

5º CONGRESSO BRASILEIRO DE PESQUISA E DESENVOLVIMENTO EM PETRÓLEO E GÁS



Análise Numérica da Biodegradação do Benzeno e Tolueno em um Reator com Biofilme

Josiane Maria Muneron de Mello, Heloisa de Lima Brandão, Antônio Augusto Ulson de Souza,
Adriano da Silva e Selene Maria A. Guelli Ulson de Souza

Universidade Federal de Santa Catarina, Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química, Laboratório de Simulação Numérica de Sistemas Químicos (LABSIN) e Laboratório de Transferência de Massa (LABMASSA), Florianópolis, SC, Brasil, 88040-900, telefone 3721-5243.
josimello@yahoo.com.br, selene@enq.ufsc.br

Este Trabalho foi preparado para apresentação no 5º Congresso Brasileiro de Pesquisa e Desenvolvimento em Petróleo e Gás- 5º PDPETRO, realizado pela a Associação Brasileira de P&D em Petróleo e Gás-ABPG, no período de 15 a 22 de outubro de 2009, em Fortaleza-CE. Esse Trabalho foi selecionado pelo Comitê Científico do evento para apresentação, seguindo as informações contidas no documento submetido pelo(s) autor(es). O conteúdo do Trabalho, como apresentado, não foi revisado pela ABPG. Os organizadores não irão traduzir ou corrigir os textos recebidos. O material conforme, apresentado, não necessariamente reflete as opiniões da Associação Brasileira de P&D em Petróleo e Gás. O(s) autor(es) tem conhecimento e aprovação de que este Trabalho seja publicado nos Anais do 5ºPDPETRO.

ANÁLISE NUMÉRICA DA BIODEGRADAÇÃO DO BENZENO E TOLUENO EM UM REATOR COM BIOFILME

Abstract

In this work it is studied the biodegradation process of the benzene and toluene compounds (BT) through a phenomenological model expressed by one single differential equation which allows to describe the concentration profile through a fixed bed biofilm bioreactor. These compounds, present in oil refinery effluents are high polluting potential, due to their neurotoxic and carcinogenic properties. The biological treatment is an efficient alternative for removal these compounds, by promoting the permanent destruction of these residues eliminating risk of future contaminations. In the present work the mathematical model of one single equation used, considers the dispersion, convection and reaction effects in the liquid phase, as well as the diffusion and reaction inside the biofilm following the Michaelis-Menten's reaction kinetic. This model is valid since the local mass equilibrium condition is respected. The equation is discretized using the finite difference method. Through the computational algorithm developed, it was simulated different process parameters to predict the undesirable compounds removal in a bioreactor with adhered biomass. To validate the mathematical model and numerical algorithm, the results obtained in this work were compared with experimental results presented in literature and showing a good agreement.

Keywords: Numerical simulation; Biological treatment; Biofilm; Finite Difference Method

Introdução

Hidrocarbonetos monoaromáticos voláteis tais como benzeno, tolueno e xilenos, conhecidos coletivamente como BTX, presentes em produtos derivados de petróleo são extremamente tóxicos e frequentemente contaminam o meio ambiente em consequência de descargas industriais e derramamentos de combustíveis. Estes compostos apresentam um elevado potencial de poluição representando um sério risco ao meio ambiente e ao ser humano. A Agência de Proteção Ambiental (EPA) americana destaca os compostos BTX como prioridade química devido às suas propriedades tóxicas (SEMPLE *et al.*, 1998). Eles são poderosos depressores do sistema nervoso central, apresentando toxicidade crônica e potencial mutagênico. O benzeno é o mais tóxico dentre os BTX, pois se trata de uma substância comprovadamente carcinogênica (SKOV *et al.*, 2001).

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. Dentre estas tecnologias utilizadas na remoção de compostos tóxicos, a biodegradação vem despontando como uma técnica bastante eficaz, podendo ser utilizada como complemento às tecnologias convencionais, apresentando como vantagem a destruição permanente dos resíduos, eliminando riscos de futuras contaminações, aumentando o nível de aceitação por parte da opinião pública (Littlejohns e Daugulis, 2008). O desenvolvimento tecnológico de reatores com partículas suportes para a formação de biofilmes constitui-se num dos recentes avanços para o tratamento de efluentes líquidos, pois combina os conhecimentos da Engenharia e da Biologia para o aumento do tempo de retenção dos microrganismos ativos no interior do reator, favorecendo o regime de operação contínua e proporcionando sistemas mais estáveis, controláveis e com elevada eficiência de degradação. 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, as

instalações são mais compactas, e possuem uma maior capacidade para tolerar poluentes recalcitrantes e tóxicos do que os processos convencionais (Brandão *et al.*, 2001; Nardi *et al.*, 2005).

As condições 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 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. 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. 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 *et al.*, 2001). Visando conhecer o processo utilizando biomassa aderida, diversos pesquisadores vêm desenvolvendo modelos para descrever a transferência de massa com reação bioquímica e o crescimento celular (Guelli U. de Souza *et al.*, 2007; Herzberg *et al.*, 2005; Sterne, 1998).

O modelo matemático de uma única equação, desenvolvido por Guelli U. de Souza *et al.* (2007), é utilizado neste trabalho para descrever o processo de biodegradação dos compostos benzeno e tolueno presentes em efluentes líquidos da Indústria Petroquímica, utilizando biofilmes. O modelo cinético da reação no biofilme é descrito pela expressão de Michaelis-Menten. Para validar a modelagem matemática e o algoritmo numérico desenvolvido, confrontaram-se os resultados obtidos neste trabalho com os dados apresentados por Mohammed e Allayla (1997).

Modelagem Matemática

A modelagem matemática está baseada no trabalho proposto por Guelli U. de Souza *et al.* (2007), 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 modelo matemático completo descreve o transporte de massa com reação bioquímica 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 + células microbianas). Na microescala, a fase sólida é considerada 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. Já na macroescala é necessário que se tenham equações que descrevam o processo de transferência de massa nas duas fases. 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. Fazendo-se uma análise da macroescala, quando a concentração na fase sólida está em equilíbrio com a concentração na 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 (Brandão *et al.*, 2001). Uma descrição mais detalhada da modelagem matemática pode ser encontrada em Guelli U. de Souza *et al.* (2007) e Brandão *et al.* (2001). A

equação que descreve o transporte de massa com reação química dentro de um reator com biofilme, utilizando o modelo de uma única equação, pode ser expressa pela Equação (1):

$$\left(\varepsilon_\beta + \varepsilon_\gamma \varepsilon_\sigma\right) \frac{\partial \{C_A\}}{\partial t} + \nabla \cdot \left(\varepsilon_\beta \langle \mathbf{v}_\beta \rangle^\beta \{C_A\}\right) = \nabla \cdot \left(\varepsilon_\beta D^* \cdot \nabla \{C_A\}\right) - \varepsilon_\sigma \frac{a_v R_{mA} \{C_A\}}{K_A + \{C_A\}} \quad (1)$$

onde

$$D^* = \text{Deff}|_{\beta\sigma} + D \quad (2)$$

$$\varepsilon_\beta \text{Deff}|_{\beta\sigma} = \left(\varepsilon_\beta D_\beta I + \varepsilon_\sigma \varepsilon_\gamma \text{Deff}|_{\gamma k}\right) + \frac{D_\beta I}{V_\sigma} \cdot \int_{A_{\beta\sigma}} n_{\beta\sigma} b_{A\beta} dA + \frac{\varepsilon_\gamma \text{Deff}|_{\gamma k}}{V_\sigma} \cdot \int_{A_{\beta\sigma}} n_{\sigma\beta} b_{A\sigma} dA \quad (3)$$

$$D = -\langle \tilde{\mathbf{v}}_\beta b_{A\beta} \rangle^\beta \quad (4)$$

sendo que $\langle \mathbf{v}_\beta \rangle^\beta$ é a velocidade média intrínseca do escoamento no interior do biorreator; D , $\text{Deff}|_{\beta\sigma}$ e D^* representam o tensor dispersão hidrodinâmico, o tensor difusividade efetiva para o sistema líquido-sólido e o tensor dispersão total, respectivamente; $b_{i\beta}$ 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; $\tilde{\mathbf{v}}_\beta$ representa o desvio espacial da velocidade na fase fluida; ε_β e ε_σ são as porosidades das fases líquida e sólida na macroescala, respectivamente; ε_γ é a porosidade da fase líquida na microescala; 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, no caso benzeno e tolueno. Para que a hipótese de equilíbrio mássico local seja válida, algumas condições restritivas devem ser satisfeitas. Estas restrições estão disponíveis em Brandão *et al.* (2001).

Para a solução da Equação (1), as condições de contorno e inicial adotadas são dadas por:

$$t = 0 (\forall z): \{C_A\} = 0 \text{ (leito está isento de qualquer espécie química A)} \quad (5)$$

$$\{C_A\}|_{z=0} = C_{A,o} \text{ (concentração de entrada)} \quad (6)$$

$$\left. \frac{\partial \{C_A\}}{\partial z} \right|_{z=Z} = 0 \text{ (condição de saída)} \quad (7)$$

O Coeficiente de Dispersão Total na Macroescala (D^*) foi calculado através da correlação de Whitaker (1999), citado em Brandão *et al.* (2001), Equação (8):

$$D^* = 0.70 D_\beta \left[\frac{d_p \langle \mathbf{v}_\beta \rangle^\beta}{D_\beta} \left(\frac{\varepsilon_\beta}{1 - \varepsilon_\beta} \right) \right]^{1,2} \quad (8)$$

onde D_β é a difusividade molecular da espécie química A na fase β ; d_p é o diâmetro da partícula, calculado pela Equação (9).

$$d_p = d_s + 2\delta \quad (9)$$

sendo que d_s é o diâmetro médio do suporte (0.00065 m). 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 de 150 μm .

Método de Solução

A Equação (1) foi discretizada utilizando o Método de Diferenças Finitas e a formulação explícita foi utilizada. O termo transiente foi aproximado pelo método de Crank-Nicolson, e 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. Algumas hipóteses foram assumidas: fluido incompressível, coordenadas cilíndricas, a concentração da espécie química varia apenas na direção z, fluido sem rotação e propriedades físicas constantes. O algoritmo computacional foi desenvolvido no software Visual Fortran 5.0.

Resultados e Discussão

A equação que descreve o processo de biodegradação da espécie química em um biorreator de leito fixo com biofilme é resolvida, e os resultados da simulação numérica são comparados com resultados experimentais apresentados por Mohammed e Allayla (1997). Os resultados experimentais foram obtidos em um reator biológico de leito fixo, constituído de tanque de 800x30x30 cm, completo com areia, onde neste os microrganismos foram adaptados para biodegradar os compostos BTX. Neste trabalho foram simulados casos com diferentes concentrações e vazões de alimentação do efluente no biorreator e diferentes comprimento do biorreator. Os parâmetros do processo utilizados nas simulações para determinação do perfil de concentração do benzeno e tolueno ao longo do biorreator são apresentados na Tabela 1.

Tabela 1 – Parâmetros utilizados no modelo

Parâmetro		Benzeno	Tolueno
C_{A0} [mg/L]	¹	50,0	50,0
ε_β	¹	0,22	0,22
ε_σ	¹	0,78	0,78
ε_γ	²	0,70	0,70
K_A [mg/L]	¹	30,0	30,0
$\langle v_\beta \rangle$ [m/dia]	¹	1,0	1,0
R_{mA} [mg/L.s]	¹	$1,21 \times 10^{-4}$	$1,07 \times 10^{-4}$
D^* [m]	⁴	$1,29 \times 10^{-8}$	$1,28 \times 10^{-8}$

¹Mohammed e Allayla (1997), ²Brandão *et al.*, (2001), ³Sterne (1998), ⁴Obtido pelas correlações apresentadas.

As condições restritivas específicas da microescala e da macroescala foram verificadas durante as simulações e todas as condições foram satisfeitas; logo o modelo de uma única equação pode ser empregado durante esta análise. Os perfis de concentração do benzeno e o tolueno, obtidos numericamente pela metodologia proposta, utilizando os parâmetros da Tabela 1 e variando-se as concentrações de alimentação de 25 a 150 mg/L, estão apresentados na Figura 1. Na Figura 1 também

são apresentados os resultados experimentais obtidos por Mohammed e Allayla (1997) ao longo do biorreator, para a concentração de alimentação de 50 mg/L.

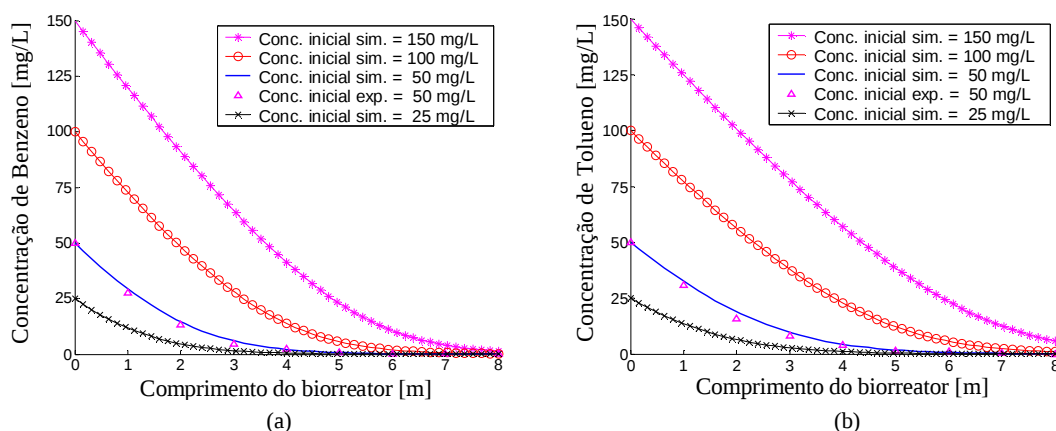


Figura 1 – Perfil de Concentração do benzeno (a) e tolueno (b) ao longo do biorreator para diferentes concentrações de alimentação, a uma vazão de 0,230 mL/s.

Analisando-se os resultados apresentados na Figura 1, é possível observar que o modelo matemático utilizado e a metodologia numérica empregada representam com boa precisão o processo de biodegradação dos compostos BT, apresentando uma boa concordância com os dados experimentais obtidos por Mohammed e Allayla (1997). Através da análise desta figura, também é possível observar que, para as concentrações de alimentação de até 100 mg/L, os compostos BT serão totalmente biodegradados para um comprimento do biorreator inferior a 2 metros, enquanto que para uma concentração de alimentação de 150 mg/L, para o caso do tolueno, a biodegradação não é completa, sendo necessário um biorreator de maior comprimento, ou uma área maior.

Foram realizadas simulações variando-se a vazão de alimentação: 0,115 mL/s, 0,230 mL/s, 0,460 mL/s e 1,150 mL/s. Os resultados são apresentados na Figura 2.

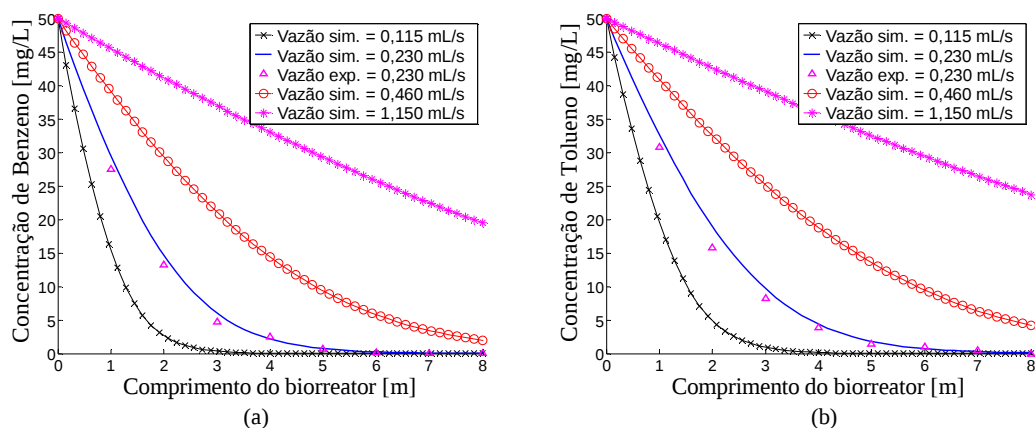


Figura 2 - Perfil de Concentração do benzeno (a) e tolueno (b), para diferentes vazões de alimentação, para uma concentração de entrada de 50 mg/L.

Através da análise da Figura 2, verifica-se que, conforme aumenta a vazão de alimentação, a concentração no final do reator aumenta para ambos os compostos. Assim, para uma vazão de alimentação elevada, o processo de biodegradação acaba não sendo completo, necessitando assim de um biorreator de maior comprimento; o inverso ocorre se a vazão de alimentação for diminuída. Isso se deve ao fato de que o tempo de residência dos compostos no biorreator é menor para uma vazão maior.

A Figura 3(a) apresenta as variações do comprimento do biorreator para que o benzeno e o tolueno sejam totalmente biodegradados, em função da velocidade média intrínseca. A Figura 3 (b) apresenta os resultados obtidos para o caso onde a velocidade de degradação, $a_v R_{mA}$, é de 0,6767 mg/(L.s) e 0,766 mg/(L.s), para o benzeno e para o tolueno, respectivamente. A constante de meia saturação, K, é de 29,723 mg/L para o benzeno e de 25,53 mg/L para o tolueno. Estes resultados foram obtidos por Mello (2007), para diferentes comprimentos de biorreator, fixando a vazão de alimentação em 230 mL/s e a concentração de alimentação em 50 mg/L.

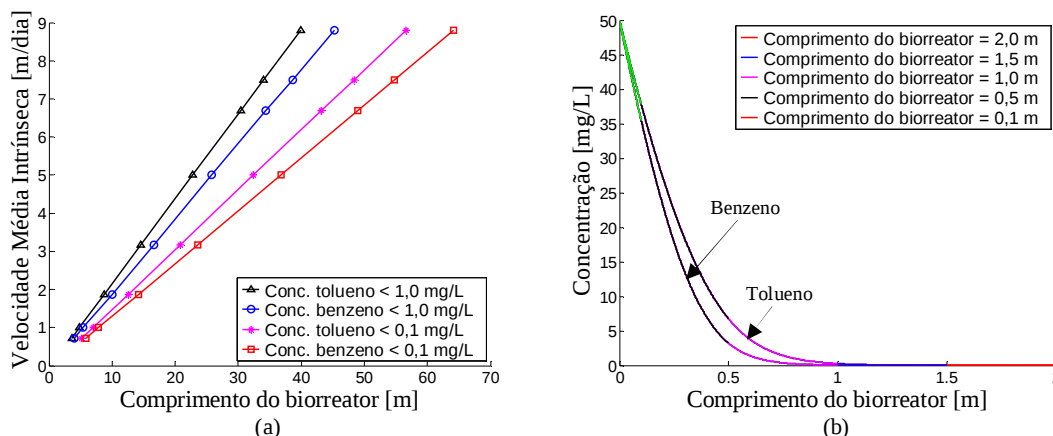


Figura 3 – (a) Perfil da velocidade média intrínseca ao longo do biorreator para o benzeno e tolueno, para diferentes concentrações de saída. (b) Perfil de Concentração dos compostos BT para diferentes comprimentos do biorreator.

Analisando-se a Figura 3(a) verifica-se que o comprimento do biorreator cresce linearmente com a vazão de alimentação dos compostos. Isso se deve, como já mencionado anteriormente, ao fato do tempo de residência ser menor para uma vazão maior. Analisando-se a Figura 3(b) observa-se que para uma concentração de 50 mg/L, um biorreator menor que 1 m não é suficiente para biodegradar todo o composto. Pelo fato da velocidade de degradação encontrada por Mello (2007) ser maior da obtida por Mohammed e Allayla (1997), a vazão de alimentação pôde ser 1000 vezes maior, e o comprimento do biorreator diminuído. 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.

Conclusões

A modelagem matemática e a simulação numérica permitiram avaliar a sensibilidade do processo de biodegradação frente a diferentes condições de operação, considerando-se o efeito de diferentes parâmetros tais como: vazão de alimentação, concentração de alimentação dos compostos BT e comprimento do biorreator, sobre o perfil de concentração dos compostos ao longo do comprimento do biorreator. Analisando-se a concentração de alimentação, verificou-se que, para uma maior concentração de alimentação do composto, é necessário um biorreator de maior comprimento. Ao avaliar diferentes vazões observa-se que, mesmo para altas quantidades de biomassa no interior do biorreator, tem-se a necessidade de um tempo de residência mínimo para a biodegradação total dos compostos BT. Os resultados deste trabalho demonstram que todos os parâmetros avaliados influenciam na biodegradação dos compostos BT, e que é possível a utilização do modelo de uma única equação para prever o desempenho do biorreator sob diferentes situações, permitindo encontrar

a melhor condição de operação para o processo de biodegradação de compostos tóxicos, como o benzeno e o tolueno.

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.

Referências Bibliográficas

- 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.
- GUELLI U. DE SOUZA, S.M.A., BRANDÃO, H.L., ULSON de SOUZA A.A. Modeling of liquid pollutant biodegradation process in a fluidized bed reactor with biofilm. **Separation and Purification Technology**, v.60, n.2, p.162-173, 2007.
- HERZBERG, M.; DOSORETZ, C.G.; GREEN, M. Increased biofilm activity in BGAC reactors. **AIChE Journal**, v.51, n.3, p.1042-1047, 2005.
- LITTLEJOHNS, J. V.; DAUGULIS, A. J. Kinetics and Interactions of BTEX Compounds During Degradation by a Bacterial Consortium. **Process Biochemistry**, v.43, n.10, p.1068-1076, 2008.
- 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**, v.54, n.3, p.155-174, 1997.
- 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.
- SKOV, H.; LINDSKOG, A.; PALMGREN, F.; CHRISTENSEN, C. S. An overview of commonly used methods for measuring benzene in ambient air. **Atmospheric Environment**, v.35 (Supplement 1), S141-S148, 2001.
- SEMPLE, K.T.; WATTS, N.U.; FERMOR T.R. Factors affecting the mineralization of (U-14C) benzene in spent mushroom substrate. **FEMS Microbiology Letters**, v.164, n.2, p.317-321, 1998.
- STERNE, L. **Mathematical Modeling of a Biofilter for BTEX Compounds**. Set. 1998. 151p. Tese (Master of Science). University of Guelph, Ottawa, 1998.
- 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.