

ESTUDO DA BIODEGRADAÇÃO DO O-XILENO EM UM REATOR COM BIOFILME

Josiane Maria Muneron de Mello¹ (UFSC), Heloisa de Lima Brandão¹ (UFSC), Antonio Augusto Ulson de Souza¹ (UFSC), Adriano da Silva² (UNOCHAPECÓ), Selene Maria Arruda Guelli Ulson de Souza¹ (UFSC)

¹ Universidade Federal de Santa Catarina, Departamento de Engenharia Química e Engenharia de Alimentos, Centro Tecnológico, C.P. 476, Florianópolis/SC, Brasil, josimello@yahoo.com.br, selene@enq.ufsc.br

² Universidade Comunitária Regional de Chapecó, Centro de Ciências Agro-Ambientais e de Alimentos, C.P. 747, Chapecó/SC, Brasil, adriano@unochapeco.edu.br

Nos últimos anos 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 como o-xileno. Atualmente há diversos estudos sendo realizados com o objetivo de desenvolver um modelo matemático que melhor represente o comportamento de um reator com biofilme. Este trabalho apresenta um modelo fenomenológico que descreve o processo de remoção de compostos de efluentes das indústrias petroquímicas, como o o-xileno, pelo processo de biodegradação. Através do algoritmo computacional, são simulados diferentes parâmetros do processo, como a vazão de alimentação, a porosidade do leito e o diâmetro do biorreator, para prever a eficiência da remoção de compostos indesejáveis em um reator com biofilme aderido. O modelo matemático de uma única equação utilizado neste trabalho para descrever o perfil de concentração do o-xileno, ao longo de um reator de leito fixo, leva em consideração as diferentes escalas de heterogeneidade: a macroescala, reator – constituída de biopartículas e fluido; e a microescala, biofilme – constituída pelos microrganismos e matriz extracelular; sendo que a equação considera os efeitos de dispersão, convecção e reação na fase líquida, bem como a difusão e reação dentro do biofilme seguindo a cinética de reação de Michaelis-Menten. Este modelo é válido desde que a condição de equilíbrio mássico local seja respeitada. A equação é discretizada utilizando o método de diferenças finitas. Para validar o algoritmo, resultados obtidos através da simulação foram comparados com resultados experimentais encontrados na literatura, apresentando boa concordância.

Palavra-chave: biodegradação, biofilme, efluente, o-xileno, simulação, método de diferenças finitas

1. INTRODUÇÃO

As refinarias de petróleo têm uma importante participação na economia brasileira, pois o parque de refino brasileiro é composto por treze refinarias, e estas diferem não apenas em complexidade tecnológica, mas também em relação às matérias-primas processadas e aos mercados aos quais atendem. De acordo com a Agência Nacional do Petróleo ANP (2006), o Brasil está em 12º lugar entre os maiores refinadores de petróleo do mundo.

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.

As refinarias são grandes consumidoras de água, o que as tornam responsáveis pela geração de grandes quantidades de efluentes líquidos. A quantidade de efluentes líquidos gerados é diretamente proporcional às quantidades de óleo refinado, e no caso do Brasil, as refinarias do sistema Petrobras geram entre 0,40 e 1,60 m³ de efluente por m³ de óleo refinado (Marino, 2005, citado em Mello, 2007). Na maioria das vezes estes efluentes apresentam elevado potencial de toxicidade, como os compostos, benzeno, tolueno, etilbenzeno e xilenos, conhecidos também como BTEX.

Reduzir e controlar a poluição têm sido um desafio para as indústrias, especialmente porque o impacto ambiental e os acidentes ecológicos são dois fatores ainda não totalmente dominados. 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 indesejáveis, como 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. Os processos biológicos encontram-se atualmente bastante evoluídos, e uma grande contribuição para esta evolução foi o desenvolvimento de processos que utilizam biofilmes suportados em materiais inertes particulados.

As operações favoráveis para operar plantas industriais que visam à biodegradação de compostos químicos podem ser previstas através da modelagem matemática 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 e controle de plantas industriais. Desta forma, cada vez mais esta ferramenta é utilizada, pois confere economia de investimentos e de tempo.

Para que a simulação numérica represente o problema físico com boa exatidão, os modelos matemáticos devem descrever adequadamente os fenômenos envolvidos no processo. Este trabalho consiste na utilização de um modelo matemático de uma única equação, desenvolvido por Brandão (2002) que, com o auxílio de um programa computacional, simula o consumo de o-xileno em um reator com biofilme, utilizando o modelo cinético de Michaelis-Menten. A equação diferencial que descreve o processo de transferência de massa ao longo do reator foi numericamente resolvida, no espaço e no tempo, pelo método de Diferenças Finitas. Através do algoritmo computacional, são simulados diferentes parâmetros do processo, como a concentração e vazão de alimentação, a porosidade do leito e o diâmetro do biorreator, para prever a eficiência de remoção de compostos indesejáveis como o o-xileno em um reator com biofilme fixo. Com o objetivo de validar o programa desenvolvido é feita uma comparação com resultados experimentais encontrados na literatura.

2. REVISÃO DA LITERATURA

Os efluentes aquosos de uma indústria petroquímica diferem muito, tanto em relação ao seu teor de contaminação, quanto ao tipo de contaminantes. Segundo World Bank Group (1998), para cada tonelada de petróleo processado, uma refinaria emite aproximadamente: 0,1 kg a 3 kg de substâncias particuladas, 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 consequências negativas para o meio ambiente. Estas consequências 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; e impactos sobre a qualidade de vida da população.

Dentre os compostos presentes nos efluentes das refinarias, pode-se citar os BTEXs, por apresentarem um potencial de poluição elevado, representando um sério risco ao meio ambiente e ao ser humano. A exposição ao xileno resulta no aparecimento de cefaléia, transtornos da visão, diminuição da coordenação entre outros danos à saúde. Este composto é um depressor do sistema nervoso central, possui um elevado potencial carcinogênico e quando em altos níveis podem causar até a morte (Pedrozo *et al.*, 2002).

Considerando estes aspectos, estudos estão sendo realizados para desenvolver unidades mais compactas que operem com maior flexibilidade e com um bom desempenho na remoção dos compostos BTEX. As tecnologias mais utilizadas para o tratamento dos efluentes de uma refinaria de petróleo são: processos de adsorção, processo de degradação biológica por biofilme e filtração por membranas. O processo de degradação biológica por biofilme é muito eficaz para a remediação desses compostos. Esta técnica fundamenta-se na oxidação biológica por microrganismos, decompondo a matéria orgânica em substâncias mais simples como CO_2 e H_2O – aeróbios – ou CH_4 e CO_2 – anaeróbios, com custos relativamente mais baixos (Tiburtius *et al.*, 2004). O tratamento biológico fundamenta-se na utilização dos compostos tóxicos de interesse como substrato para o crescimento e a manutenção de microrganismos.

Inúmeras pesquisas confirmam que os compostos BTEX podem ser biodegradados sob condições aeróbicas e anaeróbicas. A biodegradabilidade dos compostos depende de fatores como: propriedades físico-químicas do composto, temperatura, condições redox, avaliação do eletro receptor, concentração do composto e pH do meio.

Os maiores avanços na área do tratamento biológico de efluentes líquidos estão sendo alcançados através de processos que utilizam biofilmes suportados em materiais inertes particulados. A formação de biofilmes é um fenômeno natural, através do qual microrganismos aderem a superfícies sólidas toda vez que estas estiverem em contato com a água. 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. Nos processos que utilizam biofilmes, o substrato requerido para o consumo interno no biofilme é transportado pelo processo de difusão (Seker *et al.*, 1995).

Biorreatores com biofilme aderido apresentam como vantagens: maior concentração de biomassa retida com uma mais elevada atividade metabólica, elevada eficiência na remoção de DBO, aplicação de maior carga orgânica, apresentam grande área de transferência de massa entre as fases, instalações mais compactas, e possuem uma maior capacidade para tolerar poluentes recalcitrantes e tóxicos que nos processos convencionais (Brandão, 2002; Nardi *et al.*, 2005).

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. O tipo de suporte influencia fortemente no projeto de biorreatores; fatores como rugosidade, porosidade e tamanho dos poros afetam a velocidade de colonização microbiana no suporte (Herzberg *et al.*, 2005). Mohammed e Allayla (1997) e Nakhla (2003) utilizaram areia como suporte para degradar compostos tóxicos, como benzeno, tolueno e xileno, enquanto que Nardi *et al.* (2005) usaram espuma de poliuretano e, Voice *et al.* (1992) e Pruden *et al.* (2003) trabalharam com carvão ativado como suporte para degradar os compostos BTEX.

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 consideram as variáveis que afetam significativamente a velocidade de biodegradação (Larson, 1980, citado em Brandão, 2002). Informações sobre a cinética de biodegradação de um composto é muito importante porque caracteriza o tempo de permanência deste no meio, permite prever o nível provável em um tempo futuro e possibilita avaliar se ele será eliminado em um determinado tempo ou distância de sua descarga (Brandão, 2002).

Os modelos cinéticos comumente utilizados para representar os processos biológicos são: cinéticas de reações de ordem zero e de primeira ordem, cinética de reação instantânea, cinéticas de Michaelis-Menten e de Monod, sendo que a cinética de Monod é um modelo empírico muito utilizado na literatura, por representar de forma satisfatória resultados experimentais. Este modelo está descrito na Equação 1.

$$\mu^* = \mu_{\max}^* \frac{S}{K_s + S} \quad (1)$$

Onde μ^* representa a velocidade de crescimento específica; $\mu_{\max}^*$ é a velocidade máxima de crescimento específica; K_s é a constante de meia saturação, 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.

Algumas modificações do Modelo de Monod têm sido propostas para que estes representem situações em que o sistema microbiano sofra inibição de seu crescimento devido a altas concentrações de substratos ou a concentração de um determinado produto metabólico.

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).

Sterne (1998) modelou um biofiltro para biodegradar os compostos BTEX. 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 cinética de reação é expressa através da reação de ordem zero e primeira ordem. Para derivar as equações, o autor assumiu algumas hipóteses: não há adsorção ou dessorção dos contaminantes no suporte; biofilme homogêneo; sistema biologicamente climatizado, com taxa de biodegradação constante; 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 resultados obtidos apresentaram boa concordância quando comparados com os resultados obtidos através da solução analítica.

Herzberg *et al.* (2005) estudaram um sistema de biorreator com carvão ativado granular como suporte para degradar o composto atrazine. Apresentaram um modelo que considera a 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. 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, quando comparado com um biorreator com partículas de carvão não ativado, onde este não ocorre à adsorção do composto.

Mohammed e Allayla (1997) desenvolveram um modelo matemático para estudar a biodegradação dos compostos BTX em solo saturado com areia. O modelo inclui processos de adsorção e cinética de biodegradação. As cinéticas de biodegradação 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 resultados simulados foram comparados com resultados obtidos experimentalmente, e mostraram que o modelo apresenta boa concordância.

Brandão (2002) apresentou o desenvolvimento de um modelo de uma única equação que descreve o perfil de concentração do substrato em um reator de leito fluidizado; o modelo considera os efeitos de dispersão, convecção e reação na fase líquida e de difusão e reação no interior do biofilme. O biofilme é tratado como um sistema heterogêneo constituído por uma fase fluida e uma fase sólida, as quais são contínuas. O autor

considerou 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. Foi considerada válida a condição de equilíbrio mássico local e apresentadas as condições restritivas específicas que devem ser satisfeitas para que isso ocorra. Os resultados apresentados pelo autor demonstraram que o modelo matemático desenvolvido apresenta uma boa concordância com os resultados experimentais obtidos na literatura.

3. FORMULAÇÃO MATEMÁTICA E NUMÉRICA

3.1 Formulação 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.

O objetivo de Brandão (2002) foi desenvolver um modelo matemático completo capaz de descrever o transporte de massa com reação bioquímica em um reator com biomassa aderida, caracterizado por duas escalas de heterogeneidade: a macroescala, constituída de duas fases distintas: a fase sólida, denominada biopartícula (biofilme + suporte) (denotada por σ) e a fase líquida (denotada por β), sendo que o processo de transferência de massa ocorre nas duas fases; e a microescala - compreende o biofilme - esta é composta de uma fase fluida (denotada por γ) e uma fase sólida (denotada por κ), que engloba as células microbianas. A reação ocorre na superfície da célula.

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); com isso a equação governante é escrita apenas na fase líquida. Desta forma, aplicando-se o Método da Média do Volume na equação governante de uma determinada espécie química e nas condições de contorno do sistema heterogêneo da microescala, obtém-se uma equação para a concentração média intrínseca envolvendo o transporte de massa e reação no interior do biofilme.

Na macroescala, o sistema é constituído de duas fases distintas: a fase sólida e a fase líquida; para tanto é necessário ter-se equações que descrevam as duas fases (Brandão 2002). De acordo com o autor, a fase sólida é descrita pela equação obtida para o biofilme, a qual tem seus parâmetros efetivos definidos em termos dos parâmetros da microescala e da estrutura do biofilme; para a fase líquida a equação de transporte da espécie química de interesse é dada pelos termos de acúmulo, convecção, difusão. Da mesma forma como se procede para a microescala, deve-se buscar uma equação para a concentração média para ambas as fases; esta equação é obtida aplicando-se novamente o Método da Média do Volume, sucessivas vezes. Quando a concentração na fase sólida está em equilíbrio com a concentração da fase líquida, é possível obter o modelo de uma única equação, que está baseado na hipótese de que o processo de transferência de massa possa ser caracterizado por uma única concentração. Esta hipótese é válida quando o sistema se encontra no estado de equilíbrio mássico local, sendo este estabelecido por uma igualdade entre as concentrações da espécie em ambas as fases. O desenvolvimento das equações de ambas as fases e a aplicação do teorema da média no volume encontram-se em Brandão (2002).

Segundo Brandão (2002), a equação que descreve o transporte de massa com reação química dentro de um reator com biofilme, quando a hipótese de equilíbrio mássico local é válida, é dada pela Equação 2:

$$(\varepsilon_\beta + \varepsilon_\gamma \varepsilon_\sigma) \frac{\partial \{C_A\}}{\partial t} + \nabla \cdot (\varepsilon_\beta \langle \mathbf{v}_\beta \rangle^\beta \{C_A\}) = \nabla \cdot (\varepsilon_\beta \mathbf{D}^* \cdot \nabla \{C_A\}) + \varepsilon_\sigma r_A''' \quad (2)$$

Onde:

$$D^* = D_{eff}|_{\beta\sigma} + D \quad (3)$$

$$\varepsilon_\beta D_{eff}|_{\beta\sigma} = (\varepsilon_\beta D_\beta I + \varepsilon_\sigma \varepsilon_\gamma D_{eff}|_{\gamma\kappa}) + \frac{D_\beta I}{V_\sigma} \cdot \int_{A_{\beta\sigma}} n_{\beta\sigma} b_{A\beta} dA + \frac{\varepsilon_\gamma D_{eff}|_{\gamma\kappa}}{V_\sigma} \cdot \int_{A_{\beta\sigma}} n_{\sigma\beta} b_{A\sigma} dA \quad (4)$$

$$D = -\langle \tilde{\mathbf{v}}_\beta b_{A\beta} \rangle^\beta \quad (5)$$

A variável $\langle \mathbf{v}_\beta \rangle^\beta$ é a velocidade média intrínseca do escoamento no interior do biorreator, as variáveis D , $Deff|_{\beta\sigma}$ e D^* representam o tensor dispersão hidrodinâmico, o tensor difusividade efetiva para o sistema líquido-sólido ($\beta\sigma$) 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 líquida (β) e sólida (σ) da macroescala, respectivamente. A variável $\tilde{v}_\beta$ representa o desvio espacial da velocidade na fase fluida. As variáveis ε_β e ε_σ são as porosidades das fases líquida e sólida na macroescala, respectivamente, e ε_γ é a porosidade da fase líquida na microescala (Brandão 2002).

Para a solução da Equação 2, Brandão (2002) adotou as condições descritas a seguir.

Quanto à condição inicial: considerou 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:

$$t = 0 (\forall z) : \{C_A\} = 0 \quad (6)$$

Quanto às condições de contorno: na direção z , na entrada do biorreator, tem-se que

$$z = 0 (t > 0) : \{C_A\}|_{z=0} = C_{A,o} \quad (7)$$

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

$$z = Z (t > 0) : \left. \frac{\partial \{C_A\}}{\partial z} \right|_{z=Z} = 0 \quad (8)$$

Onde t é o tempo, z é a distância e Z é o comprimento do biorreator.

Há algumas condições restritivas que devem ser satisfeitas para que a hipótese de equilíbrio mássico local seja válida. Estas restrições estão disponíveis em Brandão (2002).

3.2 Parâmetros do Modelo

Para a solução da Equação 2 alguns parâmetros devem ser avaliados. Estes parâmetros foram obtidos na literatura e outros foram avaliados a partir de correlações encontradas na literatura.

3.2.1 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.

3.2.2 Coeficiente de Dispersão Total na Macroescala

O Coeficiente de Dispersão Total na Macroescala (D^*) foi calculado através da correlação de Hiby apresentada por Rittmann (1982), citado em Brandão (2002), como mostra a Equação 9:

$$D^* = 0,67D_\beta + 0,65d_p \langle v_\beta \rangle \left[1 + 6,7 \left(\frac{D_\beta}{d_p \langle v_\beta \rangle} \right)^{1/2} \right] \quad (9)$$

Onde D_β é a difusividade molecular da espécie química A na fase β e d_p é o diâmetro da partícula.

3.2.3 Modelo Cinético

Para o caso da biodegradação do composto o-xileno adotou-se o modelo de Michaelis-Menten (Equação 10):

$$r_A^m = - \frac{a_v R_{mA} C_A}{K_A + C_A} \quad (10)$$

Onde R_{mA} é a velocidade máxima de reação por unidade de área, K_A é a constante de meia saturação, a_v é a área superficial e A é a espécie química, neste caso o o-xileno.

3.3 Metodologia Numérica

A equação que descreve o processo de transferência de massa do o-xileno ao longo do biorreator (Equação 2) foi discretizada utilizando o Método de Diferenças Finitas. A idéia básica do método é substituir as derivadas parciais de uma equação diferencial por expressões algébricas utilizando séries de Taylor na região dos pontos de interesse. A formulação dessas expressões pode ser explícita ou implícita. A formulação explícita avalia as variáveis vizinhas ao ponto P no instante anterior e, na formulação implícita, os valores da variável são tomados como uma média dos valores dessas variáveis (concentrações) no começo e no fim do intervalo de tempo.

Algumas hipóteses foram admitidas para o modelo: o fluido é incompressível; fluxo unidimensional; a concentração varia apenas na direção z ; paredes do biorreator impermeáveis; propriedades físicas constantes (D^* , D_{AB} , ρ , μ); Porosidades constantes (ε_γ , ε_β , ε_σ); escoamento isotérmico; fluido sem rotação; toda biomassa presente está aderida ao suporte, e densidade das partículas e espessura do biofilme são mantidas constantes.

Neste trabalho, a formulação explícita foi utilizada e o termo transiente da Equação 2 foi aproximado pelo método de Crank-Nicolson. 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 no termo difusivo da Equação 2. Com relação aos termos difusivos (de qualquer propriedade), as funções de interpolação usadas 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 escolhido para a solução do sistema linear, pode impedir totalmente a obtenção da solução. Uma maneira de evitar o coeficiente negativo é usar uma outra aproximação para o termo convectivo. Uma aproximação de um lado só, também conhecida por *upwind*, 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).

Escrevendo-se a Equação (2) na forma unidimensional, considerando as hipóteses citadas acima, substituindo suas derivadas parciais pelas suas equações aproximadas e isolando-se os termos em comum, obtém-se a forma final discretizada da equação da conservação da espécie química A , Equação (11). Maiores detalhes da metodologia numérica podem ser encontrados em Mello (2007):

$$C_A^{n+1}|_P = \left[1 - \frac{\varepsilon_\beta D^*}{(\varepsilon_\beta + \varepsilon_\gamma \varepsilon_\sigma)} \frac{2\Delta t}{\Delta z^2} - \frac{\varepsilon_\beta v_\beta}{(\varepsilon_\beta + \varepsilon_\gamma \varepsilon_\sigma)} \frac{\Delta t}{\Delta z} \right] C_A^n|_P + \left[\frac{\varepsilon_\beta D^*}{(\varepsilon_\beta + \varepsilon_\gamma \varepsilon_\sigma)} \frac{\Delta t}{\Delta z^2} \right] C_A^n|_E + \left[\frac{\varepsilon_\beta v_\beta}{(\varepsilon_\beta + \varepsilon_\gamma \varepsilon_\sigma)} \frac{\Delta t}{\Delta z} + \frac{\varepsilon_\beta D^*}{(\varepsilon_\beta + \varepsilon_\gamma \varepsilon_\sigma)} \frac{\Delta t}{\Delta z^2} \right] C_A^n|_W - \frac{\Delta t}{(\varepsilon_\beta + \varepsilon_\gamma \varepsilon_\sigma)} \varepsilon_\sigma a_v R_{mA} \frac{C_A^n|_P}{K_A + C_A^n|_P} \quad (11)$$

Onde Δt é o passo de tempo, os índices P , E e W correspondem ao ponto central P , à frente do ponto P e atrás do ponto P , respectivamente, e o subscrito n representa o contador. Para resolver numericamente a Equação (11) dividiu-se o biorreator em uma série de elementos discretos, de comprimento Δz . O algoritmo computacional foi escrito em linguagem FORTRAN 5.0, e os gráficos construídos com o auxílio do Software MATLAB R12.

4. RESULTADOS

O algoritmo numérico desenvolvido neste trabalho é capaz de simular o processo de biodegradação de compostos em uma coluna de leito fixo. Com o objetivo de validar a formulação matemática e a metodologia numérica, é resolvida a equação que descreve o processo de biodegradação do o-xileno em um biorreator de leito fixo com biofilme, sendo os resultados obtidos pela simulação numérica comparados com os resultados experimentais apresentados na literatura, por Mohammed e Allayla (1997). Posteriormente é feita a simulação de diferentes casos variando: vazão e concentração de alimentação, porosidade do leito, área do biorreator.

Os resultados experimentais apresentados por Mohammed e Allayla (1997) foram obtidos em um reator biológico de leito fixo, constituído de um tanque de 800 cm x 30 cm x 30 cm e utilizando areia como suporte, no qual os microrganismos foram adaptados para biodegradar os compostos BTX. A cada 100 cm do tanque havia um ponto de amostragem. Uma descrição mais detalhada do experimento pode ser encontrada em Mohammed e Allayla (1997). Os parâmetros do processo utilizados no modelo para a determinação do perfil de concentração do o-xileno ao longo do biorreator são apresentados na Tabela 1.

Tabela 1. Parâmetros utilizados no modelo para obtenção dos perfis de concentração.

Concentração de o-xileno na alimentação, C_{A0}	(1)	50,0 mg/L
Porosidade da fase líquida na macroescala, ε_β	(1)	0,22
Porosidade da fase sólida na macroescala, ε_σ	(1)	0,78
Porosidade da fase líquida na microescala, ε_γ	(2)	0,70
Difusividade do o-xileno em água, D_β	(3)	$10 \times 10^{-10} \text{ m}^2/\text{s}$
Diâmetro da partícula, d_s	(1)	$65 \times 10^{-5} \text{ m}$
Constante cinética do o-xileno, K_A	(1)	30,0 mg/L
Velocidade média intrínseca, $\langle v_\beta \rangle$	(1)	1,0 m/dia
Velocidade máxima de reação do o-xileno, R_{mA}	(1)	$0,98 \times 10^{-4} \text{ mg/L.s}$
Tensor dispersão total, D^*	(4)	$2,23 \times 10^{-8} \text{ m}^2/\text{s}$
Concentração de biomassa, X	(1)	$8,5 \times 10^{-1} \text{ mgSSV/L}$
Comprimento do biorreator, Z	(1)	8,0 m

(1) Mohammed e Allayla (1997), (2) Brandão (2002), (3) Sterne (1998), (4) Obtido pela Equação (9).

Na Figura 1 é apresentado o perfil de concentração do o-xileno obtido numericamente pela metodologia proposta e os valores experimentais obtidos por Mohammed e Allayla (1997).

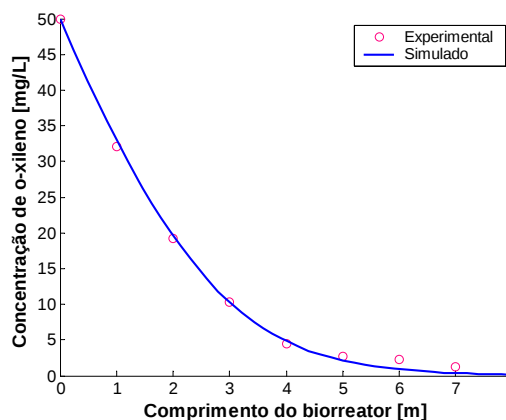


Figura 1. Perfil de concentração do o-xileno ao longo do biorreator. Comparação entre o resultado numérico com o resultado experimental apresentado por Mohammed e Allayla (1997).

O resultado obtido no presente trabalho apresenta uma boa concordância com os valores experimentais obtidos por Mohammed e Allayla (1997), corroborando o modelo matemático e o desenvolvimento numérico, demonstrando que estes representam com boa precisão o processo real de biodegradação.

Com o objetivo de avaliar os parâmetros: vazão de alimentação, porosidade do leito, concentração de alimentação e área do biorreator, foram realizadas as simulações variando-se estes parâmetros. Os resultados são apresentados nas Figuras 2, 3, 4 e 5.

Na Figura 2 é ilustrado o perfil de concentração do o-xileno em função do comprimento do biorreator, obtido numericamente para as condições apresentadas na Tabela 1, em três porosidades diferentes: 0,19; 0,22 e 0,25.

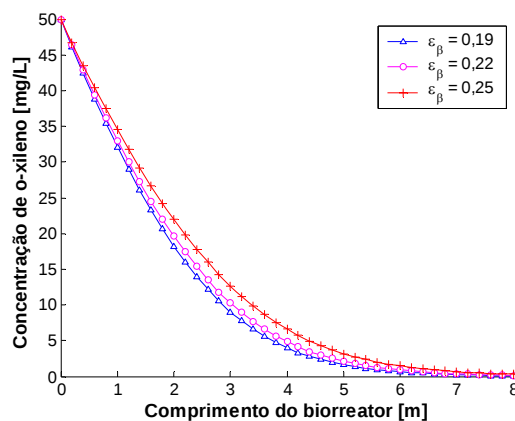


Figura 2. Perfil de concentração do o-xileno ao longo do biorreator, para diferentes porosidades do leito.

Analisando-se a Figura 2, verifica-se que, conforme aumenta a porosidade da fase líquida, aumenta também a concentração do o-xileno na saída do biorreator. 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 biodegradação.

A Figura 3 apresenta os perfis de concentração do o-xileno, para diferentes valores de área do biorreator: 0,15 m², 0,09 m² e 0,045 m². As simulações foram realizadas utilizando os valores dos parâmetros apresentados na Tabela 1.

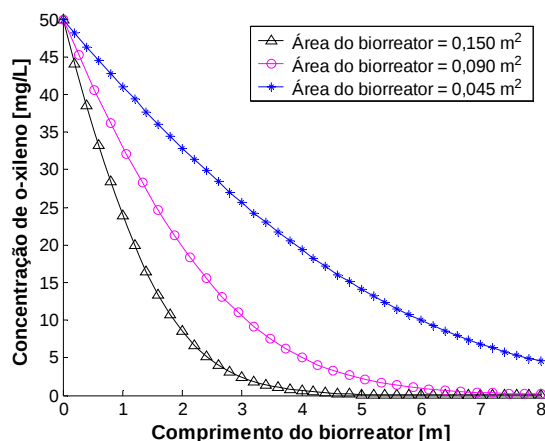


Figura 3. Perfil de concentração do o-xileno ao longo do biorreator, para diferentes áreas do biorreator.

Através da Figura 3 verifica-se que quanto menor a área de seção transversal ao fluxo, menor é a quantidade de o-xileno 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, prejudicando o processo de biodegradação.

Os resultados numéricos obtidos para diferentes concentrações de alimentação: 100 mg/L, 80 mg/L, 50 mg/L e 20 mg/L e utilizando os parâmetros apresentados na Tabela 1, são apresentados na Figura 4.

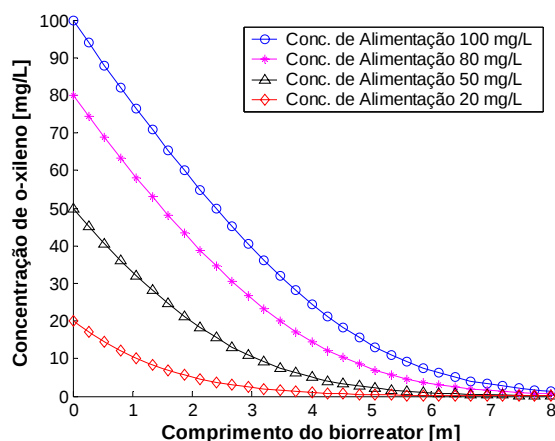


Figura 4. Perfil de concentração do o-xileno ao longo do biorreator, para diferentes concentrações na alimentação.

Através da Figura 4 é possível observar que, para uma maior concentração de alimentação é necessário um biorreator de maior comprimento. Para as concentrações avaliadas neste trabalho, a concentração na saída do biorreator foi de: 0,023 mg/L, 0,13 mg/L, 0,49 mg/L e 1,07 mg/L quando a concentração inicial foi de 20 mg/L, 50 mg/L, 80 mg/L e 100 mg/L, respectivamente.

A partir dos dados apresentados na Tabela 1, foram realizadas simulações variando-se a vazão de alimentação: 2,76 mL/min, 6,90 mL/min, 13,80 mL/min, 27,76 mL/min e 69,00 mL/min. Os resultados variando-se a vazão de alimentação são apresentados na Figura 5.

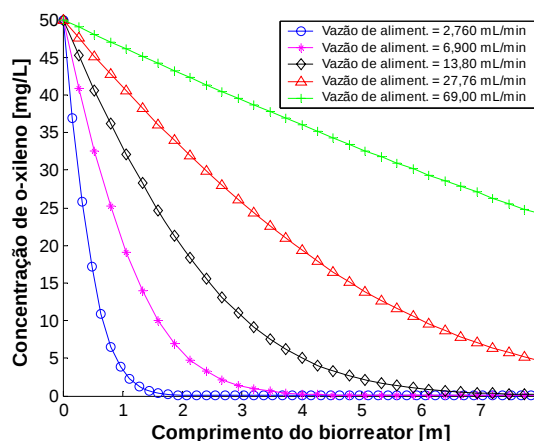


Figura 5. Perfil de Concentração do o-xileno ao longo do biorreator, para diferentes vazões de alimentação.

Pode-se observar, através dos resultados apresentados na Figura 5 que, conforme se aumenta a vazão de alimentação, a concentração em um determinado ponto do biorreator aumenta. Assim, para uma vazão de alimentação elevada, como é o caso da vazão de 27,76 mL/min e 69 mL/min, o processo de biodegradação não é completo devido ao tempo de residência do composto no interior do biorreator ser menor, sendo necessário um biorreator de maior comprimento para que todo o composto seja degradado. Verifica-se que para uma vazão baixa, no caso 2,76 mL/min, um biorreator menor de 2 metros já é o suficiente para degradar todo o composto.

5. CONCLUSÃO

A simulação da biodegradação do o-xileno é apresentada neste trabalho, sendo que o modelo proposto utiliza uma única equação para descrever a transferência de massa e reação bioquímica em um biorreator com biomassa aderida. A equação que descreve a concentração ao longo do reator, desde que a condição de equilíbrio mássico local seja válida, foi discretizada usando o método de diferenças finitas.

Os resultados obtidos através do procedimento matemático e numérico adotado neste trabalho demonstraram que a metodologia proposta permite prever com boa precisão o perfil de concentração do o-xileno no interior de um biorreator de leito fixo, apresentando uma boa concordância com os dados experimentais apresentados por Mohammed e Allayla (1997).

Observou-se que a taxa de biodegradação do o-xileno está diretamente relacionada à vazão de alimentação. Quanto maior for a vazão de alimentação, menor será o tempo de residência do composto no biorreator, dificultando sua biodegradação total. Verificou-se que, para uma maior concentração de alimentação, é necessário um biorreator de maior comprimento, para que todo o composto seja degradado.

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.

A porosidade na macroescala também foi analisada; como ela está diretamente relacionada à concentração da biomassa, para um valor menor, há uma elevada concentração de biomassa no leito, favorecendo o processo de biodegradação do composto.

De forma geral, pode-se concluir que os parâmetros avaliados influenciam na biodegradação do o-xileno 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 de um biorreator de leito fixo, podendo ser utilizado para determinar condições operacionais economicamente ótimas do sistema e auxiliar na otimização de plantas já existentes.

6. AGRADECIMENTOS

Os autores agradecem à Agência Nacional do Petróleo (ANP), através do Projeto PRH009 – MECPETRO – Programa de Formação de Recursos Humanos em Engenharias Mecânica e Química, pelo apoio financeiro.

7. REFERÊNCIAS

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

- BRANDÃO, H. L. **Transferência de Massa no Processo de Biodegradação de Efluentes Líquidos em Reatores com Biofilme**. Fev. 2002. 192p. Tese (Doutorado em Engenharia Química). Programa de Pós-graduação em Engenharia Química, Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis, 2002.
- COSTERTON, J. W.; LEWANDOWSKI, Z.; CALDWELL, D. E.; KORBER, D. R.; LAPPIN-SCOTT, H. M. Microbial Biofilms. **Annuary Review of Microbiology**, v.49, p.711-745, October 1995.
- HERZBERG, M.; DOSORETZ, C.G.; GREEN, M. Increased Biofilm Activity in BGAC Reactors. **AICHE Journal**. Haifa, v.51, n.3, p.1042-1047, March 2005.
- MALISKA, C. R. **Transferência de Calor e Mecânica dos Fluidos Computacional - Fundamentos e Coordenadas Generalizadas**. Rio de Janeiro, Ed. LTC, 1995. 125p.
- MELLO, J. M. M. **Biodegradação dos Compostos BTEX em um Reator com Biofilme**. Mai. 2007. 141p. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química). Programa de Pós-graduação em Engenharia Química, Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis, 2007.
- MOHAMMED, N.; ALLAYLA, R. I. Modeling Transport and Biodegradation of BTX Compounds in Saturated Sandy Soil. **Journal of Hazardous Materials**. Saudi Arabia: Elsevier, v.54, n.3, p.155-174, July 1997.
- MOTA, S. **Introdução à engenharia ambiental**. 3 ed. Rio de Janeiro, Ed. Abes, 2003. 419p.
- NAKHLA, G. Biokinetic Modeling of *in situ* Bioremediation of BTX Compounds – Impact of Process Variables and Scale-up Implications. **Water Research**. London: Elsevier, v.37, n.6, p.1296-1307, March 2003.
- NARDI, I. R.; RIBEIRO, R.; ZAIAT, M.; FORESTI, E. Anaerobic Packed-bed Reactor for Bioremediation of Gasoline-Contaminated Aquifers. **Process Biochemistry**. São Paulo:Elsevier, v.40, p.587-592, February 2005.
- 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, 2002. 229p.
- PRUDEN, A.; SEDRAN, M.; SUIDAN, M.; VENOSA, A. Biodegradation of MTBE and BTEX in an Aerobic Fluidized Bed Reactor. **Water Science Technology**. Cincinnati, v.47, n.9, p.123-131, 2003.
- SEKER, S.; BEYENAL, H.; TANYOLAÇ, A. The Effects of Biofilm Thickness on Biofilm Density and Substrate Consumption Rate in a Differential Fluidized Bed Biofilm Reactor (DFBBR). **Journal of Biotechnology**. Ankara, v. 41, n.1. p. 39-47, July 1995.
- STERNE, L. **Mathematical Modeling of a Biofilter for BTEX Compounds**. Set. 1998. 151p. Tese (Master of Science). University of Guelph, Ottawa, September 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**. São Paulo, v.7, n.3, p.441-446, maio/junho 2004.
- 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**. Michigan: Printed in Great Britain, v.26, n.10, p.1389-1401, February 1992.
- 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.

STUDY OF THE BIODEGRADATION OF O-XYLENE IN REACTOR WITH BIOFILM

In the last years, the great improvements in the biological treatment of liquid effluent were reached through processes that use biofilm supported in inert materials, which, by the process of biodegradation, is capable of degrading toxic components such as o-xylene. Recently several studies are being carried out in order to develop a mathematical model that better represents the behavior of a reactor with biofilm. This study shows a phenomenological model that describes the removal of compounds of petrochemical industry, such as o-xylene, by biodegradation process. Through the computational algorithm, different parameters of the process are simulated, such as feed flow, bed porosity and bioreactor area, to predict undesirable compounds removal in a bioreactor with attached biofilm. The mathematical model of one single equation was used in this study to describe the concentration profile of o-xylene compound throughout a fixed bed bioreactor. This model takes into account the different heterogeneity scales: macro scale, reactor – constituted of bioparticles and fluid; and micro scale, biofilm – constituted by the microorganism and polysaccharide matrix. The final equation considers dispersion, convection and reaction effects in the liquid phase, as well as diffusion and reaction inside the biofilm following reaction kinetics of Michaelis-Menten. This model is valid since the local mass equilibrium condition is respected. The equation is discretized using finite difference method. To valid the algorithm, results obtained through simulation were compared with experimental results found in the literature, showing good correlation.

Keywords: biodegradation, biofilm, effluent, o-xylene, simulation, finite different method

Os autores são os únicos responsáveis pelo conteúdo deste artigo.