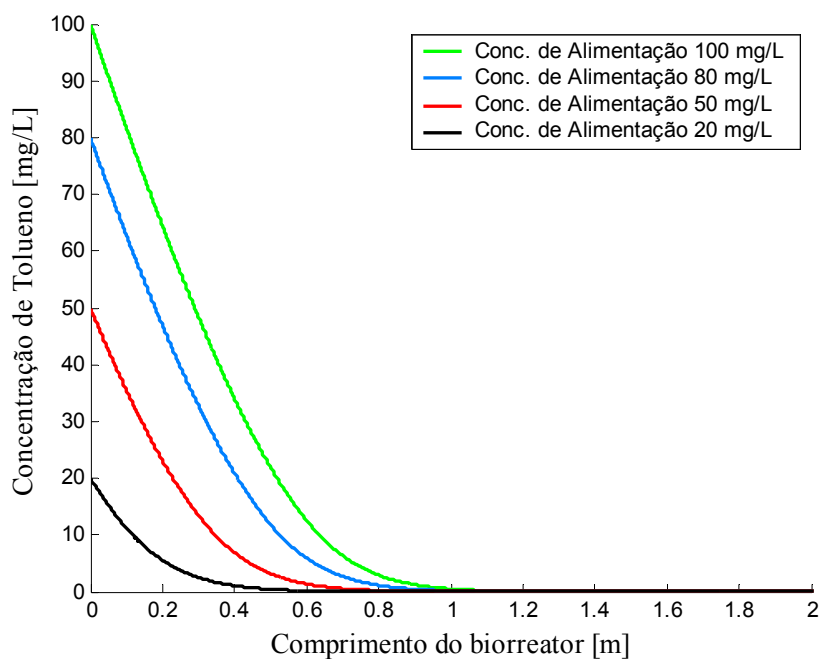


Figura 5.10 – Perfil de Concentração do tolueno ao longo do reator para diferentes concentrações de tolueno na alimentação a uma vazão de 230 mL/s.

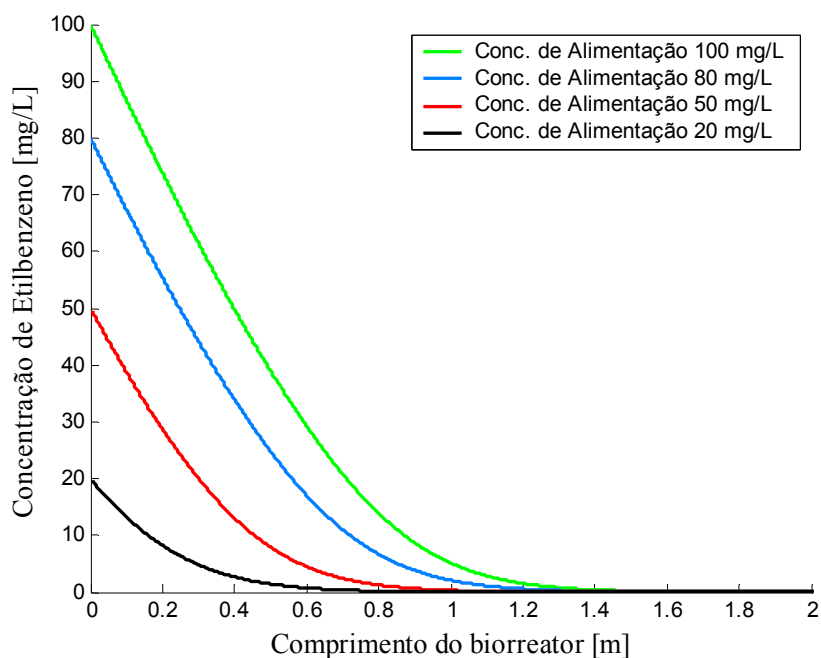


Figura 5.11 – Perfil de Concentração do etilbenzeno ao longo do reator para diferentes concentrações de etilbenzeno na alimentação a uma vazão de 230 mL/s.

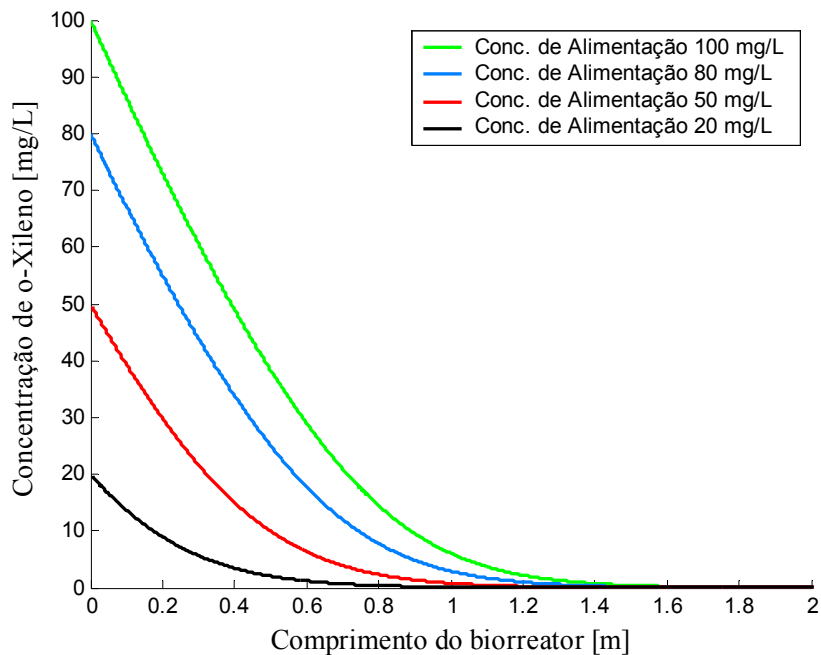


Figura 5.12 – Perfil de Concentração do o-xileno ao longo do reator para diferentes concentrações de o-xileno na alimentação a uma vazão de 230 mL/s.

Através da análise das Figuras 5.9 a 5.12, é possível observar que, para as concentrações de alimentação estipuladas, os compostos BTEX serão totalmente biodegradados para um comprimento do biorreator inferior a 2 metros, sendo que, para uma concentração de 50 mg/L do composto, seria suficiente um biorreator de 1,5 m de comprimento. Verifica-se também que para uma maior concentração de alimentação é necessário um biorreator de maior comprimento. Caso seja necessário utilizar um menor comprimento de reator, deve-se trabalhar com uma vazão de alimentação menor.

Na Figura 5.13 é apresentado o perfil de concentração do benzeno, tolueno, etilbenzeno e o-xileno em função do comprimento do biorreator a uma vazão de alimentação de 230 mL/s para diferentes comprimentos do biorreator: 2 m; 1,5 m; 1,0 m; 0,5 m e 0,1 m. Os outros parâmetros necessários para a simulação foram mantidos inalterados conforme valores apresentados na Tabela 5.6.

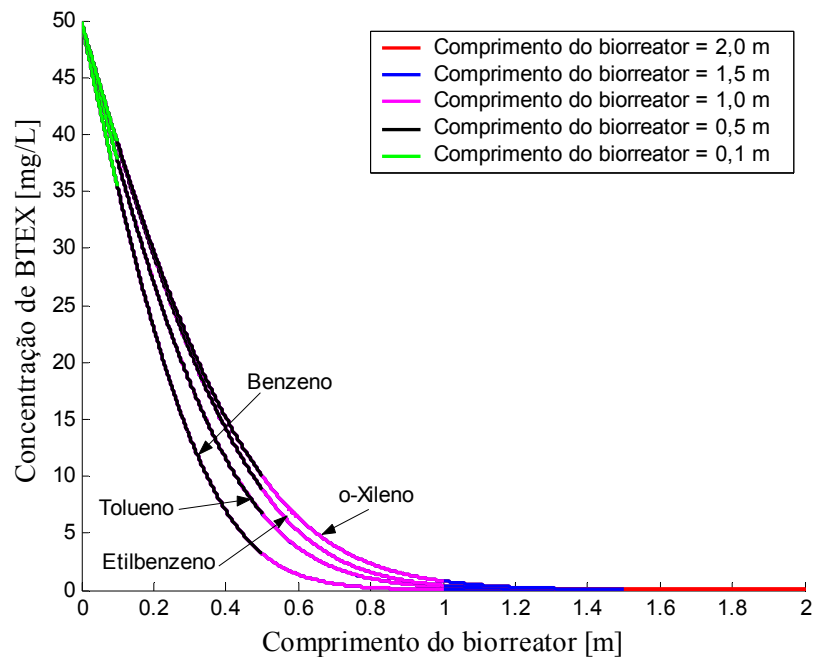


Figura 5.13 – Perfil de Concentração dos compostos BTEX para diferentes comprimentos do biorreator.

Analisando-se a Figura 5.13, é possível observar que para uma concentração de 50 mg/L e uma vazão de 230 mL/s, um biorreator menor que 1 m não é suficiente para biodegradar todo o composto. Verifica-se também que, independentemente do comprimento do biorreator escolhido, a concentração em um determinado ponto dentro do biorreator é a mesma, demonstrando assim que a condição de contorno de saída (derivada nula) que está sendo empregada neste trabalho é adequada ao problema em estudo. Este comportamento ocorre para todos os compostos estudados.

A partir dos dados apresentados na Tabela 5.6, são realizadas simulações variando-se a vazão de alimentação: 23 mL/s, 115 mL/s, 230 mL/s e 460 mL/s. Estes valores de vazão correspondem a 100, 500, 1000 e 2000 vezes a vazão utilizada por Mohammed & Allayla (1997). Como um leito fluidizado é dependente da velocidade de alimentação, optou-se por escolher estas vazões por apresentarem valores de velocidade inferiores ao valor da velocidade mínima de fluidização; com isso se garante a configuração do leito fixo.

Os resultados variando-se a vazão de alimentação são apresentados nas Figuras 5.14, 5.15, 5.16 e 5.17, para o benzeno, tolueno, etilbenzeno e o-xileno, respectivamente.

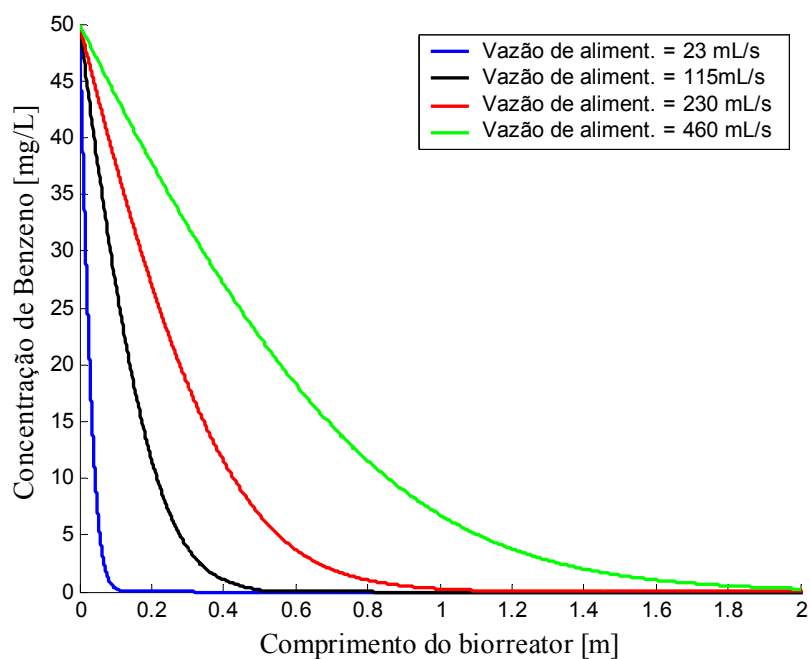


Figura 5.14 – Perfil de concentração do benzeno ao longo do biorreator, para diferentes vazões de alimentação.

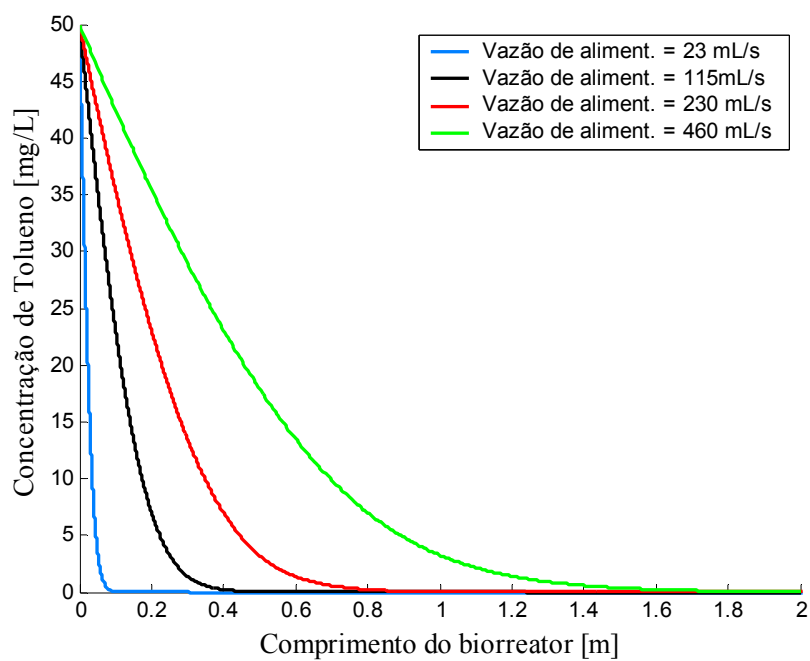


Figura 5.15 – Perfil de concentração do tolueno ao longo do biorreator, para diferentes vazões de alimentação.

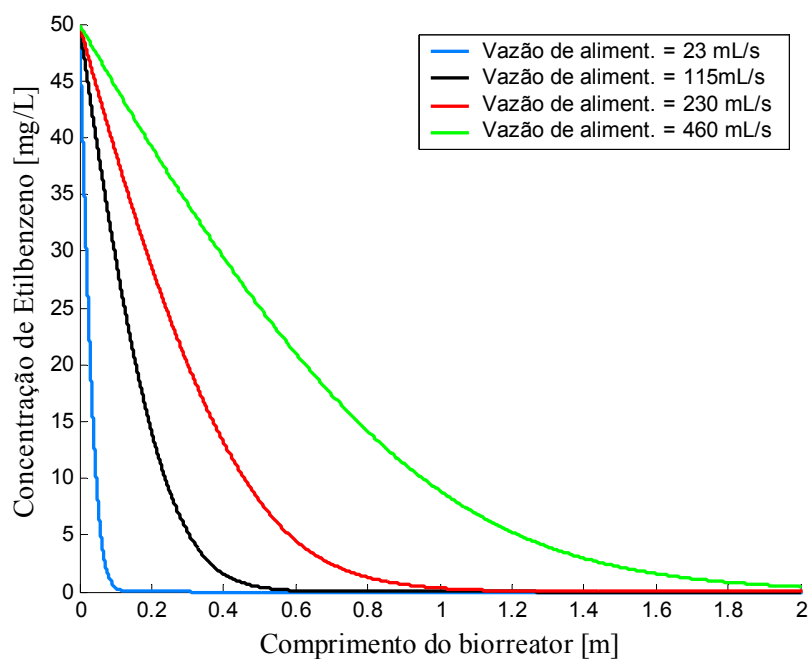


Figura 5.16 – Perfil de concentração do etilbenzeno ao longo do biorreator, para diferentes vazões de alimentação.

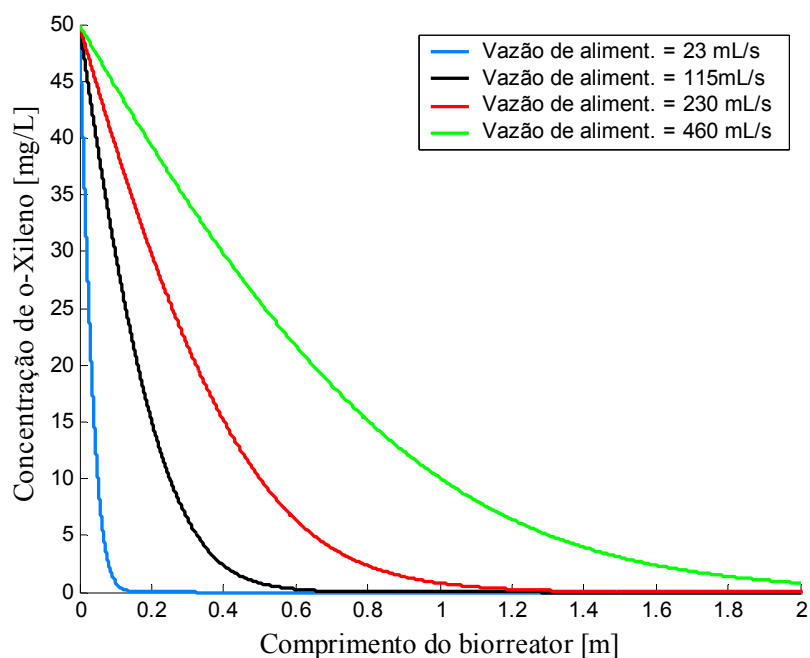


Figura 5.17 – Perfil de concentração do o-xileno ao longo do biorreator, para diferentes vazões de alimentação.

Pode-se observar, através dos resultados apresentados na Figura 5.15, que mesmo para a maior vazão (460 mL/s) praticamente todo o tolueno é degradado dentro do biorreator; isso

se deve ao fato de que, para o caso do tolueno, uma maior quantidade de biomassa está aderida ao suporte, levando à uma maior velocidade de degradação. Já nos casos do benzeno (Figura 5.14), etilbenzeno (Figura 5.16) e o-xileno (Figura 5.17), a concentração na saída do biorreator foi de 0,27 mg/L; 0,44 mg/L e 0,81 mg/L, respectivamente para a vazão de 460 mL/s. Já para a vazão de 230 mL/s, para o caso do tolueno, um biorreator de 1 m é suficiente para degradar todo o composto. Para os casos do benzeno, etilbenzeno e o-xileno, é necessária a utilização de biorreatores de 1,1 m; 1,2 m e 1,3 m de comprimento, respectivamente, para degradar os compostos em estudo.

De uma maneira geral, através da análise das Figuras 5.14, 5.15, 5.16 e 5.17, verifica-se que, conforme se aumenta a vazão de alimentação, a concentração em um determinado ponto do biorreator aumenta. Assim, para uma vazão de alimentação elevada, o processo de biodegradação não é completo, sendo necessário um biorreator de maior comprimento para alguns compostos; o inverso ocorre se a vazão de alimentação for diminuída.

Utilizando-se os parâmetros de entrada apresentados na Tabela 5.6 e a vazão de alimentação de 230 mL/s, realizou-se também a simulação da biodegradação dos compostos BTEX variando-se a porosidade do leito em: 0,19, 0,22, 0,25 e 0,30, sendo que os resultados são apresentados nas Figuras 5.18, 5.19, 5.20 e 5.21, para o benzeno, tolueno, etilbenzeno e o-xileno, respectivamente.

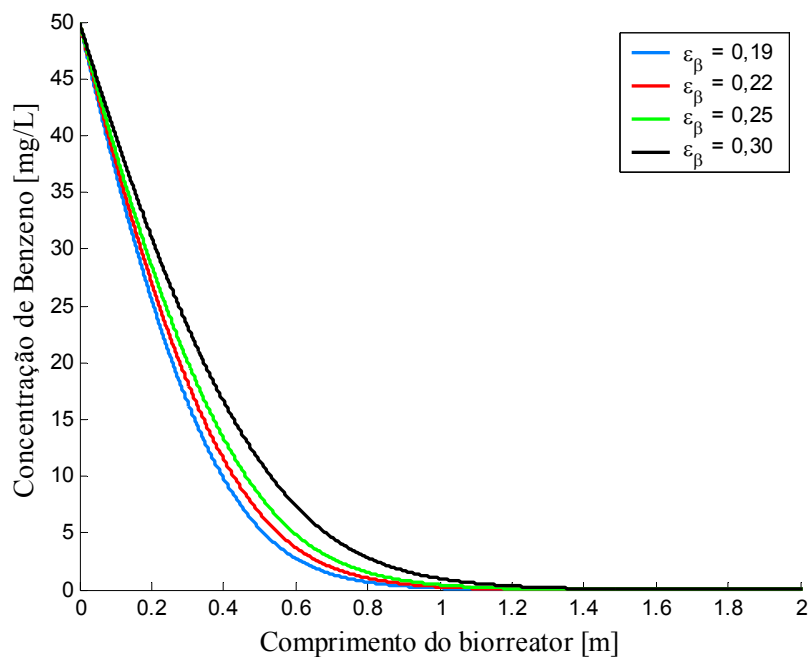


Figura 5.18 – Perfil de concentração do benzeno ao longo do biorreator, para diferentes porosidades do leito.

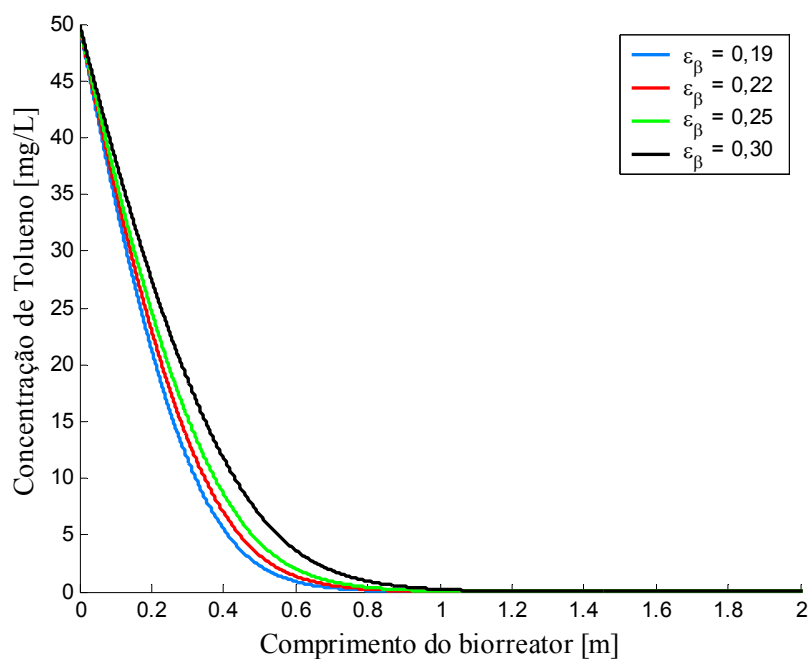


Figura 5.19 – Perfil de concentração do tolueno ao longo do biorreator, para diferentes porosidades do leito.

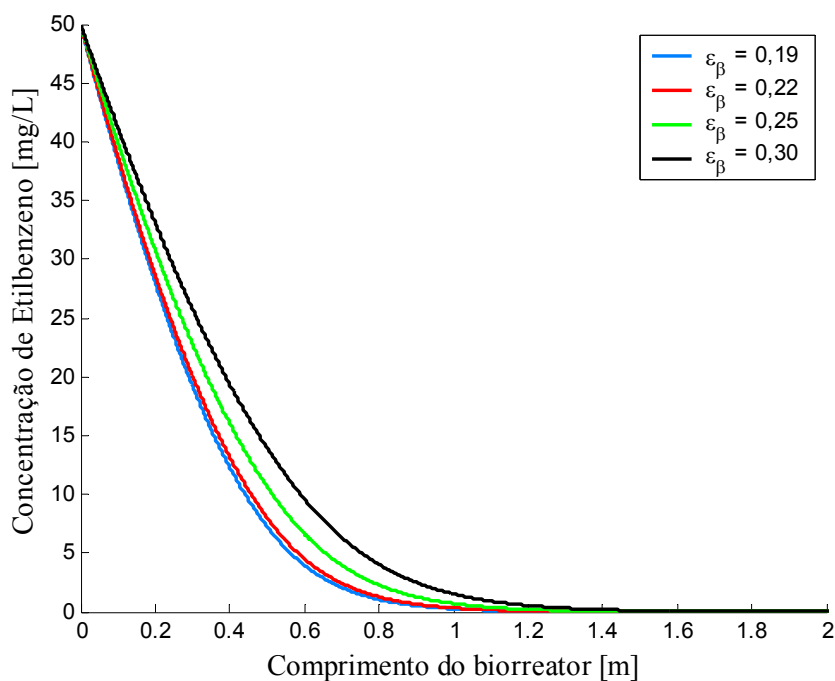


Figura 5.20 – Perfil de concentração do etilbenzeno ao longo do biorreator, para diferentes porosidades do leito.

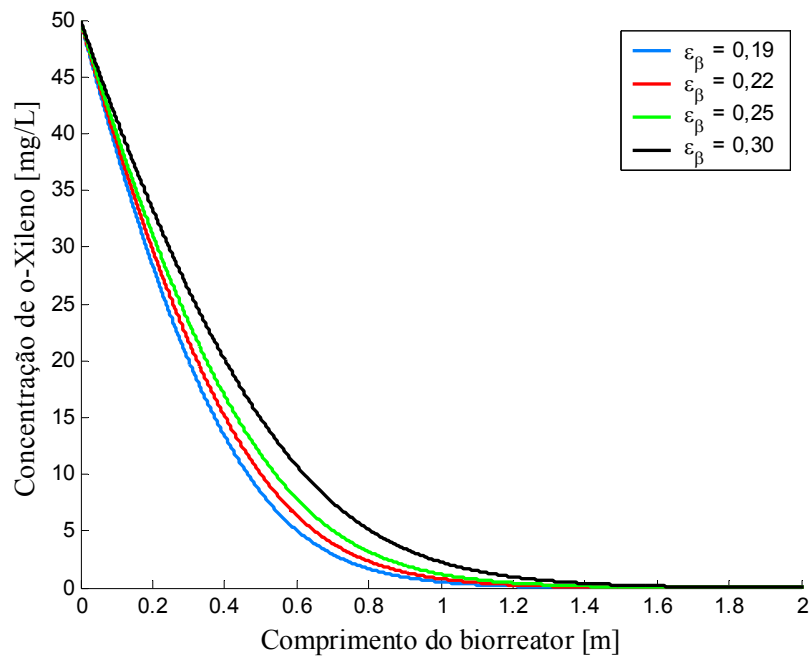


Figura 5.21 – Perfil de concentração do o-xileno ao longo do biorreator, para diferentes porosidades do leito.

Analisando-se as Figuras 5.18 a 5.21, verifica-se que, conforme aumenta a porosidade da fase líquida (ϵ_{β}), aumenta-se também a concentração na saída do reator. Isso se deve ao fato de que quanto maior for a porosidade da fase líquida, menor será a concentração de biomassa presente no interior do biorreator, diminuindo a velocidade de degradação. Para os compostos estudados, na faixa dos valores apresentados, a degradação dos mesmos é completa dentro do biorreator de 2 m.

As Figuras 5.22, 5.23, 5.24 e 5.25 apresentam os resultados do perfil de concentração dos compostos benzeno, tolueno, etilbenzeno e o-xileno, respectivamente, para diferentes valores de área do biorreator: 0,15 m²; 0,09 m² e 0,045 m². As simulações foram feitas utilizando-se os valores dos parâmetros apresentados na Tabela 5.6, com a vazão de alimentação de 230 mL/s.

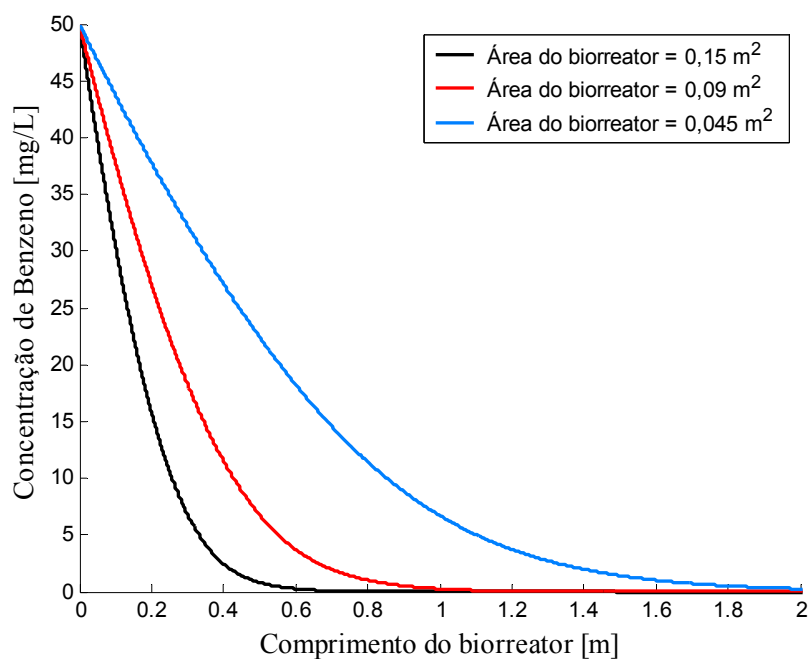


Figura 5.22 – Perfil de concentração do benzeno ao longo do biorreator, para diferentes áreas do biorreator.

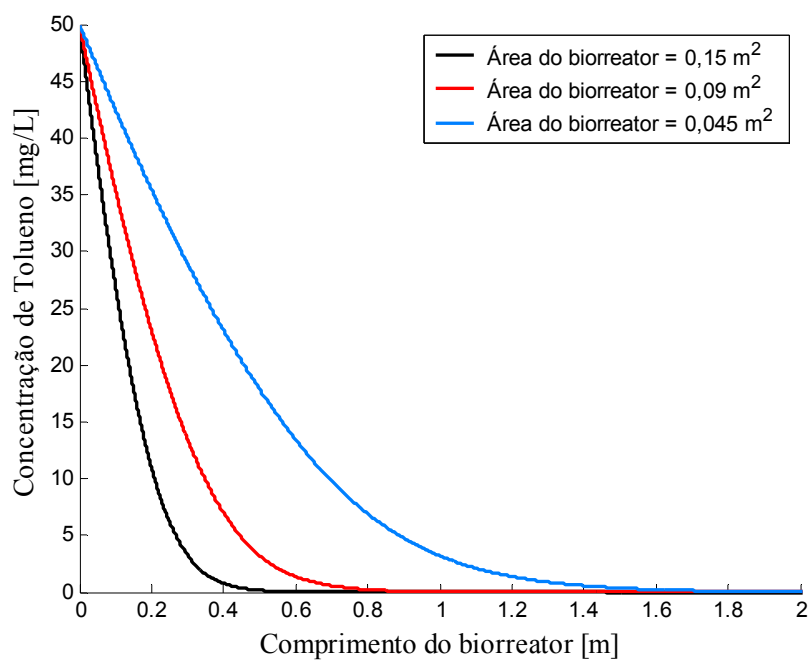


Figura 5.23 – Perfil de concentração do tolueno ao longo do biorreator, para diferentes áreas do biorreator.

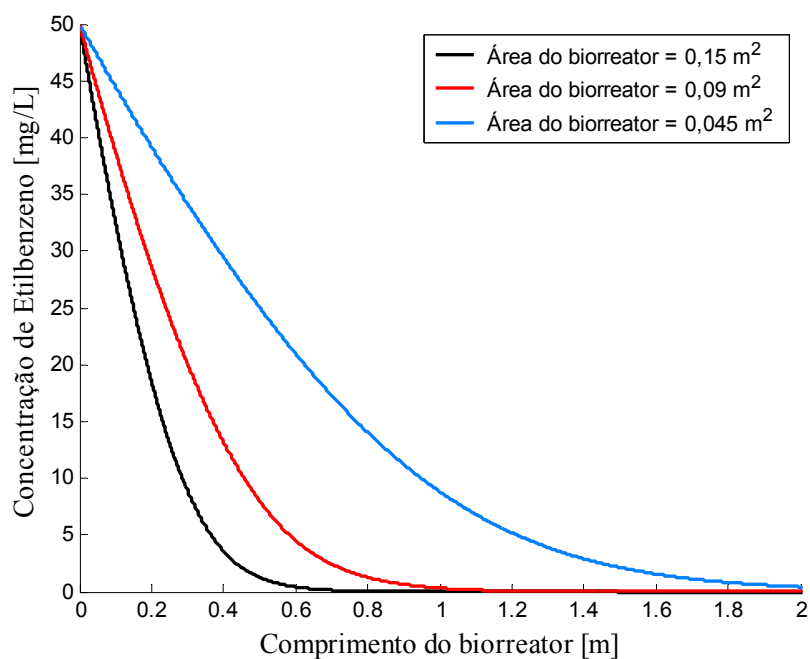


Figura 5.24 – Perfil de concentração do etilbenzeno ao longo do biorreator, para diferentes áreas do biorreator.

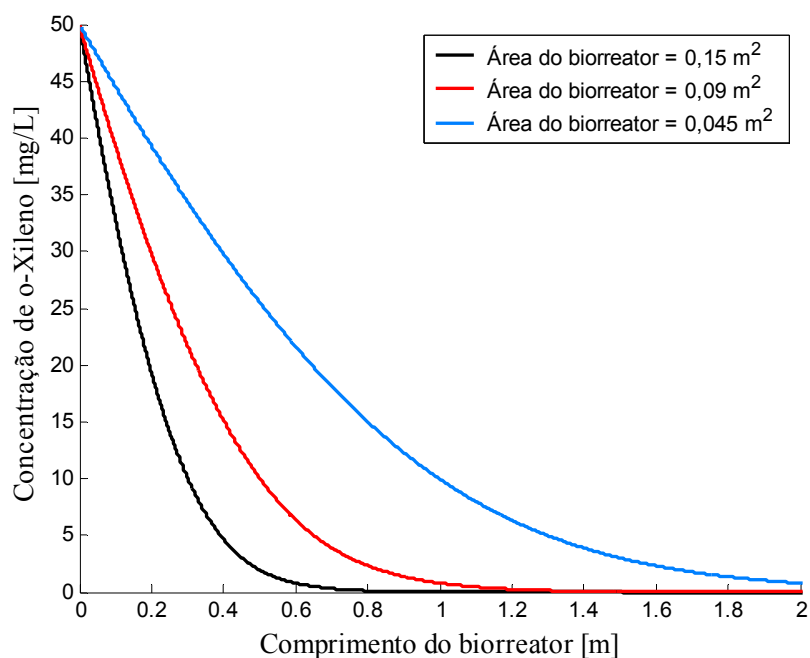


Figura 5.25 – Perfil de concentração do o-xileno ao longo do biorreator, para diferentes áreas do biorreator.

Analisando-se os resultados apresentados nas Figuras 5.22 a 5.25, verifica-se que quanto menor a área de seção transversal ao fluxo, menor é a quantidade de composto

biodegradado no interior do biorreator; isto se deve ao fato da área transversal ser inversamente proporcional à velocidade com que o fluido percola através das partículas no biorreator, mantendo-se a vazão de alimentação constante. Logo a velocidade do fluido é maior, tornando menor o tempo de residência do fluido dentro do biorreator, o que influencia na quantidade de composto biodegradado. A quantidade de microrganismos presentes no biorreator também é menor, para um menor valor de área, o que contribui para que a quantidade de composto biodegradado seja menor.

Na seqüência serão apresentadas as principais conclusões obtidas no presente trabalho, além de sugestões para trabalhos futuros.

CAPÍTULO VI

CONCLUSÕES E SUGESTÕES

Neste trabalho estudou-se a biodegradação dos compostos BTEX, tanto experimentalmente quanto numericamente. O modelo matemático de uma única equação, utilizado neste trabalho, para descrever o perfil de concentração dos compostos BTEX, ao longo de um biorreator de leito fixo, é válido desde que a condição de equilíbrio mássico local seja respeitada, sendo esta estabelecida por uma igualdade entre as concentrações da espécie em ambas as fases. Em todos os casos estudados neste trabalho, as condições restritivas específicas da microescala, macroescala e da espécie química foram satisfeitas, garantindo a validade do modelo de uma única equação.

Os parâmetros cinéticos foram obtidos experimentalmente em biorreatores em processo de batelada, no LABMASSA – Laboratório de Transferência de Massa, do EQA – Departamento de Engenharia Química e Engenharia de Alimentos da UFSC. Foi utilizado carvão ativado como suporte para biomassa, e este se mostrou eficiente quando comparado com a areia, utilizada por Mohammed & Allayla (1997). Isto porque o carvão apresentou quantidades superiores de microrganismos, resultando em uma maior velocidade de degradação. O tempo de degradação dos compostos foram de 250 minutos para o tolueno, 300 minutos para o benzeno, 350 minutos para o etilbenzeno e para o o-xileno. A quantidade de biomassa presente nos biorreatores foi de 49,18; 28,35; 5,99 e 5,15 mg de SSV por grama de suporte, para o tolueno, benzeno, etilbenzeno e o-xileno, respectivamente. Quanto maior a quantidade de microrganismos presentes no biorreator, mais rápido o composto será consumido, pelo fato de sua velocidade de degradação ser maior.

Observou-se que o percentual de degradação está relacionado com a velocidade máxima de reação de cada composto; de acordo com o modelo cinético de Michaelis-Menten, a velocidade máxima de reação de cada composto é diretamente proporcional à velocidade de consumo do composto.

Os resultados obtidos através da metodologia matemática e do procedimento numérico adotado neste trabalho foram validados através da comparação com resultados experimentais obtidos na literatura para os compostos: benzeno, tolueno e o-xileno. Estes resultados demonstraram que a metodologia proposta permite prever com boa precisão o perfil de

concentração dos compostos estudados no interior de um biorreator de leito fixo, apresentando uma boa concordância com os dados experimentais, corroborando a modelagem proposta.

A análise de sensibilidade paramétrica realizada avaliou a influência da vazão de alimentação, da concentração inicial do composto, da porosidade da fase líquida, do comprimento e área do biorreator, sobre o perfil de concentração dos compostos. Através da análise dos resultados, pode-se concluir que a vazão de alimentação de 0,23 mL/s (usada por Mohammed & Allayla (1997)) é muito baixa, quando usados os parâmetros cinéticos obtidos neste trabalho, pois a velocidade de degradação dos compostos BTX pelos microrganismos utilizados neste trabalho é aproximadamente 1000 vezes maior que a velocidade obtida por Mohammed & Allayla (1997). Para esta vazão seria necessário um biorreator menor que 0,01 m para degradar todo o composto. Desta forma, as simulações foram realizadas com uma vazão de alimentação de 230 mL/s e o comprimento do biorreator foi de 2 m.

Analisando-se a concentração de alimentação: 100 mg/L, 80 mg/L, 50 mg/L e 20 mg/L, verificou-se que, mesmo na maior concentração, todos os compostos foram completamente degradados no interior do biorreator de 2 m de comprimento. Para uma concentração de alimentação de 50 mg/L, seria suficiente um biorreator de 1,5 m de comprimento. Verifica-se também que para uma maior concentração de alimentação é necessário um biorreator de maior comprimento. Caso seja necessário utilizar um menor comprimento de reator, deve-se trabalhar com uma vazão de alimentação menor.

Quanto ao comprimento do biorreator: 2 m; 1,5 m; 1,0 m; 0,5 m e 0,1 m, os resultados demonstraram que a condição de contorno de saída está bem empregada, pois a concentração em um determinado ponto no interior do biorreator é a mesma independente do comprimento do biorreator utilizado.

Para a vazão de alimentação: 23 mL/s, 115 mL/s, 230 mL/s e 460 mL/s, verificou-se que quanto maior for a vazão de alimentação, menor será o tempo de residência no biorreator, dificultando assim a biodegradação total dos compostos. Para a maior vazão apenas o tolueno foi completamente biodegradado. Já nos casos do benzeno, etilbenzeno e o-xileno, a concentração residual na saída do biorreator foi de 0,27 mg/L; 0,44 mg/L e 0,81 mg/L, respectivamente, necessitando assim de um maior comprimento de biorreator para a completa degradação dos compostos.

Os resultados obtidos variando-se a porosidade da fase líquida na macroescala: 0,19; 0,22; 0,25 e 0,35, mostraram que a porosidade é inversamente proporcional à concentração da

biomassa. Quando a porosidade é baixa, é utilizada uma elevada concentração de biomassa no leito, favorecendo o processo de biodegradação do composto.

Analisando-se a influência da área do biorreator, pode-se concluir que ela é diretamente proporcional à quantidade de composto biodegradado. Se a área é menor, para uma mesma vazão, a velocidade de alimentação será maior, tornando menor o tempo de residência do composto no interior do biorreator, e com isso reduzindo a quantidade de composto biodegradado. A redução no valor da área também afeta a quantidade de microrganismos presentes no interior do biorreator; para uma menor área do biorreator, menor será a quantidade de microrganismos presentes, diminuindo a quantidade de composto biodegradado.

De uma forma geral, pode-se concluir que os parâmetros avaliados influenciam na biodegradação dos compostos BTEX e que o modelo matemático de uma única equação, juntamente com o algoritmo numérico desenvolvido são uma importante ferramenta para prever o comportamento dinâmico e estacionário do processo de biodegradação no interior do biorreator de leito fixo. O algoritmo computacional desenvolvido pode ser utilizado para determinar as condições operacionais economicamente ótimas do sistema e auxiliar em projetos de otimização de processos já existentes.

Algumas sugestões para futuras pesquisas são propostas para dar continuidade aos estudos iniciados neste trabalho:

- Utilização de efluente petroquímico para obtenção das cinéticas;
- Obtenção de dados experimentais para a biodegradação dos compostos BTEX em uma coluna de leito fixo, com fluxo contínuo;
- Realização de estudo das cinéticas de biodegradação dos compostos BTEX juntos, considerando-se o termo de inibição na equação da cinética;
- Utilização de outros materiais suportes para avaliar o potencial de fixação dos microrganismos nos mesmos;
- Aprofundamento do estudo nos biofilmes, identificando-se os microrganismos presentes;
- Identificação e quantificação dos produtos formados pela biodegradação dos compostos BTEX;
- Realização de estudo para proposição de um método para minimizar a toxicidade presente no efluente tratado.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ALVAREZ, P. J. J.; VOGEL, T. M. Degradation of BTEX and their aerobic metabolites by indigenous microorganisms under nitrate reducing conditions. **Water Science Technology**, v. 31, p. 15-28, 1995.

AMERICAN PUBLIC HEALTH ASSOCIATION, AMERICAN WATER WORKS ASSOCIATION WATER ENVIRONMENT FEDERATION. **Standard methods for the examination of water and wastewater**. 19th ed., Washington: APHA/AWWA/ WEF, 1995.

ANP, Agência Nacional do Petróleo. **Produção Nacional de Derivados**. Disponível em: <http://www.anp.gov.br/doc/dados_estatisticos>. Acesso em: 24 abr. 2006.

BERGAMASCO, R. **O uso de partículas poliméricas para adesão microbiana em tratamento biológico de resíduos**. Tese (Doutorado em Engenharia Química), Universidade Estadual de Campinas, São Paulo, 1996.

BERTIN, L.; COLAO, M. C.; RUZZI, M.; FAVA, F. Performance and microbial features of a granular activated carbon packed bed biofilm reactor capable of an efficient anaerobic digestion of olive mill wastewaters. **FEMS Microbiology Ecology**, v. 48, p. 413-423, 2004.

BRADFORD, M. M. A Rapid and Sensitive Method for the Quantization of Microgram Quantities of Protein Utilizing the Principle of Protein - Dye Binding. **Analytical Biochemistry**, v. 72, p. 248-254, 1976.

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

BRANDÃO, H. L.; ULSON de SOUZA A. A.; GUELLI U. SOUZA, S. M. A. Simulação de um reator com biofilme para remoção de poluentes líquidos. **XXII Congresso Ibero-Latino Americano de Métodos Computacionais em Engenharia e II Congresso Brasileiro de Mecânica Computacional**. Anais em CD. Campinas, Brasil, 2001.

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

CHERNICHARO, C. A. L. Post-treatment options for the anaerobic treatment of domestic wastewater. **Reviews in Environmental Science and Biotechnology**, v. 5, n. 1, p. 73-92, 2006.

CLICK MACAÉ, **O Refino – Passo a Passo**. Disponível em: <www.clickmacae.com.br/?sec=368&pag=pagina&cod=215>. Acesso em: 24 Abr. 2006.

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, n. 5, p. 625-633, 1992.

CONAMA (Conselho Nacional do Meio Ambiente), **Resolução CONAMA nº 357/2005**. Brasília, 2005. Disponível em: <<http://www.anp.gov.br>>. Acesso em: 10 fev. 2007.

COSTERTON, J. W.; LEWANDOWSKI, Z.; CALDWELL, D. E.; KORBER, D. R.; LAPPIN-SCOTT, H. M. Microbial biofilmes. **Annuary Review of Microbiology**, v. 49, p. 711-745, 1995.

CREMASCO, M. A. **Fundamentos de transferência de massa**. São Paulo. Ed. UNICAMP, 2002. 475p.

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

DIN 38412 Teil 30: Determination of the non-acute poisonous effect of waste water to *Daphnia magna* by the dilution limits (L30). **Deutsches Institut Fur Normung**, Bestimmung der nicht akut giftigen wirkung von abwasswe gegunber uber verdunnungstufen, 1989.

EPA, U. S. ENVIRONMENTAL PROTECTION AGENCY. A Citizen's guide to natural attenuation, United States Environmental Protection Agency, Report EPA 542-F-96-015, 1996.

FABIANO, M. **Simulação Estacionária e Dinâmica do Reator Anaeróbio Horizontal de Leito Fixo Para o Tratamento de Águas Residuárias**. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química), Universidade Federal de São Carlos, São Carlos, 2005.

FATMA, **Limites Máximos de Toxicidade Aguda para efluentes de diferentes origens**. PORTARIA Nº 017/02 – 18 abr. 2002.

FAZOLO, A.; VIEIRA, L. G. T.; FORESTI, E.; ZAIAT, M. Estimativa dos Parâmetros Cinéticos e de Transferência de Massa em um Reator Aeróbio de Leito Fixo Utilizado no Pós-Tratamento de Efluente Anaeróbio. **Pós-Tratamento de Efluentes de Reatores Anaeróbios - Coletânea de Trabalhos Técnicos**, v. 2, p. 203-218, 2001.

FOGLER, H. S. **Elementos de engenharia das reações químicas**. 3 ed. Rio de Janeiro, Ed. LTC. 2002. 924p.

FORESTI, E.; ZAIAT, M.; CABRAL, A. K. A.; NERY, V. Horizontal-Flow Anaerobic Immobilized Sludge (HAIS) Reactor for Paper Industry Wastewater Treatment. **Journal of Chemical Engineering**, v. 12, p. 157-163, 1995.

GUSMÃO, V. R.; MARTINS, T. H.; CHINALIA, F. A.; SAKAMOTO, I. K.; THIEMANN, O. H.; VARESCHE, M. B. A. BTEX and Ethanol Removal in Horizontal-flow Anaerobic Immobilized Biomass Reactors, under Denitrifying Condition. **Process Biochemistry**, v. 41, n. 6, p. 1391-1400, 2006.

HARPER, S. R.; POHLAND, F. G. Recent developments in hydrogen management during anaerobic biological wastewater treatment. **Biotechnology and Bioengineering**, v. 28, p. 585-602, 1986.

HERZBERG, M.; DOSORETZ, C.G.; GREEN, M. Increased biofilm activity in BGAC reactors. **AIChE Journal**, v. 51, n. 3, p. 1042-1047, 2005.

HSIEN, T. Y.; LIN, Y. -H. Biodegradation of phenolic wastewater in a fixed biofilm reactor. **Biochemical Engineering Journal**, v. 27, p. 95-103, 2005.

INFORME INFRA-ESTRUTURA, **Tratamento de Esgoto: Tecnologias Acessíveis**. Disponível em: <www.bndes.gov.br/conhecimento/infra/g7416.pdf>. Acesso em: 15 nov. 2006.

JOU, C. -J. G.; HUANG, G. -C. A pilot study for oil refinery wastewater treatment using a fixed-film bioreactor. **Advances in Environmental Research**, v. 7, p. 463-469, 2003.

KERMANSHAHI POUR, A.; KARAMANEV, D.; MARGARITIS, A. Biodegradation of petroleum hydrocarbons in an immobilized cell airlift bioreactor. **Water Research**, v. 39, n. 15, p. 3704-3714, 2005.

KOVÁROVA-KOVAR, K.; EGLI, T. Growth Kinetics of Suspended Microbial Cells: From Single-Substrate-Controlled Growth to Mixed-Substrate Kinetics. **Microbiology and Molecular Biology Reviews**, v. 62, n. 3, p. 646-666, 1998.

KIM, D. -J.; CHOI, J.-W.; CHOI, N.-C.; MAHENDRAN, B.; LEE, C.-E. Modeling of growth kinetics for *Pseudomonas* sp. during benzene degradation. **Applied Microbiology and Biotechnology**, v. 69, n. 4, p. 456-462, 2005.

LAZAROVA, V.; MANEM, J. Advances in biofilm aerobic reactors ensuring effective biofilm activity control. **Water Science Technology**, v. 29, n. 10-11, p. 319-327, 1994.

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

MALISKA, C. R. **Transferência de calor e mecânica dos fluidos computacional - fundamentos e coordenadas generalizadas**. Rio de Janeiro, Ed. LTC, 1995. 125p.

MARINO, J. B. **Impactos Ambientais do Refino de Petróleo**. Rio de Janeiro, Ed. Interciência, 2005. 228p.

MASSOL-DEYÁ, A. A.; WHALLON, J.; HICKEY, R. F.; TIEDJE, J. M. Channel structures in aerobic biofilms of fixed-film reactors treating contaminated groundwater. **Applied and Environmental Microbiology**, v. 61, n. 2, p. 769-777, 1995.

MELLO, J. M. M.; GUELLI U. SOUZA, S. M. A.; BRANDÃO, H. L.; SILVA, A.; SOUZA, A. A. U. Simulação Numérica do Benzeno em um Reator de Leito Fluidizado. **Rio Oil & Gás 2006**. Anais em CD, Rio de Janeiro, Brasil, 2006.

MENDES, R. Exposição ocupacional ao benzeno e seus efeitos sobre a saúde dos trabalhadores. **Revista da Associação Médica do Brasil**, v. 39, p. 249-256, 1993.

MITTELMAN, M. W. Structure and Functional Characteristics of Bacterial Biofilms in Fluid Processing Operations. **Journal of Dairy Science**, v. 81, p. 2760-2764, 1998.

MORAES, L. M.; PAULA JÚNIOR, D. R. Avaliação da Biodegradabilidade anaeróbia de Resíduos da Bovinocultura e da Suinocultura. **Eng. Agrícola**, v. 24, n. 2, p. 445-454, 2004.

MOTA, S. **Introdução à engenharia ambiental**. 3 ed. Rio de Janeiro, Ed. Abes, 2003. 419p.

MOHAMMED, N.; ALLAYLA, R. I. Modeling transport and biodegradation of BTX compounds in saturated sandy soil. **Journal of Hazardous Materials**, v. 54, n. 3, p. 155-174, 1997.

MUSTAFA, G. S. **Reutilização de Efluentes Líquidos em Indústria Petroquímica**. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química), Universidade Federal da Bahia, Salvador, 1998.

NAKHLA, G. Biokinetic Modeling of *in situ* Bioremediation of BTX Compounds - Impact of process variables and scale-up implications. **Water Research**, v. 37, n. 6, p. 1296-1307, 2003.

NARDI, I. R.; VARESCHE, M. B. A.; ZAIAT, M.; FORESTI, E. Anaerobic degradation of BTEX in a packed-bed reactor. **Water Science and Technology**, v. 45, n. 10 p. 175-180, 2002.

NARDI, I. R.; RIBEIRO, R.; ZAIAT, M.; FORESTI, E. Anaerobic packed-bed reactor for bioremediation of gasoline-contaminated aquifers. **Process Biochemistry**, v. 40, p. 587-592, 2005.

NEPC - National Environment Protection Council, **Guideline on Ecological Risk Assessment**, 1999. Disponível em: <http://www.ephc.gov.au/pdf/cs/cs_05_era.pdf>. Acesso em: 13 nov. 2005.

ODEGAARD, H.; RUSTEN, B.; WESTRUM, T. A new moving bed biofilm reactor-applications and results. **Water Science and Technology**, v. 29, p. 157-165, 1994.

ORTEGA, F.S.; ROCHA, R.M.; ZAIAT, M.; PANDOLFELLI, V.C. Aplicação de espumas cerâmicas produzidas via *gelcasting* em biorreator para tratamento anaeróbio de águas residuárias. **Cerâmica**, v. 47, n. 304, p. 199-203, 2001.

PEDROZO, M. F. M.; BARBOSA, E. M.; CORSEUIL, H. X.; SCHNEIDER, M. R.; LINHARES, M. M. **Ecotoxicologia e Avaliação de Risco do Petróleo**. Salvador: Centro de Recursos Ambientais, Governo da Bahia, Secretaria do Planejamento, Ciência e Tecnologia, Salvador, 2002. 229p.

PEREIRA-RAMIREZ, O.; QUADRO, M. S.; ANTUNES, R. M.; KOETZ, P. R. Influência da carga orgânica aplicada no pós-tratamento de águas residuárias de suinocultura por contactores biológicos rotatórios e reator anóxico. **Agrociência**, v. 9, n. 4, p. 413-420, 2003.

RODGERS, M.; ZHAN, X. -M.; GALLAGHER, B. A pilot plant study using a vertically moving biofilm process to treat municipal wastewater. **Bioresource Technology**, v. 89, p. 139-143, 2003.

REINOSO, F. R.; LINARES-SOLANO, A.; MOLINA-SABIO, M.; LOPEZ-GONZALEZ, J. de D. **Adsorption Science and Technology**, v. 1, p. 211, 1984.

SCHMIDELL, W.; LIMA, U. A.; AQUARONE, E.; BORZANI, W. **Biotecnologia Industrial**, São Paulo. Ed. Edgard Blucher, vol. 2, 2001. 560p.

SHIM, H.; YANG, S. -T. Biodegradation of benzene, toluene, ethylbenzene, and o-xylene by a co-culture of *Pseudomonas putida* and *Pseudomonas fluorescens* immobilized in a fibrous-bed bioreactor. **Journal of Biotechnology**, v. 67, p. 99-112, 1999.

STERNE, L. **Mathematical modeling of a biofilter for BTEX compounds**. Tese (Master of Science), University of Guelph, Canadá, 1998.

TIBURTIUS, E. R. L.; ZAMORA, P. P.; LEAL, E. S. Contaminação de águas por BTXs e processos utilizados na remediação de sítios contaminados. **Química Nova**, v. 27, n. 3, p. 441-446, 2004.

URURAHY, A. F. P.; PEREIRA, Jr. N.; MARTINS, M. D. M. Desempenho de um biorreator do tipo CSTR no processo de degradação de borra oleosa. **Bol. Téc. Petrobrás**, Rio de Janeiro, v. 41, p. 125-132, 1998.

WORLD BANK GROUP, **Pollution Prevention and Abatement Handbook - Petroleum Refining**, 1998. Disponível em: <www.miga.org/miga_documents/PetroleumRefining.pdf>. Acesso em: 07 nov. 2006.

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

VENDRAMEL, S.; DEZOTTI, M.; SANT'ANNA JR, G. L. Treatment of Petroleum Refinery Wastewater in a Submerged Fixed-Bed Aerobic Bioreactor. **2nd Mercosur Congress on Chemical Engineering and 4th Mercosur Congress on Process Systems Engineering**, 2005, Anais do ENPROMER, Angra dos Reis, 2005.

VOICE, T. C.; PAK, D.; ZHAO, X.; SHI, J.; HICHEY, 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.

APÊNDICE A

DETERMINAÇÃO DA BIOMASSA

A.1 Dosagem de proteínas – Método de Lowry

A quantificação da biomassa existente nos biorreatores foi feita através da análise de proteínas, utilizando o Método de Lowry, conforme metodologia abaixo, descrita por Bergamasco (1996).

Reativos

- Reativo A: 2 g de Na_2CO_3 seco + 0,02 g de tartarato duplo de sódio e potássio em 100 mL de NaOH 0,1 N.
- Reativo B: 0,5 g de CuSO_4 + 2 gotas de H_2SO_4 concentrado em 100 mL de água destilada.
- Solução AB: 50 mL do reativo A + 1 mL do reativo B. Preparar imediatamente antes da dosagem.
- Reativo de Folin: Solução 1 N, conservar ao abrigo da luz.
- Solução Padrão de Soro Albumina Bovina (BSA) 100 mg/L: 10 mg BSA em 100 mL de água destilada, adicionar cuidadosamente água no balão volumétrico para evitar a formação de bolhas. Conservar sob refrigeração (não agitar).

Procedimento experimental

Em Suspensão

- Extração de Proteínas com NaOH 1 N a 80°C.
5 mL de solução padrão de BSA ou de amostra, 5 mL de NaOH 1 N. Agitar por 5 minutos com ultrasom e recobrir com papel alumínio, deixar em banho maria a 80°C por 30 minutos. Agitar com ultrasom.
- Curva Padrão
Preparar uma série de amostras de 10 a 100 mL/L de BSA. A partir da solução a 100 mg de BSA/L, conforme indicado na Tabela A.1.

Tabela A.1 – Diluições da Albumina Bovina (BSA) para preparação da curva de calibração

BSA mg/L	V BSA ml	V NaOH mL
0	0,0	1,0
10	0,1	0,9
30	0,3	0,7
50	0,5	0,5
80	0,8	0,2
100	1,0	0,0

- Dosagem
 - 1 mL de solução de proteína a dosar.
 - 3 mL de solução AB. Cobrir com parafilm.
 - Agitar por 5 minutos no Ultrason e esperar por 10 minutos precisos ao abrigo da luz.
 - Adicionar 0,3 mL de reativo de Folin 1 N. Cobrir com parafilm.
 - Agitar por 5 minutos no Ultrason, deixar em repouso por 30 minutos ao abrigo da luz.
 - Efetuar a medida após os 30 minutos num comprimento de onda de 760 nm.

No suporte

- Pesar certo número de suporte seco.
- Extrair as proteínas com NaOH 1 N a 80°C:
 - Adicionar 5 mL de NaOH 1 N.
 - Agitar por 5 minutos com ultrason e recobrir com papel alumínio, deixar em banho Maria a 80°C por 30 minutos. Após agitar novamente com ultrason por 5 minutos.
- Dosagem: idem a dosagem em suspensão.

A.2 Curva de calibração da Albumina Bovina

A Figura A.1 apresenta a curva de calibração da albumina Bovina utilizada para obtenção da biomassa na dosagem de proteínas.

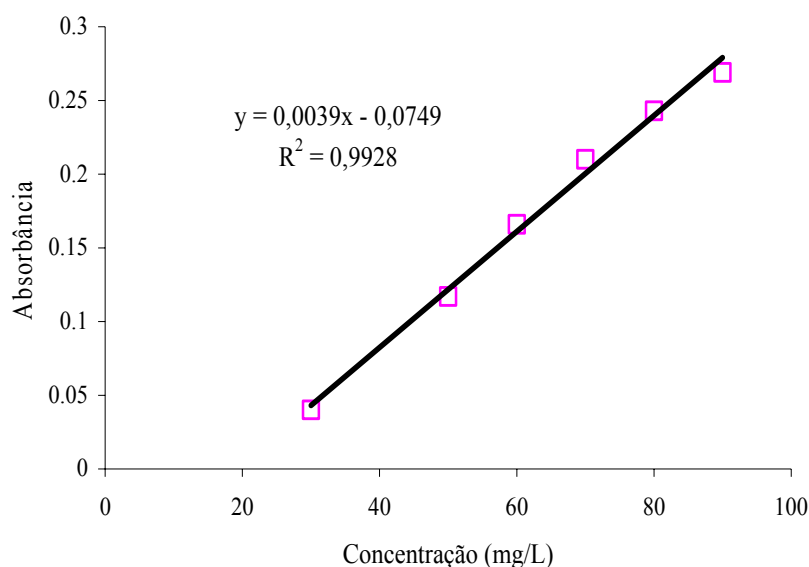


Figura A.1 – Curva de calibração da albumina bovina.

A.3 Resultados da análise de proteínas

A Tabela A.2 apresenta os valores da quantidade de proteína em mg por litro. A Tabela A.3 mostra a massa das partículas de carvão utilizadas para extração das proteínas. Ambos os testes foram realizados em triplicata.

Tabela A.2 – Quantidade de Proteína (mg/L) para os compostos BTEX

Amostra	Benzeno (mg/L)	Tolueno (mg/L)	Etilbenzeno (mg/L)	o-Xileno (mg/L)	Suspensão (mg/L)
A	768,72	1199,49	179,36	126,62	106,38
B	553,33	1035,38	148,59	119,44	77,92
C	625,13	1143,08	-	107,64	83,56
Média	649,06	1125,98	163,97	117,90	89,29

Tabela A.3 – Massa das partículas secas (carvão mais biofilme) em gramas

Amostra	Benzeno (g)	Tolueno (g)	Etilbenzeno (g)	o-Xileno (g)
A	0,279	0,313	0,299	0,283
B	0,279	0,309	0,304	0,301
C	0,294	0,307	-	0,291
Média	0,284	0,310	0,3015	0,292

A quantidade de proteínas por grama de suporte é obtida através da Equação A.01, que multiplica a quantidade de proteína por litro pela quantidade da amostra coletada e seu resultado divide-se pela massa de partículas das quais se extraíram as proteínas.

$$\text{Proteína (mg/g}_{\text{suporte}}) = \frac{\text{Proteína (mg/L)} * 0,005L}{\text{Massa da Partícula seca (g}_{\text{suporte}})} \quad (\text{A.01})$$

A Tabela A.4 apresenta a quantidade de proteína por grama de suporte.

Tabela A.4 – Quantidade de proteína por grama de suporte

Amostra	Benzeno (mg/g _{suporte})	Tolueno (mg/g _{suporte})	Etilbenzeno (mg/g _{suporte})	o-Xileno (mg/g _{suporte})
A	13,77	19,17	2,99	2,24
B	9,91	16,77	2,44	1,99
C	10,63	18,60	-	1,85
Média	11,440	18,179	2,719	2,023

A.3 Cálculo para obtenção dos Sólidos Suspensos, Sólidos Suspensos Fixos e Sólidos Suspensos Voláteis.

Nesta seção serão apresentadas as equações utilizadas para calcular o valor dos sólidos suspensos, sólidos suspensos fixos e sólidos suspensos voláteis e os valores obtidos experimentalmente.

Sólidos Suspensos (SS)

$$SS = \frac{(m_1 - m_2) \times 1000}{V} \quad (\text{A.02})$$

Onde:

m_1 = massa da cápsula com resíduo não filtrável (mg),

m_2 = massa do cadinho ou filtro vazio (mg),

V = volume da amostra (mL).

$$SS = \frac{(169,00 - 160,90) \times 1000}{20} = 405 \text{ mg/L}$$

Sólidos Suspensos Fixos (SSF)

$$SSF = \frac{(m_3 - m_4) \times 1000}{V} \quad (\text{A.03})$$

Onde:

m_3 = massa da cápsula com resíduo não filtrável fixo (mg),

m_4 = massa do cadinho ou filtro vazio (mg),

V = volume da amostra (mL).

$$SSF = \frac{(40.039,60 - 40.039,30) \times 1000}{20} = 15 \text{ mg} / L$$

Sólidos Suspensos Voláteis (SSV)

$$SSV = SS - SSF \quad (\text{A.04})$$

$$SSV = 405 - 15 = 390 \text{ mg} / L$$

APÊNDICE B

CURVAS DE CALIBRAÇÃO DOS COMPOSTOS BTEX

Neste Apêndice são apresentados os valores utilizados para construção das curvas de calibração para os compostos BTEX.

Benzeno

Tabela B.1 – Dados para construção da curva de calibração do benzeno

Ponto	Concentração (mg/L)	Área
0	0	0
1	5	9,0414
2	20	30,8176
3	40	51,1536
4	60	78,5873
5	80	110,9872
6	100	147,7752

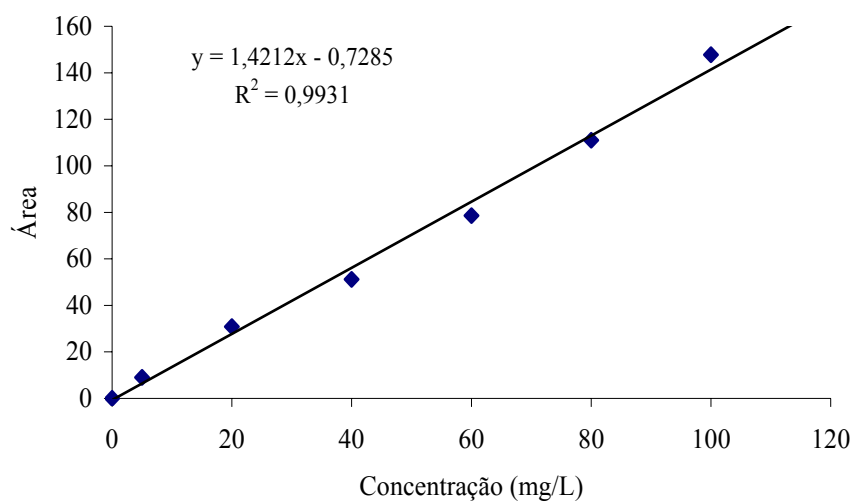
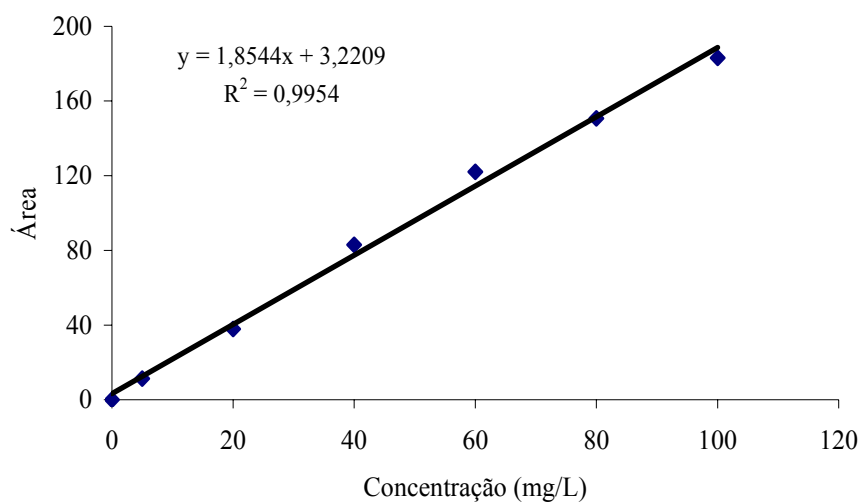


Figura B.1 – Curva de calibração do benzeno.

Tolueno**Tabela B.2** – Dados para construção da curva de calibração do tolueno

Ponto	Concentração (mg/L)	Área
0	0	0
1	5	11,3192
2	20	37,9586
3	40	82,9950
4	60	122,0946
5	80	150,6390
6	100	183,1314

**Figura B.2** – Curva de calibração do tolueno.**Etilbenzeno****Tabela B.3** – Dados para construção da curva de calibração do etilbenzeno

Ponto	Concentração (mg/L)	Área
0	0	0
1	5	7,8694
2	20	21,8806
3	40	35,5964
4	60	48,8684
5	80	67,4510
6	100	85,9452

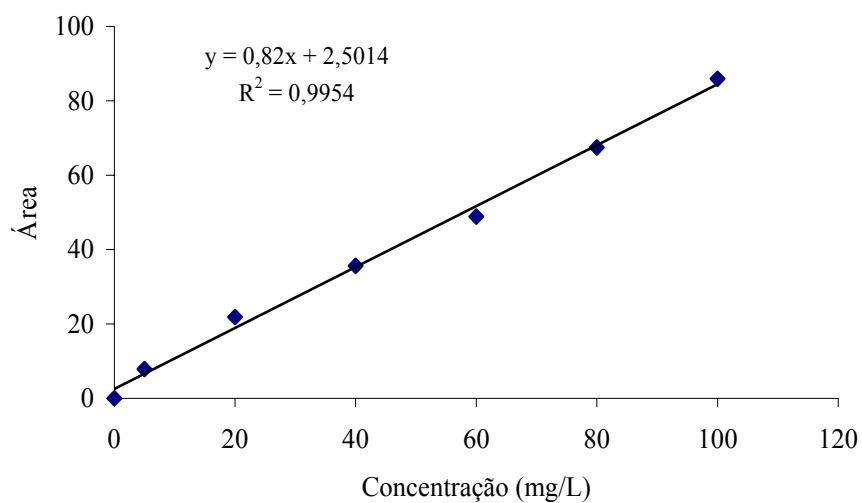


Figura B.3 – Curva de calibração do etilbenzeno

o-Xileno

Tabela B.4 – Dados para construção da curva de calibração do o - xileno

Ponto	Concentração (mg/L)	Área
0	0	0
1	5	9,7992
2	20	44,8082
3	40	90,1384
4	60	129,8632
5	80	152,1674
6	100	208,3598

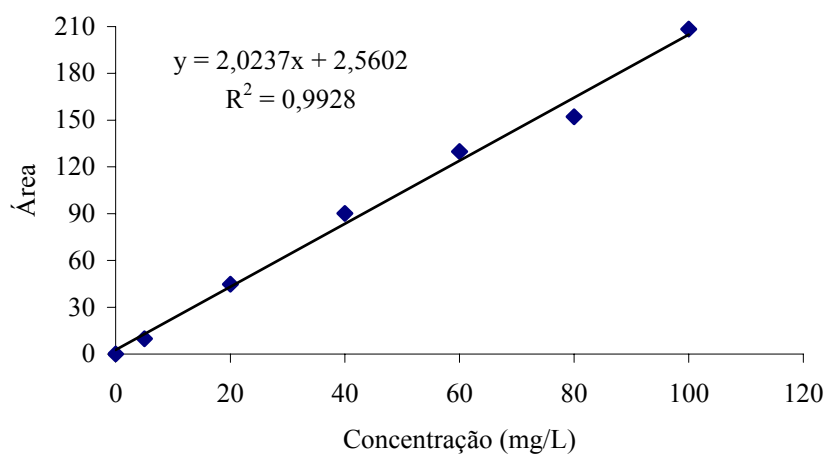


Figura B.4 – Curva de calibração do o - xileno.

APENDICE C

VALORES OBTIDOS NOS ENSAIOS DE BIODEGRADAÇÃO DOS COMPOSTOS BTEX

Neste Apêndice são apresentados os valores utilizados para a construção das curvas de degradação dos compostos BTEX.

Tabela C.1 – Dados para construção da curva de degradação do benzeno

Tempo (min)	Área	Área real	Concentração (mg/L)
0			80,000
5	43,0906	86,1812	61,152
15	34,3157	68,6314	48,804
25	29,7916	59,5832	42,437
35	28,0406	56,0812	39,973
45	24,0657	48,1314	34,379
55	22,397	44,794	32,031
75	16,7925	33,585	24,144
95	12,5576	25,1152	18,184
115	8,3477	16,6954	12,260
135	6,8387	13,6774	10,136
205	2,9823	5,9646	4,709
240	1,2343	2,4686	2,250
285	0,2343	0,4686	0,842

Tabela C.2 – Dados para construção da curva de degradação do etilbenzeno

Tempo (min)	Área	Área real	Concentração (mg/L)
0			80,000
25	31,4457	62,8914	73,646
30	30,7629	61,5258	71,981
45	27,9661	55,9322	65,160
50	27,6179	55,2358	64,310
55	25,3458	50,6916	58,769
70	19,592	39,184	44,735
90	17,2788	34,5576	39,093
110	13,9523	27,9046	30,980
130	11,0971	22,1942	24,016
170	5,9886	11,9772	11,556
220	3,2688	6,5376	4,922
258	2,4353	4,8706	2,889
310	1,5875	3,175	0,821
370	1,2564	2,5128	0,014

Tabela C.3 – Dados para construção da curva de degradação do tolueno

Tempo (min)	Área	Área real	Concentração (mg/L)
0			80,000
10	59,8416	119,6832	62,803
15	53,7107	107,4214	56,191
20	50,5391	101,0782	52,770
25	47,4342	94,8684	49,422
30	44,2705	88,541	46,010
35	41,1897	82,3794	42,687
40	38,5168	77,0336	39,804
50	33,5985	67,197	34,500
55	31,4214	62,8428	32,152
75	28,6124	57,2248	29,122
85	25,63369	51,26738	25,909
95	22,9130	45,8260	22,975
105	20,1783	40,3566	20,026
115	16,3953	32,7906	15,946
140	11,6427	23,2854	10,820
165	7,2363	14,4726	6,068
185	5,4350	10,8700	4,125
200	4,4537	8,9074	3,066
235	2,5426	5,0852	1,005
265	1,8365	3,673	0,244

Tabela C.4 – Dados para construção da curva de degradação do o-xileno

Tempo (min)	Área	Área real	Concentração (mg/L)
0			80,000
10	61,2140	122,428	54,427
15	55,5323	111,0646	49,267
20	49,3409	98,6818	43,645
25	45,7374	91,4748	40,372
40	39,0251	78,0502	34,277
45	38,3804	76,7608	33,691
50	35,2545	70,509	30,853
65	30,3731	60,7462	26,420
85	24,9498	49,8996	21,495
105	20,2548	40,5096	17,231
125	15,4487	30,8974	12,867
155	10,1171	20,2342	8,025
195	5,6344	11,2688	3,954
229	4,1022	8,2044	2,563
255	3,2514	6,5028	1,790
285	2,5382	5,0764	1,142
325	0,6012	1,2024	0,546

APÊNDICE D

PARÂMETROS CINÉTICOS

D.1 Linearização da Equação de Michaelis-Menten

A equação que obedece à cinética de Michaelis-Menten é expressa como:

$$-r = a_v R_{mA} \frac{[C_A]}{K_A + [C_A]} \quad (\text{D.1})$$

Neste modelo existem 2 parâmetros a serem ajustados ao conjunto de dados experimentais: K_A e $a_v R_{mA}$. Esse ajuste foi obtido através de uma regressão linear ($y = ax + b$), que correlaciona o inverso da velocidade específica com o inverso da concentração de substrato, conhecido como o gráfico de Lineweaver-Burk, onde o coeficiente angular é igual a $(K_A/a_v R_{mA})$ e o coeficiente linear é igual a $(1/a_v R_{mA})$.

Linearizando a Equação (D.1), com a proposta de Hans Lineweaver e Dean Burk, a equação de Lineweaver-Burk pode ser escrita como:

$$\frac{1}{-r} = \frac{K_A}{a_v R_{mA}} \frac{1}{[C_A]} + \frac{1}{a_v R_{mA}} \quad (\text{D.2})$$

Transformando-se os pares de valores ($[C_A]$, $-r$), em pares de valores ($1/[C_A]$, $1/-r$), e traçando um gráfico $1/-r$ em função de $1/[C_A]$, conforme mostra a Figura (D.1), a inclinação da curva é $K_A/a_v R_{mA}$, conforme já foi dito, $1/a_v R_{mA}$ é a ordenada na origem e $-1/K_A$ é a abscissa na origem.

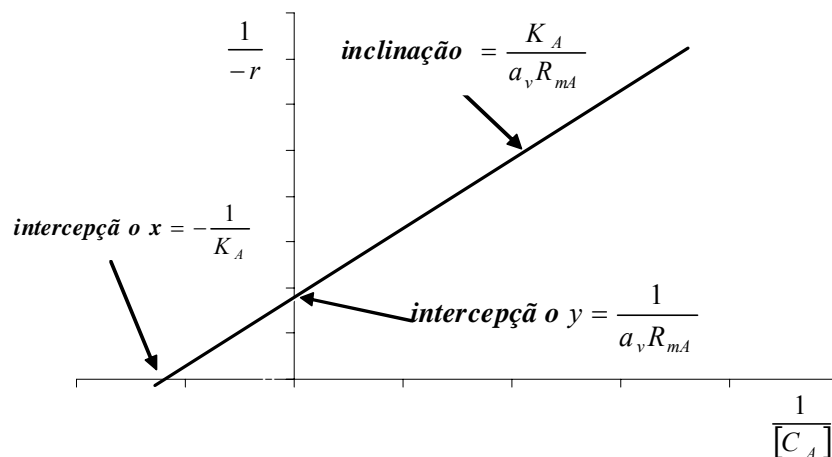


Figura D.1 – Gráfico de Lineweaver-Burk.

D.2 Cinéticas de biodegradação dos compostos BTEX

Os parâmetros cinéticos (K_A e R_{mA}) de cada um dos ensaios de biodegradabilidade realizados, para o modelo de Michaelis-Menten, foram calculados, a partir da evolução temporal do consumo do composto, em termos de concentração do composto, e estão apresentados nas Figuras D.2 a D.5.

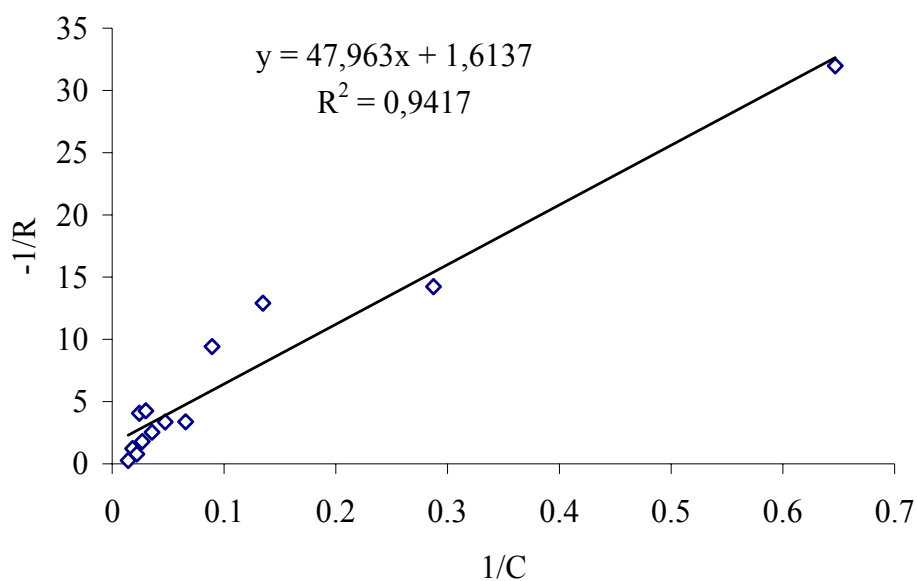


Figura D.2 – Cinética de biodegradação do benzeno.

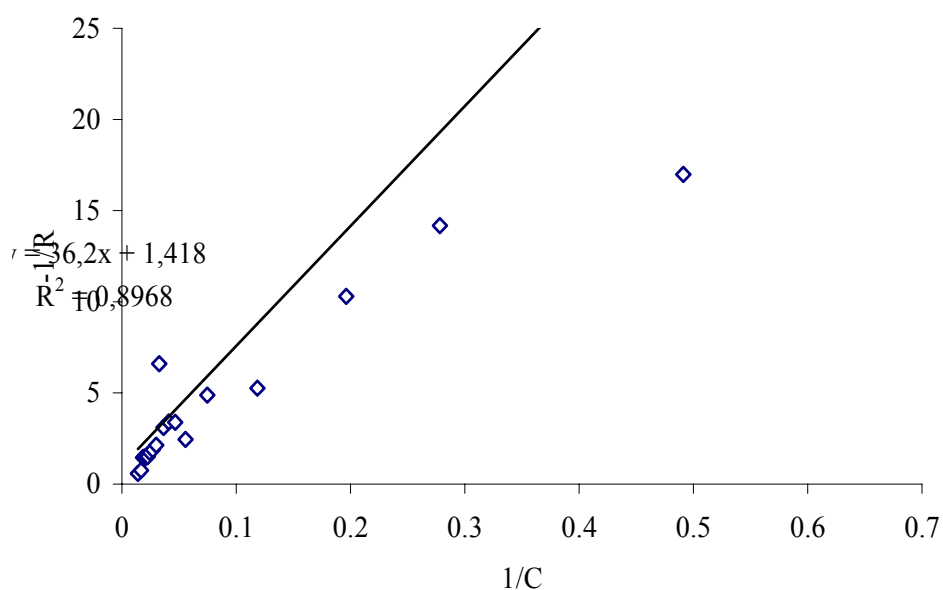


Figura D.3 – Cinética de biodegradação do tolueno.

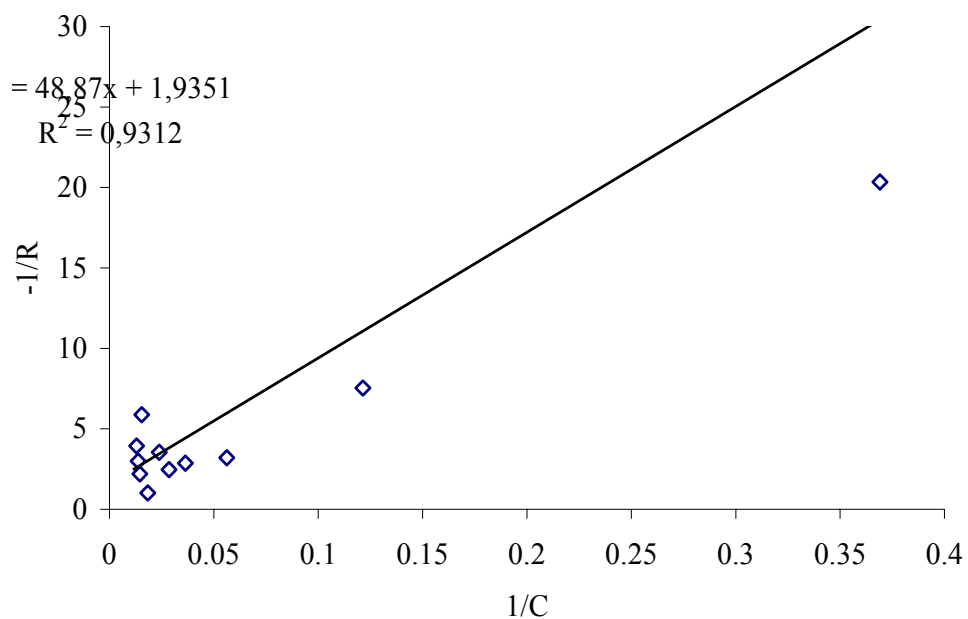


Figura D.4 – Cinética de biodegradação do etilbenzeno.

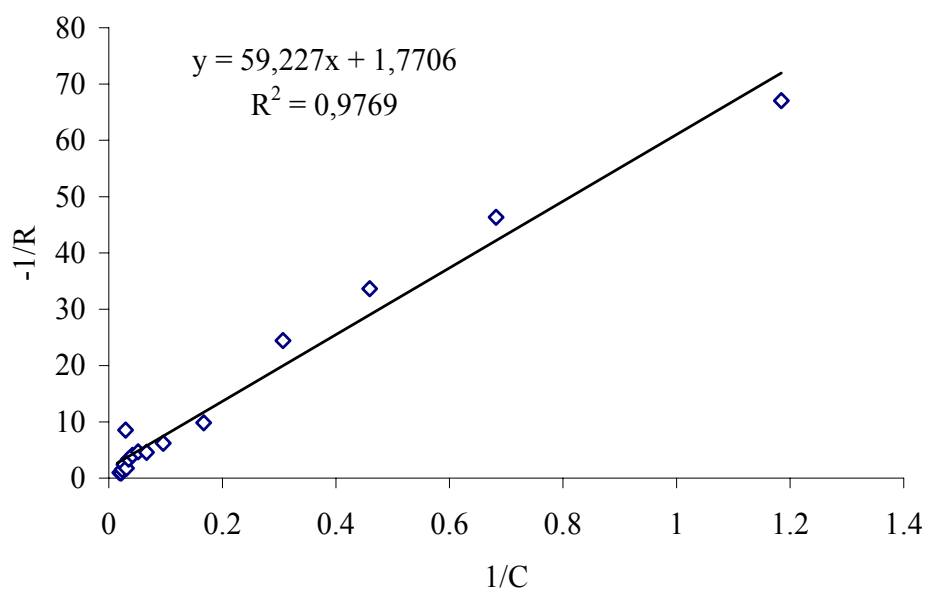


Figura D.5 – Cinética de biodegradação do o-xileno.

APÊNDICE E

CÁLCULOS DA VELOCIDADE DE DEGRADAÇÃO

Neste apêndice serão apresentados os cálculos realizados para converter a velocidade de degradação dos microrganismos para cada composto nas unidades adequadas.

A Tabela E.1 apresenta os valores da velocidade de degradação dos compostos BTEX, obtidos experimentalmente.

Tabela E.1 – Valores obtidos experimentalmente da Velocidade de degradação [mg/(g_{sup}.s)]

Composto	Benzeno	Tolueno	Etilbenzeno	o-Xileno
Velocidade de degradação (a _v R _{mA}) [mg/(g de carvão segundo)]	0,0007377	0,0008396	0,0006152	0,0006723

Na seqüência será apresentado o procedimento para encontrar a taxa de degradação na unidade mg/(mgSSV s) para o composto benzeno. Para os demais compostos: tolueno, etilbenzeno e o-xileno, são apresentados apenas o resultado na Tabela E.2.

Para obter a relação proteínas em células, assumiu-se que os microrganismos presentes no biofilme são os mesmos que estão em suspensão. Com uma amostra da solução contendo biomassa em suspensão fez-se análise de proteínas e Sólidos Suspensos Voláteis, obtendo-se a seguinte relação: em cada 89,29 mg de proteínas/L, tem-se 390 mg de células/L.

Segundo Bertin *et al.* (2004), pode-se encontrar a quantidade de SSV/L através da relação a seguir:

$$\begin{array}{lcl}
 89,29 \text{ mg de proteína/L} & \rightarrow & 390 \text{ mg de células/L} \\
 11,44 \text{ mg de proteína/g de suporte} & \rightarrow & X \text{ mg de célula/g de suporte}
 \end{array}$$

$$\text{Então X: } 49,97 \frac{\text{mg de células}}{\text{g de suporte}}$$

Dividindo a Velocidade de degradação do benzeno pela concentração de células tem-se:

$$0,0007377 \frac{\text{mg}}{\text{g de suporte} * \text{s}} * \frac{\text{g de suporte}}{49,97 \text{ mg de células}} = 0,00001476 \frac{\text{mg}}{(\text{mgSSV s})}$$

Para se obter a velocidade de degradação do composto nas unidades de mg/(L s)

Assume-se que o volume do reator é de 1 litro.

$$V_{\text{reator}} = 0,001m^3$$

Porosidade do leito = volume de vazios/volume total (porosidade da fase líquida)

$$\varepsilon_{\text{Leito}} = 0,22$$

Volume de carvão no reator = volume total do reator * porosidade sólida

$$V_{\text{partículas}} = 0,001 * (1 - 0,22) = 0,00078m^3$$

Densidade aparente do leito = massa de leito/volume total que ocupa, incluindo os vazios existentes

$$\rho_{\text{leito}} = \frac{2,0g}{1,70mL} = 1,1765g/mL = 1.176,5kg/m^3 \quad (\text{obtido experimentalmente})$$

Massa de carvão contida no leito = densidade aparente do leito * volume de carvão no reator

$$m_{\text{partículas}} = 1.176,5 \frac{kg}{m^3} * 0,00078m^3 = 0.91767kg = 917,67mg$$

Como a densidade do leito não varia, a massa de carvão por litro de reator é sempre a mesma.

Para encontrar a quantidade de biomassa presente em um reator de 1 litro:

1 g de suporte → 49,97 mg de células

917,66 g de suporte → Y mg de células

$$Y = 45855,97 \text{ mg SSV/L}$$

Multiplicando-se a velocidade de degradação obtida em mg/(mgSSV s) pela quantidade de biomassa presente em um litro de reator, obtém-se a velocidade de degradação em mg/(L s).

$$45855,97 \frac{mgSSV}{L} * 0,00001476 \frac{mg}{(mgSSV s)} = 0,6768 \frac{mg}{(L s)}$$

Na Tabela E.2 são apresentados os valores da velocidade de degradação, da concentração celular e da constante de meia saturação dos compostos BTEX, utilizados nas simulações.

Tabela E.2 – Valores da Velocidade de degradação [mg/(L s)] e da concentração celular em [mg SSV/L] e da constante de meia saturação [mg/L]

Composto	Benzeno	Tolueno	Etilbenzeno	o-Xileno
Velocidade de degradação ($a_v R_{mA}$) [mg/ L segundo]	0,6768	0,766	0,556	0,614
Concentração celular (X) [mg SSV/L]	45855,97	72488,12	10840,14	8067,36
Constante de meia saturação (K_A) [mg/L]	29,723	25,530	25,255	33,450

APÊNDICE F

VALORES EXPERIMENTAIS DA DQO

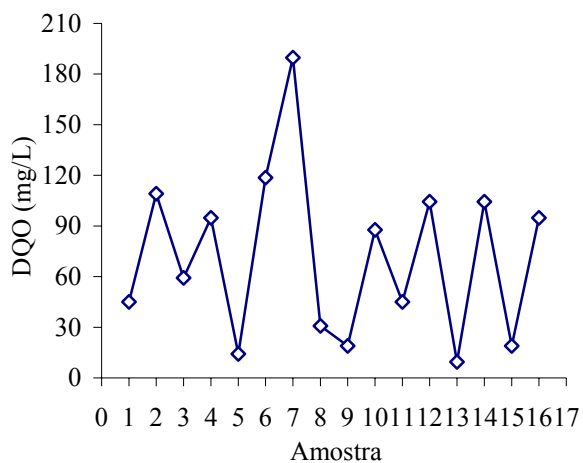
Neste apêndice serão apresentados os valores da DQO obtidos experimentalmente durante os primeiros oito dias da fase de adaptação dos microrganismos. Nesta fase os biorreatores foram alimentados apenas com sacarose como fonte de carbono. Durante os oito dias, foram coletadas amostras no início da manhã.

A Tabela F.1 apresenta os valores da DQO para os quatro biorreatores estudados. As amostras A, B, C e D representam os biorreatores 1, 2, 3 e 4, respectivamente. A letra “A” e “D”, após o número relativo à amostra, indica: antes da alimentação e após a alimentação com sacarose, respectivamente.

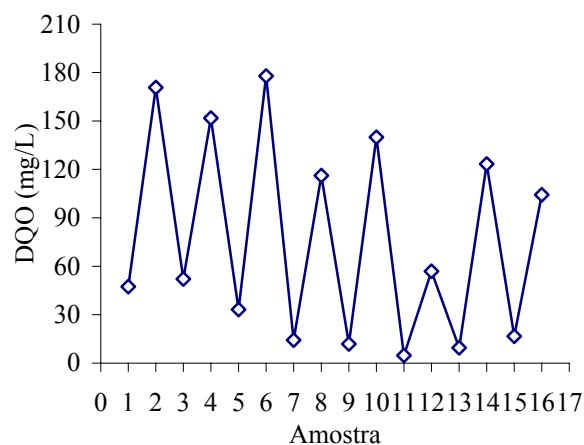
Tabela F.1 – Valores da DQO [mg/L] durante a fase de adaptação dos microrganismos

Amostra	DQO (mg/L)	Amostra	DQO (mg/L)	Amostra	DQO (mg/L)	Amostra	DQO (mg/L)
A1A	45,06	B1A	47,43	C1A	45,06	D1A	33,20
A2D	109,09	B2D	170,75	C2D	149,40	D2D	151,78
A3A	59,29	B3A	52,17	C3A	30,83	D3A	45,06
A4D	94,86	B4D	151,78	C4D	128,06	D4D	158,89
A5A	14,23	B5A	33,20	C5A	9,49	D5A	23,72
A6D	118,58	B6D	177,86	C6D	151,78	D6D	139,92
A7A	189,72	B7A	14,23	C7A	106,72	D7A	49,80
A8D	30,83	B8D	116,20	C8D	113,83	D8D	132,80
A9A	18,97	B9A	11,86	C9A	120,95	D9A	61,66
A10D	87,75	B10D	139,92	C10D	156,52	D10D	151,78
A11A	45,06	B11A	4,74	C11A	90,12	D11A	80,63
A12D	104,35	B12D	56,92	C12D	99,60	D12D	54,54
A13A	9,49	B13A	9,49	C13A	166,01	D13A	59,29
A14D	104,35	B14D	123,32	C14D	132,80	D14D	201,58
A15A	18,97	B15A	16,60	C15A	14,23	D15A	64,03
A16D	94,86	B16D	104,35	C16D	125,69	D16D	163,63

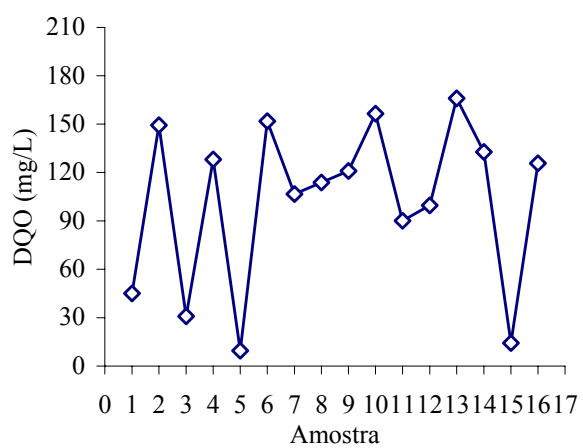
A Figura F.1 apresenta os valores de DQO, apresentados na Tabela F.1, para os biorreatores A, B, C e D.



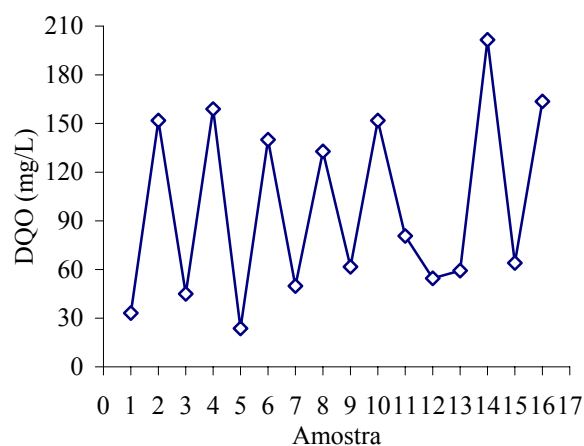
(a)



(b)



(c)



(d)

Figura F.1 – Valores da DQO obtidos durante o período de adaptação dos microrganismos à sacarose. (a) para o biorreator A, (b) para o biorreator B, (c) para o biorreator C e (d) para o biorreator D.

MÉTODO DE DIFERENÇAS FINITAS

Este Apêndice apresenta a discretização da Equação (3.44) realizada através da utilização do Método de Diferenças Finitas.

O método das Diferenças Finitas é um método utilizado para substituir as derivadas parciais de uma equação diferencial por aproximações baseadas em expansões das séries de Taylor na região dos pontos de interesse.

O primeiro passo para a obtenção das equações aproximadas é promover a discretização do domínio de interesse. De forma a desenvolver um algoritmo computacional de fácil implementação, neste trabalho, utilizou-se malha estruturada fixa e arranjo de variáveis co-localizadas, para a disposição das variáveis na malha computacional, conforme mostra a Figura G.1.

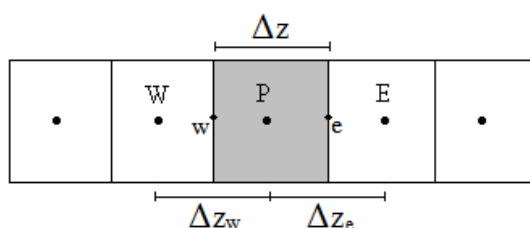


Figura G.1 – Malha unidimensional.

A tarefa é representar as derivadas espacial e temporal por expressões algébricas. Usando séries de Taylor em torno do ponto P (Figura G.1), os valores da incógnita em E e W podem ser calculados por:

$$f_{(x+\Delta x)} = f_x + \frac{df}{dx} \Big|_x \frac{\Delta x}{1!} + \frac{df^2}{dx^2} \Big|_x \frac{\Delta x^2}{2!} + \frac{df^3}{dx^3} \Big|_x \frac{\Delta x^3}{3!} + \dots \tag{G.1}$$

A Equação (G.1) pode ser escrita também da seguinte forma:

$$f_E = f_P + \frac{df}{dx} \Big|_P \frac{\Delta x}{1!} + \frac{df^2}{dx^2} \Big|_P \frac{\Delta x^2}{2!} + \frac{df^3}{dx^3} \Big|_P \frac{\Delta x^3}{3!} + \dots \tag{G.2}$$

$$f_{(x-\Delta x)} = f_x - \frac{df}{dx} \Big|_x \frac{\Delta x}{1!} + \frac{df^2}{dx^2} \Big|_x \frac{\Delta x^2}{2!} - \frac{df^3}{dx^3} \Big|_x \frac{\Delta x^3}{3!} + \dots \tag{G.3}$$

Reescrevendo a Equação (G.3),

$$f_W = f_P - \frac{df}{dx}\bigg|_P \frac{\Delta x}{1!} + \frac{df^2}{dx^2}\bigg|_P \frac{\Delta x^2}{2!} - \frac{df^3}{dx^3}\bigg|_P \frac{\Delta x^3}{3!} + \dots \quad (\text{G.4})$$

A Equação (G.2) representa a função no ponto à frente do ponto P, e a Equação (G.4) representa a função no ponto anterior ao ponto P.

A partir das Equações (G.2) e (G.4), é possível encontrar as aproximações das derivadas parciais de primeira e segunda ordem. Subtraindo-se a Equação (G.4) da (G.2), obtém-se a aproximação para a primeira derivada:

$$f_E - f_W = 2 \frac{df}{dx}\bigg|_P \Delta x + \mathcal{O}[\Delta x^2] \quad (\text{G.5})$$

Onde o erro de truncamento é na ordem de $\mathcal{O}[\Delta x^2]$.

Rearranjando a Equação (G.5), tem-se:

$$\frac{df}{dx}\bigg|_P = \frac{f_E - f_W}{2\Delta x} \quad (\text{G.6})$$

Somando-se a Equação (G.2) com a Equação (G.4), obtém-se a aproximação para a segunda derivada:

$$f_E + f_W = 2f_P + \frac{df^2}{dx^2}\bigg|_P \Delta x^2 + \mathcal{O}[\Delta x^2] \quad (\text{G.7})$$

Onde o erro de truncamento é na ordem de $\mathcal{O}[\Delta x^2]$.

Rearranjando a Equação (G.7), obtém-se:

$$\frac{df^2}{dx^2}\bigg|_P = \frac{f_E + f_W - 2f_P}{\Delta x^2} \quad (\text{G.8})$$

Discretização da Equação pelo Método de Diferenças Finitas

Assumindo as mesmas hipóteses apresentadas na seção 3.3.2, é realizada a discretização da Equação (3.44), utilizando o Método de Diferenças Finitas. O termo transiente da Equação (3.44) foi aproximado pelo método de Crank-Nicolson, onde a

concentração é tomada como uma média aritmética entre as concentrações obtidas no instante atual e no instante anterior. O termo convectivo foi truncado no primeiro termo da série de Taylor e o termo difusivo no segundo termo da série. Para a avaliação das variáveis e de suas derivadas nas faces dos volumes de controle, é utilizada a função de interpolação *upwind* no termo convectivo e diferenças centrais (CDS) no termo difusivo da equação.

A malha empregada para o problema unidimensional é mostrada na Figura G.1 onde, nas outras direções, as dimensões são tomadas como unitárias. Aproximando-se as derivadas pelo Método de Diferenças Finitas termo a termo, obtém-se:

Termo transiente

$$\left(\frac{\partial \{C_A\}}{\partial t} \right) \Big|_P = \frac{C_A|_P^{n+1} - C_A|_P^n}{\Delta t} \quad (\text{G.9})$$

Termo convectivo

$$\left(\frac{\partial \{C_A\}}{\partial z} \right) \Big|_P = \left[\frac{C_A|_P - C_A|_W}{\Delta z} \right]^{n+\theta} \quad (\text{G.10})$$

Termo difusivo

$$\left(\frac{\partial^2 \{C_A\}}{\partial z^2} \right) \Big|_P = \left[\frac{C_A|_E + C_A|_W - 2C_A|_P}{\Delta z^2} \right]^{n+\theta} \quad (\text{G.11})$$

Termo fonte

$$r_A^m \Big|_P = - \left[a_V R_{mA} \frac{C_A|_P}{K_A + C_A|_P} \right]^{n+\theta} \quad (\text{G.12})$$

Assumindo a formulação explícita, onde $\theta = 0$, e substituindo-se cada termo da Equação (3.44) pelas equações aproximadas, Equação (G.9) a (G.12), obtém-se:

$$\begin{aligned} & (\varepsilon_\beta + \varepsilon_\gamma \varepsilon_\sigma) \left[\frac{C_A|_P^{n+1} - C_A|_P^n}{\Delta t} \right] + \varepsilon_\beta v_\beta \left[\frac{C_A|_P - C_A|_W}{\Delta z} \right]^n = \\ & = \varepsilon_\beta D^* \left[\frac{C_A|_E + C_A|_W - 2C_A|_P}{\Delta z^2} \right]^n - \varepsilon_\sigma a_V R_{mA} \left[\frac{C_A|_P}{K_A + C_A|_P} \right]^n \end{aligned} \quad (\text{G.13})$$

Rearranjando a Equação (G.13), pode-se escrever que

$$\begin{aligned}
(\varepsilon_\beta + \varepsilon_\gamma \varepsilon_\sigma) \frac{C_A|_P^{n+1}}{\Delta t} &= (\varepsilon_\beta + \varepsilon_\gamma \varepsilon_\sigma) \frac{C_A|_P^n}{\Delta t} - \varepsilon_\beta \nu_\beta \frac{C_A|_P^n}{\Delta z} + \varepsilon_\beta \nu_\beta \frac{C_A|_W^n}{\Delta z} + \\
+ \varepsilon_\beta D^* \frac{C_A|_E^n}{\Delta z^2} + \varepsilon_\beta D^* \frac{C_A|_W^n}{\Delta z^2} - \varepsilon_\beta D^* \frac{2C_A|_P^n}{\Delta z^2} - \varepsilon_\sigma a_V R_{mA} \frac{C_A|_P^n}{K_A + C_A|_P^n}
\end{aligned} \tag{G.14}$$

Isolando-se os termos em comum, obtém-se a forma final discretizada da equação da conservação da espécie química A , Equação (G.15):

$$\begin{aligned}
C_A|_P^{n+1} &= \left[1 - \frac{\varepsilon_\beta D^*}{(\varepsilon_\beta + \varepsilon_\gamma \varepsilon_\sigma)} \frac{2\Delta t}{\Delta z^2} - \frac{\varepsilon_\beta \nu_\beta}{(\varepsilon_\beta + \varepsilon_\gamma \varepsilon_\sigma)} \frac{\Delta t}{\Delta z} \right] C_A|_P^n + \left[\frac{\varepsilon_\beta D^*}{(\varepsilon_\beta + \varepsilon_\gamma \varepsilon_\sigma)} \frac{\Delta t}{\Delta z^2} \right] C_A|_E^n + \\
+ \left[\frac{\varepsilon_\beta \nu_\beta}{(\varepsilon_\beta + \varepsilon_\gamma \varepsilon_\sigma)} \frac{\Delta t}{\Delta z} + \frac{\varepsilon_\beta D^*}{(\varepsilon_\beta + \varepsilon_\gamma \varepsilon_\sigma)} \frac{\Delta t}{\Delta z^2} \right] C_A|_W^n - \frac{\Delta t}{(\varepsilon_\beta + \varepsilon_\gamma \varepsilon_\sigma)} \varepsilon_\sigma a_V R_{mA} \frac{C_A|_P^n}{K_A + C_A|_P^n}
\end{aligned} \tag{G.15}$$

A Equação (G.15) pode ser reescrita da seguinte forma:

$$A_p^* C_A|_P^{n+1} = A_p C_A|_P^n + A_e C_A|_E^n + A_w C_A|_W^n + S_p^\phi \tag{G.16}$$

Onde:

$$A_p^* = 1 \tag{G.17}$$

$$A_p = \left[1 - \frac{\varepsilon_\beta D^*}{(\varepsilon_\beta + \varepsilon_\gamma \varepsilon_\sigma)} \frac{2\Delta t}{\Delta z^2} - \frac{\varepsilon_\beta \nu_\beta}{(\varepsilon_\beta + \varepsilon_\gamma \varepsilon_\sigma)} \frac{\Delta t}{\Delta z} \right] \tag{G.18}$$

$$A_e = \left[\frac{\varepsilon_\beta D^*}{(\varepsilon_\beta + \varepsilon_\gamma \varepsilon_\sigma)} \frac{\Delta t}{\Delta z^2} \right] \tag{G.19}$$

$$A_w = \left[\frac{\varepsilon_\beta \nu_\beta}{(\varepsilon_\beta + \varepsilon_\gamma \varepsilon_\sigma)} \frac{\Delta t}{\Delta z} + \frac{\varepsilon_\beta D^*}{(\varepsilon_\beta + \varepsilon_\gamma \varepsilon_\sigma)} \frac{\Delta t}{\Delta z^2} \right] \tag{G.20}$$

$$S_p^\phi = - \frac{\Delta t}{(\varepsilon_\beta + \varepsilon_\gamma \varepsilon_\sigma)} \varepsilon_\sigma a_V R_{mA} \frac{C_A|_P^n}{K_A + C_A|_P^n} \tag{G.21}$$

A condição de contorno, expressa pela Equação (3.30), recebe o mesmo tratamento numérico ficando:

$$C_A|_P = C_A|_W \quad (\text{G.22})$$

A Figura G.2 apresenta os resultados obtidos através da simulação do composto benzeno para os dois métodos numéricos utilizados (diferenças finitas e volumes finitos). Apresenta também os resultados obtidos utilizando-se as funções de interpolação CDS juntamente com *upwind*, CDS e WUDS, para duas vazões de entrada: 0,23 mL/s e 460 mL/s.

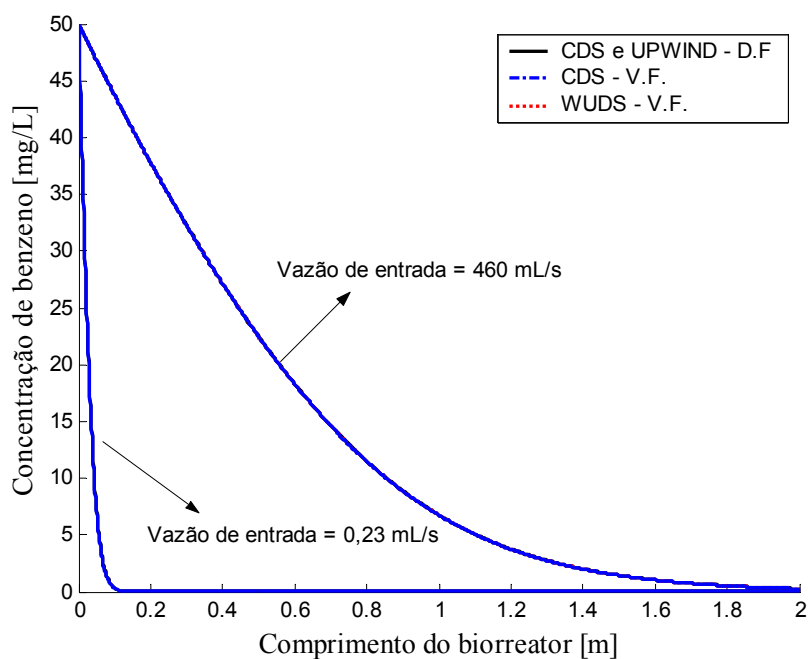


Figura G.2 – Perfil de Concentração do benzeno ao longo do biorreator, utilizando as funções de interpolação CDS e WUDS para o Método de Volumes Finitos e a função de interpolação CDS com *upwind* para o Método de Diferenças Finitas, para duas vazões de entrada.