

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

**MODELAGEM MATEMÁTICA, SIMULAÇÃO NUMÉRICA E
ENSAIOS EXPERIMENTAIS DA BIODEGRADAÇÃO DOS
COMPOSTOS BTX EM UM REATOR COM BIOFILME**

JOSIANE MARIA MUNERON DE MELLO

Florianópolis, julho de 2012.

JOSIANE MARIA MUNERON DE MELLO

**MODELAGEM MATEMÁTICA, SIMULAÇÃO NUMÉRICA E
ENSAIOS EXPERIMENTAIS DA BIODEGRADAÇÃO DOS
COMPOSTOS BTX EM UM REATOR COM BIOFILME**

Tese de Doutorado submetida ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química do Departamento de Engenharia Química e Engenharia de Alimentos do Centro Tecnológico da Universidade Federal de Santa Catarina, como requisito à obtenção do título de Doutor em Engenharia Química.

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

Coorientador: Prof. Dr. Antônio Augusto Ulson de Souza

Coorientador: Prof. Dr. Adriano da Silva

Florianópolis

2012.

Ficha de identificação da obra elaborada pelo autor,
através do Programa de Geração Automática da Biblioteca Universitária da UFSC.

Mello, Josiane Maria Muneron de

Modelagem Matemática, Simulação Numérica e Ensaio Experimentais da Biodegradação dos Compostos BTX em um Reator com Biofilme [tese] / Josiane Maria Muneron de Mello ; orientadora, Selene Maria de Arruda Guelli Ulson de Souza ; co-orientador, Antônio Augusto Ulson de Souza. - Florianópolis, SC, 2012.

438 p. ; 21cm

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

Inclui referências

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

JOSIANE MARIA MUNERON DE MELLO

**MODELAGEM MATEMÁTICA, SIMULAÇÃO NUMÉRICA E
ENSAIOS EXPERIMENTAIS DA BIODEGRADAÇÃO DOS
COMPOSTOS BTX EM UM REATOR COM BIOFILME”.**

Esta Tese foi julgada adequada para obtenção do título de “Doutor em Engenharia Química”, e aprovada em sua forma final pelo Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química do Departamento de Engenharia Química e Engenharia de Alimentos do Centro Tecnológico da Universidade Federal de Santa Catarina

Florianópolis, julho de 2012.

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

Prof. Dr. Antônio Augusto Ulson de Souza
Coorientador

Prof. Dr. Adriano da Silva
Coorientador

Prof. Dr. Leonel Teixeira
Coordenador do CPGENQ

Banca Examinadora:

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

Prof. Dr. José Antônio Ribeiro de Souza

Prof^a. Dr^a. Regina Vasconcellos Antônio

Prof. Dr. Erasmo Mancusi

Prof^a. Dr^a. Lorena Benathar Ballod Tavares

Prof. Dr. Everton Skoronsk

*"O valor das coisas não está no tempo que elas duram, mas na intensidade com que acontecem. Por isso, existem momentos inesquecíveis, coisas inexplicáveis e pessoas incomparáveis."
(Fernando Pessoa)*

"É preciso pensar para acertar, calar para resistir e agir para vencer!" (Renato Kehl)

Dedico este trabalho:

*Ao meu amado esposo Flavio e minhas maravilhosas filhas
Juliana e Maria Eduarda, por existirem em minha vida,
por estarem sempre ao meu lado me apoiando.*

Aos meus Pais, Itacir e Geni.

*Sem vocês a vida fica sem sentido...
Com vocês tudo se torna possível...
Por vocês tudo vale a pena...*

AGRADECIMENTOS

Em primeiro lugar agradeço A Deus por sempre iluminar meus caminhos, pela proteção nos momentos difíceis, por alimentar minhas esperanças, encorajando-me a seguir meu caminho com força, persistência e humildade.

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

A minha orientadora, Professora Selene Maria Arruda Guelli Ulson de Souza e aos coorientadores, Professor Antônio Augusto Ulson de Souza e Professor Adriano da Silva, agradeço pela orientação e incentivo a percorrer novos caminhos, e principalmente pela confiança e credibilidade empregada.

Ao LABMASSA – Laboratório de Transferência de Massa, pela infraestrutura disponibilizada para a realização do presente trabalho.

Ao Laboratório de toxicologia da UNOCHAPECÓ, em especial ao José Paulo e a profa. Silvana Muraro Wildner, por permitir a utilização do laboratório.

Ao coordenador do curso de Engenharia Química da UNOCHAPECÓ, Murilo Cezar Costelli, e aos colegas, Francieli Dalcanton, Juliana Savio, João Paulo Bender e Ivan Georg, pela confiança, amizade e compreensão.

Aos meus pais, Itacir e Geni, a meu irmão Jones, aos meus sogros, Antônio e Lurdes, pelo amor, pelas orações, ajuda, apoio e incentivo nos momentos difíceis.

Ao meu esposo Flávio, por sempre acreditar em mim, pelo amor, paciência, e compreensão, principalmente nos momentos de ausência, pela sua ajuda conselheira que nos momentos difíceis fez-me levantar e continuar essa árdua conquista.

As minhas filhas Juliana e Maria Eduarda, por proporcionarem sempre muita alegria. A Juliana por conseguir suportar a saudade ocasionada nos longos dias que passamos distantes. A Maria Eduarda, por me fazer sorrir nos momentos que mereciam lágrimas.

A toda minha família e a todos os nossos amigos, em especial, Ricardo e Eliane, Léo e Fabia, Cleuzir e Adriana, Ademir e Solange, que tornaram esse momento ainda mais importante e especial.

A Daniela Estelita Goes Trigueros, pela grande ajuda nos ajustes cinéticos.

A Heloisa Fernandes e Karina Cesca, pelas análises realizadas de identificação das bactérias.

Ao Programa de Pós-graduação em Engenharia Química da UFSC, por tornar possível a concretização de mais uma etapa da minha vida profissional, ao Corpo Docente pela troca de experiências, e em especial ao secretário Edevilson, pela paciência e simpatia mostrada em todas as ocasiões, se mostrando sempre solícito a ajudar.

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

Aos amigos que conquistei nesta caminhada, Heloisa Brandão, Fabiola, Ana Paula Immich, Ana Paula Faria, Elaine Takeshita, Ricardo, Cristiane Hildebrand, Munique, Juçara, Andressa, Marthina, Vódice, Gheise, Hevelin, por terem tornado este período agradável, e muitas vezes divertido. Obrigado pela ótima convivência, amizade e cooperação.

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.

OBRIGADA A TODOS!

RESUMO

As indústrias petroquímicas são responsáveis pela geração de grandes quantidades de efluentes líquidos com um elevado potencial de poluição, pois apresentam compostos tóxicos como o benzeno, tolueno e xilenos, conhecidos por BTX. Estes contaminantes, mesmo em baixas concentrações, representam um sério risco ao meio ambiente e ao ser humano, devido às suas propriedades neurotóxicas, carcinogênicas e teratogênicas, sendo de extrema necessidade sua remoção dos efluentes. Com a atual preocupação com a economia de água e as leis para descarte de efluentes industriais cada vez mais rigorosas, tem-se a necessidade de melhorias nos sistemas de tratamento destes efluentes. Considerando estes aspectos, estudos estão sendo realizados para desenvolver unidades de tratamentos de efluentes que apresentam um bom desempenho na remoção de compostos tóxicos. Inúmeras pesquisas indicam a degradação biológica como sendo o principal mecanismo para a minimização das características tóxicas dos poluentes. Neste trabalho estudou-se o processo de biodegradação dos compostos BTX individuais e em mistura, para o processo batelada e contínuo, utilizando-se biofilmes suportados em partículas de carvão ativado. Os resultados obtidos demonstram que o biofilme é capaz de biodegradar completamente os compostos BTX individualmente e em misturas binárias e ternárias, no processo em batelada e em contínuo. Através de procedimentos experimentais, em batelada, determinou-se os parâmetros cinéticos e estequiométricos do modelo de Andrews e Monod para a biodegradação individual dos compostos BTX, e para a biodegradação da mistura BTX, utilizou-se os modelos de inibição competitiva, incompetitiva e não competitiva, bem como o modelo soma cinética dos parâmetros de interação (*sun kinetic interactions parameters – SKIP*). A biodegradação individual dos compostos BTX foi adequadamente representada pelos modelos de Andrews e Monod. O modelo *SKIP* proporcionou a melhor representação da cinética de biodegradação da mistura BTX e em alguns casos para a mistura binária, possibilitando mostrar a existência de interações não específicas entre estes substratos. Durante a biodegradação sugere-se, em alguns casos, a presença do fenômeno de cometabolismo e para algumas situações o fenômeno inibição competitiva. Para o processo contínuo avaliou-se a eficiência na remoção dos compostos BTX para diferentes concentrações e vazões de entrada, e verificou-se que o biofilme está apto a biodegradar estes compostos, eliminando sua toxicidade. Os resultados obtidos através da análise de sequenciamento de DNA, mostraram que as bactérias

predominantes no biofilme são do gênero *Pseudomonas sp.*, o que é coerente para esses sistemas. Neste trabalho é desenvolvido um modelo matemático completo capaz de descrever o processo de biodegradação de compostos tóxicos, em um biorreator com biofilmes em leito fixo. Este modelo é baseado nas leis de conservação da massa e da espécie química, onde se utiliza o Método da Média no Volume. O modelo é desenvolvido para a microescala, que é formada pelo biofilme; e para a macroescala, que é formada pelas biopartículas (que traz informações da microescala) e para o efluente. O Modelo matemático final é constituído por duas equações, uma para a fase sólida (biopartículas = biofilme + suporte) e outra para a fase líquida (efluente). Estas duas equações são resolvidas simultaneamente pelo Método de Volumes Finitos, possibilitando a predição da biodegradação de compostos indesejáveis. Os resultados numéricos da biodegradação são comparados com resultados experimentais para três casos distintos, sendo obtida uma excelente concordância em todos os problemas estudados, possibilitando desta forma corroborar o modelo matemático e o algoritmo numérico desenvolvido.

Palavras-chave: Biodegradação, Biofilme, Método da Média no Volume, BTX, Modelagem e Simulação.

ABSTRACT

The petrochemical industries are responsible for the generation of a large quantity of liquids that have a high potential of pollution, since they have toxic compounds such as benzene, toluene and xylenes, known by BTX. These contaminants, even at low concentrations, are extremely dangerous to the environment as well as to humans due to their neurotoxic, carcinogenic and teratogenic properties, and need to be removed from the effluents. Due to the current concern about water conservation and the increasing strict laws for disposal of industrial effluents, there is an urgent need for improvements in the wastewater treatment systems. Considering these aspects, studies are being conducted to develop wastewater treatment units that have a good performance in the removal of toxic compounds. Several studies show the biological degradation as the main mechanism for minimizing the toxic characteristics of the pollutants. The biodegradation process of the BTX as individual compounds and mixture was studied to the batch and continuous process, using biofilms supported on activated carbon particles. The results showed that the biofilm is able to completely biodegrade BTX individually as well as in binary and ternary mixtures, in the batch and continuous processes. Through batch experimental procedures, it was determined the kinetic and the stoichiometric parameters of Andrews and Monod models for biodegradation of BTX individual compounds, and the BTX biodegradation mixture was used for the competitive, acompetitive and non-competitive inhibition models, as well as the sum of kinetic model of interaction parameters (sum kinetic parameters interactions - SKIP).. The biodegradation of individual BTX compounds was adequately represented by Monod and Andrews models. The SKIP model provided the best representation of biodegradation kinetics of BTX mixture and in some cases also to the binary mixture, allowing showing the existence of non-specific interactions between these substrates. During the biodegradation process, it was suggested in some cases, the presence of cometabolism phenomenon and in some situations, the competitive inhibition. It was evaluated to the continuous process the removal efficiency of BTX compounds at different concentrations and flowrates, and it was found that the biofilm is capable of biodegrading these compounds and eliminating its toxicity. The results obtained by the analysis of DNA sequencing showed that the predominant bacteria in biofilms is of the genus *Pseudomonas* sp., which is consistent for these systems. In this work it was developed a complete mathematical model able to describe

the biodegradation process of toxic compounds in a bioreactor with fixed bed biofilms. This model was based on the laws of conservation of mass and chemical species, which uses the average method in volume. The model was developed for the micro, that is formed by the biofilm; and for the macroscale that is formed by bioparticles (which provides information of microscale) and to the effluent. The final mathematical model consisted of two equations, one for the solid phase (bioparticles = biofilm + support) and one for the liquid phase (effluent). These two equations were solved simultaneously by finite volume method, enabling the prediction of biodegradation of undesirable compounds. The numerical results of biodegradation were compared to experimental results for three different cases. An excellent agreement was obtained in all studied problems, allowing corroborate the mathematical model and numerical algorithm developed.

Keywords: Biodegradation, Biofilm, Method of Volume Averaging, Modeling and Simulation, BTX.

LISTA DE FIGURAS

Figura 2.1 – Processos envolvidos na formação de biofilmes.....	67
Figura 3.1 – Esquema representativo de um reator com biofilme – apresentação das diferentes escalas (adaptado de BRANDÃO, 2002).....	102
Figura 3.2 – Volume de controle referente à microescala.....	103
Figura 3.3 – Volume de controle referente à macroescala (Adaptado BRANDÃO 2002).....	133
Figura 3.4 – Volume de controle referente à macroescala (Adaptado SOUZA, 2004).	139
Figura 3.5 – Concentração pontual no espaço.....	143
Figura 3.6 – Meio poroso espacialmente periódico.	159
Figura 4.1 – Volume de controle elementar unidimensional e seus vizinhos.	183
Figura 4.2 – Volume de controle para a integração da equação para a fase sólida (biopartícula).....	197
Figura 4.3 - Volume de controle adjacente à interface suporte- biofilme para a integração da equação de conservação para a fase sólida.	200
Figura 4.4 – Volume de controle adjacente à interface biofilme- líquido para a integração da equação de conservação para a fase sólida.	202
Figura 5.1 – Esquema do sistema contínuo.....	206
Figura 5.2 – Esquema do biorreator utilizado nos ensaios em batelada.....	207
Figura 5.3 – Biorreatores em bateladas na incubadora, durante o processo de adaptação dos micro-organismos aos compostos BTX.....	214
Figura 5.4 – Aparato experimental do processo de biodegradação dos compostos BTX em coluna.....	216
Figura 5.5 – Biorreatores para a realização das cinéticas de biodegradação.....	220

Figura 6.1-1 – Isoterma de adsorção do (a) benzeno, (b) tolueno e (c) <i>o</i> -xileno, experimental e o ajustado pelo modelo de Langmuir.	224
Figura 6.1-2 – Cinética de biodegradação dos BTX, com alimentação a cada 30 h.	225
Figura 6.1-3 – Curva de concentração do benzeno (a), tolueno (b) e <i>o</i> -xileno (c) em relação ao tempo, para as concentrações iniciais de 20, 40 e 60 mg.L ⁻¹	227
Figura 6.1-4 - Curva de concentração benzeno, tolueno e <i>o</i> -xileno, em relação ao tempo, individuais, concentração inicial de 60 mg.L ⁻¹ (a), 40 mg.L ⁻¹ (b), e 20 mg.L ⁻¹ (c).	228
Figura 6.1-5 – Curva de concentração dos compostos BT (a); BX (b) e TX (c), mistura binária, na concentração inicial de 20 mg.L ⁻¹	230
Figura 6.1-6 – Curva de concentração dos compostos BT (a); BX (b) e TX (c), mistura binária, na concentração inicial de 40 mg.L ⁻¹	232
Figura 6.1-7 – Curva de concentração dos compostos BT (a); BX (b) e TX (c), mistura binária, na concentração inicial de 60 mg.L ⁻¹	234
Figura 6.1-8 – Curva de concentração do benzeno, nas concentrações de 20 mg.L ⁻¹ (a); 40 mg.L ⁻¹ (b), e 60 mg.L ⁻¹ (c), mistura binária, na presença do tolueno ou <i>o</i> -xileno, variando-se a concentração inicial deste segundo composto....	236
Figura 6.1-9 – Curva de concentração do tolueno, nas concentrações de 20 mg.L ⁻¹ (a); 40 mg.L ⁻¹ (b) e 60 mg.L ⁻¹ (c), mistura binária, na presença do benzeno ou <i>o</i> -xileno, variando-se a concentração inicial deste segundo composto....	238
Figura 6.1-10 – Curva de concentração do <i>o</i> -xileno, nas concentrações de 20 mg.L ⁻¹ (a); 40 mg.L ⁻¹ (b) e 60 mg.L ⁻¹ (c), mistura binária, na presença do benzeno ou tolueno, variando-se a concentração inicial deste segundo substrato....	240
Figura 6.1-11 – Curva de concentração dos BTX tricomponente, com a concentração inicial de 20 mg.L ⁻¹ (a), 40 mg.L ⁻¹ (b) e 60 mg.L ⁻¹ (c) de cada composto.	242

Figura 6.1-12 – Curva de concentração do benzeno na presença do tolueno e do <i>o</i> -xileno, mistura tricomponente, na concentração inicial de 20 mg.L ⁻¹ (a) e 60 mg.L ⁻¹ (b), variando-se a concentração do tolueno e <i>o</i> -xileno.....	243
Figura 6.1-13 – Curva de concentração do tolueno na presença do benzeno e do <i>o</i> -xileno, mistura tricomponente, na concentração inicial de 20 mg.L ⁻¹ (a) e 60 mg.L ⁻¹ (b), variando-se a concentração do benzeno e <i>o</i> -xileno.	245
Figura 6.1-14 – Curva de concentração do <i>o</i> -xileno na presença do benzeno e do tolueno, mistura tricomponente, na concentração inicial de 20 mg.L ⁻¹ (a) e 60 mg.L ⁻¹ (b), variando-se a concentração do benzeno e tolueno.....	246
Figura 6.1-15 – Curva de concentração do benzeno – cinéticas individuais, bicomponente e tricomponente – na concentração inicial de 20 mg.L ⁻¹ (a), 40 mg.L ⁻¹ (b) e 60 mg.L ⁻¹ (c) de cada composto.	248
Figura 6.1-16 – Curva de concentração do tolueno – cinéticas individuais, bicomponente e tricomponente – na concentração inicial de 20 mg.L ⁻¹ (a), 40 mg.L ⁻¹ (b) e 60 mg.L ⁻¹ (c) de cada composto.	250
Figura 6.1-17 – Curva de concentração do <i>o</i> -xileno – cinéticas individuais, bicomponente e tricomponente – na concentração inicial de 20 mg.L ⁻¹ (a), 40 mg.L ⁻¹ (b) e 60 mg.L ⁻¹ (c) de cada composto.	252
Figura 6.1-18 – Curva de concentração do benzeno (a), tolueno (b) e <i>o</i> -xileno (c) em relação ao tempo, obtidos experimentalmente, para a concentração inicial de 20 mg.L ⁻¹ , e os dados obtidos através das simulações do modelo de Monod e Andrews para cada composto.....	258
Figura 6.1-19 – Curva de concentração da mistura binária benzeno- <i>o</i> -xileno para a concentração inicial de 20 mg.L⁻¹ : para o modelo de inibição competitiva; incompetitiva; não competitiva e modelo SKIP.....	263
Figura 6.1-20 – Curva de concentração da mistura binária benzeno-tolueno, benzeno- <i>o</i> -xileno e tolueno- <i>o</i> -xileno, com a concentração inicial de 20 mg.L ⁻¹	266

Figura 6.1-21 – Curva de concentração da mistura binária benzeno-tolueno; benzeno- <i>o</i> -xileno e tolueno- <i>o</i> -xileno, na concentração inicial de 20 mg.L ⁻¹ e 60 mg.L ⁻¹	270
Figura 6.1-22 – Perfil de concentração dos compostos benzeno (a), tolueno (b) e <i>o</i> -xileno (c), biodegradados individualmente, com vazão de alimentação de 1,0 mL.min ⁻¹ e 3,0 mL.min ⁻¹ ...	289
Figura 6.1-23 – Perfil de concentração da mistura binária benzeno-tolueno (a), benzeno- <i>o</i> -xileno (b) e tolueno- <i>o</i> -xileno (c), com vazão de alimentação de 1,0 mL.min ⁻¹ e concentração inicial de 50 mg.L ⁻¹	291
Figura 6.1-24 – Perfil de concentração dos compostos BTX, mistura ternária, com vazão de alimentação de 1,0 mL.min ⁻¹ e concentração inicial de 50 mg.L ⁻¹	292
Figura 6.1-25 – Perfil de concentração dos compostos BTX, mistura ternária, com vazão de alimentação de 10,0 mL.min ⁻¹ e concentração inicial de 50 mg.L ⁻¹	293
Figura 6.1-26 – Perfil de concentração dos compostos BTX ao longo da coluna: (a) com vazão de alimentação de 3,0 mL.min ⁻¹ e concentração inicial de 78 mg _B .L ⁻¹ , 58 mg _T .L ⁻¹ e 29 mg _X .L ⁻¹ ; (b) vazão de alimentação de 4,0 mL.min ⁻¹ e concentração inicial de 93 mg _B .L ⁻¹ , 49 mg _T .L ⁻¹ e 35 mg _X .L ⁻¹ ..	294
Figura 6.1-27 – Perfil de concentração dos compostos BTX, com vazão de alimentação de 10,24 mL.min ⁻¹	295
Figura 6.1-28 – Perfil de concentração dos compostos BTX, com vazão de alimentação de: (a) 6,45 mL.min ⁻¹ ; (b) 3,15 mL.min ⁻¹ e; (c) 1,60 mL.min ⁻¹	296
Figura 6.1-29 – Micrografias da superfície externa de uma partícula de carvão ativado in natura (“virgem”)	298
Figura 6.1-30 – Micrografias da superfície externa de uma partícula de carvão ativado com biofilme (biopartícula), com ampliação de 200 vezes	299
Figura 6.1-31 – Micrografias da superfície externa de uma partícula de carvão ativado com biofilme, com ampliação de 700 vezes.	299

Figura 6.1-32 – Micrografias da superfície externa de uma partícula de carvão ativado com biofilme, com ampliação de 2500 vezes.	300
Figura 6.1-33 – Micrografias da superfície externa de uma partícula de carvão ativado com biofilme, com ampliação de 5000 vezes.	300
Figura 6.1-34 – Micrografias da superfície externa de uma partícula de carvão ativado com biofilme, com ampliação de 10000 e 20000 vezes.	301
Figura 6.1-35 – Gel de DGGE das três amostras analisadas.	303
Figura 6.1-36 – Cromatograma obtido no sequenciamento de uma bactéria.	304
Figura 6.2-1 – Perfil de concentração do benzeno ao longo do biorreator: (a) diferentes passos de tempo (dt), com $dz = 0,04m$ e $dr = 3,0 \times 10^{-5}m$; (b) diferentes volumes de controle na partícula (dr), com $dt = 0,75s$ e $dz = 0,04m$; (c) diferentes volumes de controle na coluna (dz), com $dt = 0,75s$ e $dr = 3,0 \times 10^{-5}m$	314
Figura 6.2-2 – Perfil de concentração do benzeno ao longo do biorreator.	320
Figura 6.2-3 – Perfil de concentração do benzeno na fase líquida e na superfície da biopartícula, ao longo do biorreator.	321
Figura 6.2-4 – Perfis de concentração no interior da biopartícula (biofilme), para diferentes posições no biorreator.	321
Figura 6.2-5 – Perfil de concentração do benzeno ao longo do biorreator para diferentes valores do coeficiente convectivo de transferência de massa.	323
Figura 6.2-6 – Perfil de concentração do benzeno, para diferentes valores do coeficiente de difusão efetivo no biofilme, para o modelo de duas equações, de uma única equação e os dados experimental.	324
Figura 6.2-7 – Perfil de concentração no interior da biopartícula, no centro do biorreator ($z = 4 m$), variando-se o coeficiente de difusão efetivo.	325

Figura 6.2-8 – Perfil de concentração do benzeno ao longo do biorreator, variando-se o coeficiente de dispersão total, para o modelo de uma e duas equações, e os dados experimentais.....	326
Figura 6.2-9 – Perfil de concentração do benzeno ao longo do biofilme, em $z = 4\text{ m}$, para diferentes valores de D^*	327
Figura 6.2-10 – Perfil de concentração do benzeno ao longo do biorreator, variando-se a velocidade do fluido.	328
Figura 6.2-11 – Perfil de concentração do benzeno ao longo do biorreator, variando-se a porosidades do leito.....	329
Figura 6.2-12 – Perfil de concentração do benzeno ao longo do biorreator variandose a velocidade específica máxima de remoção.	330
Figura 6.2-13 – Perfil de concentração do benzeno ao longo do biorreator, variando-se a espessura do biofilme.	331
Figura 6.2-14 – Perfil de concentração do benzeno no interior da biopartícula, em $z = 4\text{ m}$, e espessura do biofilme de $500\ \mu\text{m}$	332
Figura 6.2-15 – Perfil de concentração do nitrato (NO_3^-) ao longo do biorreator, dados experimentais e numéricos pelos modelos de uma única equação e duas equações.	336
Figura 6.2-16 – Perfil de concentração do nitrito (NO_2^-) ao longo do biorreator, dados experimentais e numéricos pelos modelos de uma única equação e duas equações.	336
Figura 6.2-17 – Perfil de concentração do nitrato ao longo do biorreator, obtidos numericamente pelo modelo de duas equações, na fase líquida e na superfície da biopartícula.	337
Figura 6.2-18 – Perfil de concentração do nitrato no interior do biofilme, para diferentes posições dentro do biorreator.	338
Figura 6.2-19 – Perfil de concentração do nitrato ao longo do biorreator para diferentes valores do coeficiente convectivo de transferência de massa.	339
Figura 6.2-20 – Perfil de concentração do nitrito no interior do biorreator, para diferentes valores do coeficiente convectivo de transferência de massa.	340

Figura 6.2-21 – Perfil de concentração do nitrato ao longo do biorreator para diferentes valores do coeficiente de difusão efetivo no biofilme.	341
Figura 6.2-22 – Perfil de concentração do nitrito ao longo do biorreator, para diferentes valores do coeficiente de difusão efetivo no biofilme.	341
Figura 6.2-23 – Perfil de concentração do nitrato no interior do biofilme, para $z = 0,7\text{m}$, variando-se o $Deff$	342
Figura 6.2-24 – Perfil de concentração do nitrato ao longo do biorreator, variando-se o coeficiente de dispersão total.	343
Figura 6.2-25 – Perfil de concentração do nitrito ao longo do biorreator, para diferentes valores do coeficiente de dispersão total.	344
Figura 6.2-26 – Perfil de concentração do benzeno ao longo do biorreator, para o Caso A e B, obtidos experimentalmente e numericamente.	346
Figura 6.2-27 – Perfil de concentração do benzeno ao longo do biorreator, para o Caso A e o Caso B.	347
Figura 6.2-28 – Perfil de concentração do benzeno ao longo do biofilme para diferentes posições no biorreator, para o Caso A.	348
Figura 6.2-29 – Perfil de concentração do benzeno ao longo do biorreator, variando-se o coeficiente convectivo de transferência de massa.	349
Figura 6.2-30 – Perfil de concentração do benzeno ao longo do biorreator, variando-se o coeficiente de difusão efetivo.	350
Figura 6.2-31 – Perfil de concentração do benzeno ao longo do biorreator, utilizando-se diferentes valores do coeficiente de dispersão total.	350
Figura 6.2-32 – Perfil de concentração do benzeno ao longo do biofilme, variando-se o coeficiente de difusão efetivo.	351
Figura 6.2-33 – Perfil de concentração dos compostos benzeno, tolueno e <i>o</i> -xileno ao longo do biorreator, para uma velocidade de $2,13 \times 10^{-3} \text{ m.s}^{-1}$	353

Figura 6.2-34 – Perfil de concentração dos compostos benzeno, tolueno e <i>o</i> -xileno ao longo do biorreator, para uma velocidade de $8,31 \times 10^{-3} \text{ m.s}^{-1}$	353
Figura A.1 – Curva de calibração da albumina bovina.	391
Figura B-1 – Curva de concentração do benzeno (a), tolueno (b) e <i>o</i> -xileno (c), em relação ao tempo obtidos experimentalmente (monocomponente), para a concentração inicial de 40 mg.L^{-1} e simulações do modelo de Monod e Andrews para cada composto.	396
Figura B-2 – Curva de concentração do benzeno (a), tolueno (b) e <i>o</i> -xileno (c), em relação ao tempo obtidos experimentalmente (monocomponente), com a concentração inicial de 60 mg.L^{-1} e simulações do modelo de Monod e Andrews para cada composto.	398
Figura B-3 – Curva de concentração do benzeno e do tolueno, com a concentração inicial de 20 mg.L^{-1} de cada composto, e os ajustes do modelo de inibição competitiva; incompetitiva; não competitiva; e modelo SKIP.	399
Figura B-4 – Curva de concentração do tolueno e do <i>o</i> -xileno, com a concentração inicial de 20 mg.L^{-1} de cada composto, e os ajustes do modelo de inibição competitiva; incompetitiva; não competitiva; e modelo SKIP.	400
Figura B-5 – Curva de concentração do benzeno e do <i>o</i> -xileno, com a concentração inicial de 40 mg.L^{-1} de cada composto, e os ajustes do modelo de inibição competitiva; incompetitiva; não competitiva; e modelo SKIP.	401
Figura B-6 – Curva de concentração do benzeno e do tolueno, com a concentração inicial de 40 mg.L^{-1} de cada composto, e os ajustes do modelo de inibição competitiva; incompetitiva; não competitiva; e modelo SKIP.	402
Figura B-7 – Curva de concentração do tolueno e do <i>o</i> -xileno, com a concentração inicial de 40 mg.L^{-1} de cada composto, e os ajustes do modelo de inibição competitiva; incompetitiva; não competitiva; e modelo SKIP.	403
Figura B-8 – Curva de concentração do benzeno e do <i>o</i> -xileno, com a concentração inicial de $(40 X + 20 B) \text{ mg.L}^{-1}$, e os ajustes	

do modelo de inibição competitiva; incompetitiva; não competitiva; e modelo SKIP.....	404
Figura B-9 – Curva de concentração do benzeno e do tolueno, com a concentração inicial de $(40 T + 20 B) \text{ mg.L}^{-1}$, e os ajustes do modelo de inibição competitiva; incompetitiva; não competitiva; e modelo SKIP.....	405
Figura B-10 – Curva de concentração do <i>o</i> -xileno e do tolueno, com a concentração inicial de $(40 X + 20 T) \text{ mg.L}^{-1}$, e os ajustes do modelo de inibição competitiva; incompetitiva; não competitiva; e modelo SKIP.....	406
Figura B-11 – Curva de concentração do benzeno e do <i>o</i> -xileno, com a concentração inicial de $(40 B + 20 X) \text{ mg.L}^{-1}$, e os ajustes do modelo de inibição competitiva; incompetitiva; não competitiva; e modelo SKIP.....	407
Figura B-12 – Curva de concentração do benzeno e do tolueno, com a concentração inicial de $(40 B + 20 T) \text{ mg.L}^{-1}$, e os ajustes do modelo de inibição competitiva; incompetitiva; não competitiva; e modelo SKIP.....	408
Figura B-13 – Curva de concentração do tolueno e do <i>o</i> -xileno, com a concentração inicial de $(40 T + 20 X) \text{ mg.L}^{-1}$, e os ajustes do modelo de inibição competitiva; incompetitiva; não competitiva; e modelo SKIP.....	409
Figura B-14 – Curva de concentração do benzeno e do <i>o</i> -xileno, com a concentração inicial de 60 mg.L^{-1} de cada composto, e os ajustes do modelo de inibição competitiva; incompetitiva; não competitiva; e modelo SKIP.....	410
Figura B-15 – Curva de concentração do benzeno e do tolueno, com a concentração inicial de 60 mg.L^{-1} de cada composto, e os ajustes do modelo de inibição competitiva; incompetitiva; não competitiva; e modelo SKIP.....	411
Figura B-16 – Curva de concentração do <i>o</i> -xileno e do tolueno, com a concentração inicial de 60 mg.L^{-1} de cada composto, e os ajustes do modelo de inibição competitiva; incompetitiva; não competitiva; e modelo SKIP.....	412
Figura B-17 – Curva de concentração do <i>o</i> -xileno e do benzeno, com a concentração inicial de $(60 X + 20 B) \text{ mg.L}^{-1}$, e os	

ajustes do modelo de inibição competitiva; incompetitiva; não competitiva; e modelo SKIP.	413
Figura B-18 – Curva de concentração do benzeno e do tolueno, com a concentração inicial de $(60 T + 20 B) \text{ mg.L}^{-1}$, e os ajustes do modelo de inibição competitiva; incompetitiva; não competitiva; e modelo SKIP.	414
Figura B-19 – Curva de concentração do <i>o</i> -xileno e do tolueno, com a concentração inicial de $(60 X + 20 T) \text{ mg.L}^{-1}$, e os ajustes do modelo de inibição competitiva; incompetitiva; não competitiva; e modelo SKIP.	415
Figura B-20 – Curva de concentração do <i>o</i> -xileno e do benzeno, com a concentração inicial de $(60 B + 20 X) \text{ mg.L}^{-1}$, e os ajustes do modelo de inibição competitiva; incompetitiva; não competitiva; e modelo SKIP.	416
Figura B-21 – Curva de concentração do tolueno e do benzeno, com a concentração inicial de $(60 B + 20 T) \text{ mg.L}^{-1}$, e os ajustes do modelo de inibição competitiva; incompetitiva; não competitiva; e modelo SKIP.	417
Figura B-22 – Curva de concentração do <i>o</i> -xileno e do tolueno, com a concentração inicial de $(60 T + 20 X) \text{ mg.L}^{-1}$, e os ajustes do modelo de inibição competitiva; incompetitiva; não competitiva; e modelo SKIP.	418
Figura B-23 – Curva de concentração do <i>o</i> -xileno e do benzeno, com a concentração inicial de $(60 X + 40 B) \text{ mg.L}^{-1}$, e os ajustes do modelo de inibição competitiva; incompetitiva; não competitiva; e modelo SKIP.	419
Figura B-24 – Curva de concentração do tolueno e do benzeno, com a concentração inicial de $(60 T + 40 B) \text{ mg.L}^{-1}$, e os ajustes do modelo de inibição competitiva; incompetitiva; não competitiva; e modelo SKIP.	420
Figura B-25 – Curva de concentração do <i>o</i> -xileno e do tolueno, com a concentração inicial de $(60 X + 40 T) \text{ mg.L}^{-1}$, e os ajustes do modelo de inibição competitiva; incompetitiva; não competitiva; e modelo SKIP.	421
Figura B-26 – Curva de concentração do <i>o</i> -xileno e do benzeno, com a concentração inicial de $(60 B + 40 X) \text{ mg.L}^{-1}$, e os	

ajustes do modelo de inibição competitiva; incompetitiva; não competitiva; e modelo SKIP.....	422
Figura B-27 – Curva de concentração do benzeno e do tolueno, com a concentração inicial de (60 B + 40 T) mg.L ⁻¹ , e os ajustes do modelo de inibição competitiva; incompetitiva; não competitiva; e modelo SKIP.....	423
Figura B-28 – Curva de concentração do <i>o</i> -xileno e do tolueno, com a concentração inicial de (60 T + 40 X) mg.L ⁻¹ , e os ajustes do modelo de inibição competitiva; incompetitiva; não competitiva; e modelo SKIP.....	424
Figura B-29 – Curva de concentração dos BTX, com a concentração inicial de 20 mg.L ⁻¹ de cada composto, e os ajustes do modelo de inibição competitiva; incompetitiva; não competitiva; e modelo SKIP.....	425
Figura B-30 – Curva de concentração dos BTX, com a concentração inicial de 40 mg.L ⁻¹ de cada composto, e os ajustes do modelo de inibição competitiva; incompetitiva; não competitiva e modelo SKIP.....	426
Figura B-31 – Curva de concentração dos BTX, com a concentração inicial de 60 mg.L ⁻¹ de cada composto, e os ajustes do modelo de inibição competitiva; incompetitiva; não competitiva e modelo SKIP.....	427
Figura B-32 – Curva de concentração dos BTX, com a concentração inicial de (20 B + 20 T + 60 X) mg.L ⁻¹ , e os ajustes do modelo de inibição competitiva; incompetitiva; não competitiva e modelo SKIP.....	428
Figura B-33 – Curva de concentração dos BTX, com a concentração inicial de (60 T + 20 B + 20 X) mg.L ⁻¹ , e os ajustes do modelo de inibição competitiva; incompetitiva; não competitiva e modelo SKIP.....	429
Figura B-34 – Curva de concentração dos BTX, com a concentração inicial de (60 T + 60 X + 20 B) mg.L ⁻¹ , e os ajustes do modelo de inibição competitiva; incompetitiva; não competitiva e modelo SKIP.....	430
Figura B-35 – Curva de concentração dos BTX, com a concentração inicial de (60 B + 20 X + 20 T) mg.L ⁻¹ , e os	

ajustes do modelo de inibição competitiva; incompetitiva; não competitiva e modelo SKIP..... 431

Figura B-36 – Curva de concentração dos BTX, com a concentração inicial de $(60 B + 60 X + 20 T) \text{ mg.L}^{-1}$, e os ajustes do modelo de inibição competitiva; incompetitiva; não competitiva e modelo SKIP..... 432

Figura B-37 – Curva de concentração dos BTX, com a concentração inicial de $(60 B + 60 T + 20 X) \text{ mg.L}^{-1}$, e os ajustes do modelo de inibição competitiva; incompetitiva; não competitiva e modelo SKIP..... 433

LISTA DE TABELAS

Tabela 2.2 – Modelos cinéticos para um único substrato (adaptado de TRIGUEROS, 2008).....	88
Tabela 4.1 – Valores da difusividade molecular dos compostos BTEX.....	176
Tabela 5.1 – Estrutura e massa molar dos compostos BTX.	208
Tabela 5.2 – Combinações binárias para cinéticas de biodegradação dos compostos BTX.	219
Tabela 5.3 – Combinações ternárias para cinéticas de biodegradação dos compostos BTX.	220
Tabela 6.1-1 – Parâmetros de equilíbrio das isotermas de adsorção dos compostos BTX (individuais) para o modelo de Langmuir.	224
Tabela 6.1-2 – Valores dos parâmetros estimados para a cinética de biodegradação individual dos compostos BTX – concentração inicial 20 mg.L^{-1} – Modelo Monod e Andrews.	256
Tabela 6.1-3 – Valores dos parâmetros estimados para a cinética de biodegradação individual dos compostos BTX – Concentração inicial 40 mg.L^{-1} – Modelo Monod e Andrews.	259
Tabela 6.1-4 – Valores dos parâmetros estimados para a cinética de biodegradação individual dos compostos BTX – Concentração inicial 60 mg.L^{-1} – Modelo Monod e Andrews.	260
Tabela 6.1-5 – Valores dos parâmetros estimados para a cinética de biodegradação bicomponente (BT, BX e TX) – Concentração inicial 20 mg.L^{-1} de cada composto.	264
Tabela 6.1-6 – Valores dos parâmetros estimados para a cinética de biodegradação bicomponente (BT, BX e TX) – Concentração inicial 20 mg.L^{-1} do primeiro composto e 40 mg.L^{-1} do segundo composto.	267
Tabela 6.1-7 – Valores dos parâmetros estimados para a cinética de biodegradação bicomponente (BT, BX e TX) – Concentração inicial 20 mg.L^{-1} do primeiro composto e 60 mg.L^{-1} do segundo composto.	269
Tabela 6.1-8 – Valores dos parâmetros estimados para a cinética de biodegradação bicomponente (BT, BX e TX) – Concentração	

inicial 40 mg.L ⁻¹ do primeiro composto e 20 mg.L ⁻¹ do segundo composto.	271
Tabela 6.1-9 – Valores dos parâmetros estimados para a cinética de biodegradação bicomponente (BT, BX e TX) – Concentração inicial 40 mg.L ⁻¹ do primeiro composto e 40 mg.L ⁻¹ do segundo composto.	272
Tabela 6.1-10 – Valores dos parâmetros estimados para a cinética de biodegradação bicomponente (BT, BX e TX) – Concentração inicial 40 mg.L ⁻¹ do primeiro composto e 60 mg.L ⁻¹ do segundo composto.	273
Tabela 6.1-11 – Valores dos parâmetros estimados para a cinética de biodegradação bicomponente (BT, BX e TX) – Concentração inicial 60 mg.L ⁻¹ do primeiro composto e 20 mg.L ⁻¹ do segundo composto.	274
Tabela 6.1-12 – Valores dos parâmetros estimados para a cinética de biodegradação bicomponente (BT, BX e TX) – Concentração inicial 60 mg.L ⁻¹ do primeiro composto e 40 mg.L ⁻¹ do segundo composto.	275
Tabela 6.1-13 – Valores dos parâmetros estimados para a cinética de biodegradação bicomponente (BT, BX e TX) – Concentração inicial 60 mg.L ⁻¹ do primeiro composto e 60 mg.L ⁻¹ do segundo composto.	276
Tabela 6.1-14 – Valores dos parâmetros estimados para a cinética de biodegradação tricomponente, concentração inicial 20B +20T + 20X mg.L ⁻¹	277
Tabela 6.1-15 – Valores dos parâmetros estimados para a cinética de biodegradação tricomponente, concentração inicial 20B + 20T +60X mg.L ⁻¹	279
Tabela 6.1-16 – Valores dos parâmetros estimados para a cinética de biodegradação tricomponente, concentração inicial 20B + 60T +20X mg.L ⁻¹	280
Tabela 6.1-17 – Valores dos parâmetros estimados para a cinética de biodegradação tricomponente, concentração inicial 20B + 60T +60X mg.L ⁻¹	281
Tabela 6.1-18 – Valores dos parâmetros estimados para a cinética de biodegradação tricomponente, concentração inicial 60 + 20 + 20 mg.L ⁻¹	282

Tabela 6.1-19 – Valores dos parâmetros estimados para a cinética de biodegradação tricomponente, concentração inicial 60B + 20T +60X mg.L ⁻¹	283
Tabela 6.1-20 – Valores dos parâmetros estimados para a cinética de biodegradação tricomponente, concentração inicial 60B + 60T +20X mg.L ⁻¹	284
Tabela 6.1-21 – Valores dos parâmetros estimados para a cinética de biodegradação tricomponente, concentração inicial 60B + 60T +60X mg.L ⁻¹	285
Tabela 6.1-22 – Valores dos parâmetros estimados para a cinética de biodegradação tricomponente, concentração inicial 40B + 40T +40X mg.L ⁻¹	286
Tabela 6.1-23 – Percentual de similaridade baseado no alinhamento do gene RNAr 16S do Domínio <i>Bacteria</i> do lodo obtido da Casan – Inóculo.	305
Tabela 6.1-24 – Percentual de similaridade baseado no alinhamento do gene RNAr 16S do Domínio <i>Bacteria</i> da amostra do biofilme presente na coluna.	306
Tabela 6.1-25 – Percentual de similaridade baseado no alinhamento do gene RNAr 16S do Domínio <i>Bacteria</i> da amostra do biofilme presente no biorreator.....	307
Tabela 6.1-26 – Resultados do teste de toxicidade aguda	309
Tabela 6.1-27 – Quantidade de biomassa por grama de suporte (mg _{ssv} .g _{suporte} ⁻¹).....	310
Tabela 6.2-1 – Parâmetros utilizados para o cálculo das condições restritivas específicas e para obtenção dos perfis de concentração.	316
Tabela 6.2-2 – Valores das condições restritivas específicas do modelo de uma equação.	316
Tabela 6.2-3 – Valores dos parâmetros para avaliação das condições restritivas específicas do modelo de duas equações.	317
Tabela 6.2-4 – Valores das condições restritivas do modelo matemático de duas equações.....	319
Tabela 6.2-5 – Valores do coeficiente convectivo de transferência de massa.	322

Tabela 6.2-6 – Valores do coeficiente de difusão efetivo do benzeno no biofilme.	324
Tabela 6.2-7 – Valores do coeficiente de dispersão total.....	326
Tabela 6.2-8 – Parâmetros necessários para a determinação dos perfis de concentração e das condições restritivas específicas.	334
Tabela 6.2-9 – Valores das condições restritivas específicas do modelo de uma equação.	335
Tabela 6.2-10 – Valores do coeficiente convectivo de transferência de massa, h.	339
Tabela 6.2-11 – Valores do coeficiente de difusão efetivo.	340
Tabela 6.2-12 – Valores do coeficiente de dispersão total na macroescala.....	343
Tabela 6.2-13 – Parâmetros necessários para a determinação dos perfis de concentração do benzeno e para o cálculo das condições restritivas.	345
Tabela 6.2-14 – Valores das condições restritivas específicas do modelo de uma equação.	345
Tabela 6.2-15 – Valores do coeficiente convectivo de transferência de massa.	348
Tabela 6.2-16 – Valores do coeficiente de difusão efetivo do benzeno no biofilme.	349
Tabela 6.2-17 – Valores do coeficiente de dispersão total.....	350
Tabela 6.2-18 – Parâmetros necessários para a determinação dos perfis de concentração do benzeno, tolueno e <i>o</i> -xileno e para o cálculo das condições restritivas específicas.	352
Tabela A.1 – Diluições da Albumina Bovina para preparação da curva de calibração.....	390
Tabela A.2 – Quantidade de proteína (mg.L ⁻¹) presente no carvão “virgem”, nos biorreatores em batelada, contínuo e em suspensão.....	391
Tabela A.3 – Quantidade de proteína por grama de suporte (mg _{proteína} /g _{suporte}).	392
Tabela C.1 – Reagentes e volumes utilizados na preparação das soluções desnaturantes.	436

LISTA DE SÍMBOLOS E ABREVIATURAS

A	Área de seção transversal	$[\text{m}^2]$
A_i	Coefficientes da equação discretizada onde $i = p, e, w, p'$	$[\text{adim.}]$
$A_{\gamma e}$	Área da fase γ na região de entrada e saída do domínio	$[\text{m}^2]$
$A_{\sigma e}$	Área da fase σ na região de entrada e saída do domínio	$[\text{m}^2]$
$A_{\beta e}$	Área da fase β na região de entrada e saída do domínio	$[\text{m}^2]$
$A_{\beta\sigma}$	Área superficial $\beta\sigma$ contida no volume de controle ($= A_{\sigma\beta}$)	$[\text{m}^2]$
$A_{\gamma\kappa}$	Área superficial $\gamma\kappa$ contida no volume de controle	$[\text{m}^2]$
$a_v _{\beta\sigma}$	Área superficial por unidade de volume na macroescala	$[\text{m}^{-1}]$
$a_v _{\gamma\kappa}$	Área superficial por unidade de volume na microescala	$[\text{m}^{-1}]$
$a_v _{\gamma\kappa} R_{mA\sigma}$	Velocidade máxima de reação da espécie química A	$[\text{mg.L}^{-1}.\text{s}^{-1}]$
$a_v _{\gamma\kappa} R_{mA\beta}$	Velocidade máxima de reação da espécie química A na fase β	$[\text{mg.L}^{-1}.\text{s}^{-1}]$
b_L	Parâmetro de afinidade da isoterma de Langmuir	$[\text{L.g}^{-1}]$
b	Variável de fechamento	$[-]$
$b_{A\beta}$	Variável de fechamento na fase β	$[-]$
$b_{A\sigma}$	Variável de fechamento na fase σ	$[-]$
C_A	Concentração pontual da espécie química A	$[\text{mg.L}^{-1}]$
$C_{A\beta}$	Concentração pontual da espécie química A na fase β	$[\text{mg.L}^{-1}]$
$C_{A\sigma}$	Concentração pontual da espécie química A na fase σ	$[\text{mg.L}^{-1}]$
$\{C_A\}$	Concentração média espacial da espécie química A , em condições de equilíbrio mássico local	$[\text{mg.L}^{-1}]$

$\langle C_A \rangle$	Concentração média superficial da espécie química A na microescala	$[\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}]$
\tilde{C}_A	Desvio espacial da concentração da espécie química A na microescala	$[\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}]$
$\langle C_A^* \rangle_{\gamma\kappa}$	Concentração média na área	$[\text{mg}\cdot\text{m}^{-2}]$
$\langle C_{A\beta} \rangle$	Concentração média superficial da espécie química A na fase β	$[\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}]$
$\langle C_{A\sigma} \rangle$	Concentração média superficial da espécie química A na fase σ	$[\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}]$
$\langle C_A \rangle^\gamma$	Concentração média intrínseca da espécie química A na fase γ	$[\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}]$
$\langle C_{A\beta} \rangle^\beta$	Concentração média intrínseca da espécie química A na fase β	$[\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}]$
$\langle C_{A\sigma} \rangle^\sigma$	Concentração média intrínseca da espécie química A na fase σ	$[\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}]$
$\tilde{C}_{A\beta}$	Desvio espacial da concentração da espécie química A na fase β	$[\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}]$
$\tilde{C}_{A\sigma}$	Desvio espacial da concentração da espécie química A na fase σ	$[\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}]$
$\langle C_A \rangle_{\gamma\kappa}$	Concentração média na área da espécie química A	$[\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}]$
$\langle \tilde{C}_{A\beta} \rangle$	Média do desvio espacial da concentração da espécie química A na fase β	$[\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}]$
C_e	Concentração do adsorbato na fase líquida no equilíbrio	$[\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}]$
d_p	Diâmetro da partícula	$[\text{m}]$
d_s	Diâmetro médio do suporte	$[\text{m}]$
dA	Elemento diferencial de área	$[\text{m}^2]$
dV	Elemento diferencial de volume	$[\text{m}^3]$
D	Diâmetro do biorreator	$[\text{m}]$
$Deff _{\beta\sigma}$	Difusividade efetiva na interface β - σ	$[\text{m}^2\cdot\text{s}^{-1}]$
$Deff _{\gamma\kappa}$	Difusividade efetiva na interface γ - κ	$[\text{m}^2\cdot\text{s}^{-1}]$
D_γ	Difusividade molecular da espécie química A na fase γ	$[\text{m}^2\cdot\text{s}^{-1}]$

D_{β}	Difusividade molecular da espécie química A na fase β	$[\text{m}^2.\text{s}^{-1}]$
D_{σ}	Difusividade molecular da espécie química A na fase σ	$[\text{m}^2.\text{s}^{-1}]$
D_{Aw}	Difusividade molecular da espécie química A em água	$[\text{m}^2.\text{s}^{-1}]$
$D_{\beta\sigma}$	Difusividade molecular mista da macroescala	$[\text{m}^2.\text{s}^{-1}]$
\mathcal{D}	Tensor dispersão hidrodinâmica	$[\text{m}^2.\text{s}^{-1}]$
D^* e D	Tensor dispersão total	$[\text{m}^2.\text{s}^{-1}]$
\mathcal{D}_{σ}^*	Tensor difusividade efetiva na fase σ	$[\text{m}^2.\text{s}^{-1}]$
\mathcal{D}_{β}^*	Tensor dispersão total na fase β	$[\text{m}^2.\text{s}^{-1}]$
DBO	Demanda Bioquímica de Oxigênio	$[\text{mg}.\text{L}^{-1}]$
DQO	Demanda Química de Oxigênio	$[\text{mg}.\text{L}^{-1}]$
$F(\vec{r}, t)$	Função genérica do raio e do tempo	$[-]$
FO	Função Objetivo	$[-]$
$G(r)$	Função genérica do raio	$[-]$
h	Coefficiente convectivo de transferência de massa	$[\text{m}.\text{s}^{-1}]$
$H(\vec{r})$	Função genérica do raio	$[-]$
$H(\vec{r}, t)$	Função genérica do raio e do tempo	$[-]$
I	Tensor identidade	$[-]$
I	Concentração do substrato de inibição	$[\text{mg}.\text{L}^{-1}]$
I_{ji}	Parâmetro de iteração do substrato j sobre o substrato i	$[-]$
$I(\vec{r})$	Função genérica do raio	$[-]$
k	Valor relativo à fase sólida da microescala	$[-]$
K_A	Constante de meia saturação relativo à espécie química A	$[\text{mg}.\text{L}^{-1}]$
K_S	Constante de saturação do substrato	$[\text{mg}.\text{L}^{-1}]$
K_i	Constante de inibição pelo substrato	$[\text{mg}.\text{L}^{-1}]$
K_M	Constante de meia saturação de Michaelis-Menten	$[\text{mg}.\text{L}^{-1}]$
K_{S_i}	Constante de saturação do substrato i	$[\text{mg}.\text{L}^{-1}]$

K_{S_j}	Constante de saturação do substrato j	[mg.L ⁻¹]
K_{max}	$= \mu_m^* X / Y_{x/s}$, Velocidade de degradação do substrato	[mg.L ⁻¹ .s ⁻¹]
K_p	Constante de inibição pelo produto	[mg.L ⁻¹]
$K_{A\beta}$	Constante de saturação da espécie química A na fase β	[mg.L ⁻¹]
L	Comprimento do biorreator	[m]
ℓ_i	($i = 1, 2, 3$), Vetor posição relacionado com a periodicidade do modelo estudado	[m]
ℓ_β	Comprimento característico associado com a fase β	[m]
ℓ_γ	Comprimento característico associado com a fase γ	[m]
ℓ_κ	Comprimento característico associado com a fase κ	[m]
ℓ_σ	Comprimento característico associado com a fase σ	[m]
$\ell_{\beta\sigma}$	Comprimento característico associado com a interface $\beta\sigma$	[m]
L_c	Comprimento característico associado com o termo $\bar{\nabla}\langle C_A \rangle^\gamma$	[m]
L_{c1}	Comprimento característico associado com o termo $\bar{\nabla}\bar{\nabla}\langle C_A \rangle^\gamma$	[m]
$L_{M\varepsilon}$	Comprimento característico definido pela Equação (3.1-55) para a fase σ	[m]
L_{M1}	Comprimento característico associado com a primeira derivada de $\langle C_{A\sigma} \rangle^\sigma$	[m]
L_ε	Comprimento característico associado com o termo $\bar{\nabla}\varepsilon$	[m]
M_B	Massa molar do solvente B	[g.mol ⁻¹]
$\bar{n}_{\beta\sigma}$	($= -\bar{n}_{\sigma\beta}$), Vetor unitário normal à área $A_{\beta\sigma}$	[-]
$\bar{n}_{\gamma\kappa}$	Vetor unitário normal à área $A_{\gamma\kappa}$	[-]
P	Concentração do produto	[mg.L ⁻¹]

Pe	Número de Peclet	[adim.]
Pe_m	Número de Peclet da malha	[adim.]
Q	Vazão volumétrica	$[m^3.L^{-1}]$
q_e	Concentração da espécie química na fase sólida	$[mg.g^{-1}]$
$q_{máx}$	Parâmetros da isoterma de Langmuir	$[mg.g^{-1}]$
\vec{r}	Vetor posição	[m]
R	Distância radial ao centro da partícula	[m]
r_o	Raio do volume de controle da microescala	[m]
R_0	Raio do volume de controle da macroescala	[m]
R_{max}	Velocidade máxima de reação de biodegradação do substrato	$[mg.L^{-3}.s^{-1}]$
R_{mA}	Velocidade máxima de biodegradação por unidade de área	$[mg.L^{-2}.s^{-1}]$
$R_{mA\beta}$	Velocidade máxima de biodegradação da espécie química A na fase β por unidade de volume	$[mg.L^{-3}.s^{-1}]$
r_A^m	Velocidade de reação relativa à espécie química A	$[mg.L^{-1}.s^{-1}]$
r_A^n	Velocidade de reação da espécie química A , na superfície da célula microbiana	$[mg.s^{-1}.m^{-2}]$
r_e, r_w	Raio na face “e”, e raio na face “w”, respectivamente.	[m]
Re	Número de Reynolds	[adim.]
Re_p	Número de Reynolds da partícula	[adim.]
S^ϕ	Termo fonte	[-]
S	Concentração de substrato	$[mg.L^{-1}]$
S_0	Concentração do substrato no tempo inicial	$[mg.L^{-1}]$
S_i e S_j	Concentração de substrato i e j , respectivamente	$[mg.L^{-1}]$
s	Variável de fechamento, associada com a microescala	[-]
t	Tempo	[s]
t^*	Tempo característico do processo	[s]
T	Temperatura	[k]

u_b	Velocidade média do fluido	[m.s ⁻¹]
\vec{u}_σ	Vetor definido pela Equação (3.2-257)	[-]
\vec{u}_β	Vetor definido pela Equação (3.2-249)	[-]
V_ω	Volume de controle da macroescala	[m ³]
V_σ	Volume da microescala, (=V _γ +V _κ)	[m ³]
V_β	Volume da fase β	[m ³]
V_σ	Volume da fase σ	[m ³]
V_σ	Volume da macroescala	[m ³]
V_γ	Volume da fase γ	[m ³]
V_κ	Volume da fase κ	[m ³]
V_A	é o volume do soluto A	[m ³]
v_β	Velocidade do fluido	[m.s ⁻¹]
$\langle v_\beta \rangle^\beta$	Velocidade média intrínseca do fluido	[m.s ⁻¹]
\tilde{v}_β	Desvio espacial da velocidade	[m.s ⁻¹]
$\langle \tilde{v}_\beta \rangle$	Média do desvio espacial da velocidade	[m.s ⁻¹]
X	Concentração de micro-organismos	[mg.L ⁻¹]
X ₀	Concentração de micro-organismos no instante inicial	[mg.L ⁻¹]
X ^{exp}	Valor experimental	[-]
X ^{exp*}	Máximo valor experimental	[-]
X ^{pred}	Valor predito pelo modelo	[-]
\bar{x}	Vetor posição que localiza o centroide do volume de controle na macro e microescala	[m]
Y _{X/S}	Fator de conversão substrato a células	[$\frac{\text{mg}_{\text{células}}}{\text{mg}_{\text{substrato}}}$]
\bar{y}_β	Vetor posição relativo ao centroide que localiza os pontos na fase β da macroescala	[m]
\bar{y}_γ	Vetor posição relativo ao centroide que localiza os pontos na fase γ da microescala	[m]
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	[adim.]
ε_γ	Porosidade da fase fluida na microescala	[adim.]
ε_σ	Porosidade da fase sólida na macroescala	[adim.]
ε_β	Porosidade da fase fluida na macroescala	[adim.]
ρ_b	Massa específica do biofilme seco	[mg.m ⁻³]
θ	Parâmetro ponderal	[-]
ρ_β	Massa específica do fluido	[mg.m ⁻³]
ρ_p	Massa específica da partícula	[mg.L ⁻¹]
ρ_σ	Massa específica do biofilme	[mg.L ⁻¹]
ρ_s	Massa específica do suporte	[mg.L ⁻¹]
μ_B	Viscosidade dinâmica do fluido	[mg.m ⁻¹ .s ⁻¹]
δ	Espessura do biofilme	[μ m]
δ_f	Espessura da camada de filme estagnada	[μ 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	[h ⁻¹]
$\mu_{máx}^*$	Velocidade específica máxima de crescimento	[h ⁻¹]
O	Representa a ordem de grandeza de algum parâmetro	[-]
ω	Variável de fechamento associada com a fase σ	[mg.L ⁻¹]
φ	Variável de fechamento associada com a fase β	[mg.L ⁻¹]
ψ	Variável de fechamento associada com a fase γ	[mg.L ⁻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	[nm]
ϕ_0	Módulo de Thiele	[adim.]
τ	Fator de tortuosidade	[adim.]

Índices Inferiores

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

Índices Superiores

0	Condição inicial
n	Contador
t	Tempo

SUMÁRIO

CAPÍTULO I – INTRODUÇÃO	45
1.1 Contextualização do Tema.....	45
1.2 Justificativa do Trabalho.....	47
1.3 Objetivo Geral do Trabalho	49
1.4 Objetivos Específicos do Trabalho	49
1.5 Organização da Tese.....	50
CAPÍTULO II – REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	53
2.1 Aspectos Gerais da Contaminação da Água	53
2.2 Efluentes Líquidos nas Refinarias de Petróleo	54
2.3 Toxicidade dos Compostos BTX.....	56
2.4 Tratamento dos Efluentes	59
2.4.1 Tratamento Biológico dos Compostos BTX.....	59
2.5 Biofilmes.....	65
2.6 Determinação da Biomassa.....	68
2.7 Biorreatores.....	70
2.8 Biodegradação dos Compostos BTX	77
2.8.1 Rotas Enzimáticas.....	81
2.8.2 Identificação de Micro-organismos	84
2.9 Cinética de Degradação	85
2.9.1 Modelo de Inibição Competitiva	89
2.9.2 Modelo de Inibição não Competitiva.....	90
2.9.3 Modelo de Inibição Acompetitiva	90
2.9.4 Modelo SKIP	91
2.9.5 Inibição pelo Produto.....	91
2.9.6 Balanço de Massa para o Processo em Batelada.....	92
2.9.7 Métodos de Estimação de Parâmetros Cinéticos	93
2.10 Modelagem Matemática de Biorreatores com Biofilme	96
CAPÍTULO III – MODELAGEM MATEMÁTICA	101
3.1 Modelagem Matemática da Microescala	102
3.1.1 Problema de Fechamento na Microescala.....	116
3.1.2 Forma Fechada da Equação para a Microescala	130
3.2 Modelagem Matemática da Macroescala.....	133
3.2.1 Problema de Fechamento na Macroescala.....	147
3.2.2 Equação Média da Macroescala.....	162

3.3	Condição de Equilíbrio Mássico Local – Modelo Pseudo-Homogêneo.....	169
CAPÍTULO IV – PARÂMETROS DO MODELO E METODOLOGIA NUMÉRICA.....		
4.1	Determinação dos Parâmetros do Processo	173
4.1.1	Porosidade	173
4.1.2	Massa Específica do Biofilme Seco	174
4.1.3	Massa Específica da Partícula	174
4.1.4	Velocidade Média Intrínseca	175
4.1.5	Coefficiente de Dispersão Total na Macroescala.....	175
4.1.6	Difusividade Efetiva na Microescala.....	176
4.1.7	Difusividade Efetiva na Macroescala	178
4.1.8	Área Superficial por Unidade de Volume	178
4.1.9	Coefficiente Convectivo de Transferência de Massa.....	179
4.1.10	Parâmetros Cinéticos	181
4.2	Metodologia Numérica	182
4.2.1	Método de Volumes Finitos	183
4.2.2	Discretização das Equações pelo Método de Volumes Finitos.....	183
4.2.2.1	Discretização do Modelo Pseudo-Homogêneo	184
4.2.2.2	Discretização do Modelo de Duas Equações.	192
4.2.3	Algoritmo para Solução Numérica dos Modelos Propostos	203
CAPÍTULO V – MATERIAL E MÉTODOS.....		
5.1	Material.....	205
5.1.1	Configuração do Reator Aeróbio Contínuo.....	205
5.1.2	Configuração dos Reatores em Batelada	206
5.1.3	Material Suporte para Imobilização da Biomassa – Carvão Ativado.....	207
5.1.4	Solução de Macro e Micro Nutrientes	207
5.1.5	Compostos Orgânicos.....	208
5.1.6	Inóculo.....	209
5.2	Métodos Analíticos.....	209
5.2.1	Sólidos Totais, Sólidos Voláteis Totais e Sólidos Suspensos Voláteis	209
5.2.2	Concentração de Oxigênio.....	209
5.2.3	pH.....	209
5.2.4	Quantificação da Biomassa	209
5.2.5	Análises Cromatográficas.....	210

5.2.6	Exames Microbiológicos	211
5.2.7	Identificação dos Micro-organismos – Análises de Biologia Molecular	212
5.3	Procedimento Experimental.....	213
5.3.1	Imobilização da Biomassa	213
5.3.2	Operação do Sistema Contínuo.....	215
5.3.3	Teste de Solubilidade.....	216
5.3.4	Teste de Volatilização.....	217
5.3.5	Teste de Adsorção.....	217
5.3.6	Obtenção das Cinéticas de Degradação em Batelada	218
5.3.7	Teste de Toxicidade.....	221
5.3.8	Quantificação da Biomassa Aderida.....	222
CAPÍTULO VI – RESULTADOS E DISCUSSÕES.....		223
6.1	Resultados Experimentais.....	223
6.1.1	Teste de Adsorção.....	223
6.1.2	Curvas de Degradação dos Compostos BTX em Batelada	226
6.1.2.1	Curvas de degradação dos compostos BTX individuais	226
6.1.2.2	Curvas de degradação dos compostos BTX na mistura bicomponentes.....	229
6.1.2.3	Curvas de degradação dos compostos BTX tricomponentes	241
6.1.2.4	Curvas de degradação dos compostos BTX mono, bi e tricomponente	247
6.1.3	Avaliação dos Modelos Cinéticos na Biodegradação dos Compostos BTX.....	254
6.1.3.1	Modelos cinéticos na biodegradação dos compostos BTX individuais	254
6.1.3.2	Modelos cinéticos na biodegradação dos compostos BTX bicomponente e tricomponente.....	260
6.1.4	Perfis de Concentração dos Compostos BTX – Processo Contínuo.	288
6.1.5	Análise Microbiológica.....	298
6.1.6	Identificação dos Micro-organismos Presentes no Biofilme	302
6.1.7	Teste de Toxicidade.....	309
6.1.8	Quantificação da biomassa	310
6.2	Resultados Numéricos	312
6.2.1	Teste da Malha Computacional e do Passo de Tempo...	312

6.2.2	Validação da Modelagem Matemática e da Metodologia Numérica e Análise de Sensibilidade Paramétrica.....	315
6.2.2.1	Validação dos modelos propostos para o Caso 1 e análises.....	315
6.2.2.2	Validação dos modelos propostos para o Caso 2 e análises.....	332
6.2.2.3	Validação dos modelos propostos para o Caso 3 e análises.....	344
CAPÍTULO VII – CONCLUSÕES		355
7.1	Conclusões.....	355
7.2	Sugestões.....	359
REFERÊNCIAS.....		361
APÊNDICE A.....		389
APÊNDICE B.....		395
APÊNDICE C.....		435

CAPÍTULO I – INTRODUÇÃO

1.1 CONTEXTUALIZAÇÃO DO TEMA

O crescimento da população acompanhado de novos padrões de consumo e produção resulta em quantidades de resíduos e substâncias tóxicas poluentes com efeitos desastrosos na biodiversidade. A poluição dos rios, lagos, zonas costeiras e baías tem causado degradação ambiental contínua por despejo de volumes crescentes de resíduos e dejetos industriais. O lançamento de efluentes não tratados aumentou dramaticamente nas últimas décadas, com impactos eutróficos severos sobre a fauna, flora e sobre os próprios seres humanos. Estes e diversos outros problemas ambientais globais estão afligindo a humanidade, pois a cada ano a degradação do meio ambiente vem crescendo de forma descontrolada, deteriorando-se a qualidade de vida das populações.

Uma das grandes preocupações dos órgãos ambientais está relacionada à preservação dos recursos hídricos, cuja contaminação pode inviabilizar a exploração de aquíferos. A prática mais comum, no Brasil, para disposição dos dejetos líquidos, tem sido o lançamento destes em cursos de água mais próximos à estação de tratamento de efluentes, ou na rede de esgoto. Devido às características dos efluentes, há o agravamento do grau de poluição dos corpos receptores, contribuindo para a crescente degradação do meio ambiente, bem como para a perda da qualidade de vida das populações existente a jusante desses lançamentos.

Dentre as diversas atividades antrópicas responsáveis pela poluição, a indústria de refino do petróleo acarreta na geração de uma quantidade significativa de resíduos potencialmente poluidores; potencial este, provocado pela presença de frações de hidrocarbonetos alifáticos e aromáticos e também compostos organoclorados. Os compostos aromáticos são acumulados nos corpos receptores devido às suas características recalcitrantes, causando o aumento da demanda de oxigênio dissolvido no meio (FÉLIX et al., 2006). Atualmente é crescente a busca pela remoção deste tipo de composto recalcitrante do ambiente, e neste contexto a atividade microbiana destaca-se como importante fator na eliminação de poluentes químicos. Apesar da composição do petróleo (óleos refinados e resíduos petroquímicos) ser muito variável, as estratégias utilizadas para a biodegradação têm sido muito similares (ROSATO, 1997). Em especial, os efluentes líquidos das indústrias químicas e petroquímicas contêm diversos contaminantes

orgânicos tóxicos, dentre eles destacam-se os compostos benzeno, tolueno e xileno, conhecidos coletivamente por BTX que, frequentemente, poluem o meio ambiente em consequência de descartes industriais e derramamentos de combustíveis.

Estes compostos apresentam um potencial de poluição elevado, devido a suas propriedades neurotóxicas, carcinogênicas e teratogênicas, representando um sério risco ao meio ambiente e ao ser humano (JO et al., 2008). A USEPA (*United States Environmental Protection Agency*) classificou estes compostos como poluentes de prioridade química devido às suas propriedades tóxicas (SEMPLE et al., 1998; JO et al., 2008). Eles são poderosos depressores do sistema nervoso central, apresentando toxicidade crônica e potencial mutagênico, mesmo em pequenas concentrações, sendo o benzeno o mais tóxico dentre os BTX, devido a sua confirmada ação carcinogênica, podendo causar leucemia e tumores em múltiplos órgãos (MURATA et al., 1999; PARASELLIA et al., 2009). Uma exposição aguda por inalação ou ingestão pode causar até mesmo a morte de uma pessoa (JO et al., 2008).

Diversos processos que envolvem princípios físicos e químicos são utilizados para o tratamento destes contaminantes. Apesar da capacidade destes processos em remover BTX, alguns são tecnicamente menos atrativos pelo fator econômico e por razões de segurança. Dentre as tecnologias utilizadas, a biodegradação vem despontando como uma técnica bastante eficaz e potencialmente rentável para o tratamento de compostos tóxicos (BERTIN et al., 2007).

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 (LITTLEJOHNS e DAUGULIS, 2008), além de que os micro-organismos possuem a habilidade de se adaptar a diferentes condições ambientais e de ajustar seu metabolismo a novos substratos. No entanto, o tratamento biológico é limitado, devido à toxicidade de alguns compostos, ou à formação de produtos parcialmente oxidados que podem até ser mais tóxicos e mutagênicos do que o hidrocarboneto original, tornando o processo de biodegradação mais lento, especialmente para altas concentrações do contaminante (PRPICH e DAUGULIS, 2005).

Nos últimos anos, os maiores avanços na área de tratamento biológico de efluentes foram alcançados através de processos que utilizam biofilmes suportados em materiais particulados. Esses processos apresentam diversas vantagens quando comparados aos processos convencionais, entre elas pode-se citar a maior concentração

de biomassa retida com maior atividade metabólica; aplicação de maior carga orgânica; instalações mais compactas; possuem maior capacidade de tolerar poluentes recalcitrantes e tóxicos, bem como outras condições ambientais adversas que os processos convencionais (GUELLI U. DE SOUZA et al., 2008; MELLO et al., 2010).

No contexto da sustentabilidade busca-se um tratamento biológico para efluentes de indústrias petroquímicas e químicas, visando à retirada dos compostos recalcitrantes. Com esta finalidade, torna-se necessário o estudo de processos que sejam capazes de eliminar a toxicidade dos compostos presentes em efluentes petroquímicos.

As operações favoráveis para operar plantas industriais que visam à biodegradação de compostos químicos podem ser previstas 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.

1.2 JUSTIFICATIVA DO TRABALHO

O refino do petróleo acarreta a geração de uma quantidade significativa de resíduos potencialmente poluidores. Ao serem lançados em corpos d'água, os efluentes das indústrias petrolíferas provocam um desequilíbrio no ambiente, por transportarem compostos de difícil degradação. No intuito de minimizar os impactos causados pelos despejos dos efluentes desta atividade industrial, torna-se prioritário estudar sua biodegradação, principalmente no que se refere aos compostos BTX.

Devido à atual preocupação com a economia de água e às leis para descarte de efluentes industriais cada vez mais rigorosas, tem-se a necessidade de realizar melhorias nos sistemas de tratamento destes efluentes. Para as indústrias, a busca de novas tecnologias se deve à necessidade de obtenção de processos mais eficientes na remoção dos

contaminantes, processos menos onerosos, de menor custo de instalação e operação, unidades mais compactas que operem com maior flexibilidade e com bom desempenho na remoção dos compostos tóxicos (GUELLI U. DE SOUZA et al., 2008; MELLO et al., 2010).

Considerando estes aspectos, estudos estão sendo realizados para desenvolver unidades de tratamentos de efluentes que apresentem um bom desempenho na remoção de compostos tóxicos, e neste contexto a atividade microbiana destaca-se como importante fator na eliminação de poluentes químicos.

Os trabalhos apresentados na literatura, em que utilizam biorreatores com biofilme suportado em materiais sólidos tem-se consolidado como sistema viável no tratamento de compostos tóxicos, tanto no que diz respeito ao bom desempenho dos biorreatores, quanto à estabilidade alcançada no processo. Sob o ponto de vista econômico e operacional os biorreatores com biofilme apresentam inúmeras vantagens com baixo custo operacional, quando comparado a outras tecnologias utilizadas para a biodegradação.

Nos últimos anos, inúmeros trabalhos foram publicados com o objetivo de biodegradar compostos tóxicos como os BTX; no entanto, as informações a respeito das interações existentes entre eles durante a biodegradação para processos que utilizam biofilmes ainda são escassas. Grande parte dos estudos são realizados com culturas puras ou até mesmo culturas mistas, porém para processos reais a utilização destas culturas, se torna impraticável por estar se tratando de efluente e a não contaminação dos biorreatores seria praticamente impossível, tornando o processo inviável economicamente, pois seria necessário um sistema de esterilização eficiente para evitar a contaminação.

Logo o estudo da biodegradação dos compostos BTX em biorreatores utilizando biofilmes suportados em carvão ativado, no qual a biomassa mista é proveniente de uma estação de tratamento de efluentes, torna-se necessário por estar mais próximo da realidade das indústrias.

A realização de estudos que relatam a biodegradação dos compostos BTX, com o objetivo de eliminá-los dos efluentes industriais ou deixá-los em níveis previstos pelos órgãos de fiscalização ambiental, é crucial para o desenvolvimento de novas estratégias de remediação. Para isso, o conhecimento de cinéticas de biodegradação e a relação entre múltiplos substratos presentes no meio são fundamentais para a otimização e para a predição da taxa de remoção dos poluentes e alcance de tecnologias mais eficientes.

A modelagem matemática juntamente com o algoritmo computacional é considerada uma ferramenta essencial no entendimento e na previsão da evolução dos fenômenos físicos, químicos, biológicos.

1.3 OBJETIVO GERAL DO TRABALHO

Neste sentido, o presente trabalho tem como objetivo geral aplicar o biofilme (micro-organismos aderidos em carvão ativado) na biodegradação dos compostos benzeno, tolueno e *o*-xileno, individualmente e em mistura, e avaliar possíveis interações existentes durante sua biodegradação. Obter os parâmetros cinéticos da biodegradação dos compostos BTX em um processo batelada. Também será desenvolvido um modelo matemático de duas equações para descrever o processo de biodegradação de compostos tóxicos. Este modelo poderá ser utilizado para auxiliar as indústrias na previsão e no desempenho de situações reais com estes compostos.

O estudo experimental e computacional da biodegradação dos compostos BTX, desenvolvidos neste trabalho, possibilitará às Indústrias de Petróleo, Gás e Petroquímica prever o desempenho de um biorreator, com biofilme, para remover os compostos BTX em diferentes condições operacionais, podendo ser utilizado para determinar as melhores condições de operação do sistema, sem a necessidade de testes experimentais. Simulações com o modelo matemático completo do biorreator economizam tempo e dinheiro e, além disso, eliminam possíveis erros durante o desenvolvimento dos processos e projetos do reator, resultando na interpretação final de sistemas biotecnológicos sofisticados.

1.4 OBJETIVOS ESPECÍFICOS DO TRABALHO

Este trabalho tem como objetivos específicos:

- adaptar os micro-organismos obtidos de uma estação de tratamento de esgoto doméstico a um meio contendo os compostos BTX;
- obter com base em experimentos, em processo batelada, os parâmetros cinéticos da biodegradação dos compostos BTX individuais e em mistura binárias e ternárias, utilizando o biofilme suportado em carvão ativado;

- avaliar a eficiência na remoção dos compostos BTX experimentalmente, em um processo contínuo, utilizando uma coluna preenchida com biofilme em leito fixo, para diferentes concentrações e vazões de entrada;
- avaliar a toxicidade do efluente sintético contendo os compostos BTX, após seu tratamento biológico na coluna com biofilme, para verificar se o processo proposto é capaz de eliminar, ou minimizar a toxicidade destes compostos;
- desenvolver um modelo matemático que representa o processo de transferência de massa com reação bioquímica, em um sistema heterogêneo, composto de duas fases, utilizando o Método da Média no Volume;
- desenvolver um algoritmo numérico para simular o processo de biodegradação dos compostos BTX utilizando o modelo matemático proposto, e utilizando outro modelo matemático da literatura;
- corroborar os resultados obtidos pela modelagem matemática e simulação numérica utilizando os resultados obtidos da literatura e obtidos experimentalmente neste trabalho;
- realizar uma análise de sensibilidade paramétrica do processo de biodegradação.

1.5 ORGANIZAÇÃO DA TESE

O presente trabalho é composto por sete capítulos, em que este apresenta a contextualização da pesquisa, os objetivos a serem alcançados e apresenta também a estrutura da tese organizada nos capítulos seguintes:

Capítulo 2 – Revisão Bibliográfica – aborda uma revisão bibliográfica referente ao processo de biodegradação dos compostos BTX, salientando os principais estudos sobre as interações existentes durante a biodegradação destes compostos; as cinéticas de biodegradação e a modelagem matemática deste processo.

Capítulo 3 – Modelagem Matemática – é proposto um modelo matemático que se baseia na lei da conservação da espécie química,

desenvolvido a partir da microescala. A equação obtida na microescala é transportada para a macroescala, conduzindo, assim, informações da microescala para a macroescala. O modelo matemático final é composto por duas equações, uma para a fase fluida e outra para a fase sólida. Este modelo descreve o processo de biodegradação em biorreatores.

Capítulo 4 – Parâmetros do Modelo e Metodologia Numérica – neste capítulo são apresentadas as correlações utilizadas para avaliação dos parâmetros inerentes ao processo de biodegradação. São apresentados também os procedimentos numéricos utilizados para resolução das equações diferenciais parciais obtidas no capítulo de modelagem matemática.

Capítulo 5 – Metodologia experimental – este capítulo apresenta a metodologia utilizada para a realização dos experimentos de biodegradação dos compostos BTX, sejam estes em batelada ou contínuo em leito fixo, juntamente com os materiais utilizados.

Capítulo 6 – Resultados e Discussões – este capítulo é dividido em duas partes, uma em que são apresentados os resultados obtidos experimentalmente tanto em batelada quanto contínuo, e a outra parte, na qual são apresentados os resultados da validação do código computacional bem como do modelo proposto, e os resultados numéricos. Também é apresentado um estudo de sensibilidade paramétrica para algumas situações de biodegradação.

Capítulo 7 – Conclusões e Sugestões – são , neste capítulo, as principais conclusões obtidas neste trabalho, bem como sugestões para o desenvolvimento de trabalhos futuros.

CAPÍTULO II – REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

A revisão bibliográfica foi focada em trabalhos concernentes ao entendimento do processo de transferência de massa em um reator biológico com biofilme fixo, 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 apresentadas na literatura. Foi dada ênfase à Indústria Petroquímica, bem como à geração de efluentes e à toxicidade dos compostos BTX.

2.1 ASPECTOS GERAIS DA CONTAMINAÇÃO DA ÁGUA

As preocupações relacionadas ao potencial de contaminação de solos e águas por vazamento/derramamento de combustíveis e/ou por descarte de efluentes não tratados ou tratados de forma indevida vêm crescendo nos últimos anos, pois a degradação do meio ambiente está crescendo de forma descontrolada, deteriorando a qualidade de vida das populações.

A escalada do progresso tecnológico pode ser medida pelo seu poder de controlar e transformar a natureza. Quanto mais rápido o desenvolvimento tecnológico, maior o ritmo de alterações provocadas no meio ambiente. Cada nova fonte de energia dominada pelo homem produz determinado tipo de desequilíbrio ecológico e de poluição.

A poluição ambiental caracteriza-se pela presença de resíduos sólidos, líquidos ou gasosos em quantidade superior à capacidade do meio ambiente de absorvê-los num curto tempo. As diferentes formas de poluição afetam a composição e o equilíbrio da atmosfera, das águas, do solo e do subsolo, interferem na cadeia alimentar, alteram os mecanismos naturais de proteção do planeta, prejudicam as espécies animais e vegetais existentes e podem ameaçar sua reprodução.

A Lei nº 6.938, de 31/07/81, que trata da Política Nacional de Meio Ambiente, define a poluição como sendo "a degradação da qualidade ambiental resultante de atividades que direta ou indiretamente prejudiquem a saúde, a segurança e o bem-estar da população, criem condições adversas às atividades socioeconômicas, afetem desfavoravelmente a biota, afetem condições estéticas ou sanitárias do meio ambiente e lancem matérias ou energia em desacordo com os padrões ambientais estabelecidos". A poluição ambiental ocorre apenas quando uma contaminação produz danos a organismos, populações ou comunidades biológicas e ao ser humano (LANDIS e YU, 1995).

Os efluentes líquidos ao serem despejados com os seus poluentes característicos causam a alteração de qualidade nos corpos receptores e, conseqüentemente, a sua poluição (degradação). Historicamente o desenvolvimento urbano e industrial ocorreu ao longo dos rios devido à disponibilidade de água para abastecimento e a possibilidade de utilizar o rio como corpo receptor dos dejetos. O fato preocupante é o aumento tanto das populações quanto das atividades industriais e o número de vezes que um mesmo rio recebe dejetos urbanos e industriais, sendo depois utilizado como manancial para a próxima cidade ribeirinha.

De acordo com Damasceno et al. (2007), as águas residuárias geradas pelas indústrias petroquímicas apresentam os mesmos constituintes tóxicos e de difícil degradação (recalcitrantes) que o petróleo e seus derivados, fazendo com que o lançamento dos resíduos, ou o derramamento de combustíveis, nos corpos d'água receptores ou no solo, venham causar graves contaminações. Por este motivo, a contaminação do solo e das águas por estes produtos tem sido alvo de extensas pesquisas nos últimos anos.

O ponto fundamental é compatibilizar a produção industrial com a conservação do meio ambiente que cerca o homem. Somente a utilização de técnica de controle não é suficiente, mas é importante a busca incessante da eficiência industrial, sem a qual a indústria torna-se obsoleta e é fechada pelo próprio mercado. A poluição hídrica deve ser controlada utilizando-se sistemas de tratamento de efluentes líquidos adequados para cada processo industrial.

2.2 EFLUENTES LÍQUIDOS NAS REFINARIAS 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 efluentes líquidos podem apresentar composição e tipo variado, como ocorre nos casos dos efluentes gasosos e resíduos sólidos, sendo que estas características dependem da fonte geradora, dos procedimentos de minimização e do nível do tratamento.

A geração de efluentes líquidos nas unidades petroquímicas geralmente pode ser categorizada da seguinte forma (MARINO, 2005):

- a) águas residuárias contendo a matéria-prima principal ou produto;

- b) águas residuárias contendo subprodutos produzidos durante as reações;
- c) águas provenientes de derrames, fugas por gotejamentos e outros, lavagem de reatores ou pontos de transbordamento;
- d) águas provenientes de torres de resfriamento, da condensação de vapor, de água de lavagem geral;
- e) águas pluviais.

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. De acordo com Szklo et al. (2004), mesmo com os avanços tecnológicos que vêm acontecendo ao longo dos anos, muitas das técnicas utilizadas nos parques de refino atuais são relativamente primárias, não havendo grandes mudanças tecnológicas. Isto ocorre devido à longa vida útil dos equipamentos utilizados na indústria e a possibilidade de se adaptar seus processos para se atingir as especificações de produto sem grandes mudanças nos equipamentos produtivos, conferindo às refinarias de petróleo certo grau de flexibilidade no médio/longo prazo.

Conforme NIEAD/COPPE (2002) apud Szklo et al. (2004), uma refinaria antiga, que processa 100.000 barris/dia, apresenta uma vazão de efluentes de aproximadamente $87,3 \times 10^8 \text{ L.dia}^{-1}$ com 5680 kg.dia^{-1} de DBO, enquanto que em uma refinaria típica a vazão é de $37,4 \times 10^8 \text{ L.dia}^{-1}$ e 2450 kg.dia^{-1} de DBO; já para uma refinaria nova, a vazão de efluentes fica em torno de $17,03 \times 10^8 \text{ L.dia}^{-1}$, o que mostra que uma refinaria nova gera uma quantidade bem menor de efluente.

Segundo Marino (2005), 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 $1,60 \text{ m}^3$ de efluente por m^3 de óleo refinado. Esse fator é menor para as refinarias de maior capacidade de refino, assim como para aquelas mais recentemente construídas.

Os efluentes aquosos de uma indústria petroquímica diferem muito, tanto em relação ao seu teor de contaminação, quanto ao tipo de contaminante. De acordo com Marino (2005), 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.

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 todos os compostos hidrocarbonetos presentes no petróleo, os aromáticos são os mais importantes do ponto de vista da mobilidade em sistemas de água subterrânea e de impactos ambientais (CHAPELLE, 1992). Devido à grande solubilidade de seus compostos em água, apesar de se apresentarem em menores concentrações do que os alifáticos, os aromáticos têm um grande impacto na qualidade das águas subterrâneas (CHAPELLE, 1992), além de serem também conhecidos por seu caráter carcinogênico. Dentre os compostos orgânicos tóxicos, destacam-se os compostos benzeno, tolueno e xilenos, conhecidos coletivamente por BTX que, frequentemente, poluem o meio ambiente em consequência de descartes industriais e derramamentos de combustíveis.

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;
- Impactos sobre a qualidade de vida da população.

2.3 TOXICIDADE DOS COMPOSTOS BTX

A toxicidade é a habilidade de uma substância em causar dano a um sistema biológico; é a medida de quão venenosa ou perigosa uma substância pode ser para uma planta, um animal, um micro-organismo ou para o ser humano (NEPC, 1999).

O efluente gerado nas indústrias de petróleo, especialmente nas refinarias, possui uma alta carga de compostos orgânicos tóxicos, estando os compostos BTX entre os mais difíceis de serem tratados (TIBURTIUS et al., 2004). Os compostos BTX são uma classe de compostos orgânicos derivados do petróleo altamente nocivos aos seres vivos e ao meio ambiente. Por estarem presentes no petróleo e seus produtos derivados, tais como gasolina e óleo diesel, acabam sendo eliminados nos efluentes das refinarias, causando a contaminação de um grande volume de água (LOVANH et al., 2002).

De acordo com Tiburtius et al. (2004), a presença destes hidrocarbonetos no ambiente é um perigo para a saúde pública e para o ecossistema, devido a sua toxicidade e habilidade de bioacumular ao longo da cadeia alimentar.

Os compostos BTX, presentes em efluentes de refinarias e de indústrias químicas, apresentam um potencial de poluição elevado, devido às suas propriedades neurotóxicas, carcinogênicas e teratogênicas, representando um sério risco ao meio ambiente e ao ser humano (SHIM et al., 2002; MATHUR et al., 2007; JO et al., 2008). A USEPA (*United States Environmental Protection Agency*) classificou estes compostos como poluentes de prioridade devido às suas propriedades tóxicas (MURATA et al., 1999; MATHUR et al., 2007; PARASELLIA et al., 2009). São poderosos depressores do sistema nervoso central, apresentando toxicidade crônica e potencial mutagênico, mesmo em pequenas concentrações (MURATA et al., 1999; SHIM et al., 2002; MATHUR et al., 2007; PARASELLIA et al., 2009).

Estudos epidemiológicos têm mostrado que o benzeno é um poluente muito perigoso, devido à sua confirmada ação carcinogênica, podendo causar leucemia e tumores em múltiplos órgãos (SKOV et al., 2001; PARASELLIA et al., 2009). Efeitos tóxicos sobre o sistema nervoso e reprodutivo também são observados, especialmente em concentrações elevadas do composto. No sistema nervoso central, ele atua como depressor, causando fadiga, tonturas, dor de cabeça, convulsão, perda de consciência e morte em consequência de parada respiratória. Na medula óssea, o benzeno atua como depressor, reduzindo a contagem de todos os tipos de células sanguíneas (ATSDR, 2009).

Segundo Militão e Rafaeli (2010), a *International Agency for Research on Cancer* (Agência Internacional de Pesquisa de Câncer, da Organização Mundial da Saúde, com sede em Lyon, França) e o *National Institute for Occupational Safety and Health* (Agência Norte-Americana de Saúde e Segurança Ocupacional) incluem o benzeno em

suas listas de produtos cancerígenos. Dentre os cânceres, as leucemias são as mais frequentes e, dentre elas, as mais comuns são as agudas. No Brasil, a ação cancerígena do benzeno foi também reconhecida oficialmente a partir de 1994, pela portaria da Secretaria de Segurança e Saúde no Trabalho (SSST nº 3), de 10 de março de 1994. A sua capacidade em provocar danos cromossômicos e à medula óssea já foi amplamente demonstrada em seres humanos e animais. Foram observadas alterações cromossômicas numéricas e estruturais em linfócitos e células da medula óssea de trabalhadores expostos ao benzeno.

Skov et al. (2001) advertem que a inalação de tolueno ou xilenos pode induzir distúrbios no modo de falar, na visão, audição, no controle dos músculos e outros, além de sugerir a associação entre benzeno e xilenos e o surgimento de tumores cerebrais.

O tolueno é um depressor do sistema nervoso central e, mesmo em baixas concentrações, produz fadiga, fraqueza, causa problemas respiratórios, 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. Também afeta as células sanguíneas e pode causar lesão cerebral. Os efeitos crônicos podem ocorrer algum tempo após a exposição ao tolueno e podem permanecer por meses ou anos (MURATA et al., 1999; PEDROZO et al., 2002; TIBURTIUS et al., 2004; ATSDR, 2009).

A exposição aos xilenos pode irritar os olhos, nariz e garganta; também pode causar dores de cabeça, perda de memória, náuseas e vômitos, além de cansaço e danos ao estômago. Além disso, pode causar lesão cerebral e prejudicar o desenvolvimento do feto, podendo levar o indivíduo a morte por arritmia cardíaca ou depressão do sistema nervoso central (PEDROZO et al., 2002; ATSDR, 2009).

Esses hidrocarbonetos aromáticos são altamente voláteis e muito lipossolúveis, sendo rapidamente absorvidos pela via respiratória. Quando inalados, ligam-se às moléculas proteicas e ao tecido gorduroso, devido à grande afinidade pelas gorduras, tais como, o sistema nervoso central e a medula óssea (MARINO, 2005).

De acordo com Tiburtius et al. (2004), estes poluentes influenciam nos sistemas endócrinos e enzimáticos, além de que hidrocarbonetos ingeridos por organismos marinhos passam através da parede intestinal e se tornam parte da reserva lipídica. Quando dissolvidos no tecido adiposo, os hidrocarbonetos são preservados, porque estão protegidos do ataque microbiano, podendo ser transferidos da presa para o predador e, eventualmente, ao homem. Quando

hidrocarbonetos aromáticos são incorporados pela flora e fauna, ligam-se às moléculas proteicas e ao tecido gorduroso, sendo transferidos através da cadeia alimentar sem alterações da estrutura.

Em função destes fatores, a legislação tem se tornado cada vez mais restritiva (BILSTAD e ESPEDAL, 1996). A Agência de Proteção Ambiental Norte Americana (EPA), por exemplo, estabelece os limites máximos para a concentração do benzeno em 5 $\mu\text{g/g}$ em água potável. No Brasil, a Resolução n° 357 de 17 de março de 2005, criada pelo CONAMA (Conselho Nacional do Meio Ambiente), determina que os limites máximos permitidos para benzeno, tolueno e xilenos são de 0,005 mg.L^{-1} , 0,002 mg.L^{-1} e 0,300 mg.L^{-1} , respectivamente, para águas doces classe 1 (águas que podem ser destinadas ao abastecimento para consumo humano, após tratamento simplificado). A portaria MS n° 2914 de 12/12/2011, que dispõe sobre os procedimentos de controle e de vigilância da qualidade da água para consumo humano e seu padrão de potabilidade, atribui que o valor máximo permitido para o benzeno, tolueno e xilenos são 0,5 $\mu\text{g.L}^{-1}$, 0,17 mg.L^{-1} e 0,3 mg.L^{-1} , respectivamente (PORTARIA MS 2914/2011).

2.4 TRATAMENTO DOS EFLUENTES

Atualmente o aumento da preocupação com as questões ambientais, bem como o maior rigor da legislação no despejo de contaminantes como os compostos BTX em corpos receptores, tem incentivado a busca por novas tecnologias para o tratamento de efluentes industriais que contenham tais contaminantes.

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.

Os processos biotecnológicos têm sido largamente utilizados na biodegradação de compostos tóxicos, como no tratamento de efluentes municipais, industriais e tratamento de águas subterrâneas, revelando-se uma tecnologia de tratamento relativamente econômica, se comparada aos processos físico-químicos, além de apresentar alta eficiência e menor efeito adverso ao meio ambiente (METCALF e EDDY, 1991 apud TRIGUEROS, 2008).

2.4.1 Tratamento Biológico dos Compostos BTX

O tratamento biológico é uma tecnologia que se baseia na conversão de poluentes ambientais, ou degradação destes poluentes

através do metabolismo de organismos vivos, em produtos mais simples e não tóxicos, como dióxido de carbono (via degradação aeróbia), água e sais inorgânicos simples ou, algumas vezes, metano (via degradação anaeróbia) (AELION e BRADLEY, 1991), sendo este processo denominado de biodegradação. O processo reativo é mediado por organismos tais como bactérias, fungos, algas e protozoários que através de seus metabolismos transformam substâncias e compostos orgânicos em produtos metabólicos que podem ser inóculos ou menos tóxicos que o material orgânico original (SOUZA et al., 2010). Aplica-se esse processo a produtos biodegradáveis e relativamente solúveis em água (BELLI FILHO et al., 2000). Qualquer composto será biodegradado somente se houver uma enzima ou um sistema enzimático capaz de catalisá-lo (TRIGUEROS, 2008).

A biodegradação pode ser dividida em três categorias: (a) mineralização, onde os compostos químicos orgânicos são transformados em compostos químicos inorgânicos como dióxido de carbono, água e amônia; (b) biotransformação, onde os compostos químicos orgânicos são transformados em estruturas menores e (c) cometabolismo, onde outro composto é metabolizado primeiramente ou simultaneamente a um composto específico (DALTON et al., 1982; LAGREGA et al., 1994). O grau de alteração da estrutura molecular dos compostos determina se o processo em questão constitui uma biotransformação ou uma mineralização (LAGREGA et al., 1994).

Segundo Pedrozo et al. (2002), aproximadamente 25 espécies de micro-organismos 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*. Geralmente, são as bactérias que possuem papel central na biodegradação, entretanto, outros micro-organismos como fungos e protozoários também podem contribuir (WATANABE, 2001).

O uso de micro-organismos, em tratamento de efluentes, está baseado na sua grande diversidade metabólica e sua rápida capacidade de divisão celular, desenvolvendo assim, características que permitem o uso da fonte mais disponível de nutriente, mesmo sendo resíduos químicos (NOCENTINI et al., 2000).

A elevada potencialidade do uso de micro-organismos, apontados na literatura como agentes degradadores das mais diversas substâncias, aliada ao cada vez mais frequente emprego da biotecnologia, indica o tratamento biológico como um dos mais eficientes meios de reduzir os efeitos adversos dos hidrocarbonetos sobre o meio ambiente (ALEXANDER, 1994; BERTIN et al., 2007; MASSALHA et al., 2007).

Os processos biológicos representam uma técnica eficaz, econômica e uma alternativa versátil, podendo ser utilizados como complemento às tecnologias convencionais (MARGESIN e SCHINNER, 1997; GUELLI U. de SOUZA et al., 2010).

A maioria dos compostos orgânicos são biodegradáveis. No entanto, sua biodegradabilidade depende da sua estrutura molecular. A estrutura molecular tem uma profunda influência na habilidade dos micro-organismos metabolizarem estas moléculas, especialmente com respeito às taxas e extensão da biodegradação (ALEXANDER, 1965). Alguns compostos orgânicos são rapidamente biodegradados enquanto outros são recalcitrantes (difíceis de biodegradar). A estrutura química dos aromáticos é considerada muito estável e, por este motivo, leva a uma grande demanda bioquímica por parte dos micro-organismos que os utilizam como fonte de carbono e de energia. No entanto, muitos micro-organismos desenvolveram caminhos bioquímicos para a degradação destes compostos. Uma substância orgânica considerada biodegradável a uma determinada concentração pode se tornar persistente em concentrações maiores através da inibição da ação dos micro-organismos. Em concentrações ainda maiores, a substância pode se tornar tóxica para esta mesma população microbiana.

A velocidade de biodegradação depende da microbiota presente (com enzimas capazes de sintetizar o contaminante); das propriedades do contaminante; das condições físico-químicas do meio, tais como pH e temperatura adequados; da disponibilidade dos nutrientes necessários aos micro-organismos, tais como macro e micronutrientes essenciais para manter o crescimento microbiano; da presença de receptores de elétrons; da ausência de substâncias tóxicas aos micro-organismos e dos produtos gerados (CORSEUIL e ALVAREZ, 1996; PEDROZO et al., 2002). Frankenberger (1992) apud 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 benzoico e compostos fenólicos, os quais, em concentrações elevadas, apresentam atividade biocida.

Biodegradação Aeróbia

O metabolismo aeróbio corresponde ao mecanismo mais favorecido energeticamente pelos micro-organismos que oxidam compostos orgânicos. O oxigênio é preferencialmente utilizado como aceptores de elétrons no metabolismo (TRIGUEROS, 2008).

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 CO_2 com grande produção de ATP (Adenosina trifosfato); dessa disponibilidade energética decorre acentuado crescimento microbiano no processo aeróbio (PEDROZO et al., 2002).

Quase todos os hidrocarbonetos do petróleo são biodegradados sob condições aeróbias. Oxigênio é um co-substrato para a enzima que pode inicializar o metabolismo do hidrocarboneto e por fim é utilizado como receptor final de elétrons para a geração de energia. Em muitos casos, a maior limitação na biodegradação aeróbia em subsuperfície é a baixa solubilidade do oxigênio em água.

A temperatura ambiente e pressão atmosférica, a água saturada com ar contém de 6 a 12 mg.L^{-1} de oxigênio dissolvido. Por exemplo, a completa conversão do tolueno (e de muitos outros hidrocarbonetos) para CO_2 e H_2O requer aproximadamente 3 g de O_2 por grama de hidrocarboneto (ALVARES e VOLGEL, 1995). Usando-se essa taxa, o O_2 presente na água pode resultar na biodegradação de 2 a 4 mg.L^{-1} de hidrocarboneto através de processo estritamente aeróbio. Se a concentração de hidrocarboneto for maior que essa, a biodegradação deve ser incompleta ou deve acontecer mais vagorosamente por processo anaeróbio (BROWN et al., 1994).

A adição de soluções diluídas de peróxido de hidrogênio com formulações apropriadas e estáveis pode ser usada como fonte de oxigênio para a biodegradação de hidrocarbonetos (BROWN et al., 1985; THOMAS et al., 1987; API, 1987; BERWANGER e BARKER, 1988; BROWN et al., 1994; KULIK et al., 2006; TSAI et al., 2009). Para se evitar a formação de bolsão de gás e a toxicidade microbiológica, a concentração de peróxido de hidrogênio na água injetada é mantida aproximadamente em 100 mg.L^{-1} (BROWN et al., 1994).

Diversos autores estudaram a biodegradação dos compostos BTX, e de outros compostos orgânicos aromáticos presentes em efluentes petroquímicos, em condições aeróbias, entre eles pode-se citar: Arvin et al. (1989); Alvarez e Vogel (1991); Oh et al. (1994); Massol-Deyá et al. (1995); Kelly et al. (1996); Corseuil et al. (1998); Bielefeldt e Stensel

(1999); Deeb e Alvarez-Cohen (2000); Yu et al. (2001); Deeb et al. (2001); Lovanh et al. (2002); Hamed et al. (2003); Maliyekkal et al. (2004); Vendramel et al. (2005).

Biodegradação Anaeróbia

O processo anaeróbio baseia-se na utilização de micro-organismos na ausência de oxigênio livre, para degradação da matéria orgânica. Pode ser considerado como um ecossistema onde diversos grupos de micro-organismos 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 (GRADY et al., 1999).

Vários são os micro-organismos envolvidos e várias são as etapas verificadas durante o processo de decomposição da matéria orgânica. Harper e 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 e Paula Júnior (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 mostradas 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 melhor estudadas; possibilidade de geração de maus odores, porém controláveis; possibilidade de geração de efluentes com aspecto desagradável e, remoção de nitrogênio, fósforo e patogênicos insatisfatória.

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.

Os estudos sobre a biodegradação anaeróbia de compostos tóxicos, entre eles os BTX, foram realizados por diversos pesquisadores (ARCANGELI e ARVIN, 1995; NARDI et al., 2002; SHINODA et al., 2004; SILVA e ALVAREZ, 2004; NUNES e CORSEUIL, 2005; GUSMÃO et al., 2006).

Fontes de Energia, Nutrientes e Carbono para as Células Microbianas

As bactérias se caracterizam por seu crescimento rápido, sua versatilidade metabólica, plasticidade genética e capacidade de adaptação rápida às variações ambientais. Como todos os seres vivos, as células bacterianas necessitam basicamente de energia, carbono e nutrientes (nitrogênio, fósforo, enxofre, potássio, cálcio, magnésio, etc.) para sintetizar componentes celulares. De uma maneira simplificada, os micro-organismos crescem e se reproduzem às custas da energia liberada por meio da degradação do substrato (catabolismo). A energia armazenada em forma química nos compostos orgânicos (substratos) é liberada, sendo convertida a formação do material celular (anabolismo) (GRADY et al., 1999).

De acordo com Pelczar et al. (1997), as necessidades nutricionais dos micro-organismos variam muito. Além da água, as principais substâncias que devem estar contidas no meio são:

- Carbono: é um componente básico para a biossíntese. Geralmente a mesma fonte de carbono serve como fonte de energia. As fontes de carbono mais comuns são os açúcares, os glicídios, e compostos orgânicos.
- Nitrogênio: é um componente básico para a formação de aminoácidos que compõem as proteínas e enzimas. É considerado um macronutriente (nutriente necessário em grandes quantidades) além de ser um nutriente limitante para o crescimento da comunidade microbiana. Fontes inorgânicas de nitrogênio: NH_4Cl ; $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$; NH_4NO_3 , N_2 , etc.
- Fósforo: é importante na regulação do metabolismo celular, na síntese de ácidos nucleicos, fosfolipídios da membrana celular e no fornecimento de fosfatos para a geração de energia (ATP) e do DNA, e é assimilado somente na forma de ortofosfato (H_2PO_4).

- Enxofre: a formação de pontes de dissulfeto é importante para a atividade de proteínas e coenzimas. As fontes de enxofre são tipicamente K_2SO_4 ou $(NH_4)_2SO_4$.
- Elementos minerais: são necessários em concentrações da ordem de miligramas por litros. Dentre os minerais destacam-se (PELCZAR et al., 1997):

Potássio: é um regulador da pressão osmótica, estimula a fermentação e respiração em pH reduzido e é cofator de várias enzimas;

Magnésio: é o cofator de várias enzimas, estimula a síntese de ácidos graxos essenciais, regula os níveis iônicos celulares;

Cálcio: estimula o crescimento celular pela incorporação na parede celular e membrana plasmática;

Ferro: é necessário para a síntese dos citocromos e de certos pigmentos.

Na literatura, são encontrados outros íons como Cl^- , Na^+ , Ba^{2+} , Zn^{2+} , Mn^{2+} , CO^{2+} na composição elementar de muitos micro-organismos, que estão envolvidos em importantes etapas do metabolismo.

2.5 BIOFILMES

A formação de biofilmes é um fenômeno natural, através do qual micro-organismos aderem a superfícies sólidas toda a 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. Brock et al. (1998) definem biofilme como microcolônia de populações microbianas aderidas a uma superfície por meio de polissacarídeos excretados pelas células. De acordo com Xavier et al. (2003), biofilmes são definidos como comunidades de micro-organismos 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.

Os biofilmes são tipicamente constituídos por água, micro-organismos, 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) apud 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.

Costerton et al. (1995) revelaram que os biofilmes microbianos são caracterizados, em parte, pela produção de extensa rede de exopolissacarídeos altamente hidratados. O polímero extracelular excretado pelo biofilme apresenta alta heterogeneidade espacial, relacionada à sua composição química e suas propriedades físicas (NIELSEN et al., 1997). Os polímeros extracelulares são produzidos por micro-organismos constituintes do biofilme e apresentam funções, por exemplo, na aderência inicial dos micro-organismos às superfícies, formação e manutenção da microcolônia. Em condições ambientais desfavoráveis, atuam na proteção do biofilme contra ação predatória de protozoários. Além disso, servem como reserva de substrato para o próprio biofilme.

Jenkinson e Lappin-Scott (2001) descreveram o desenvolvimento do biofilme como um ciclo de vida, no qual vários fatores ambientais, biológicos e físicos, interferem nos estágios de evolução. A adesão inicial do biofilme à superfície é um evento aleatório influenciado pela energia livre de superfície e pela proximidade de células microbianas. As células aderidas promovem a divisão celular, colonizam a superfície e, assim, fornecem mais células para adesão e acumulação. Este biofilme é dinâmico: células entram e saem continuamente da comunidade, promovendo diversificação ou dispersão. Forças de cisalhamento, promovidas pelas velocidades aplicadas aos sistemas, interferem na remodelagem da estrutura do biofilme.

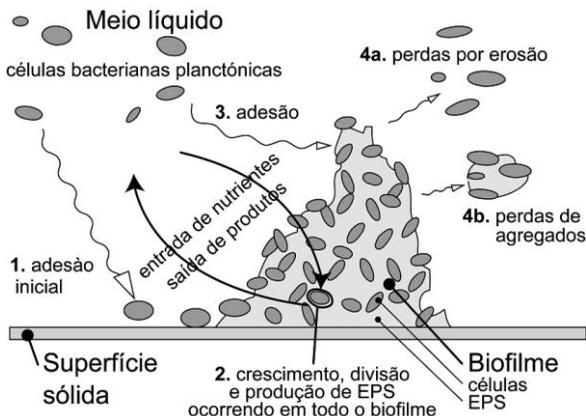
Xavier et al. (2003) apresentam os principais processos envolvidos na formação de um biofilme sobre uma superfície sólida em contato com um meio aquoso:

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;

- libertação de material celular segundo dois mecanismos diferentes: (a) erosão (perda de células individuais) ou (b) perda de agregados maiores.

Na Figura 2.1 estão esquematizadas as diferentes etapas na formação de um biofilme.

Figura 2.1 – Processos envolvidos na formação de biofilmes



Fonte: XAVIER et al., 2003.

De acordo com Mittelman (1998), Xavier et al. (2003) e Massalha et al. (2007), o desenvolvimento do biofilme proporciona, aos micro-organismos que o constituem, importantes benefícios, tais como: 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 cisalhamento, substâncias químicas agressivas, bactericidas, antibióticos e predadores; possibilidade de troca de material genético devido ao longo tempo de retenção dos micro-organismos; facilidade de desenvolvimento de microconsórcios que permitem o estabelecimento de relações de simbiose, bem como a utilização de substratos de difícil degradação e capacidade de estabelecer e colonizar nichos ecológicos.

A adesão de micro-organismos a superfícies depende das propriedades superficiais dos suportes de adesão e dos micro-organismos envolvidos na adesão (carga superficial e hidrofobicidade),

das propriedades microbiológicas dos micro-organismos (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 micro-organismos, tensão superficial e força iônica do meio) (BERGAMASCO, 1996; BRANDÃO, 2002; XAVIER et al., 2003). Fatores como massa específica, rugosidade, porosidade, tamanho dos poros e forma da superfície também afetam a estrutura do biofilme e a velocidade de colonização microbiana no suporte (VAN LOODRECHT et al., 1995; BERGAMASCO, 1996; ORTEGA et al., 2001; 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) 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 micro-organismos na superfície o tempo necessário para ocorrer a adesão irreversível, possibilitando a formação do biofilme.

2.6 DETERMINAÇÃO DA BIOMASSA

A biomassa de uma população bacteriana tem sido reconhecida como importante parâmetro em relação à ecologia microbiana, cinéticas e estimativas de taxas respiratórias ou energéticas. A contagem destes micro-organismos é frequentemente requerida quando se deseja estimar a produtividade de um sistema, a produção da biomassa ou o potencial de utilização do substrato (MELLO, 2007).

Várias técnicas vem sendo utilizadas para se determinar a biomassa bacteriana em ecossistemas naturais. Dentre estas técnicas, a microscopia de epifluorescência, microscopia eletrônica, microscopia de transmissão de elétrons e analisadores eletrônicos de partículas têm sido utilizados. Uma técnica que está sendo muito utilizada na contagem da biomassa é a quantificação de proteínas.

Existem vários métodos para a quantificação de proteínas: método do Biureto, método *Bradford*, método *BCA* (método usando ácido bicinônico), o método de *Lowry*, entre outros. No geral, os métodos de determinação de concentração de proteínas baseiam-se em métodos colorimétricos, ou seja, a concentração de proteína é estimada através da leitura espectrofotométrica de um produto corado (MELLO, 2007).

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.

Mendonça (1999) avaliaram a evolução e a atividade do biofilme em partículas de carvão ativado granular, em um reator anaeróbico de leito expandido alimentado com esgoto sanitário, onde a quantificação da biomassa aderida foi realizada por meio da concentração de proteína total nas biopartículas, utilizando o método de *Lowry*.

Costa et al. (2001) investigaram a eficiência de um reator de leito fluidizado trifásico aeróbico aplicado ao pós tratamento de efluente anaeróbico, com o objetivo geral a obtenção de parâmetros operacionais do reator e a otimização do seu funcionamento. Os materiais suportes utilizados foram o poliestireno e o PVC, onde a concentração de biomassa foi medida através da concentração de proteínas, pelo método de *Lowry*.

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 e Tavares (1998) estudaram três tipos de suportes poliméricos na adesão microbiana, para tratamento aeróbico 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*.

Bergamasco e Tavares (1998) e Bertin et al. (2004) realizaram a extração da proteína do biofilme com hidróxido de sódio para posteriormente quantificá-la.

2.7 BIORREATORES

Os processos biotecnológicos têm sido largamente utilizados na biodegradação de compostos tóxicos, como no tratamento de efluentes municipais, industriais e tratamento de águas subterrâneas, revelando-se como uma tecnologia de tratamento relativamente econômica, se comparada aos processos físico-químicos, além de apresentar alta eficiência e menor efeito adverso ao ambiente (TRIGUEROS, 2008).

A biodegradação em biorreatores proporciona menores tempos de tratamento, devido ao maior contato entre os micro-organismos, nutrientes e compostos tóxicos. Além disso, todos os parâmetros do processo podem ser controlados e otimizados, reduzindo ou eliminando as limitações de transferência de massa (TRIGUEROS, 2008).

Os biorreatores são sistemas que podem apresentar diversas configurações e arranjos. Estes sistemas são compostos por micro-organismos e possivelmente por outros agentes catalíticos, que agem cooperativamente com os micro-organismos.

Há basicamente dois grupos de biorreatores para o tratamento de efluentes líquidos. Eles diferem segundo as características móveis ou estáticas da biomassa no interior do reator biológico: reatores com células em suspensão (livres) e reatores com células imobilizadas sobre um suporte.

Os biorreatores com biomassa em suspensão são aqueles em que os micro-organismos se encontram dispersos no meio. Portanto, é necessário no final do processo que os micro-organismos (lodo) sejam separados da fase líquida, sendo que podem, 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. Apresentam como desvantagem a necessidade de grandes espaços para instalação.

Os biorreatores com biomassa aderida são reatores biológicos em que a biomassa, ou seja, o conjunto de células microbiana constituídas em biofilmes, 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).

Os reatores com biomassa aderida diferem dos reatores com biomassa em suspensão por apresentarem distintas fases: uma líquida contínua e outra sólida formada por micro-organismos aderidos a suportes.

O meio suporte, no qual os micro-organismos ficam aderidos, pode ser fixo ou móvel. Nos processos com suporte fixo, os micro-organismos 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 micro-organismos 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).

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.

Muito se tem pesquisado com relação a processos que utilizam biomassa aderida, porque eles apresentam algumas vantagens sobre os processos convencionais (VAN LOOSDRECHT e HEIJNEN, 1993; LAZAROVA e MANEM, 1994; ODEGAARD et al., 1994; COHEN, 2001; KRYST e KARAMANEV, 2001; MOCE e MATA-ALVAREZ, 2002; XAVIER et al., 2003; NARDI et al., 2005; GUELLI U. DE SOUZA et al., 2007; MASSALHA et al., 2007; ULSON DE SOUZA et al., 2008; MELLO et al., 2010; SOUZA et al., 2010):

- desempenho elevado na eliminação da matéria em suspensão e na eliminação da poluição dissolvida;
- coexistência da atividade metabólica anóxica e aeróbia dentro do mesmo ecossistema de biomassa;
- elevada atividade metabólica atribuída à alta concentração de nutrientes aderidos ao biofilme e às diferentes interações entre espécies microbianas e conseqüentemente elevada eficiência na remoção de DBO (Demanda Bioquímica de Oxigênio);
- aplicação de maior carga orgânica, apresentando grande área de transferência de massa entre as fases, proporcionando assim o uso de instalações mais compactas;
- conseguem-se altas concentrações de biomassa, o que pode eliminar a necessidade de recirculação de lodo e assegurar uma maior idade do lodo;
- ausência de risco de lixívia da biomassa, isto porque, estando a biomassa aderida ao suporte, o reator pode operar com vazões

de fluxos independentes da taxa específica máxima de crescimento;

- tempo de retenção hidráulica reduzido;
- menor produção de lodo gerado, resultando, assim, em menor dependência da fase de sedimentação;
- rápida entrada em regime de operação;
- resistência ao choque de cargas hidráulicas e maior capacidade de tolerar poluentes recalcitrantes e tóxicos, bem como outras condições ambientais adversas devido ao efeito protetor da matriz extracelular (barreira de difusão) que pode reduzir a concentração de composto tóxico no biofilme;
- redução de custo de instalação e operação sem comprometer o desempenho do processo de tratamento.

Vários tipos de materiais porosos têm sido empregados como suporte para imobilização da biomassa, dentre eles pode-se citar: areia (MOHAMMED e ALLAYLA, 1997; KAMPBEL et al., 1997; NAKHLA, 2003; SO et al., 2004), espuma de poliuretano (JOU e HUANG, 2003; NARDI et al., 2005; LEE et al., 2009), suportes poliméricos (BERGAMASCO et al., 1997; GUSMÃO et al. 2006; ULSON DE SOUZA et al., 2008), carvão ativado (VOICE et al., 1992; BERGAMASCO, 1996; MASON et al., 2000; PRUDEN et al., 2003; BERTIN et al., 2004; HERZBERG et al., 2005; MATHUR et al., 2007; MELLO et al., 2010), esferas cerâmicas (WU et al., 1999), esfera de vidro sinterizado (GEORGIU e AIVASIDIS, 2006). A capacidade de aderência de tais suportes tem papel importante no início da colonização microbiana; passada essa primeira fase, tal característica tem sua importância diminuída (CAMPOS, 1994).

Voice et al. (1992) comentaram que a alta capacidade de adsorção do carvão ativado serve não só para adsorver os compostos orgânicos que poderão ser utilizados como substrato para os micro-organismos, mas também pode ser utilizado para “estocar” nutrientes e oxigênio. Uma grande quantidade de micro-organismos tende a se concentrar nas superfícies e até mesmo nos macroporos da partícula do carvão.

Moce e Mata-Alvarez (2002) comentam que o processo de adsorção, no carvão ativado, ocorre durante a fase de alimentação fazendo com que a concentração dos poluentes diminua consideravelmente e, na fase reacional, a dessorção e a biodegradação

são os processos predominantes. Após a difusão dos substratos no interior do biofilme, os mesmos são transformados pelos micro-organismos, através de reações enzimáticas, de acordo com a afinidade dos mesmos com o substrato. Essas reações de consumo de substrato e produção celular podem ser descritas matematicamente por meio de equações cinéticas (LITTLEJOHNS e DAUGULIS, 2008).

Sutton e Mishra (1994) em seus estudos mostraram que reatores de leito fluidizado com carvão ativado podem apresentar concentrações 5 a 10 vezes maiores de biomassa que os biorreatores mais tradicionais, como no lodo ativado. A distribuição espacial dos micro-organismos e a forma da biomassa nos materiais suporte são bastante distintas, não apresentando superfície lisa e nem distribuição uniforme dos micro-organismos.

Ortiz et al. (2003) estudaram os efeitos de 5 diferentes materiais suportes (turfa, vermiculite, carvão ativado, anéis porosos de vidro e casca de árvore) na biofiltração dos compostos BTX, e o que apresentou maior eficiência foi o carvão ativado e a vermiculite.

Mendonça (1999) estudou a caracterização do material suporte e a partida de reator anaeróbio de leito expandido de 32 m³, para tratar esgoto sanitário. Foram estudadas partículas de poliamida, polibutireno teretraftalato e carvão ativado granular; este último foi o mais adequado para compor o leito do reator, por ter apresentado melhor capacidade para aderência de micro-organismos, bem como menor arraste do leito sob velocidades ascensionais elevadas.

Os biorreatores podem ser operados por 3 tipos de processos: batelada (*batch*), batelada alimentada (*fed-batch*) ou contínuo.

No processo em batelada, o reator é carregado com meio de cultura, inoculado com os micro-organismos, e o processo segue até o esgotamento de nutrientes e/ou acúmulo do produto de interesse. O sistema é fechado, ou seja, não ocorre a adição de nutrientes, a composição do meio muda constantemente devido ao metabolismo celular e o volume de meio do reator permanece constante. Esses biorreatores apresentam como vantagens: fácil operação e controle, menor risco de contaminação, adequado para curtos períodos de tempo. E como desvantagens: o esgotamento do meio de cultivo e acúmulo de compostos tóxicos ou degradação do produto, preparo do reator entre uma batelada e outra reduz o tempo útil e aumenta custos (NETO et al., 2005).

O processo batelada alimentada inicialmente funciona como um sistema de batelada, mas ocorre adição de meio ou substrato à medida que a biodegradação progride. A alimentação de meio ou substrato pode

ocorrer continuamente (uma etapa) ou em pulsos (várias etapas). O volume do reator é variável. Suas vantagens são a permissão de alta concentração de substratos indutores, impede efeito de repressão catabólica, mantém baixa a concentração de substratos inibitórios para a formação do produto e permite obter alta concentração celular. Suas desvantagens são que apresentam maior risco de contaminação e maior necessidade de controle do processo (NETO et al., 2005).

No processo contínuo, o meio é adicionado de forma contínua e os produtos da biodegradação também são continuamente removidos. O volume é mantido fixo ou constante. Nesses sistemas atinge-se um estado de equilíbrio, onde a concentração de células e nutrientes é mantida constante, e o produto é produzido continuamente. As células e nutrientes que se perdem na saída do meio são equilibradas pelas novas células que são formadas quando o substrato é adicionado. Os fatores importantes são taxa de diluição ou fluxo e a concentração de substrato limitante. As vantagens são: maior produtividade volumétrica, controle da velocidade de crescimento e manutenção da atividade metabólica celular por longos períodos de tempo e menor perda de tempo útil. Como desvantagens têm-se: maior risco de contaminação (tempos muito longo e sistema aberto), surgimento de mutantes ou variantes genéticas menos produtivas. São os biorreatores mais utilizados no tratamento de resíduos (NETO et al., 2005).

Os reatores de leito fluidizado vêm sendo empregados em processos aeróbios (LAZAROVA e MANEM, 1994; ULSON DE SOUZA et al., 2008), anaeróbios (LA MOTTA e CASCANTE, 1996), para remoção de cor (SEN e DEMIRER, 2003; SHARMA et al., 2004), desnitrificação (COELHO et al., 1992 e GREEN et al., 1995), para remoção de compostos tóxicos como BTEX – benzeno, tolueno, etilbenzeno e xilenos – (VOICE et al., 1992; PALA, 2001; PRUDEN et al., 2003), entre outros.

O desenvolvimento e aplicação dos biorreatores de leito fixo vêm 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.

Jou e 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% ocorreu em 25 h, enquanto que com biofilme, em 8 h, a remoção foi de 85 a 90%. Os autores apresentaram duas vantagens do método: menor produção de lodo (lodo ativado: 6 toneladas 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 processamento de 45 m³ de efluente, enquanto que com biofilme 3,24 m² para tratar 4,6 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⁻¹); a estrutura física do suporte, que gerou uma alta relação área/volume e o sistema de oxigenação do reator.

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 h e para o segundo foi de 20 h. 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⁻¹, apresentou uma remoção de 96 % na DQO. Para o reator dois, cuja alimentação foi de 1000 mg_{DQO}.L⁻¹, a remoção da DQO foi de 97 %, mostrando resultados satisfatórios.

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.

Shim e 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, tolerando concentrações mais altas dos compostos BTEX. O resultado foi a completa degradação dos compostos com baixa quantidade de oxigênio.

Vendramel et al. (2005) avaliaram o desempenho de um biorreator aeróbio de leito fixo para tratamento de efluentes de uma refinaria de petróleo. O suporte utilizado para fixação da biomassa foi PVC corrugado. 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 exigidos pelos órgãos ambientais locais. O biorreator não apresentou nenhum problema operacional durante o período experimental, permitindo que se 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 $2.36 \text{ kg}_{\text{DQO}} \cdot \text{m}^{-3} \cdot \text{dia}^{-1}$.

Vários outros trabalhos foram publicados com o objetivo de mostrar a eficiência do tratamento de efluentes usando reatores com biomassa aderida. Gusmão et al. (2006) estudaram a remoção dos compostos BTEX e etanol sob condições desnitrificantes em um biorreator anaeróbio com biomassa imobilizada e fluxo horizontal, utilizando 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) analisou 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 dependentes da vazão de alimentação e, quando a concentração de oxigênio foi alta, ocorreu um forte impacto inibitório na biodegradação.

2.8 BIODEGRADAÇÃO DOS COMPOSTOS BTX

A biodegradação dos compostos BTX tem sido extensamente estudada por diversos pesquisadores (ARVIN et al., 1989; CHIANG et al., 1989; ALVAREZ e VOGEL, 1991; VOICE et al., 1992; OH et al., 1994; KELLY et al., 1996; BIELEFELDT e STENSEL, 1999; DEEB e ALVAREZ-COHEN, 2000; MASON et al., 2000; CHANG et al., 2001; DEEB et al., 2001; LOVANH et al., 2002; SHIM et al., 2002; BOLDÚ et al., 2002; ATTAWAY e SCHMIDT, 2002; SILVA e ALVAREZ, 2004; OTÊNIO et al., 2005; MATHUR et al., 2007; JO et al., 2008) com a finalidade de identificar as interações presentes na degradação de misturas de substratos. As principais razões que levam aos efeitos de interação (sinérgicos e/ou antagônicos) durante a biodegradação dos compostos BTX podem ser atribuídas à inibição competitiva (BIELEFELDT e STENSEL, 1999), toxicidade e formação de intermediários tóxicos por enzimas não específicas (WANG e LOH, 2000), além de indução enzimática (DEEB et al., 2001).

Jo et al. (2008) avaliaram os efeitos sinérgicos e antagônicos durante a biodegradação da mistura dos compostos BTEX utilizando uma cultura mista de micro-organismos. Os resultados mostraram que aumentando a concentração do xileno aumenta a remoção dos BTEX, no entanto, quando foi aumentada a concentração do benzeno, o inverso ocorreu.

Bielefeldt e Stensel (1999) avaliaram quantitativamente a biodegradação dos compostos benzeno, tolueno, etilbenzeno, *o*-xileno e *p*-xileno. Os experimentos foram conduzidos com mistura de culturas em testes em batelada para determinar como a presença de múltiplos substratos poderia afetar a fisiologia microbiana, e conseqüentemente a taxa de biodegradação quando comparada às taxas de biodegradação dos substratos individuais. Os autores concluíram que possivelmente efeitos de inibição competitiva na mistura dos cinco substratos estiveram presentes. Os resultados das taxas de biodegradação mostraram que a cultura degradou os compostos mais rapidamente quando estiveram presentes sozinhos do que quando estiveram presentes em misturas.

Otênio et al. (2005) estudaram a biodegradação dos compostos BTX por *Pseudomonas putida* CCM1 852 e constataram que a cultura foi capaz de metabolizar tolueno e *p*-xileno, mas não benzeno. O tolueno foi degradado a uma velocidade duas vezes maior do que a do *p*-xileno. Na mistura binária dos componentes, o tolueno foi utilizado a uma velocidade 73% e 37% menor na presença de benzeno e xileno, respectivamente. A velocidade de degradação do xileno também

diminuiu 53 % na presença de benzeno e 15% na presença do tolueno. Na mistura BTX, o benzeno não foi metabolizado também e a velocidade de degradação do tolueno e xileno decresceu cerca de 50% comparada com soluções contendo apenas tolueno ou *p*-xileno. Diferentemente do trabalho apresentado por Chang et al. (1993), onde os autores relatam que o benzeno não afetou a taxa de degradação do tolueno e *p*-xileno, neste trabalho foi demonstrado que a presença do benzeno inibiu a degradação do tolueno e do *p*-xileno.

Oh et al. (1994) investigaram a degradação dos compostos benzeno, tolueno e *p*-xileno individualmente e misturados, utilizando um consórcio misto de espécies de *Pseudomonas* em condições aeróbias, e mostraram que somente o benzeno e o tolueno foram biodegradados individualmente, enquanto que o *p*-xileno não foi biodegradado. Para a mistura os autores observaram que, na presença de benzeno e/ou tolueno, o *p*-xileno foi cometabolicamente utilizado pelas culturas, mas não foi completamente mineralizado. Foram identificados produtos intermediários durante a biodegradação do *p*-xileno. O benzeno e o tolueno foram completamente mineralizados. Durante a degradação houve inibição competitiva entre a biodegradação da mistura binária benzeno-tolueno.

Muitos micro-organismos são capazes de transformar parcialmente os compostos químicos em produtos que não produzem energia para o seu crescimento, sendo que este processo é denominado cometabolismo. O cometabolismo é resultante da inespecificidade de alguns complexos enzimáticos, e ocorre sem que exista, necessariamente, analogia estrutural entre a enzima induzida e o poluente (WANG e LOH, 2000).

Reardon et al. (2000) avaliaram a biodegradação dos compostos benzeno, tolueno e fenol individuais e em mistura, utilizando *Pseudomonas putida* F1. Como resultados obtiveram que na mistura tolueno-fenol, o tolueno inibiu fortemente a biodegradação do fenol. O tolueno foi consumido antes que o fenol, e este só foi biodegradado após praticamente todo tolueno ter se esgotado. Na mistura tolueno-benzeno, a presença do tolueno inibiu a biodegradação do benzeno. Na biodegradação da mistura benzeno-fenol, o benzeno foi utilizado por primeiro e o fenol só foi biodegradado após o consumo total do benzeno. Na mistura ternária, o tolueno foi o primeiro a ser consumido, e a biodegradação do benzeno iniciou-se logo em seguida. O consumo do fenol só teve início após a concentração do tolueno ser praticamente zero e a do benzeno estar bem baixa.

Arvin et al. (1989) estudaram a biodegradação do benzeno na presença do tolueno, *o*-xileno, naftaleno, 1,4-dimetilnaftaleno, fenanteno e pirol. O experimento foi realizado em batelada utilizando duas associações microbianas. A biodegradação do benzeno foi estimulada pela presença de ambos os substratos tolueno e *o*-xileno, em misturas binárias. Entretanto, quando tolueno e *o*-xileno estiveram juntamente presentes com benzeno, o efeito contrário foi observado. As principais razões que levam a estes efeitos de interação (sinérgico e/ou antagônicos) durante a biodegradação dos compostos BTEX podem ser atribuídas à inibição competitiva (CHANG et al., 1993; OH et al., 1994), toxicidade (HAIGLER et al., 1992) e formação de intermediários tóxicos por enzimas não específicas (WANG e LOH, 2000).

Alvarez e Vogel (1991) mediram as taxas de biodegradação dos compostos benzeno, tolueno e *p*-xileno, individualmente e em misturas binárias e ternárias, utilizando duas culturas puras de bactérias (*Pseudomonas* sp. cepa CFS-215 e *Arthrobacter* sp. cepa HCB), e uma mistura de culturas, e observaram casos de não-interação, inibição competitiva e cometabolismo. Na mistura de culturas, a presença do tolueno intensificou a taxa de degradação do *p*-xileno, porém, diminuiu drasticamente quando o tolueno foi completamente degradado. Este fenômeno é explicado pelo processo de degradação cometabólica do *p*-xileno. Quando utilizaram *Pseudomonas*, a presença do tolueno foi fundamental para a degradação do *p*-xileno e intensificou a degradação do benzeno. Logo, o crescimento de *Pseudomonas* sp. CFS-215 é melhor em tolueno, e sua presença ajuda na proliferação da bactéria, levando a um maior número de micro-organismos capazes de degradar o benzeno e o *p*-xileno. A degradação do tolueno ocorreu mais rapidamente quando esteve sozinho do que quando esteve junto com benzeno e/ou *p*-xileno, sugerindo a hipótese de que estes substratos utilizam-se da mesma rota metabólica, e assim ocorram efeitos de inibição competitiva. Por outro lado, *Arthrobacter* foi incapaz de degradar o tolueno e *p*-xileno, individualmente e em misturas. A degradação destes compostos somente ocorreu na presença do benzeno, sugerindo que o cometabolismo seja responsável por este efeito benéfico. Já a degradação do benzeno foi afetada negativamente pela presença do tolueno e/ou *p*-xileno, sugerindo que efeitos de inibição competitiva tenham ocorrido.

Hamed et al. (2003) investigaram as interações entre os substratos durante a biodegradação aeróbia do benzeno, tolueno e fenol utilizando *Pseudomonas putida* F1 ATCC. Os testes foram conduzidos em um reator em batelada e mostraram que os micro-organismos foram capazes

de consumir completamente todos os substratos em concentrações elevadas. Na biodegradação da mistura benzeno-tolueno, verificou-se que o tolueno inibiu a biodegradação do benzeno. Durante a biodegradação das misturas binárias benzeno-fenol e tolueno-fenol, os substratos, em ambos os casos, foram utilizados sequencialmente, sendo que o fenol foi o segundo substrato a ser consumido. A presença do benzeno, tolueno e benzeno-tolueno diminuiu o tempo de biodegradação de 200 mg.L⁻¹ do fenol de 35 para 18, 15 e 16 h, respectivamente. A biodegradação da mistura benzeno-tolueno-fenol mostrou que o benzeno e o tolueno foram consumidos mais rapidamente que o fenol. A presença do benzeno e/ou fenol não influenciou no tempo de biodegradação do tolueno. A presença do tolueno e/ou benzeno afetou a biodegradação do fenol.

Dou et al. (2008) estudaram as interações existentes na biodegradação anaeróbia dos compostos BTEX. Os autores observaram interações benéficas e prejudiciais durante a biodegradação da mistura global dos BTEX. Observaram que baixas concentrações do *m*-xileno aumentam a degradação do benzeno, porém para altas concentrações do *m*-xileno, o inverso aconteceu. A adição do tolueno estimula a degradação do *o*-xileno, enquanto que o etilbenzeno inibiu a degradação do *o*-xileno. Baixas concentrações de tolueno e etilbenzeno aumentam a degradação de *m*-xileno e *p*-xileno, enquanto as maiores concentrações de tolueno e etilbenzeno apresentaram um efeito inibitório sobre a degradação do *m*-xileno e do *p*-xileno. Quando a concentração de misturas de BTEX foi superior a 150 mg.L⁻¹, a degradação de benzeno, *o*-xileno, *m*-xileno e *p*-xileno foi severamente inibida.

O efeito da adaptação do *Pseudomonas putida* F1 700007 ATCC para a biodegradação do benzeno, tolueno e fenol foi estudada por Abuhamed et al. (2004). Como resultados obtiveram que o crescimento celular utilizando tolueno e benzeno como fontes de carbono foi mais rápido do que utilizando fenol. Observaram que os efeitos de inibição do tolueno no benzeno foram maiores que os efeitos de inibição do benzeno no tolueno, e que o benzeno e o tolueno aumentaram a biodegradação de fenol, enquanto que o fenol inibiu a biodegradação do benzeno e tolueno.

Chang et al. (1993) estudaram a biodegradação do benzeno, tolueno e *p*-xileno por duas culturas puras de *Pseudomonas* B1 e X1. Os resultados mostraram que *Pseudomonas* B1 utilizam o benzeno e o tolueno, mas não o *p*-xileno e *Pseudomonas* X1 foi capaz de degradar o tolueno e o *p*-xileno, mas não o benzeno. Os autores realizaram a modelagem do processo, predizendo os efeitos de inibição competitiva entre dois substratos. Observaram que a presença do tolueno resultou

inibição competitiva do benzeno e degradação cometabólica do *p*-xileno. As taxas de biodegradação da mistura benzeno-tolueno foram muito menores do que as respectivas taxas de biodegradação individual.

Deeb e Alvarez-Cohen (2000) quantificaram o impacto que interações entre os substratos BTEX provocam em suas velocidades de biodegradação, e avaliaram, além disso, os efeitos da presença do éter metil *terc*-butílico, MTBE. Utilizaram duas culturas puras identificadas como *Rhodococcus rhodochrous* e *Rhodococcus bronchialis*; essas culturas são oriundas de um aquífero contaminado por gasolina. As culturas foram capazes de biotransformar completamente os compostos BTEX individualmente e em mistura. Durante a biodegradação das misturas binárias dos compostos BTEX, a presença do etilbenzeno provocou um efeito inibitório nas biodegradações do benzeno, tolueno e xilenos. Os autores sugerem que o tolueno e o etilbenzeno são degradados pelo mesmo caminho metabólico. Os autores investigaram a mineralização dos compostos BTEX. Apesar da presença do etilbenzeno afetar negativamente a biodegradação dos compostos BTX, isso não ocorreu durante a mineralização. Os autores concluíram que a mistura de culturas é mais eficiente do que as culturas puras na mineralização dos compostos BTEX, e isto pode ser atribuído à presença de diferentes espécies microbianas, possibilitando a utilização de diversos caminhos metabólicos. Quanto à presença do MTBE, nenhuma das culturas foi capaz de crescer na presença do MTBE, e este não afetou as taxas de biodegradação dos compostos BTEX.

2.8.1 Rotas Enzimáticas

As rotas metabólicas dos compostos BTX podem ser divididas em duas categorias principais: caminhos metabólicos periféricos e centrais. Os caminhos periféricos transformam um composto original em um composto comum a muitos caminhos metabólicos. Como exemplo, tem-se a formação do catecol durante a biodegradação aeróbica, e a produção de benzoil-CoA, durante a biodegradação anaeróbica de compostos aromáticos (HARWOOD & GIBSON, 1997). Estes são chamados de metabólitos centrais, e são, por sua vez, metabolizados por enzimas de caminhos centrais, sendo utilizados como subproduto de crescimento, resultando em intermediários durante a reação. Por fim, estes intermediários sofrem a quebra do anel, por meio do ciclo de Krebs, para formar compostos tais como, o ácido pirúvico, acetaldeído, ácido succínico e acetil CoA (TRIGUEROS, 2008).

Os hidrocarbonetos monoaromáticos do grupo BTEX são degradados aerobicamente por micro-organismos através de um processo oxidativo em que a primeira etapa da via dá-se através de reações catalisadas por enzimas oxigenases do anel aromático que introduzem átomos de oxigênio no anel aromático ou em seus substituintes alquil (CAVALCA et al., 2000; CHAKRABORTY e COATES, 2004). Os compostos aromáticos são convertidos em dihidroxi-aromáticos, tais como: catecol, gentisate e protococatechuate. O catecol é o intermediário mais comumente formado durante a degradação de hidrocarbonetos aromáticos, e pode ser completamente degradado pela clivagem do anel aromático, por meio de duas vias (FARRELL e QUILTY, 1999). Uma delas envolve a quebra de ligação entre os átomos de carbono ligados aos grupos hidroxila do catecol, por meio da enzima catecol 1,2-dioxigenase, levando à formação de cis-muconato, e subsequentemente acetil-CoA e succinato. E a outra sofre a quebra de ligação entre o átomo de carbono adjacente ao grupo hidroxila, através da enzima catecol 2,3-dioxigenase (HENDRICKX et al., 2006), formando semialdeído 2-hidroximucônico (2HMS) e, posteriormente, piruvato e acetaldeído.

Chang et al. (1993) em seus resultados mostraram que *Pseudomonas* B1 utiliza o benzeno e o tolueno, mas não o *p*-xileno, e *Pseudomonas* X1 é capaz de degradar o tolueno e o *p*-xileno, mas não o benzeno, sugerindo que *Pseudomonas* B1 utiliza o caminho TOD (enzima tolueno dioxigenase), enquanto *Pseudomonas* X1 utiliza o caminho TOL (enzima tolueno monooxigenase).

Cavalca et al. (2000), em estudos conduzidos para selecionar bactérias degradadoras de compostos aromáticos, caracterizaram nas cepas a presença de genes que codificam as enzimas tolueno-dioxigenase, xileno-monooxigenase e catecol 2,3-dioxigenase. Quinze das cinquenta cepas isoladas foram identificadas como *P. putida*, *P. aureofaciens*, *P. aeruginosa* e *Alcaligenes xilosoxidans*. Estas espécies foram crescidas em vários hidrocarbonetos aromáticos, dentre os quais estão os compostos BTEX. O benzeno, *m*-xileno e *p*-xileno foram utilizados por 53,3% das quinze espécies. Todas as quinze espécies foram capazes de utilizar o tolueno, e nenhuma cresceu no *o*-xileno. O caminho TOL (enzima monooxigenase) foi detectado quando a utilização dos substratos ocorre com *P. putida* e *A. xilosoxidans*, enquanto o caminho TOD (enzima tolueno-dioxigenase) foi encontrado com *P. aureofaciens*, *A. xilosoxidans* e *Pseudomonas putida*.

A completa mineralização da mistura dos compostos BTpX por *P. putida* é possível a partir de modificações genéticas que combinam os caminhos TOD e TOL (LEE et al., 2002).

Na oxidação do benzeno pelas bactérias aeróbias, utiliza-se o oxigênio molecular, não apenas como acceptor de elétrons, mas também como um co-substrato na reação mediada pelas oxigenases. O ataque da molécula pode ser catalisado pelas monooxigenases, enzimas que incorporam um átomo de oxigênio ao anel, ou pelas dioxigenases, que incorporam dois átomos de oxigênio. O produto dessa reação inicial é um benzeno dihidrodiol (1,2-dihidroxíciclohexa-3,5-dieno), cuja isomeria espacial (cis ou trans) depende de qual enzima catalisará a reação (CHAKRABORTY e COATES, 2004). O benzeno dihidrodiol, por sua vez, é convertido a catecol por uma desidrogenase.

A degradação de compostos tolueno, etilbenzeno e xilenos, pode ocorrer inicialmente através da oxidação direta do anel ou, muito comumente, através da oxidação dos grupos laterais. Esses compostos têm sido utilizados como fonte de carbono e energia para uma grande variedade de bactérias, incluindo as pertencentes aos gêneros *Pseudomonas*, *Achromobacter* e *Nocardia* (WRENN e VENOSA, 1996).

Diferentes vias catabólicas do tolueno encontram-se descritas na literatura, como as vias TOL, TOD, TOM (enzima tolueno orto-monooxigenase), T4MO (enzima tolueno para-monooxigenase) e TBU (enzima tolueno meta-monooxigenase). Tais vias foram estudadas primeiramente em bactérias *pseudomonas*, mas não são exclusivas dessas bactérias. A via catabólica TOL, com *Pseudomonas putida* mt-2, inicia o metabolismo do tolueno oxidando o seu grupo metil. Pela ação de uma monooxigenase, o tolueno é convertido a benzil álcool, oxidado em seguida a benzaldeído e, conseqüente, a ácido benzoico, por uma desidrogenação. A hidroxilação do anel dá-se a partir do ácido benzoico, formando um cis-benzoato dihidrodiol, convertido em seguida a catecol (WILLIAMS e MURRAY, 1974). A degradação do tolueno pelas outras quatro rotas metabólicas é iniciada pela hidroxilação do anel aromático, levando à formação dos intermediários centrais 3-metilcatecol (vias TOD, TOM e TBU), degradado posteriormente pela via de meta clivagem, e protocatecuato (via T4Mo) degradado pela via orto clivagem (SHIELDS et al., 1989; KUKOR e OLSEN, 1991).

Com relação aos xilenos, existem algumas diferenças quanto à degradação de seus isômeros orto, meta e para. As moléculas de *m*-xileno e *p*-xileno são convertidas a dimetilcatecois, que não são clivados pela catecol 2,3 dioxigenase de *P. putida*, e, portanto, não são metabolizados pela via de meta clivagem. Já a *Nocardia corallina* é

capaz de metabolizar pela via de orto clivagem o produto inicial da degradação do *p*-xileno, o 3,6-dimetilcatecol. Entretanto, apresenta como produto final da via o 2,5-dimetil-cis,cis-ácido mucônico, não atingindo a mineralização do composto aromático (JAMISON et al., 1969).

Nocardia sp. é capaz de crescer em *o*-xileno, degradando inicialmente esse composto através da hidroxilação do anel, produzindo 3,4-dimetilcatecol. Essa bactéria é capaz de oxidar o 3,4-dimetilcatecol pela via de meta-clivagem, formando ácido acético, propionaldeído e piruvato (WRENN, 1998).

2.8.2 Identificação de Micro-organismos

Entre as técnicas de estudo dos micro-organismos com potencial uso em processos de biodegradação, encontram-se as técnicas tradicionais de cultivo, isolamento e caracterização fisiológica, morfológica e bioquímica, e as técnicas de Biologia Molecular. As técnicas tradicionais de cultivo apresentam uma grande limitação: apenas uma pequena porcentagem de micro-organismos presentes no ambiente é capaz de crescer sob condições laboratoriais. Enquanto que as técnicas moleculares, em que se baseiam na especificidade das sequências dos ácidos nucleicos (DNA ou RNA), extraído diretamente das amostras, têm servido como ótima ferramenta no estudo da estrutura e diversidade microbiana, permitindo assim grandes avanços no estudo da ecologia microbiana.

Os ácidos nucleicos apresentam-se como moléculas de grande importância biológica, estando presentes em todos os seres vivos sob dois tipos: ácido desoxirribonucleicos ou DNA e ácido ribonucleico ou RNA. Durante a síntese proteica, que ocorre no interior das células, a informação genética encontra-se armazenada em sequências nucleotídicas componentes das moléculas do DNA genômico. O DNA constitui o depósito da informação genética que é copiada ou transcrita em moléculas de RNA mensageiro (RNAm), cujas sequências de nucleotídeos contêm o código (sequência dos aminoácidos) posteriormente traduzido em proteínas. As estruturas no interior da célula onde se processa a tradução e síntese proteica, encontram-se combinadas com proteínas e outras moléculas de RNA (denominada RNA ribossomal ou RNAr) as quais constituem partículas densas, chamadas ribossomos (FERNANDES, 2009).

Os métodos para a análise comparativa de sequências de rDNA incluem, geralmente, etapas de extração de DNA da amostra e

amplificação das sequências de interesse pela reação em cadeia polimerase (PCR), utilizando iniciadores com a especificidade desejada. As sequências amplificadas podem ser clonadas e sequenciadas ou analisadas com base em seus perfis eletroforéticos. Por sua vez, um dos principais métodos usados para a obtenção de perfis eletroforéticos relacionados com a filogenia é a DGGE/TGGE (*Denaturing or temperature gradient gel electrophoresis*), que fornece informações sobre a variação na sequência em uma mistura de fragmentos de PCR de comprimento idêntico com base na mobilidade diferencial em um gel de acrilamida com gradiente de desnaturante crescente ou de temperatura crescente (EICHNER et al., 1999).

Técnicas moleculares que têm como alvo de estudo genes relacionados com metabolismo específico dos micro-organismos têm sido muito utilizadas, juntamente com os testes de biodegradação laboratoriais, para determinação do potencial catabólico microbiano. Cavalca et al. (2000) estudaram populações de micro-organismos potencialmente degradadores de BTEX em solos contaminados por esses compostos. Esses autores isolaram quinze linhagens de bactérias dos gêneros *Pseudomonas* e *Alcaligenes*, cujo DNA extraído foi submetido à PCR visando à amplificação de genes-chave no processo de biodegradação por diferentes vias catabólicas.

2.9 CINÉTICA DE DEGRADAÇÃO

A eficiência dos sistemas biológicos na biodegradação é extremamente dependente das propriedades cinéticas do crescimento populacional dos micro-organismos e das taxas de degradação do substrato. Condições limitantes de nutrientes podem reprimir a degradação dos compostos BTEX (DUETZ et al., 1994; DUETZ et al., 1996), influenciando diretamente nos parâmetros da cinética de biodegradação. Assim, a determinação destes parâmetros torna-se essencial para o desenvolvimento de estratégias de remoção de compostos poluentes (KLECKA e MAIER, 1985).

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 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, antes que atinjam sítios de

exposição aos organismos (JONES e ALEXANDER, 1986; ALEXANDER, 1994).

Barry et al. (2002) relatam que a modelagem da biodegradação é geralmente feita cinematicamente, isto é, relacionando as taxas de utilização dos substratos, dos nutrientes e de crescimento microbiano às concentrações das substâncias envolvidas na reação, tais como as dos próprios substratos e nutrientes.

De acordo com Jo et al. (2008), os estudos de cinética podem ser focados na avaliação dos fatores que afetam a biodegradação, como concentração dos contaminantes, a biomassa ativa, biodisponibilidade, temperatura, pH, nutrientes, receptores de elétrons, existência de inibidores e tipo de inóculo adicionado.

Os sistemas contendo biofilmes são sistemas complexos, compostos por diversos subsistemas que interagem entre si. Predizer o comportamento de cada um destes subsistemas é muito difícil, de modo que se utilizam modelos que visam descrever de maneira confiável o comportamento médio do sistema. A velocidade da reação depende da quantidade de enzimas presentes, que por sua vez depende da concentração de micro-organismos. Logo, percebe-se que existe uma forte ligação entre a cinética de biodegradação e a cinética de crescimento microbiano (Barry et al., 2002).

Muitos modelos cinéticos foram desenvolvidos para descrever as taxas de biodegradação, diferindo um do outro tanto pelo grau de complexidade de suas expressões matemáticas quanto pelas diferentes condições sob as quais eles são capazes de representar precisamente uma dada situação.

A equação mais utilizada para descrever o crescimento microbiano foi desenvolvida por Monod (1942), Equação (2-1), apud Kovárova-Kovar e Egli (1998). Esta equação empírica foi derivada baseando-se na dependência hiperbólica observada experimentalmente entre a velocidade de crescimento e a concentração de substrato, a qual expressa a velocidade de crescimento dos micro-organismos em função da concentração de substrato limitante presente no meio:

$$\mu = \mu_m^* \frac{S}{K_S + S} \quad (2-1)$$

onde μ é a velocidade específica de crescimento bacteriano num dado instante [T^{-1}]; μ_m^* é a velocidade máxima de crescimento específica [T^{-1}]; 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 crescimento de micro-organismos e, S é a concentração de substrato [$M.L^{-3}$].

Os valores de K_S representam a afinidade do organismo em relação ao substrato, ou seja, quanto menor seu valor, maior a afinidade do micro-organismo em relação ao composto analisado.

Este modelo costuma representar satisfatoriamente a maioria dos sistemas em estados estacionários, porém na sua formulação leva-se em conta que todos os substratos estão em excesso, com exceção do limitante, e que não ocorre nenhum tipo de inibição no crescimento (BRANDÃO, 2002; BARRY et al., 2002). Esta segunda hipótese nem sempre é observada, pois em muitos sistemas microbianos observa-se inibição devido às altas concentrações de substrato ou produtos, ou mesmo devido à presença de alguma substância inibidora em baixas concentrações. Estas substâncias agem como inibidores da reação de biodegradação, isto é, como agentes moleculares que interferem na catálise tornando mais lentas as reações de biodegradação, as quais ocorrem por ação de enzimas.

A cinética das reações enzimáticas foi proposta por Michaelis-Menten, Equação (2-2), que representa a velocidade para uma reação catalisada enzimaticamente e com um único substrato. Como a decomposição bacteriana envolve uma série de reações catalisadas por enzimas, a expressão de Michaelis-Menten pode ser ampliada para descrever a cinética do crescimento bacteriano e as reações de decomposição (SAWYER e MCCARTY, 1978).

$$r = \frac{R_{max}S}{K_M + S} \quad (2-2)$$

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

Quando se trata da cinética de crescimento bacteriano e da remoção do substrato, a equação de Michaelis-Menten é denominada de cinética de Monod.

A partir do modelo de Monod, surgiram diversos outros modelos que descrevem o consumo de substratos, formação dos produtos e crescimento da biomassa, além disso, alguns também incorporam a influência de componentes inibidores e/ou ativadores. Segundo Littlejohns e Daugulis (2008), devido à toxicidade dos compostos BTEX, a possibilidade de inibição pelo substrato requer um modelo de

Monod modificado, para fornecer um melhor ajuste aos dados experimentais. Na Tabela 2-2 são apresentados alguns desses modelos para um único substrato.

Tabela 2.2 – Modelos cinéticos para um único substrato (adaptado de TRIGUEROS, 2008).

Modelo	Equação	Referência
Limitação pelo substrato	$\mu = \mu_m^* (1 - e^{-KS})$	Tessier (1942) apud Bailey e Ollis (1986)
	$\mu = \mu_m^* \frac{S^n}{K_s + S^n}$	Moser (1958) apud Bailey e Ollis (1986)
	$\mu = \mu_m^* \frac{S}{K_s X + S}$	Contois (1959) apud Bailey e Ollis (1986)
Inibição pelo substrato	$\mu = \mu_m^* \frac{S \left(1 + \frac{S}{K}\right)}{K_s + S + \frac{S^2}{K_i}}$	Webb (1963) apud Nuhoglu e Yalcin (2005)
	$\mu = \mu_m^* \frac{S}{\left(K_s + S + \frac{S^2}{K_i}\right) \left(1 + \frac{S}{K}\right)}$	Yano et al. (1966) apud Nuhoglu e Yalcin (2005)
	$\mu = \mu_m^* \frac{S}{\left(K_s + S + \frac{S^2}{K_i}\right)}$	Andrews (1968) apud Reardon et al. (2000)
	$\mu = \mu_m^* \frac{S}{K_s + S + \left(\frac{S}{K_i}\right)^n}$	Andrews modificado, apud Brandão (2002)
	$\mu = \frac{\mu_m^* S}{K_s + S} e^{-\frac{S}{K_i}}$	Aiba (1968) apud Nuhoglu e Yalcin (2005)

Normalmente a inibição pelo substrato é expressa pelo modelo de Andrews, que é baseado na taxa de crescimento específico, Tabela 2-2, similar à equação de Haldane para cinética enzimática.

Dos vários modelos de inibição pelo substrato, a equação de Andrews tem sido muito utilizada para descrever a biodegradação do

fenol (ABUHAMED et al., 2004; KUMAR et al., 2005; NUHOGLU e YALCIN, 2005), do benzeno (ABUHAMED et al., 2004), para o tolueno (ABUHAMED et al., 2004), assim como o modelo de Monod tem sido usado para descrever a biodegradação do tolueno (CHANG et al., 1993; OH et al., 1994; PEDERSEN et al., 1997; REARDON et al., 2000). Para a mistura benzeno-tolueno, benzeno-fenol e tolueno-fenol, Abuhamed et al. (2004) utilizaram o modelo modificado de Yoon et al. (1977) apud Reardon et al. (2000).

Alguns modelos matemáticos encontrados na literatura incluem vários tipos de inibição nas cinéticas de Michaelis-Menten e de Monod. Dentre esses tipos estão a inibição competitiva, a não competitiva e a inibição devido ao acúmulo de biomassa.

2.9.1 Modelo de Inibição Competitiva

A inibição competitiva ocorre quando um composto inibidor compete com o substrato pelo mesmo sítio ativo de uma enzima, ou seja, são degradados pela mesma rota metabólica. Geralmente durante a inibição competitiva o inibidor e o substrato possuem estrutura química similar. Quando o inibidor ocupa este sítio, ele impede a ligação do substrato à enzima, diminuindo a taxa de reação do substrato, a qual deixa de ser catalisada por ela.

Para quantificar esta diminuição, as velocidades específicas de crescimento bacteriano podem ser modificadas através de um fator de inibição competitivo, I. Segel (1975) apud Littlejohns e Daugulis (2008) apresentaram a Equação (2-3) para esta situação:

$$\mu = \mu_m^* \frac{S}{K_s \left(1 + \frac{I}{K_i} \right) + S} \quad (2-3)$$

onde S é a concentração do substrato que compete com o inibidor de concentração I [$M.L^{-3}$] e K_i é a constante de inibição competitiva [$M.L^{-3}$].

Yoon et al. (1977) apud Reardon et al. (2000) apresentam o seguinte modelo com inibição competitiva, o qual representa a velocidade específica de crescimento bacteriano para o substrato “i” na presença de um substrato “j”. O modelo pode ser estendido para vários substratos presentes no sistema, como apresentado na Equação (2-4):

$$\mu_i = \mu_{m_i}^* \frac{S_i}{K_{S_i} + S_i + \sum_{j \neq i} S_j \left(\frac{K_{S_i}}{K_{S_j}} \right)} \quad (2-4)$$

2.9.2 Modelo de Inibição não Competitiva

A inibição não competitiva normalmente acontece quando um composto inibidor se liga tanto à enzima quanto ao substrato, reduzindo efetivamente a quantidade total de enzima atuando na reação. Desta forma, o modelo de Segel (1975) apud Littlejohns e Daugulis (2008), com inibição, resulta numa expressão na qual a taxa máxima é dividida pelo fator de inibição não competitiva, tornando-se:

$$\mu = \mu_m^* \frac{S}{\left(1 + \frac{I}{K_i}\right)(K_s + S)} \quad (2-5)$$

onde que I é a concentração do inibidor [M.L⁻³] e K_i é a constante de inibição não competitiva [M.L⁻³].

Segel (1975) apud Reardon et al. (2000) propôs um modelo de inibição não-competitiva, que pode ser adequado quando o substrato inibidor liga-se tanto ao complexo enzima-substrato, quanto à enzima livre, inativando-os. O modelo representa a taxa de crescimento específico no substrato “i” na presença de um substrato “j”, representado pela Equação (2-6):

$$\mu_i = \mu_{m_i}^* \frac{S_i}{K_{S_i} + S_i + \sum_{j \neq i} \left[S_j \left(\frac{K_{S_i}}{K_{S_j}} \right) + \frac{S_i S_j}{K_{S_j}} \right]} \quad (2-6)$$

2.9.3 Modelo de Inibição Acompetitiva

O inibidor liga-se diretamente ao complexo enzima-substrato, mas não a enzima livre. O complexo Enzima-Inibidor-Substrato assim formado é enzimaticamente inativo, ou seja, impede a formação do produto desejado. O modelo com inibição incompetitiva, proposto por Segel (1975) apud Littlejohns e Daugulis (2008), pode ser expresso pela Equação (2-7):

$$\mu = \mu_m^* \frac{S}{S \left(1 + \frac{I}{K_i} \right) + K_s} \quad (2-7)$$

A taxa de crescimento específico dada pela inibição acompetitiva para mais de dois substratos presentes no processo, proposta por Segel (1975) apud Reardon et al. (2000), é apresentada na Equação (2-8):

$$\mu_i = \mu_{m_i}^* \frac{S_i}{K_{S_i} + S_i + \sum_{j \neq i} \left[\frac{S_i S_j}{K_{S_j}} \right]} \quad (2-8)$$

2.9.4 Modelo SKIP

Quando as interações entre os substratos não correspondem à inibição enzimática, então um modelo alternativo pode ser utilizado, conhecido como modelo SKIP (*sum kinetics interactions parameters*). Este modelo foi proposto por Yoon et al. (1977) apud Reardon et al. (2000), sendo adequado para ajustar interações não específicas entre dois substratos, pela incorporação do parâmetro interações I_{ji} , que indica o grau que o substrato “j” afeta a biodegradação do substrato “i” (TRIGUEROS, 2008). Neste caso, a taxa de crescimento específica para o substrato “i” pode ser representada pela Equação (2-9).

$$\mu_i = \mu_{m_i}^* \frac{S_i}{K_{S_i} + S_i + S_j I_{ij}} \quad (2-9)$$

O modelo também pode ser estendido para vários substratos presentes no sistema, como apresentado na Equação (2-10):

$$\mu_i = \mu_{m_i}^* \frac{S_i}{K_{S_i} + S_i + \sum_{j \neq i} S_j I_{ij}} \quad (2-10)$$

2.9.5 Inibição pelo Produto

Outros modelos consideram a inibição pelo produto, sendo que Jerusalimski e Neronova apud Schmidell et al. (2001) apresentaram um

equacionamento considerando a inibição pelo produto, caracterizada pela Equação (2-11), e Lee e Rogers (1983) apud Brandão (2002) incluíram no modelo proposto a inibição pelo substrato e pelo produto, Equação (2-12).

$$\mu = \mu_m^* \frac{SK_p}{(K_s + S)(K_p + P)} \quad (2-11)$$

$$\mu = \mu_m^* \frac{SK_p K_i}{(K_s + S)(K_p + P)(K_i + S)} \quad (2-12)$$

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

2.9.6 Balanço de Massa para o Processo em Batelada

O processo de biodegradação de um substrato em batelada consiste em um sistema descontínuo, isto é, entrada e saída nula. Portanto, no balanço de massa para o substrato, permanece apenas o termo de acúmulo e o termo de consumo, conforme é apresentado na Equação (2-13):

$$\left\{ \begin{array}{l} \text{Taxa de consumo do} \\ \text{substrato S no interior} \\ \text{do biorreator, devido} \\ \text{à reação bioquímica} \end{array} \right\} = - \left\{ \begin{array}{l} \text{Taxa de acúmulo do} \\ \text{substrato S no} \\ \text{interior do} \\ \text{biorreator} \end{array} \right\} \quad (2-13)$$

Para a biomassa X e o substrato S , o balanço de massa em um reator batelada pode ser representado segundo as Equações (2-14) e (2-15), respectivamente.

$$\frac{dX}{dt} = \mu X \quad (2-14)$$

$$\frac{dS}{dt} = - \frac{1}{Y_{x/s}} \frac{dX}{dt} \quad (2-15)$$

onde $Y_{x/s}$ é o fator de conversão de substrato em células, ou ainda, coeficiente de rendimento de substrato em células [$mg_{células} \cdot mg_{substrato}^{-1}$] e X é a concentração celular num dado instante [$M.L^{-3}$].

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_0-S), conforme apresentado por Schmidell et al. (2001), e pode ser descrito como:

$$Y_{X/S} = \frac{X - X_0}{S_0 - S} \quad (2-16)$$

Em que: X_0 é a concentração celular no instante inicial [$M.L^{-3}$] e S_0 é a concentração de substrato no instante inicial [$M.L^{-3}$].

Portanto, pode-se relacionar o consumo do substrato S com a velocidade de crescimento bacteriano, substituindo-se a Equação (2-14) na Equação (2-15).

$$\frac{dS}{dt} = -\frac{1}{Y_{X/S}} \mu X \quad (2-17)$$

Substituindo-se o modelo de Monod, Equação (2-1), na Equação (2-17):

$$\frac{dS}{dt} = -\frac{1}{Y_{X/S}} \left(\mu_m^* \frac{S}{K_S + S} \right) X \quad (2-18)$$

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, X e $Y_{X/S}$ podem ser considerados constantes, resultando no Modelo de Monod sem crescimento (BRANDÃO, 2002). Então:

$$\frac{dS}{dt} = -K_{max} \frac{S}{K_s + S} \quad (2-19)$$

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

2.9.7 Métodos de Estimação de Parâmetros Cinéticos

A estimação de parâmetros cinéticos de modelos biológicos é geralmente muito complexa, principalmente devido a não linearidade dos modelos e o grande número de parâmetros. Estes parâmetros surgem durante o desenvolvimento dos modelos e não podem ser medidos experimentalmente (por exemplo, V_{max} e K_s) e cujos valores devem ser

estimados de tal forma que o modelo represente os dados experimentais com a maior precisão possível.

De acordo com Trigueros et al. (2010b), os métodos de ajustes de parâmetros não-lineares, tem se mostrado superiores, quando comparados com métodos de transformação linear, como por exemplo o método de Lineweaver-Burk.

O procedimento de estimação de parâmetros consiste na minimização de uma função objetivo através do ajuste dos parâmetros do modelo, sendo a função objetivo uma medida da distância entre os dados experimentais e as predições do modelo. Uma função objetivo muito utilizada é a função de mínimos quadrados, que mede a soma dos desvios quadráticos do modelo em relação ao experimento (MAZUTTI et al., 2010).

De posse da função objetivo, a sua minimização se dá através do ajuste dos parâmetros para, assim, obter-se um modelo com a melhor predição possível. Os métodos de minimização tradicionalmente utilizados na estimação de parâmetros são métodos determinísticos, nos quais, a partir de uma estimativa inicial dos parâmetros, busca-se o mínimo da função objetivo. Dentre os métodos determinísticos, destaca-se o método de Newton. As principais qualidades deste método são a rápida convergência e a alta precisão dos valores obtidos.

Como os modelos cinéticos frequentemente não são lineares, a minimização da função objetivo pode apresentar uma série de dificuldades, por exemplo, a presença de mínimos locais, a alta correlação entre os parâmetros, o desconhecimento de uma boa estimativa inicial dos parâmetros e a presença de parâmetros não significativos. Assim, a utilização dos métodos tradicionais fica muito prejudicada, pois a sua eficiência depende principalmente de uma boa estimativa inicial.

Uma alternativa eficiente e robusta, que supre estas dificuldades, é a utilização dos métodos heurísticos de otimização. Estes métodos são caracterizados por um caráter aleatório na busca do ótimo, um grande número de avaliações da função objetivo e por realizarem uma busca global em toda a região de interesse. Além disso, estes métodos não dependem de uma boa estimativa inicial dos parâmetros e não utilizam derivadas (Gradiente e matriz Hessiana) durante a otimização, o que garante a robustez do método, mesmo em problemas com parâmetros não significativos (MAZUTTI et al., 2010).

Ao contrário dos métodos heurísticos convencionais, os meta-heurísticos são de caráter geral e têm condições de escapar de ótimos locais, onde os mecanismos utilizados para este fim são responsáveis

pela caracterização e diferenciação dos diversos métodos desta categoria. Método do Algoritmo Genético, Redes Neurais, Recozimento Simulado e o Enxame de Partículas são alguns exemplos de métodos meta-heurísticos (MAZUTTI et al., 2010).

O método meta-heurístico conhecido como Otimização por Enxame de Partículas (*Particle Swarm Optimization* – PSO), desenvolvido por Kennedy e Eberhart (1995), em particular, se destaca por sua simplicidade, eficiência e robustez. Este método faz uma analogia com o comportamento gregário de animais (pássaros, peixes, abelhas, etc.), onde as partículas do enxame trocam informações entre si para encontrar o ótimo global da função objetivo (TRIGUEROS et al., 2010b; BURKERT et al., 2011). Ele é utilizado em problemas de otimização não lineares sem restrições, e similar aos algoritmos evolucionários, o método PSO também é baseado em uma população de indivíduos, denominada enxame de partículas. Entretanto, a única modificação sofrida pelo indivíduo (partícula) é sua localização no espaço por meio do operador velocidade (TRIGUEROS, 2008).

O algoritmo PSO tem apresentado elevada eficiência em resolver diversos problemas de otimização irrestritos tais como em processos de biodegradação, adsorção e bioacumulação (ESPINOZA-QUIÑONES et al., 2009; TRIGUEROS et al., 2010a; TRIGUEROS et al., 2010b; FIORENTIN et al., 2010; MAZUTTI et al., 2010; MÓDENES et al., 2011; BURKERT et al., 2011). Além disso, o algoritmo tem sido aperfeiçoado para resolver problemas de otimização restritos, tais como os de redes de reúso de água em processos industriais (TRIGUEROS et al., 2012).

Uma característica interessante deste método é marcada por uma busca de caráter global no início do procedimento que, ao longo das iterações, torna-se local, quando ocorre a convergência final das partículas (MAZUTTI et al., 2010). De acordo com Mazutti et al. (2010), no início é realizada uma busca global, permitindo a localização de possíveis mínimos globais; em seguida, o caráter local da busca permite aumentar a precisão do valor obtido. Esta característica, além de aumentar a probabilidade de se encontrar o mínimo global, garante uma boa precisão do valor obtido e uma boa exploração da região próxima ao mínimo, possibilitando uma boa representação da região de confiança dos parâmetros através da utilização das avaliações da função objetivo realizadas pelo método durante a minimização.

2.10 MODELAGEM MATEMÁTICA DE BIORREADORES COM BIOFILME

Modelos matemáticos são úteis na previsão do comportamento de contaminantes em estações de tratamento de efluentes industriais e na subsuperfície com o objetivo de proteger as reservas de água e os corpos receptores, e de planejar estratégias de remediação efetivas.

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 micro-organismos 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 os termos 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 convecção 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 micro-organismos aeróbios e a outra camada, a interna, por micro-organismos desnitrificantes. O oxigênio está ausente na fronteira entre as duas camadas. Para a formulação deste modelo, os autores fizeram uma modificação no modelo desenvolvido por Taylor e Jaffe (1994) apud Kim et al. (2005), incorporando dois aceptores de elétrons e duas diferentes espécies de micro-organismos 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 os resultados 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 seguida 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 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, 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⁻¹. 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 e 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 prever 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 fluida – extracelular – e uma fase sólida – os micro-organismos – 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 serão apresentados os modelos matemáticos utilizados neste trabalho, bem como os parâmetros necessários para sua resolução e a metodologia numérica empregada.

CAPÍTULO III – MODELAGEM MATEMÁTICA

Neste capítulo será apresentada a modelagem matemática que descreve o processo de biodegradação em biorreatores com biofilme em leito fixo, incluindo as equações governantes, juntamente com as condições iniciais e de contorno.

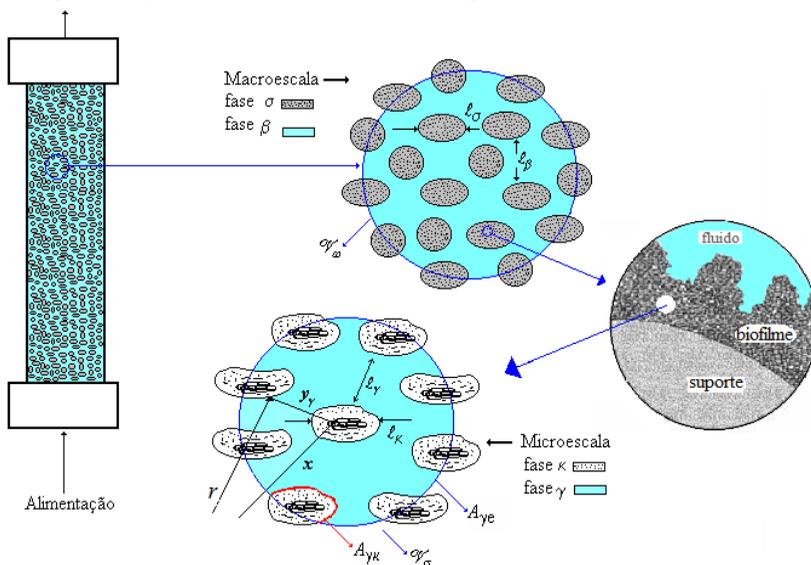
Neste trabalho serão estudados dois modelos matemáticos diferentes, sendo eles:

1. Modelo de duas equações, equivalente ao modelo heterogêneo, o qual será desenvolvido neste tópico;
2. Modelo de uma única equação, equivalente ao modelo pseudo-heterogêneo, proposto por Brandão (2002), que utiliza o modelo de Michaelis-Menten para representar a taxa de reação.

O modelo matemático apresentado neste trabalho descreve o perfil de concentração do substrato em um reator de leito fixo, considerando os efeitos de dispersão, convecção e reação na fase líquida e de difusão e reação no interior do biofilme.

A formulação matemática proposta para o reator com biomassa aderida leva em conta as duas escalas de heterogeneidade que o compõem: a macroescala e a microescala, conforme pode ser visualizado na Figura 3.1. A macroescala, também conhecida como escala de projeto, é constituída por duas fases distintas: a fase sólida, denominada biopartículas (compreende o biofilme mais o material suporte) e o fluido de tratamento que compõe o biorreator. 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. A microescala está relacionada com o biofilme, que passa a ser considerado como um sistema composto por duas fases: as células microbianas e a matriz líquida que envolve as células.

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



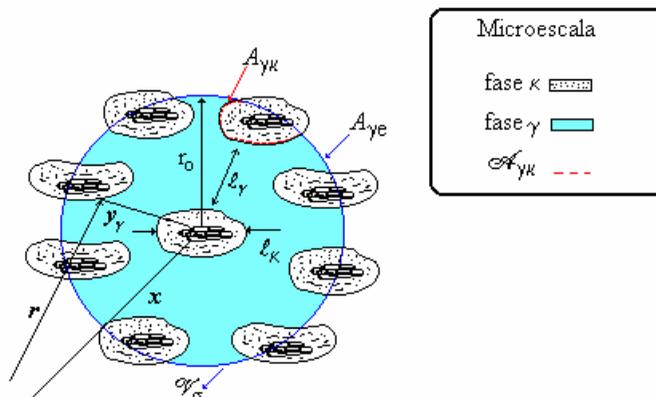
Para elaboração do modelo aplicou-se o Método da Média no Volume, descrito por Whitaker (1985) e utilizado em um trabalho apresentado por Guelli U. de Souza et al. (2007), que tem como diferencial a modelagem para as duas fases na macroescala.

Através do Método da Média no Volume é possível determinar as restrições para a aplicação do modelo desenvolvido.

3.1 MODELAGEM MATEMÁTICA DA MICROESCALA

A modelagem matemática apresentada nesta seção é referente à fase fluida e à fase sólida na microescala. A fase “ γ ”, representa o meio fluido onde as células estão imersas, que compreende o efluente com as substâncias poliméricas presente entre as células microbianas, e a fase “ κ ”, representa a fase sólida, que são as células microbianas. Um volume de controle representativo desta escala está ilustrado na Figura 3.2.

Figura 3.2 – Volume de controle referente à microescala.



Fonte: Brandão (2002).

De acordo com Brandão (2002), o processo de difusão e reação no biofilme pode ser descrito por diferentes regimes dependendo da dominância de cada etapa, sendo que na microescala podem ser identificados três processos dominantes: a difusão na fase líquida, o transporte através da membrana e o transporte e reação dentro da célula, fase k .

Neste trabalho considera-se que a difusão na fase líquida é a etapa significativa e que a reação ocorre na superfície da célula, ou seja, todo o composto que chega à superfície da fase sólida ($A_{\gamma\kappa}$) é consumido de acordo com a cinética adotada; portanto o termo reacional faz parte de uma condição de contorno. Com base nesta consideração assume-se que as células microbianas se comportam como uma fase “rígida” e “impermeável”, de modo que não ocorre transferência de massa por difusão do meio líquido para o interior da célula na microescala, sendo necessária apenas uma equação para representar o transporte de massa nesta escala, isto é, uma equação para a fase líquida.

Nestas condições, a equação governante, para a fase líquida, γ , e suas respectivas condições de contorno interfaciais, na microescala são:

$$\frac{\partial C_A}{\partial t} = \vec{\nabla} \cdot (\mathcal{D}_\gamma \vec{\nabla} C_A), \text{ na fase } \gamma \quad (3.1-1)$$

$$\text{C.C.1} \quad -\vec{n}_{\gamma\kappa} \cdot \mathcal{D}_\gamma \vec{\nabla} C_A = -r_A'' \quad \text{em } A_{\gamma\kappa} \quad (3.1-2)$$

$$\text{C.C.2} \quad C_A = F(\vec{r}, t), \quad \text{em } A_{\gamma e} \quad (3.1-3)$$

$$\text{C.I} \quad C_A = G(\vec{r}), \quad \text{em } t = 0 \quad (3.1-4)$$

A Equação (3.1-1) é a equação de conservação da espécie química, escrita para um processo com reação química heterogênea e sem efeitos convectivos. Está hipótese é baseada no fato de que não há velocidade do fluido no interior do biofilme.

Nas Equações (3.1-1) a (3.1-4), C_A é a concentração pontual local da espécie química A na fase líquida (γ) do volume de controle \mathcal{V}_σ ; \mathcal{D}_γ a difusividade molecular da espécie química A na fase γ ; t é o tempo do processo; $A_{\gamma k}$ a área interfacial entre a fase sólida (células microbianas) e a fase líquida (γ) onde a reação química irá ocorrer; a variável $\vec{n}_{\gamma k}$ o vetor unitário normal que aponta da fase γ em direção à fase k ; e $A_{\gamma e}$ representa a área da fase líquida na região de entrada e saída do domínio de cálculo ilustrado na Figura 3.2. O termo de velocidade de reação é dado por r_A'' ($\text{mg.s}^{-1}.\text{m}^{-2}$), representando a velocidade de reação na superfície da célula microbiana.

A condição de contorno referente ao fluxo, Equação (3.1-2), 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, sendo que neste trabalho será utilizado o modelo cinético de Michaelis-Menten. Considerar-se-á o caso em que, em solução aquosa, um dado substrato é transformado em produtos seguindo uma reação elementar $A \rightarrow B$, logo r_A'' é dada pela seguinte equação:

$$r_A'' = -\frac{R_{mA} C_A}{K_A + C_A} \quad (3.1-5)$$

Onde R_{mA} é a velocidade máxima de reação ($\text{mg.s}^{-1}.\text{m}^{-2}$) e K_A é a constante de meia saturação (mg.L^{-1}).

Na segunda condição de contorno, Equação (3.1-3), em que a concentração é uma função do vetor posição e do tempo do processo, serve para ressaltar que não se tem informações a respeito da concentração pontual em $A_{\gamma e}$, isto é, nas superfícies de contorno das entradas e saídas da fase contínua ilustrada na Figura 3.2. O mesmo pode ser dito sobre a condição inicial, Equação (3.1-4), 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 (3.1-3) e (3.1-4).

Como o interesse está voltado em descrever o sistema em escala de projeto, inicia-se tal desenvolvimento com a obtenção das equações de transporte da microescala escritas em termos de concentração média intrínseca. Para resolver este problema é aplicado o Método da Média no Volume, que consiste em transformar a concentração pontual, C_A , em uma concentração média válida para todo o volume de controle na microescala, \mathcal{V}_σ . Tal volume está ilustrado na Figura 3.2, onde é usado o vetor posição \vec{r} para localizar qualquer ponto no espaço tridimensional. O vetor posição \vec{x} localiza o centroide do volume de controle \mathcal{V}_σ , o raio deste volume é denotado por r_o e os comprimentos característicos das fases γ e k são l_γ e l_k , respectivamente. O vetor posição relativa \vec{y}_γ é usado para representar pontos na fase γ relativamente ao centroide de \mathcal{V}_σ .

O Método da Média no Volume associa um volume médio a cada região do espaço tridimensional. A definição do método da média do volume é:

$$\langle \phi \rangle_\gamma = \frac{1}{V_{\sigma V_\gamma}} \int \phi_\gamma dV \quad (3.1-6)$$

Integrar a equação sobre o volume da respectiva fase (volume da fase γ , V_γ) contido em um volume de controle da microescala (neste caso) e dividir por este volume (\mathcal{V}_σ).

O processo da média do volume inicia-se pela formação da média superficial da Equação (3.1-1), ou seja, deve-se integrar a Equação (3.1-1) sobre o volume da fase γ contido em \mathcal{V}_σ este volume representado por V_γ , e dividido por \mathcal{V}_σ :

$$\frac{1}{V_{\sigma V_\gamma}} \int \frac{\partial C_A}{\partial t} dV = \frac{1}{V_{\sigma V_\gamma}} \int \vec{\nabla}_\gamma \cdot (\mathcal{D}_\gamma \vec{\nabla} C_A) dV \quad (3.1-7)$$

A concentração média volumétrica superficial na fase γ , é dada pela Equação (3.1-8):

$$\langle C_A \rangle = \frac{1}{V_\sigma} \int_{V_\gamma} C_A dV \quad (3.1-8)$$

Onde V_σ representa o volume total, isto é, o somatório do volume da fase fluida γ (V_γ) e da fase sólida k (V_k).

$$V_\sigma = V_\gamma + V_k \quad (3.1-9)$$

A concentração média volumétrica superficial não é a variável dependente preferida, visto que não é uma representação boa da concentração na fase γ . Por exemplo, se C_A for uma constante dada por C_A^o a concentração média superficial não seria igual à constante C_A^o . Por isso, a variável dependente preferida é a concentração média intrínseca, a qual é definida por:

$$\langle C_A \rangle^\gamma = \frac{1}{V_\gamma} \int_{V_\gamma} C_A dV \quad (3.1-10)$$

As duas concentrações médias volumétricas, $\langle C_A \rangle^\gamma$ e $\langle C_A \rangle$, são relacionadas pela expressão seguinte:

$$\langle C_A \rangle = \varepsilon_\gamma \langle C_A \rangle^\gamma \quad (3.1-11)$$

Onde ε_γ é a fração de volume da fase γ , denominada de porosidade, definida como:

$$\frac{V_\gamma}{V_\sigma} = \varepsilon_\gamma \quad (3.1-12)$$

Como o volume da fase γ (V_γ) independe do tempo, então a porosidade, ε_γ , também independe, portanto a Equação (3.1-7) pode ser escrito como:

$$\frac{\partial \langle C_A \rangle}{\partial t} = \left\langle \bar{\nabla} \cdot \left(\varepsilon_\gamma \bar{\nabla} C_A \right) \right\rangle \quad (3.1-13)$$

Substituindo a Equação (3.1-11) no lado esquerdo da Equação (3.1-13), tem-se:

$$\varepsilon_\gamma \frac{\partial \langle C_A \rangle^\gamma}{\partial t} = \langle \vec{\nabla} \cdot (\mathcal{D}_\gamma \vec{\nabla} C_A) \rangle \quad (3.1-14)$$

O lado esquerdo da Equação (3.1-17) representa o acúmulo da espécie química A por unidade de volume do meio poroso (biofilme) e não por unidade de volume da fase fluida do biofilme, o qual é expresso em termos da concentração média intrínseca, ou seja, já na sua forma final.

Entretanto, no lado direito da Equação (3.1-14), tem-se a média do gradiente, a qual deve se transformar no gradiente da média, bem como é preciso ter o fluxo difusivo em termos da média intrínseca e não em termos de uma concentração pontual. Então, é necessário empregar o Teorema da Média Espacial (HOMES e WHITAKER, 1985), o qual é representado pelas Equações (3.1-15) e (3.1-16):

$$\langle \vec{\nabla} \psi_\gamma \rangle = \vec{\nabla} \langle \psi_\gamma \rangle + \frac{1}{V_\sigma} \int_{A_{\gamma k}} \vec{n}_{\gamma k} \psi_\gamma dA \quad (3.1-15)$$

$$\langle \vec{\nabla} \cdot \vec{G}_\gamma \rangle = \vec{\nabla} \cdot \langle \vec{G}_\gamma \rangle + \frac{1}{V_\sigma} \int_{A_{\gamma k}} \vec{n}_{\gamma k} \cdot \vec{G}_\gamma dA \quad (3.1-16)$$

Onde $A_{\gamma k}$ é a área da interface $\gamma - k$ contida dentro de \mathcal{V}_σ , e ψ_γ é qualquer função escalar e \vec{G}_γ é qualquer função vetorial associada com a fase γ . Este teorema representa a versão tridimensional da regra Leibnitz para trocar diferenciação e integração.

Aplicando o teorema da média espacial, Equação (3.1-16), no termo difusivo da Equação (3.1-14), e colocando a difusividade da espécie química A em evidência, obtêm-se:

$$\begin{aligned} \varepsilon_\gamma \frac{\partial \langle C_A \rangle^\gamma}{\partial t} = \vec{\nabla} \cdot \left\{ \mathcal{D}_\gamma \left[\vec{\nabla} \langle C_A \rangle + \frac{1}{V_\sigma} \int_{A_{\gamma k}} \vec{n}_{\gamma k} C_A dA \right] \right\} + \\ + \frac{1}{V_\sigma} \int_{A_{\gamma k}} \vec{n}_{\gamma k} \cdot (\mathcal{D}_\gamma \vec{\nabla} C_A) dA \end{aligned} \quad (3.1-17)$$

O último termo da Equação (3.1-17) caracteriza o que ocorre na área interfacial $\gamma - k$, fazendo com que se possa introduzir a condição de contorno, Equação (3.1-2). Desta forma o termo de reação

heterogênea é embutido na equação governante. Conforme já apresentado, para a espécie química A, $r_A'' = -\frac{R_{mA}C_A}{K_A + C_A}$, então a Equação (3.1-17) resulta na Equação (3.1-18):

$$\varepsilon_\gamma \frac{\partial \langle C_A \rangle^\gamma}{\partial t} = \bar{\nabla} \cdot \left\{ \mathcal{D}_\gamma \left[\bar{\nabla} \langle C_A \rangle + \frac{1}{V_\sigma} \int_{A_{\gamma k}} \bar{n}_{\gamma k} C_A dA \right] \right\} - \frac{1}{V_\sigma} \int_{A_{\gamma k}} \frac{R_{mA} C_A}{K_A + C_A} dA \quad (3.1-18)$$

A taxa de reação, R_{mA} , é considerada constante ao longo da área $A_{\gamma k}$, e a hipótese de que o domínio de cálculo não varia com o tempo, torna a área $A_{\gamma k}$ também independente do tempo, a Equação (3.1-18) torna-se:

$$\varepsilon_\gamma \frac{\partial \langle C_A \rangle^\gamma}{\partial t} = \bar{\nabla} \cdot \left\{ \mathcal{D}_\gamma \left[\bar{\nabla} \langle C_A \rangle + \frac{1}{V_\sigma} \int_{A_{\gamma k}} \bar{n}_{\gamma k} C_A dA \right] \right\} - R_{mA} a_v \Big|_{\gamma k} \langle C_A^* \rangle_{\gamma k} \quad (3.1-19)$$

Onde $a_v \Big|_{\gamma k}$ é a área superficial por unidade de volume, a qual é definida pela Equação (3.1-20):

$$a_v \Big|_{\gamma k} = \frac{A_{\gamma k}}{V_\sigma} \Rightarrow V_\sigma = \frac{A_{\gamma k}}{a_v \Big|_{\gamma k}} \quad (3.1-20)$$

E a concentração modificada média, $\langle C_A^* \rangle_{\gamma k}$, é representada pela Equação (3.1-21):

$$\begin{aligned} a_v \Big|_{\gamma k} \langle C_A^* \rangle_{\gamma k} &= \frac{1}{A_{\gamma k} / a_v \Big|_{\gamma k}} \int_{A_{\gamma k}} \frac{C_A}{K_A + C_A} dA = \\ &= a_v \Big|_{\gamma k} \frac{1}{A_{\gamma k}} \int_{A_{\gamma k}} \frac{C_A}{K_A + C_A} dA \end{aligned} \quad (3.1-21)$$

Com o objetivo de escrever a equação governante em termos da concentração média intrínseca na fase γ , $\langle C_A \rangle^\gamma$, substitui-se a Equação (3.1-11) no primeiro termo a direita da Equação (3.1-18) e aplica-se a regra da cadeia, tornando-a:

$$\varepsilon_\gamma \frac{\partial \langle C_A \rangle^\gamma}{\partial t} = \vec{\nabla} \cdot \left\{ \mathcal{D}_\gamma \left[\varepsilon_\gamma \vec{\nabla} \langle C_A \rangle^\gamma + \langle C_A \rangle^\gamma \vec{\nabla} \varepsilon_\gamma + \frac{1}{V_{\sigma A^*}} \int \vec{n}_{\gamma k} C_A dA \right] \right\} - R_{mA} a_v \Big|_{\gamma k} \langle C_A^* \rangle_{\gamma k} \quad (3.1-22)$$

Com o objetivo de eliminar a concentração pontual presente no termo difusivo, utiliza-se a decomposição espacial definida por Gray (1975), dada pela Equação (3.1-23):

$$C_A = \langle C_A \rangle^\gamma + \tilde{C}_A \quad (3.1-23)$$

Onde \tilde{C}_A corresponde ao desvio espacial da concentração (é o quanto a concentração se desvia da concentração média). Esta diferença é significativa no comprimento de escala do biofilme, que é a espessura do biofilme, designada por L . Mais à frente será visto que o desvio espacial da concentração, \tilde{C}_A , é dominado pelo menor comprimento característico da microescala, l_γ . Por esta razão a Equação (3.1-23) se refere como decomposição de comprimentos de escala.

Quando a Equação (3.23) é usada na Equação (3.1-22), é obtida a Equação (3.1-24) já rearranjada:

$$\varepsilon_\gamma \frac{\partial \langle C_A \rangle^\gamma}{\partial t} = \vec{\nabla} \cdot \left\{ \mathcal{D}_\gamma \left[\varepsilon_\gamma \vec{\nabla} \langle C_A \rangle^\gamma + \langle C_A \rangle^\gamma \vec{\nabla} \varepsilon_\gamma + \frac{1}{V_{\sigma A^*}} \int \vec{n}_{\gamma k} \langle C_A \rangle^\gamma dA + \frac{1}{V_{\sigma A^*}} \int \vec{n}_{\gamma k} \tilde{C}_A dA \right] \right\} - R_{mA} a_v \Big|_{\gamma k} \langle C_A^* \rangle_{\gamma k} \quad (3.1-24)$$

A Equação (3.1-24) apresenta três problemas que devem ser solucionados para se obter a equação na microescala em sua forma fechada, que são:

- a presença do desvio espacial da concentração, \tilde{C}_A , dentro da integral de área a $A_{\gamma k}$.
- a presença da concentração média intrínseca, $\langle C_A \rangle^\gamma$, dentro da integral de área $A_{\gamma k}$;
- a presença de uma concentração média na área, $\langle C_A^* \rangle_{\gamma k}$, no termo de reação.

O primeiro problema será tratado mais adiante quando for desenvolvido o chamado problema de fechamento.

Pensando na integral de área de $\bar{n}_{\gamma k} \langle C_A \rangle^\gamma$ na Equação (3.1-24), é necessário considerar o volume de controle referente à microescala, sendo mostrada a localização de um dado ponto na fase γ , com relação ao qual é desejável conhecer a concentração média na fase fluida $\langle C_A \rangle^\gamma$. O ponto é determinado por um vetor posição \vec{r} , o qual é o vetor resultante do somatório do vetor \vec{x} (centroide) e um vetor \vec{y}_γ , Figura 3.2.

Com o objetivo de remover a concentração média intrínseca $\langle C_A \rangle^\gamma$ da integral de área da Equação (3.1-24), é necessário fazer uma expansão em série de Taylor, em torno do centroide \vec{x} , obtendo-se a Equação (3.1-25).

$$\begin{aligned} \langle C_A \rangle^\gamma \Big|_{\vec{x} + \vec{y}_\gamma} &= \langle C_A \rangle^\gamma \Big|_{\vec{x}} + \vec{y}_\gamma \cdot \vec{\nabla} \langle C_A \rangle^\gamma \Big|_{\vec{x}} + \\ &+ \frac{1}{2} \vec{y}_\gamma \vec{y}_\gamma : \vec{\nabla} \vec{\nabla} \langle C_A \rangle^\gamma \Big|_{\vec{x}} + \dots \end{aligned} \quad (3.1-25)$$

Substituindo a Equação (3.1-25) no terceiro termo a direita da Equação (3.1-24) tem-se:

$$\begin{aligned} \frac{1}{V_\sigma} \int_{A_{\gamma k}} \bar{n}_{\gamma k} \langle C_A \rangle^\gamma dA &= \frac{1}{V_\sigma} \int_{A_{\gamma k}} \bar{n}_{\gamma k} \langle C_A \rangle^\gamma \Big|_{\vec{x} + \vec{y}_\gamma} dA = \\ &= \frac{1}{V_\sigma} \int_{A_{\gamma k}} \bar{n}_{\gamma k} \langle C_A \rangle^\gamma \Big|_{\vec{x}} dA + \frac{1}{V_\sigma} \int_{A_{\gamma k}} \bar{n}_{\gamma k} \vec{y}_\gamma \cdot \vec{\nabla} \langle C_A \rangle^\gamma \Big|_{\vec{x}} dA + \\ &+ \frac{1}{V_\sigma} \int_{A_{\gamma k}} \bar{n}_{\gamma k} \frac{1}{2} \vec{y}_\gamma \vec{y}_\gamma : \vec{\nabla} \vec{\nabla} \langle C_A \rangle^\gamma \Big|_{\vec{x}} dA + \dots \end{aligned} \quad (3.1-26)$$

Os termos $\langle C_A \rangle^\gamma \Big|_{\bar{x}}$, $\bar{\nabla} \langle C_A \rangle^\gamma \Big|_{\bar{x}}$, e $\bar{\nabla} \bar{\nabla} \langle C_A \rangle^\gamma \Big|_{\bar{x}}$ são avaliados no centroide (no centro do volume de controle), pois eles não variam na área $\gamma - k$. Portanto, estes termos são constantes em cada volume, logo eles saem da integral, e a Equação (3.1-26) pode ser escrita da seguinte forma:

$$\begin{aligned} \frac{1}{V_\sigma} \int_{A_k} \bar{n}_{\gamma k} \langle C_A \rangle^\gamma \Big|_{\bar{x} + \bar{y}_\gamma} dA &= \left\{ \frac{1}{V_\sigma} \int_{A_k} \bar{n}_{\gamma k} dA \right\} \langle C_A \rangle^\gamma \Big|_{\bar{x}} + \\ &+ \left\{ \frac{1}{V_\sigma} \int_{A_k} \bar{n}_{\gamma k} \bar{y}_\gamma dA \right\} \cdot \bar{\nabla} \langle C_A \rangle^\gamma \Big|_{\bar{x}} + \left\{ \frac{1}{V_\sigma} \int_{A_k} \bar{n}_{\gamma k} \frac{1}{2} \bar{y}_\gamma \bar{y}_\gamma dA \right\} : \\ &: \bar{\nabla} \bar{\nabla} \langle C_A \rangle^\gamma \Big|_{\bar{x}} \end{aligned} \quad (3.1-27)$$

Os termos geométricos do lado direito da Equação (3.1-27) estão relacionados à estrutura do meio poroso (Whitaker, 1999). Quintard e Whitaker (1994) desenvolveram uma série de teoremas geométricos que relacionam estas integrais, que são:

$$\frac{1}{V_\sigma} \int_{A_k} \bar{n}_{\gamma k} dA = -\bar{\nabla} \langle 1 \rangle \quad (3.1-28)$$

$$\frac{1}{V_\sigma} \int_{A_k} \bar{n}_{\gamma k} \bar{y}_\gamma dA = -\bar{\nabla} \langle \bar{y}_\gamma \rangle \quad (3.1-29)$$

$$\frac{1}{V_\sigma} \int_{A_k} \bar{n}_{\gamma k} \frac{1}{2} \bar{y}_\gamma \bar{y}_\gamma dA = -\frac{1}{2} \bar{\nabla} \langle \bar{y}_\gamma \bar{y}_\gamma \rangle \quad (3.1-30)$$

Aplicando-se o Teorema da Média no Volume na Equação (3.1-28), obtêm-se a seguinte relação:

$$\frac{1}{V_\sigma} \int_{A_k} \bar{n}_{\gamma k} dA = -\bar{\nabla} \langle 1 \rangle = -\bar{\nabla} \left(\frac{1}{V_\sigma} \int_{V_\gamma} 1 dV \right) = -\bar{\nabla} \left(\frac{V_\gamma}{V_\sigma} \right) = -\bar{\nabla} \varepsilon_\gamma \quad (3.1-31)$$

Substituindo-se as Equações (3.1-29), (3.1-30) e (3.1-31) na Equação (3.1-27), obtêm-se a Equação (3.1-22):

$$\begin{aligned} \frac{1}{V_\sigma} \int_{A_{jk}} \bar{n}_{jk} \langle C_A \rangle^\gamma dA = -\langle C_A \rangle^\gamma \bar{\nabla} \varepsilon_\gamma - \bar{\nabla} \langle \bar{y}_\gamma \rangle \cdot \bar{\nabla} \langle C_A \rangle^\gamma - \\ - \frac{1}{2} \bar{\nabla} \langle \bar{y}_\gamma \bar{y}_\gamma \rangle : \bar{\nabla} \bar{\nabla} \langle C_A \rangle^\gamma \end{aligned} \quad (3.1-32)$$

Substituindo-se a Equação (3.1-32) no terceiro termo a direita da Equação (3.1-24), obtêm-se a seguinte expressão:

$$\begin{aligned} \varepsilon_\gamma \frac{\partial \langle C_A \rangle^\gamma}{\partial t} = \bar{\nabla} \cdot \left\{ \mathcal{D}_\gamma \left[\begin{aligned} & \left[\varepsilon_\gamma \bar{\nabla} \langle C_A \rangle^\gamma - \bar{\nabla} \langle \bar{y}_\gamma \rangle \cdot \bar{\nabla} \langle C_A \rangle^\gamma - \right. \\ & \left. - \frac{1}{2} \bar{\nabla} \langle \bar{y}_\gamma \bar{y}_\gamma \rangle : \bar{\nabla} \bar{\nabla} \langle C_A \rangle + \frac{1}{V_\sigma} \int_{A_{jk}} \bar{n}_{jk} \tilde{C}_A dA \right] \right\} - \\ - R_{mA} a_v|_{jk} \langle C_A^* \rangle_{jk} \end{aligned} \right. \quad (3.1-33)$$

Com o objetivo de simplificar a Equação (3.1-33), é necessário avaliar a ordem de grandeza dos termos que compõem a equação governante, pois caso os termos de menor ordem de grandeza não sejam negligenciados a equação vai envolver derivadas de segunda e terceira ordem.

Se a fase γ é uniformemente distribuída ao redor do centroide, o raio do volume médio é grande quando comparado com o comprimento característico para esta fase, então se pode dizer que:

$$l_\gamma \ll r_0 \quad (3.1-34)$$

É intuitivo pensar que $\langle \bar{y}_\gamma \rangle$ tende a zero. No estudo do transporte do meio poroso ordenado e desordenado, Quintard e Whitaker (1994) consideraram as características do momento espacial em detalhes.

O termo $\bar{\nabla} \langle \bar{y}_\gamma \rangle \cdot \bar{\nabla} \langle C_A \rangle^\gamma$ é avaliado frente ao termo $\varepsilon_\gamma \bar{\nabla} \langle C_A \rangle^\gamma$. A avaliação deste termo é feita baseada na definição do meio desordenado, apresentada por Quintard e Whitaker (1994), definindo: “um meio poroso é desordenado com respeito a um volume médio V_σ quando $\bar{\nabla} \langle \bar{y}_\gamma \rangle \ll 1$ ”, ou seja, $l_\gamma \ll r_0$. Se esta condição não for satisfeita, isto é, $l_\gamma \approx r_0$, então se tem um meio ordenado. Como o biofilme é um sistema desordenado, a seguinte condição restritiva pode ser imposta:

$$\bar{\nabla}\langle\bar{y}_\gamma\rangle:\bar{\nabla}\langle C_A\rangle^\gamma \ll \varepsilon_\gamma\bar{\nabla}\langle C_A\rangle^\gamma \quad (3.1-35)$$

O próximo termo a ser avaliado é $\bar{\nabla}\langle\bar{y}_\gamma\bar{y}_\gamma\rangle:\bar{\nabla}\bar{\nabla}\langle C_A\rangle^\gamma$ também frente ao termo $\varepsilon_\gamma\bar{\nabla}\langle C_A\rangle^\gamma$. Este termo é originado da expansão em série de Taylor apresentada na Equação (3.1-34). Utiliza-se neste trabalho a simbologia $\mathcal{O}(\)$ para representar a ordem de grandeza do termo entre parênteses. Fazendo-se uma análise da ordem de grandeza, tem-se que:

$$\nabla\langle\bar{y}_\gamma\bar{y}_\gamma\rangle:\bar{\nabla}\bar{\nabla}\langle C_A\rangle^\gamma = \mathcal{O}\left[\left(\frac{r_0^2}{L_\varepsilon L_{C1}}\right)\varepsilon_\gamma\bar{\nabla}\langle C_A\rangle^\gamma\right] \quad (3.1-36)$$

L_C representa o comprimento característico associado com a concentração média intrínseca. Se $\langle C_A\rangle^\gamma$ é uma constante, logo isto requer que $L_C \rightarrow \infty$. Já L_{C1} é o comprimento característico associado com a primeira derivada de $\langle C_A\rangle^\gamma$.

Se $\left[\left(\frac{r_0^2}{L_\varepsilon L_{C1}}\right)\varepsilon_\gamma\bar{\nabla}\langle C_A\rangle^\gamma\right]$ for muito menor que 1, pode-se

garantir que este termo é muito menor que $\varepsilon_\gamma\bar{\nabla}\langle C_A\rangle^\gamma$, então:

$$\nabla\langle\bar{y}_\gamma\bar{y}_\gamma\rangle:\bar{\nabla}\bar{\nabla}\langle C_A\rangle^\gamma \ll \varepsilon_\gamma\bar{\nabla}\langle C_A\rangle^\gamma \quad (3.1-37)$$

Para que este termo seja desprezível em relação ao termo $\varepsilon_\gamma\bar{\nabla}\langle C_A\rangle^\gamma$, a seguinte condição restritiva específica deve ser satisfeita:

$$\left(\frac{r_0}{L_C}\right) \ll 1 \quad \left(\frac{r_0^2}{L_\varepsilon L_{C1}}\right) \ll 1 \quad (3.1-38)$$

Se a condição imposta na Equação (3.1-38) for satisfeita, a Equação (3.1-33) é simplificada à Equação (3.1-39)

$$\varepsilon_\gamma \frac{\partial \langle C_A \rangle^\gamma}{\partial t} = \bar{\nabla} \cdot \left\{ \mathcal{D}_\gamma \left[\varepsilon_\gamma \bar{\nabla} \langle C_A \rangle^\gamma + \frac{1}{V_\sigma} \int_{A_{jk}} \bar{n}_{jk} \tilde{C}_A dA \right] \right\} - R_{mA} a_v|_{jk} \langle C_A^* \rangle_{jk} \quad (3.1-39)$$

A Equação (3.1-39) ainda apresenta dois problemas: a presença do desvio espacial da concentração, \tilde{C}_A , na integral da área, e a concentração média na área, $\langle C_A^* \rangle_{jk}$, no termo de reação. Primeiramente será avaliada a concentração média na área e após o desvio espacial da concentração.

Aplicando a decomposição espacial da concentração pontual, dada pela Equação (3.1-23), na Equação (3.1-19), obtém-se:

$$\langle C_A^* \rangle_{jk} = \frac{1}{A_{jk}} \int_{A_{jk}} \frac{\langle C_A \rangle^\gamma + \tilde{C}_A}{K_A + \langle C_A \rangle^\gamma + \tilde{C}_A} \Big|_{\bar{x} + \bar{y}_\gamma} dA \quad (3.1-40)$$

Para todos os problemas práticos de difusão de fluidos e reação num meio poroso, o desvio espacial da concentração, \tilde{C}_A , é pequeno quando comparado à concentração média intrínseca, conforme Whitaker (1999). Desta forma, a Equação (3.1-40) é escrita como:

$$\langle C_A^* \rangle_{jk} = \frac{1}{A_{jk}} \int_{A_{jk}} \frac{\langle C_A \rangle^\gamma}{K_A + \langle C_A \rangle^\gamma} \Big|_{\bar{x} + \bar{y}_\gamma} dA \quad (3.1-41)$$

Com o objetivo de tornar a concentração $\langle C_A \rangle^\gamma \Big|_{\bar{x} + \bar{y}_\gamma}$ um termo local, é realizada uma expansão em série de Taylor do termo em torno do centroide do volume médio, obtendo-se a Equação (3.1-42).

$$\langle C_A^* \rangle_{jk} = \left(\frac{\langle C_A \rangle^\gamma}{K_A + \langle C_A \rangle^\gamma} \right) + \langle \bar{y}_\gamma \rangle_{jk} \cdot \nabla \left(\frac{\langle C_A \rangle^\gamma}{K_A + \langle C_A \rangle^\gamma} \right) + \frac{1}{2} \langle \bar{y}_\gamma \bar{y}_\gamma \rangle_{jk} : \nabla \nabla \left(\frac{\langle C_A \rangle^\gamma}{K_A + \langle C_A \rangle^\gamma} \right) \quad (3.1-42)$$

Na sequência será realizada uma análise da ordem de grandeza de cada termo da Equação (3.1-42), conforme apresentado abaixo:

$$\langle \bar{y}_\gamma \rangle_{jk} \ll r_\sigma, \quad l_\gamma \ll r_0 \quad (3.1-43)$$

$$\bar{\nabla} \langle C_A \rangle^\gamma = \mathcal{O} \left(\frac{\langle C_A \rangle^\gamma}{L_C} \right) \quad (3.1-44)$$

$$\langle \bar{y}_\gamma \bar{y}_\gamma \rangle_{jk} = \mathcal{O}(r_0^2) \quad (3.1-45)$$

$$\bar{\nabla} \bar{\nabla} \langle C_A \rangle^\gamma = \mathcal{O} \left(\frac{\langle C_A \rangle^\gamma}{L_C L_{Cl}} \right) \quad (3.1-46)$$

A ordem de grandeza da concentração média na área pode ser representada pela Equação (3.1-47):

$$\begin{aligned} \langle C_A^* \rangle_{jk} &= \frac{\langle C_A \rangle^\gamma}{K_A + \langle C_A \rangle^\gamma} + \mathcal{O} \left(\frac{r_0 K_A}{(K_A + \langle C_A \rangle^\gamma) L_C} \frac{\langle C_A \rangle^\gamma}{(K_A + \langle C_A \rangle^\gamma)} \right) + \\ &+ \mathcal{O} \left(\frac{r_0^2 K_A}{(K_A + \langle C_A \rangle^\gamma) L_C^2} \frac{\langle C_A \rangle^\gamma}{(K_A + \langle C_A \rangle^\gamma)} \right) \end{aligned} \quad (3.1-47)$$

As condições restritivas são:

$$\frac{r_0 K_A}{(K_A + \langle C_A \rangle^\gamma) L_C} \ll 1 \quad (3.1-48)$$

$$\frac{r_0^2 K_A}{(K_A + \langle C_A \rangle^\gamma) L_C^2} \ll 1 \quad (3.1-49)$$

Para que se obtenham as condições restritivas específicas, serão avaliados os seguintes casos:

$$a) \quad K_A \gg \langle C_A \rangle^\gamma \Rightarrow \frac{r_0}{L_C} \ll 1 \quad \text{e} \quad \frac{r_0^2}{L_C^2} \ll 1 \quad (3.1-50)$$

$$b) \quad K_A \ll \langle C_A \rangle^\gamma \Rightarrow \frac{r_o K_A}{\langle C_A \rangle^\gamma L_C} \ll 1 \quad \text{e} \quad \frac{r_o^2 K_A}{\langle C_A \rangle^\gamma L_C^2} \ll 1 \quad (3.1-51)$$

Como $\frac{K_A}{\langle C_A \rangle^\gamma} \ll 1$ então as condições restritivas específicas são:

$$\frac{r_o}{L_C} \ll 1 \quad \text{e} \quad \frac{r_o^2}{L_C^2} \ll 1$$

Portanto o termo de reação torna-se:

$$R_{mA} a_v|_{jk} \langle C_A^* \rangle_{jk} = R_{mA} a_v|_{jk} \frac{\langle C_A \rangle_{jk}^\gamma}{K_A + \langle C_A \rangle_{jk}^\gamma} \quad (3.1-52)$$

Logo, a Equação (3.1-39), pode ser escrita da seguinte forma:

$$\begin{aligned} \varepsilon_\gamma \frac{\partial \langle C_A \rangle^\gamma}{\partial t} = \bar{\nabla} \cdot \left\{ \mathcal{D}_\gamma \left[\varepsilon_\gamma \bar{\nabla} \langle C_A \rangle^\gamma + \frac{1}{V_{\sigma_{A,jk}}} \int \bar{n}_{jk} \tilde{C}_A dA \right] \right\} - \\ - R_{mA} a_v|_{jk} \frac{\langle C_A \rangle_{jk}^\gamma}{K_A + \langle C_A \rangle_{jk}^\gamma} \end{aligned} \quad (3.1-53)$$

O último problema a ser trabalhado é a determinação do desvio espacial da concentração, \tilde{C}_A , na integral da área, presente na Equação (3.1-53). Neste ponto, busca-se obter uma equação diferencial para o desvio espacial da concentração, \tilde{C}_A , através do uso da Equação (3.1-23), esta etapa é denominada Problema de Fechamento.

3.1.1 Problema de Fechamento na Microescala

A equação para o desvio espacial da concentração é obtida através da subtração da equação diferencial para a concentração pontual, Equação (3.1-1) da equação diferencial para a concentração média intrínseca, Equação (3.1-53).

A equação diferencial governante para a concentração pontual da espécie química A no biofilme, C_A , e suas condições de contorno são dadas pelas Equações (3.1-1) a (3.1-4), rescritas aqui nas Equações (3.1-54) a (3.1-57).

$$\frac{\partial C_A}{\partial t} = \vec{\nabla} \cdot (\mathcal{D}_\gamma \vec{\nabla} C_A), \quad \text{na fase } \gamma \quad (3.1-54)$$

$$\text{C.C.1} \quad -\bar{n}_{j\kappa} \cdot \mathcal{D}_\gamma \vec{\nabla} C_A = \frac{R_{mA} C_A}{K_A + C_A}, \quad \text{em } A_{\gamma\kappa} \quad (3.1-55)$$

$$\text{C.C.2} \quad C_A = F(\vec{r}, t), \quad \text{em } A_{\gamma e} \quad (3.1-56)$$

$$\text{C.I} \quad C_A = G(\vec{r}), \quad \text{em } t = 0 \quad (3.1-57)$$

Dividindo-se a equação diferencial governante para a concentração média intrínseca, $\langle C_A \rangle^\gamma$, dada pela Equação (3.1-53), pela porosidade líquida da microescala, ε_γ tem-se:

$$\begin{aligned} \frac{\partial \langle C_A \rangle^\gamma}{\partial t} &= \vec{\nabla} \cdot (\mathcal{D}_\gamma \vec{\nabla} \langle C_A \rangle^\gamma) + \frac{1}{\varepsilon_\gamma} (\vec{\nabla} \varepsilon_\gamma) (\mathcal{D}_\gamma \vec{\nabla} \langle C_A \rangle^\gamma) + \\ &+ \frac{1}{\varepsilon_\gamma} \vec{\nabla} \cdot \left(\mathcal{D}_\gamma \frac{1}{V_\sigma} \int_{A_{\gamma\kappa}} \bar{n}_{j\kappa} \tilde{C}_A dA \right) - \frac{R_{mA} a_{v|j\kappa}}{\varepsilon_\gamma} \frac{\langle C_A \rangle^\gamma}{K_A + \langle C_A \rangle^\gamma} \end{aligned} \quad (3.1-58)$$

Para obter a equação governante do desvio espacial da concentração, \tilde{C}_A , será subtraída a equação diferencial da concentração média intrínseca, Equação (3.1-58), da equação diferencial da concentração pontual, Equação (3.1-54), conforme é apresentado na Equação (3.1-59):

$$\begin{aligned} \frac{\partial (C_A - \langle C_A \rangle^\gamma)}{\partial t} &= \vec{\nabla} \cdot \mathcal{D}_\gamma (\vec{\nabla} C_A - \vec{\nabla} \langle C_A \rangle^\gamma) - \frac{1}{\varepsilon_\gamma} (\vec{\nabla} \varepsilon_\gamma) (\mathcal{D}_\gamma \vec{\nabla} \langle C_A \rangle^\gamma) - \\ &- \frac{1}{\varepsilon_\gamma} \vec{\nabla} \cdot \left(\mathcal{D}_\gamma \frac{1}{V_\sigma} \int_{A_{\gamma\kappa}} \bar{n}_{j\kappa} \tilde{C}_A dA \right) + \frac{R_{mA} a_{v|j\kappa}}{\varepsilon_\gamma} \frac{\langle C_A \rangle^\gamma}{K_A + \langle C_A \rangle^\gamma} \end{aligned} \quad (3.1-59)$$

Substituindo-se a Equação (3.1-23) na Equação (3.1-59), obtém-se a equação governante para o desvio espacial da concentração, Equação (3.1-60):

$$\begin{aligned}
 \underbrace{\frac{\partial \tilde{C}_A}{\partial t}}_{\text{Acúmulo}} &= \underbrace{\bar{\nabla} \cdot (\mathcal{E}_\gamma \bar{\nabla} \tilde{C}_A)}_{\text{Difusão}} - \underbrace{\frac{1}{\mathcal{E}_\gamma} (\bar{\nabla} \mathcal{E}_\gamma) (\mathcal{E}_\gamma \bar{\nabla} \langle C_A \rangle^\gamma)}_{\text{Fonte difusiva}} - \\
 &- \underbrace{\frac{1}{\mathcal{E}_\gamma} \bar{\nabla} \cdot \left(\frac{\mathcal{E}_\gamma}{V_\sigma} \int_{A_{jk}} \bar{n}_{jk} \tilde{C}_A dA \right)}_{\text{Termo não local}} + \underbrace{\frac{R_{mA} a_v|_{jk} \langle C_A \rangle^\gamma}{\mathcal{E}_\gamma K_A + \langle C_A \rangle^\gamma}}_{\text{Fonte relativa}}
 \end{aligned} \tag{3.1-60}$$

O mesmo procedimento é utilizado para obter as condições de contorno. Substitui-se a Equação (3.1-23) na primeira condição de contorno, Equação (3.1-55), e obtém-se a condição de contorno para \tilde{C}_A , a qual é expressa pela Equação (3.1-61).

$$\begin{aligned}
 \text{C.C.1} \quad -\bar{n}_{jk} \cdot \mathcal{E}_\gamma \bar{\nabla} \tilde{C}_A - \frac{R_{mA} \tilde{C}_A}{K_A + \tilde{C}_A + \langle C_A \rangle^\gamma} &= \\
 = \bar{n}_{jk} \cdot \mathcal{E}_\gamma \bar{\nabla} \langle C_A \rangle^\gamma + \frac{R_{mA} \langle C_A \rangle^\gamma}{K_A + \tilde{C}_A + \langle C_A \rangle^\gamma} &\quad \text{em } A_{jk} \tag{3.1-61}
 \end{aligned}$$

Para completar o problema de valor de contorno para \tilde{C}_A , utiliza-se o mesmo procedimento, para obter a Equação (3.1-61), nas Equações (3.1-56) e (3.1-57).

$$\text{C.C.2} \quad \tilde{C}_A = H(\bar{r}, t), \quad \text{em } A_{\gamma e} \tag{3.1-62}$$

$$\text{C.I} \quad \tilde{C}_A = I(\bar{r}), \quad \text{em } t = 0 \tag{3.1-63}$$

A segunda condição de contorno e a condição inicial servem apenas para ressaltar o que não é conhecido no campo de \tilde{C}_A .

Verifica-se que as fontes geradoras do campo de \tilde{C}_A no conjunto de equações (3.1-60) à (3.1-63), são os termos fontes, ou seja,

os termos não homogêneos, $\frac{R_{mA} \tilde{C}_A}{K_A + \tilde{C}_A + \langle C_A \rangle^\gamma}$ e $\mathcal{E}_\gamma \bar{\nabla} \langle C_A \rangle^\gamma$ e $H(\bar{r}, t)$ e

$I(\bar{r})$, o que torna a equação complexa. Com o objetivo de torná-la mais simples, é realizada uma análise da ordem de grandeza dos termos que a compõem.

O processo de simplificação inicia-se pelo termo não local da Equação (3.1-60), através de uma estimativa da sua ordem de grandeza.

$$\frac{1}{V_\sigma} \int_{A_{jk}} \vec{n}_{jk} \tilde{C}_A dA = \mathcal{O}\left(\frac{A_{jk}}{V_\sigma} \tilde{C}_A\right) \quad (3.1-64)$$

Pela definição apresentada na Equação (3.1-20), a Equação (3.1-64) pode ser re-escrita como:

$$\frac{1}{V_\sigma} \int_{A_{jk}} \vec{n}_{jk} \tilde{C}_A dA = \mathcal{O}(a_v|_{jk} \tilde{C}_A) \quad (3.1-65)$$

Com base na Equação (3.1-65), estima-se o termo não local como:

$$\frac{1}{\varepsilon_\gamma} \vec{\nabla} \cdot \left(\frac{\mathcal{D}_\gamma}{V_\sigma} \int_{A_{jk}} \vec{n}_{jk} \tilde{C}_A dA \right) = \mathcal{O}\left(\frac{\varepsilon_\gamma^{-1} a_v|_{jk} \mathcal{D}_\gamma \tilde{C}_A}{L}\right) \quad (3.1-66)$$

Segundo Whitaker (1999), para a maioria dos meios porosos, uma estimativa razoável da área interfacial por unidade de volume é dada por:

$$a_v|_{jk} = \frac{A_{jk}}{V_\sigma} = \frac{l_\gamma^2}{l_\gamma^3} = \mathcal{O}\left(\frac{1}{l_\gamma}\right) \quad (3.1-67)$$

E isto conduz a seguinte forma da estimativa para o termo não local:

$$\frac{1}{\varepsilon_\gamma} \vec{\nabla} \cdot \left(\frac{\mathcal{D}_\gamma}{V_\sigma} \int_{A_{jk}} \vec{n}_{jk} \tilde{C}_A dA \right) = \mathcal{O}\left(\frac{\varepsilon_\gamma^{-1} \mathcal{D}_\gamma \tilde{C}_A}{l_\gamma L}\right) = \mathcal{O}\left(\frac{\varepsilon_\gamma^{-1} l_\gamma}{L} \frac{\mathcal{D}_\gamma \tilde{C}_A}{l_\gamma^2}\right) \quad (3.1-68)$$

Para avaliar a ordem de grandeza do termo difusivo, faz-se:

$$\vec{\nabla} \tilde{C}_A = \mathcal{O}\left(\frac{\Delta \tilde{C}_A}{l_\gamma}\right) = \mathcal{O}\left(\frac{\tilde{C}_A}{l_\gamma}\right) \quad (3.1-69)$$

Onde $\vec{\nabla} \tilde{C}_A$ é a variação de \tilde{C}_A que ocorre sobre a distância l_γ . Visto que a variação do desvio espacial é na ordem de grandeza do próprio desvio espacial.

Fazendo-se uma comparação da ordem de grandeza entre o termo não local, Equação (3.1-68), e o termo difusivo, Equação (3.1-59), obtém-se:

$$\left(\frac{\varepsilon_\gamma^{-1} l_\gamma}{L} \frac{\mathcal{D}_\gamma \tilde{C}_A}{l_\gamma^2} \right) \ll \left(\frac{\mathcal{D}_\gamma \tilde{C}_A}{l_\gamma^2} \right), \text{ logo: } \left(\frac{\varepsilon_\gamma^{-1} l_\gamma}{L} \right) \ll 1 \quad (3.1-70)$$

Verifica-se que o termo não local é muito menor que o termo difusivo, pois o comprimento l_γ é muito menor que L e o valor da porosidade, ε_γ é da ordem de 1, então se tem:

$$\frac{1}{\varepsilon_\gamma} \bar{\nabla} \cdot \left(\frac{\mathcal{D}_\gamma}{V_{\sigma_{A_k}}} \int \bar{n}_k \tilde{C}_A dA \right) \ll \bar{\nabla} \cdot (\mathcal{D}_\gamma \bar{\nabla} \tilde{C}_A) \quad (3.1-71)$$

Esta estimativa permite negligenciar o termo não local presente na Equação (3.1-60) com base na restrição de comprimento de escala, $l_\gamma \ll L$.

A próxima simplificação a ser feita é referente ao termo transiente. Considera-se que o problema de fechamento pode ser tratado como quase estacionário quando:

$$\underbrace{\frac{\partial \tilde{C}_A}{\partial t}}_{\text{Acúmulo}} \ll \underbrace{\bar{\nabla} \cdot (\mathcal{D}_\gamma \bar{\nabla} \tilde{C}_A)}_{\text{Difusão}} \quad (3.1-72)$$

e esta condição será satisfeita toda vez que a condição restritiva específica dada pela Equação (3.1-73) for válida. Isto não quer dizer que o processo de transferência de massa é estacionário, e sim apenas o problema de fechamento. E assim:

$$\frac{\tilde{C}_A}{t^*} \ll \left(\frac{\mathcal{D}_\gamma \tilde{C}_A}{l_\gamma^2} \right) \Rightarrow \left(\frac{\mathcal{D}_\gamma t^*}{l_\gamma^2} \right) \gg \frac{\tilde{C}_A}{\tilde{C}_A} \Rightarrow \left(\frac{\mathcal{D}_\gamma t^*}{l_\gamma^2} \right) \gg 1 \quad (3.1-73)$$

Onde t^* é o tempo característico do processo, ou seja, é o tempo suficiente para observar-se um comportamento transiente no processo em estudo.

Com a simplificação do termo transiente e do termo não local, a equação para o desvio espacial da concentração, Equação (3.1-60), pode ser escrita da seguinte forma:

$$0 = \underbrace{\bar{\nabla} \cdot (\mathcal{D}_\gamma \bar{\nabla} \tilde{C}_A)}_{\text{Difusão}} - \underbrace{\frac{1}{\varepsilon_\gamma} (\bar{\nabla} \cdot \varepsilon_\gamma)}_{\text{Fonte difusiva}} (\mathcal{D}_\gamma \bar{\nabla} \langle C_A \rangle^\gamma) + \underbrace{\frac{R_{mA} a_v |_{jk}}{\varepsilon_\gamma} \frac{\langle C_A \rangle^\gamma}{K_A + \langle C_A \rangle^\gamma}}_{\text{Fonte reativa}} \quad (3.1-74)$$

É conveniente salientar que a Equação (3.1-74) é escrita em relação ao volume, diferente da sua condição de contorno, Equação (3.1-61), que é em relação à superfície, envolvendo $\mathcal{D}_\gamma \bar{\nabla} \langle C_A \rangle^\gamma$ e $\frac{R_{mA} \langle C_A \rangle^\gamma}{\langle C_A \rangle^\gamma + K_A}$.

Faz-se agora uma estimativa da contribuição de cada termo fonte da Equação (3.1-74) e (3.1-61) no campo \tilde{C}_A :

$$\tilde{C}_A \Big|_{\text{Volume}} = \mathcal{O} \left[\left(\frac{1_\gamma}{L_\varepsilon} \right) 1_\gamma \bar{\nabla} \langle C_A \rangle^\gamma, \quad 1_\gamma^2 \left(\frac{R_{mA} a_v |_{jk}}{\varepsilon_\gamma \mathcal{D}_\gamma} \right) \frac{\langle C_A \rangle^\gamma}{K_A + \langle C_A \rangle^\gamma} \right] \quad (3.1-75)$$

Na condição de contorno dada pela Equação (3.1-61), é possível realizar uma análise dos termos fontes, pois como $\tilde{C}_A \ll \langle C_A \rangle^\gamma$ então:

$$\tilde{C}_A \Big|_{\text{Superfície}} = \mathcal{O} \left(1_\gamma \bar{\nabla} \langle C_A \rangle^\gamma, \quad \left(\frac{1_\gamma R_{mA}}{\mathcal{D}_\gamma} \right) \frac{\langle C_A \rangle^\gamma}{K_A + \langle C_A \rangle^\gamma} \right) \quad (3.1-76)$$

Comparando as Equações (3.1-75) e (3.1-76), observa-se que o termo fonte envolvendo $\bar{\nabla} \langle C_A \rangle^\gamma$ na superfície é muito maior que a contribuição do termo fonte envolvendo este parâmetro no volume, ou seja:

$$1_\gamma \bar{\nabla} \langle C_A \rangle^\gamma \gg \left(\frac{1_\gamma}{L_\varepsilon} \right) 1_\gamma \bar{\nabla} \langle C_A \rangle^\gamma \quad (3.1-77)$$

Com isso, o termo fonte difusivo, $\frac{1}{\varepsilon_\gamma} (\bar{\nabla} \cdot \varepsilon_\gamma) (\mathcal{D}_\gamma \bar{\nabla} \langle C_A \rangle^\gamma)$, poderá ser desprezado da Equação (3.1-74).

Substituindo a estimativa da ordem de grandeza de $\bar{\nabla} \langle C_A \rangle^\gamma$, na Equação (3.1-76):

$$\tilde{C}_A \Big|_{na_sup\ efficiency} = \mathcal{O} \left[\frac{l_\gamma}{L_C} \langle C_A \rangle^\gamma \right] + \mathcal{O} \left[\left(\frac{l_\gamma R_{mA}}{\mathcal{D}_\gamma} \right) \frac{\langle C_A \rangle^\gamma}{K_A + \langle C_A \rangle^\gamma} \right] \quad (3.1-78)$$

Com base nesta equação, é possível fazer uma comparação entre \tilde{C}_A e $\langle C_A \rangle^\gamma$. Com o objetivo de satisfazer a condição utilizada anteriormente de que $\tilde{C}_A \ll \langle C_A \rangle^\gamma$, é necessário analisar os termos da Equação (3.1-78).

Quando $l_\gamma \ll L_C$, então, com relação ao primeiro termo da Equação (3.1-78), pode-se concluir que \tilde{C}_A é muito menor que $\langle C_A \rangle^\gamma$.

Com relação ao segundo termo da Equação (3.1-78), deve-se considerar os casos limites, ou seja:

Caso a:

$$K_A \gg \langle C_A \rangle^\gamma \quad (3.1-79)$$

Então:

$$\tilde{C}_A \Big|_{na_sup\ efficiency} = \mathcal{O} \left[\frac{l_\gamma}{L_C} \langle C_A \rangle^\gamma \right] + \mathcal{O} \left[\left(\frac{l_\gamma R_{mA}}{\mathcal{D}_\gamma} \right) \frac{\langle C_A \rangle^\gamma}{K_A} \right] \quad (3.1-80)$$

Portanto, para que $\tilde{C}_A \ll \langle C_A \rangle^\gamma$, as seguintes condições restritivas devem ser satisfeitas:

$$\frac{l_\gamma}{L_C} \ll 1 \quad (3.1-81)$$

$$\frac{l_\gamma R_{mA}}{\mathcal{D}_\gamma K_A} \ll 1 \quad (3.1-82)$$

Expressando o parâmetro $\frac{l_\gamma R_{mA}}{\mathcal{D}_\gamma K_A}$ em termos do módulo de Thiele de cinética de primeira ordem, ϕ_1 , o que conduz à Equação (3.1-83).

$$\frac{l_\gamma R_{mA}}{\mathcal{D}_\gamma K_A} = \phi_1^2 \left(\frac{l_\gamma}{L_C} \right)^2 \quad (3.1-83)$$

O termo adimensional ϕ_1 representa o módulo de Thiele que é a razão entre a velocidade intrínseca da reação química na ausência de resistência à transferência de massa e a velocidade de difusão no interior da partícula, ou seja, auxilia a encontrar como a resistência à difusão nos poros influencia a taxa. De acordo com Levenspiel (2000), para valores baixos do módulo de Thiele, a difusão nos poros oferece resistência desprezível, enquanto que para valores grandes, a concentração do reagente cai rapidamente a zero, à medida que ele se move em direção ao poro, logo, a difusão influencia fortemente a taxa de reação.

Para o modelo cinético de Michaelis-Menten, onde a taxa de reação é por unidade de área, o módulo de Thiele é representado pela expressão abaixo:

$$\phi_1 = L_C \sqrt{\frac{1}{l_\gamma} \frac{R_{mA}}{\mathcal{D}_\gamma K_A}} \quad (3.1-84)$$

Nesta representação o comprimento característico, L_C , é o diâmetro da partícula; e o comprimento característico menor, l_γ , é relativo a a_v por:

$$a_v |_{\gamma k} = \frac{A_{\gamma k}}{V_\sigma} = \frac{1}{l_\gamma} \quad (3.1-85)$$

Substituindo-se a Equação (3.1-85) na Equação (3.1-84), obtém-se:

$$\phi_1 = L_C \sqrt{\frac{a_v |_{\gamma k} R_{mA}}{\mathcal{D}_\gamma K_A}} \quad (3.1-86)$$

Caso b:

$$K_A \ll \langle C_A \rangle^y \quad (3.1-87)$$

Então:

$$\tilde{C}_A \Big|_{na_sup\ efficiency} = O \left[\frac{l_\gamma}{L_C} \langle C_A \rangle^\gamma + \frac{l_\gamma R_{mA} \langle C_A \rangle^\gamma}{\mathcal{D}_\gamma \langle C_A \rangle^\gamma} \right] \quad (3.1-88)$$

Portanto para que $\tilde{C}_A \ll \langle C_A \rangle^\gamma$, as seguintes condições restritivas, para este caso, devem ser satisfeitas:

$$\frac{l_\gamma}{L_C} \ll 1 \quad (3.1-89)$$

$$\frac{l_\gamma R_{mA}}{\mathcal{D}_\gamma \langle C_A \rangle^\gamma} \ll 1 \quad (3.1-90)$$

Expressando o parâmetro $\frac{l_\gamma R_{mA}}{\mathcal{D}_\gamma \langle C_A \rangle^\gamma}$ em termos do módulo de

Thiele de cinética de ordem zero (FOGLER, 2002), tem-se:

$$\frac{l_\gamma R_{mA}}{\mathcal{D}_\gamma \langle C_A \rangle^\gamma} = \phi_0^2 \left(\frac{l_\gamma}{L_C} \right)^2 \quad (3.1-91)$$

Onde ϕ_0 representa o módulo de Thiele de cinética de ordem zero, o qual é dado pela expressão abaixo:

$$\phi_0 = L_C \sqrt{\frac{a_v |_{jk} R_{mA}}{\mathcal{D}_\gamma \langle C_A \rangle^\gamma}} \quad (3.1-92)$$

Segundo Whitaker (1999), para a maioria dos problemas práticos, o módulo de Thiele é usualmente menor que 10, quando l_γ é tipicamente algumas ordens de grandeza menor que L_C . Então as restrições dadas pelas Equações (3.1-81), (3.1-82), (3.1-89) e (3.1-90) são satisfeitas, ou seja, menores que um.

Portanto as condições restritivas específicas para os casos limites são:

$$\phi_1 = L_C \sqrt{\frac{a_v |_{jk} R_{mA}}{\mathcal{D}_\gamma K_A}} \ll 10 \quad (3.1-93)$$

$$\phi_0 = L_C \sqrt{\frac{a_v|_{jk} R_{mA}}{\mathcal{E}_\gamma \langle C_A \rangle^\gamma}} \ll 10 \quad (3.1-94)$$

Isto permite concluir, com base nas Equações (3.1-81), (3.1-82) e (3.1-90) que \tilde{C}_A é muito menor quando comparado a $\langle C_A \rangle^\gamma$. Desta forma, pode-se desprezar os termos fontes com \tilde{C}_A relativos com $\langle C_A \rangle^\gamma$. Portanto o Problema de Fechamento para o desvio espacial da concentração da espécie química A, \tilde{C}_A , pode ser escrito como:

$$\bar{\nabla}^2 \tilde{C}_A = -\frac{a_v|_{jk} R_{mA} \langle C_A \rangle^\gamma}{\mathcal{E}_\gamma \varepsilon_\gamma K_A + \langle C_A \rangle^\gamma} \quad (3.1-95)$$

$$\text{C.C.1} \quad -\bar{n}_{jk} \cdot \mathcal{E}_\gamma \bar{\nabla} \tilde{C}_A = \bar{n}_{jk} \cdot \mathcal{E}_\gamma \bar{\nabla} \langle C_A \rangle^\gamma + \frac{R_{mA} \langle C_A \rangle^\gamma}{K_A + \langle C_A \rangle^\gamma} \text{ em } A_{\gamma K} \quad (3.1-96)$$

$$\text{C.C.2} \quad \tilde{C}_A = H(\vec{r}, t), \quad \text{em } A_{\gamma e} \quad (3.1-97)$$

$$\text{C.I} \quad \tilde{C}_A = I(\vec{r}), \quad t = 0 \quad (3.1-98)$$

É preciso tomar cuidado e lembrar que o comprimento característico associado com \tilde{C}_A e $\langle C_A \rangle^\gamma$ são muito diferentes.

Problema de Fechamento Local

O problema de fechamento identificado pelas Equações (3.1-95) a (3.1-98) é um problema de valor de contorno linear com termos fontes aparecendo na equação governando e na condição de contorno. Este problema de fechamento é definido para todo o domínio macroscópico indicado na Figura 3.2, e sua solução neste domínio muito complicada e com pouco valor prático (SILVA, 2004).

Sendo \tilde{C}_A dominado pelo menor comprimento de escala l_γ , a condição de contorno imposta na área $A_{\gamma e}$, Equação (3.1-97), influenciará a solução para \tilde{C}_A somente em uma pequena região

próxima das entradas e saídas da região macroscópica, que é da ordem deste comprimento de escala. Ao ignorar esta fina camada próxima a $A_{\gamma\kappa}$, pode-se propor a solução do problema de fechamento em uma região representativa no meio poroso e substituir a condição de contorno dada pela Equação (3.1-97) por uma condição espacialmente periódica em \tilde{C}_A . Tais aproximações tem sido amplamente empregadas e os resultados gerados estão em concordância com os experimentais (Quintard e Whitaker, 1993).

As condições de contorno periódicas são usadas somente como substitutivas para as condições originais que afetam apenas o pequeno volume próximo às entradas e saídas do contorno do volume de controle. Esta abordagem não implica que a solução resultante seja válida somente para sistemas que tenham uma estrutura periódica (Wood e Whitaker, 2000).

Considerando que a região representativa é uma célula unitária em um modelo de meio poroso periódico espacialmente, o problema de fechamento, aplicando a condição de periodicidade, pode ser expresso como,

$$\bar{\nabla}^2 \tilde{C}_A = - \frac{a_v|_{\gamma\kappa}}{\mathcal{D}_\gamma \varepsilon_\gamma} \frac{R_{mA} \langle C_A \rangle^\gamma}{K_A + \langle C_A \rangle^\gamma} \quad (3.1-99)$$

$$\text{C.C.1} - \bar{n}_{\gamma\kappa} \cdot \mathcal{D}_\gamma \bar{\nabla} \tilde{C}_A = \bar{n}_{\gamma\kappa} \cdot \mathcal{D}_\gamma \bar{\nabla} \langle C_A \rangle^\gamma + \frac{R_{mA} \langle C_A \rangle^\gamma}{K_A + \langle C_A \rangle^\gamma} \text{ em } A_{\gamma\kappa} \quad (3.1-100)$$

$$\text{C.C.2} \quad \tilde{C}_A(\bar{r} + l_i) = \tilde{C}_A(\bar{r}), \quad i = 1, 2, 3 \quad (3.1-101)$$

A Equação (3.1-101) é uma condição de periodicidade, a qual estabelece que o modelo é periódico espacialmente. Onde l_i representam os vetores *lattice* que descrevem um meio poroso periódico espacialmente (Whitaker, 1999). A condição de periodicidade é consistente com as Equações (3.1-95) e (3.1-96) somente se a geometria da região representativa for periódica espacialmente e os termos fontes dentro da célula unitária forem ou constantes ou também periódicos espacialmente. Desde que $\langle C_A \rangle^\gamma$ não pode ser constante, a menos que

$\bar{\nabla}\langle C_A \rangle^\gamma$ seja zero, há algumas aproximações a serem feitas antes que se possa impor a condição de periodicidade espacial sobre \tilde{C}_A , para garantir a condição periódica espacialmente. A fim de identificar estas aproximações, é preciso expressar $\langle C_A \rangle^\gamma$ e $\bar{\nabla}\langle C_A \rangle^\gamma$ em termos de expansão em séries de Taylor sobre o centroide \bar{x} da região representativa. Estas expansões são dadas por:

$$\begin{aligned} \frac{\langle C_A \rangle^\gamma}{\langle C_A \rangle^\gamma + K_A} \Big|_{\bar{x} + \bar{y}_\gamma} &= \frac{\langle C_A \rangle^\gamma}{\langle C_A \rangle^\gamma + K_A} \Big|_{\bar{x}} + \bar{y}_\gamma \cdot \bar{\nabla} \frac{\langle C_A \rangle^\gamma}{\langle C_A \rangle^\gamma + K_A} \Big|_{\bar{x}} + \\ &+ \frac{1}{2} \bar{y}_\gamma \cdot \bar{y}_\gamma : \bar{\nabla} \bar{\nabla} \frac{\langle C_A \rangle^\gamma}{\langle C_A \rangle^\gamma + K_A} \Big|_{\bar{x}} + \dots \end{aligned} \quad (3.1-102)$$

e

$$\bar{\nabla}\langle C_A \rangle^\gamma \Big|_{\bar{x} + \bar{y}_\gamma} = \bar{\nabla}\langle C_A \rangle^\gamma \Big|_{\bar{x}} + \bar{y}_\gamma \cdot \bar{\nabla} \bar{\nabla}\langle C_A \rangle^\gamma \Big|_{\bar{x}} + \dots \quad (3.1-103)$$

onde \bar{x} representa o centroide da região representativa, e \bar{y}_γ corresponde ao vetor que localiza os outros pontos da fase γ relativos ao centroide.

Substituindo as Equações (3.1-102) e (3.1-103) nas equações do problema de fechamento, Equações (3.1-99) e (3.1-100), respectivamente, obtém-se:

$$\begin{aligned} \bar{\nabla}^2 \tilde{C}_A &= - \left(\frac{a_v |_{j^k} R_{mA}}{\mathcal{D}_\gamma \varepsilon_\gamma} \right) \frac{\langle C_A \rangle^\gamma}{\langle C_A \rangle^\gamma + K_A} \Big|_{\bar{x}} + \\ &+ \left(\frac{a_v |_{j^k} R_{mA}}{\mathcal{D}_\gamma \varepsilon_\gamma} \right) \bar{y}_\gamma \cdot \bar{\nabla} \frac{\langle C_A \rangle^\gamma}{\langle C_A \rangle^\gamma + K_A} \Big|_{\bar{x}} + \\ &+ \left(\frac{a_v |_{j^k} R_{mA}}{\mathcal{D}_\gamma \varepsilon_\gamma} \right) \frac{1}{2} \bar{y}_\gamma \cdot \bar{y}_\gamma : \bar{\nabla} \bar{\nabla} \frac{\langle C_A \rangle^\gamma}{\langle C_A \rangle^\gamma + K_A} \Big|_{\bar{x}} \end{aligned} \quad (3.1-104)$$

$$\begin{aligned}
& -\bar{n}_{\gamma\kappa} \cdot \mathcal{D}_\gamma \bar{\nabla} \tilde{C}_A = \bar{n}_{\gamma\kappa} \cdot \mathcal{D}_\gamma \bar{\nabla} \langle C_A \rangle^\gamma \Big|_{\bar{x}} \\
& + \bar{n}_{\gamma\kappa} \cdot \mathcal{D}_\gamma \bar{y}_\gamma \cdot \bar{\nabla} \nabla \langle C_A \rangle^\gamma \Big|_{\bar{x}} + \frac{R_{mA} \langle C_A \rangle^\gamma}{\langle C_A \rangle^\gamma + K_A} \Big|_{\bar{x}} + \\
\text{C.C.1} \quad & + R_{mA} \bar{y}_\gamma \cdot \bar{\nabla} \frac{\langle C_A \rangle^\gamma}{\langle C_A \rangle^\gamma + K_A} \Big|_{\bar{x}} + \qquad \text{em } A_{\gamma\kappa} \quad (3.1-105) \\
& + R_{mA} \frac{1}{2} \bar{y}_\gamma \bar{y}_\gamma : \bar{\nabla} \bar{\nabla} \frac{\langle C_A \rangle^\gamma}{\langle C_A \rangle^\gamma + K_A} \Big|_{\bar{x}}
\end{aligned}$$

Estimando a ordem de grandeza dos termos das Equações (3.1-104) e (3.1-105), de forma análoga ao procedimento efetuado para o termo de reação, chega-se às seguintes condições restritivas específicas:

$$\frac{r_o}{L_{c1}} \ll 1 \quad \text{e} \quad \frac{r_o}{L_c} \ll 1 \quad (3.1-106)$$

onde L_c e L_{c1} são os comprimentos característicos associados com a concentração média intrínseca e com o seu gradiente, respectivamente. Quando estas duas condições são impostas, o problema de fechamento pode ser expresso da seguinte forma:

$$\bar{\nabla}^2 \tilde{C}_A = - \left(\frac{a_v |_{\gamma\kappa} R_{mA}}{\mathcal{D}_\gamma \varepsilon_\gamma} \right) \frac{\langle C_A \rangle^\gamma}{\langle C_A \rangle^\gamma + K_A} \Big|_{\bar{x}} \quad (3.1-107)$$

$$\begin{aligned}
& -\bar{n}_{\gamma\kappa} \cdot \bar{\nabla} \tilde{C}_A = \bar{n}_{\gamma\kappa} \cdot \bar{\nabla} \langle C_A \rangle^\gamma \Big|_{\bar{x}} + \\
\text{C.C.1} \quad & + \left(\frac{R_{mA}}{\mathcal{D}_\gamma} \right) \frac{\langle C_A \rangle^\gamma}{\langle C_A \rangle^\gamma + K_A} \Big|_{\bar{x}} \qquad \text{em } A_{\gamma\kappa} \quad (3.1-108)
\end{aligned}$$

$$\text{C.C.2} \quad \tilde{C}_A(\bar{r} + l_i) = \tilde{C}_A(\bar{r}), \quad i = 1, 2, 3 \quad (3.1-109)$$

Para resolver as equações do problema de fechamento é proposta uma função característica. Esta função possui três variáveis de

fechamento (\vec{b}, s, ψ) , que deverão ser determinadas para obter-se a solução do desvio espacial da concentração, \tilde{C}_A .

Para determinar \tilde{C}_A propõe-se então uma função da seguinte forma:

$$\tilde{C}_A = \vec{b} \cdot \vec{\nabla} \langle C_A \rangle^{\gamma} \Big|_{\vec{x}} + s \left(\frac{\langle C_A \rangle^{\gamma} \Big|_{\vec{x}}}{\langle C_A \rangle^{\gamma} + K_A \Big|_{\vec{x}}} \right) + \psi \quad (3.1-110)$$

Esta aproximação para resolver o problema de valor de contorno para \tilde{C}_A é conhecido como o Método da Superposição, onde \vec{b} é uma função vetor e s e ψ são funções escalares, denominadas de variáveis de fechamento. Pode-se pensar a função escalar ψ como uma função arbitrária e esta nos permite especificar \vec{b} e s da forma que se deseja, e escolhe-se determinar estas duas variáveis de fechamento de acordo com os seguintes problemas de valor de contorno:

Problema I

$$\vec{\nabla}^2 \vec{b} = 0 \quad (3.1-111)$$

$$\text{C. C. 1} \quad -\vec{n}_{\gamma\kappa} \cdot \vec{\nabla} \vec{b} = \vec{n}_{\gamma\kappa} \quad \text{em } A_{\gamma\kappa} \quad (3.1-112)$$

$$\text{Periodicidade} \quad \vec{b} \cdot (\vec{r} + \mathbf{l}_i) = \vec{b} \cdot (\vec{r}) \quad i = 1, 2, 3 \quad (3.1-113)$$

Problema II

$$\vec{\nabla}^2 s = - \left(\frac{a_v \Big|_{\gamma\kappa} R_{m\Lambda}}{\mathcal{D}_{\gamma} \varepsilon_{\gamma}} \right) \quad (3.1-114)$$

$$\text{C.C.1} \quad -\vec{n}_{\gamma\kappa} \cdot \nabla s = \left(\frac{R_{m\Lambda}}{\mathcal{D}_{\gamma}} \right) \quad \text{em } A_{\gamma\kappa} \quad (3.1-115)$$

$$\text{Periodicidade: } s(\vec{r} + \mathbf{l}_i) = s(\vec{r}), \quad i = 1, 2, 3 \quad (3.1-116)$$

Problema III

$$\nabla^2 \psi = 0 \quad (3.1-117)$$

$$\text{C.C.1 } -\vec{n}_{\gamma\kappa} \cdot \nabla \psi = 0, \quad \text{em } A_{\gamma\kappa} \quad (3.1-118)$$

$$\text{Periodicidade: } \psi(\vec{r} + \mathbf{l}_i) = \psi(\vec{r}), \quad i = 1, 2, 3 \quad (3.1-119)$$

Os problemas I, II e III devem ser resolvidos através de um método computacional, e para o problema de fechamento III existe também solução analítica. Verifica-se através da Equação (3.1-117) que uma solução válida para o problema é a variável ψ ser igual a uma constante. Visto que, para a resolução do campo de desvio da concentração, emprega-se um modelo de meio poroso periódico espacialmente, a contribuição de ψ para a forma fechada da equação governante para a microescala é nula.

3.1.2 Forma Fechada da Equação para a Microescala

De posse da solução para \tilde{C}_A , Equação (3.1-110), substitui-se na Equação (3.1-52) para obter a forma fechada da equação diferencial governante da $\langle C_A \rangle^\gamma$ para a fase γ .

$$\varepsilon_\gamma \frac{\partial \langle C_A \rangle^\gamma}{\partial t} = \vec{\nabla} \cdot \left\{ \left[\mathcal{D}_\gamma + \frac{1}{V_\sigma} \int_{A_{\gamma\kappa}} \vec{n}_{\gamma\kappa} \left[\vec{b} \cdot \vec{\nabla} \langle C_A \rangle^\gamma \Big|_{\vec{x}} + \psi + s \left(\frac{\langle C_A \rangle^\gamma}{\langle C_A \rangle^\gamma + K_A} \Big|_{\vec{x}} \right) \right] dA \right] \right\} - R_{m\lambda} a_v \Big|_{\gamma\kappa} \frac{\langle C_A \rangle^\gamma}{K_A + \langle C_A \rangle^\gamma} \quad (3.1-120)$$

Os termos $\langle C_A \rangle^\gamma \Big|_{\bar{x}}$ e $\bar{\nabla} \langle C_A \rangle^\gamma \Big|_{\bar{x}}$ por serem avaliados no centroide da representativa célula unitária, não variam ao longo da área, logo estes termos podem ser removidos da integral de área da Equação (3.1-120).

$$\varepsilon_\gamma \frac{\partial \langle C_A \rangle^\gamma}{\partial t} = \bar{\nabla} \cdot \left\{ \mathcal{D}_\gamma \left[\varepsilon_\gamma \bar{\nabla} \langle C_A \rangle^\gamma + \left(\frac{1}{V_\sigma} \int_{A_{jk}} \bar{n}_{jk} \bar{b} dA \right) \bar{\nabla} \langle C_A \rangle^\gamma \right] + \left[\frac{1}{V_\sigma} \int_{A_{jk}} \bar{n}_{jk} s dA \left(\frac{\langle C_A \rangle^\gamma}{\langle C_A \rangle^\gamma + K_A} \right) + \left(\frac{1}{V_\sigma} \int_{A_{jk}} \bar{n}_{jk} \psi dA \right) \right] \right\} - R_{mA} a_v \Big|_{jk} \frac{\langle C_A \rangle^\gamma}{K_A + \langle C_A \rangle^\gamma} \quad (3.1-121)$$

Avaliando a integral da constante ψ , $\frac{1}{V_\sigma} \int_{A_{jk}} \bar{n}_{jk} \psi dA$. Como ψ é uma constante (determinada anteriormente), não passará no filtro. E considerando-se que a ε_γ é uma constante, e $\bar{\nabla}(\text{constant}) = 0$, logo:

$$\left(\frac{1}{V_\sigma} \int_{A_{jk}} \bar{n}_{jk} dA \right) \psi = -\bar{\nabla} \varepsilon_\gamma \psi = 0 \quad (3.1-122)$$

Com relação ao volume total da microescala, pode-se escrever:

$$\varepsilon_\gamma = \frac{V_\gamma}{V_\sigma} \quad \Rightarrow \quad V_\sigma = \frac{V_\gamma}{\varepsilon_\gamma} \quad \Rightarrow \quad \frac{1}{V_\sigma} = \frac{\varepsilon_\gamma}{V_\gamma} \quad (3.1-123)$$

Substituindo a Equação (3.1-122) e (3.1-123) na Equação (3.1-121), e rearranjando, tem-se:

$$\varepsilon_\gamma \frac{\partial \langle C_A \rangle^\gamma}{\partial t} = \bar{\nabla} \cdot \left\{ \varepsilon_\gamma \mathcal{D}_\gamma \left[\bar{\nabla} \langle C_A \rangle^\gamma + \left(\frac{1}{V_\gamma} \int_{A_{jk}} \bar{n}_{jk} \bar{b} dA \right) \bar{\nabla} \langle C_A \rangle^\gamma \right] \right\} + \bar{\nabla} \cdot \left[\left(\frac{\mathcal{D}_\gamma \varepsilon_\gamma}{V_\gamma} \int_{A_{jk}} \bar{n}_{jk} s dA \right) \frac{\langle C_A \rangle^\gamma}{\langle C_A \rangle^\gamma + K_A} \right] - R_{mA} a_v \Big|_{jk} \frac{\langle C_A \rangle^\gamma}{K_A + \langle C_A \rangle^\gamma} \quad (3.1-124)$$

O tensor difusividade efetiva é definido pela Equação (3.1-125):

$$\mathbf{Deff}|_{jk} = \mathcal{D}_\gamma \left(\mathbf{I} + \frac{1}{V_\gamma} \int_{A_{jk}} \vec{n}_{jk} \vec{b} dA \right) \quad (3.1-125)$$

E o vetor \vec{u} , associado com a reação de biodegradação da espécie química no biofilme, é expresso pela Equação (3.1-126).

$$\vec{u} = \frac{1}{V_\gamma} \int_{A_{jk}} \vec{n}_{jk} \frac{\mathcal{D}_\gamma S}{R_{mA}} dA \quad (3.1-126)$$

O uso das Equações (3.1-125) e (3.1-126) na Equação (3.1-124) conduz a seguinte expressão para a equação na forma fechada, Equação (3.1-127),

$$\begin{aligned} \varepsilon_\gamma \frac{\partial \langle C_A \rangle^\gamma}{\partial t} &= \vec{\nabla} \cdot (\varepsilon_\gamma \mathbf{Deff}|_{jk}) \vec{\nabla} \langle C_A \rangle^\gamma + \\ &+ \vec{\nabla} \cdot \varepsilon_\gamma \vec{u} R_{mA} \frac{\langle C_A \rangle^\gamma}{\langle C_A \rangle^\gamma + K_A} - a_v|_{jk} \frac{R_{mA} \langle C_A \rangle^\gamma}{K_A + \langle C_A \rangle^\gamma} \end{aligned} \quad (3.1-127)$$

Esta é a equação completa de transporte na microescala, onde o termo que contém o vetor \vec{u} é o termo convectivo, gerado pela reação heterogênea. É conveniente salientar que o termo de convecção é normalmente desprezado na microescala, pois dentro dos poros o processo de difusão é mais importante. Para células unitárias simétricas, Ryan (1983) demonstrou que \vec{u} é nulo.

Portanto a equação na forma fechada do modelo 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 pela Equação (3.1-182):

$$\varepsilon_\gamma \frac{\partial \langle C_A \rangle^\gamma}{\partial t} = \vec{\nabla} \cdot (\varepsilon_\gamma \mathbf{Deff}|_{jk}) \vec{\nabla} \langle C_A \rangle^\gamma - a_v|_{jk} \frac{R_{mA} \langle C_A \rangle^\gamma}{K_A + \langle C_A \rangle^\gamma} \quad (3.1-128)$$

As condições restritivas específicas para a microescala são:

$$\phi_1 = L_C \sqrt{\frac{a_v|_{jk} R_{mA}}{\mathcal{D}_\gamma K_A}} \ll 10 \quad (3.1-129)$$

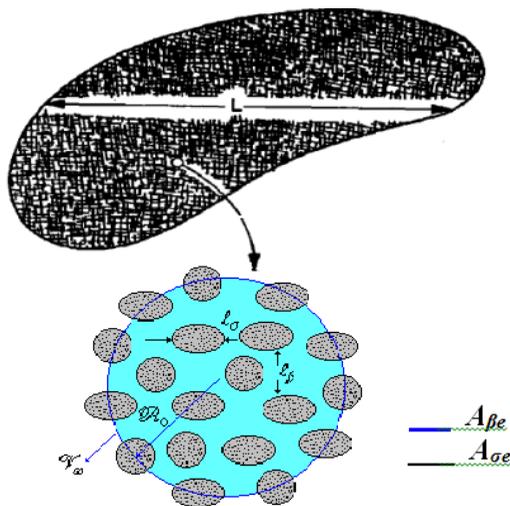
$$\phi_0 = L_C \sqrt{\frac{a_v |_{\gamma^k} R_{mA}}{\mathcal{E}_\gamma \langle C_A \rangle^\gamma}} \ll 10 \quad (3.1-130)$$

3.2 MODELAGEM MATEMÁTICA DA MACROESCALA

O objetivo desta seção é desenvolver um modelo que seja válido para a macroescala (região formada pelas biopartículas mais o efluente), mas que leve em consideração todas as informações relevantes da microescala no processo.

A macroescala da coluna com biofilmes corresponde à escala de projeto onde o fluido eluente, contendo a espécie química A, escoia através do meio poroso que compreende a biopartícula. O volume de controle desta escala (V_σ) é ilustrado na Figura 3.3, onde aparecem as fases: fase β – fluido interparticular de comprimento característico l_β –, e região σ – biopartículas de comprimento característico l_σ .

Figura 3.3 – Volume de controle referente à macroescala (Adaptado BRANDÃO 2002).



Nos trabalhos publicados por Brandão (2002) e Revello (2002) foi desenvolvido um modelo matemático composto por apenas uma

equação, que desconsidera a resistência à transferência de massa entre as fases. A implantação numérica do modelo de uma equação é mais simples, porém, nem sempre a resistência à transferência de massa entre as fases pode ser desprezada (SOUZA, 2004). Além disso, para garantir a existência do equilíbrio mássico local, é imposto ao modelo, restrições mais severas que as relativas ao modelo de duas equações, adotado neste trabalho.

O modelo matemático adotado neste trabalho na escala macroscópica é formado por duas equações: uma equação na fase fluida (efluente), denominada de fase β , e uma fase sólida, denominada de região σ (suporte revestido com o biofilme – biopartículas).

Na macroescala a região σ é permeável, necessitando então de uma equação para descrever a transferência de massa nesta região. Esta equação tem seus parâmetros efetivos definidos em termos dos parâmetros da microescala e da estrutura do biofilme. A equação para a concentração média na microescala, quando transformada em uma equação para a macroescala torna-se pontual, devido à diferença de escala, sendo a nova notação apresentada pela Equação (3.2-1).

$$\langle C_A \rangle^{\gamma} = C_{A\sigma} \quad (3.2-1)$$

A equação para a fase fluida (fase β) é escrita a partir da equação de conservação da espécie química A. Na escala intermediária a convecção não pode ser desprezada, pois nesta escala a velocidade do fluido é relativamente grande, o que torna o mecanismo convectivo importante. Então 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 micro-organismos suspensos na fase líquida.

As equações governantes pontuais para a espécie química A, no sistema considerado para a região macroscópica mostrada na Figura 3.3, e suas condições iniciais e de contorno são apresentadas abaixo:

Fase Líquida (β)

$$\frac{\partial C_{A\beta}}{\partial t} + \vec{\nabla} \cdot (\vec{v}_\beta C_{A\beta}) = \vec{\nabla} \cdot (\mathcal{D}_\beta \vec{\nabla} C_{A\beta}) - R_{mA\beta} \frac{C_{A\beta}}{K_{A\beta} + C_{A\beta}} \quad (3.2-2)$$

$$\text{C.C.1} \quad \bar{n}_{\sigma\beta} \cdot \varepsilon_\gamma \mathbf{Deff}|_{\gamma\kappa} \cdot \vec{\nabla} C_{A\sigma} = h(C_{A\beta} - C_{A\sigma}), \quad (3.2-3a)$$

na interface β - σ

$$\text{C.C.1} \quad C_{A\beta} = C_{A\sigma}, \quad (3.2-3b)$$

na interface β - σ

$$\text{C.C.2} \quad -\bar{n}_{\beta\sigma} \cdot \mathcal{D}_\beta \vec{\nabla} C_{A\beta} = \bar{n}_{\sigma\beta} \cdot \mathcal{D}_\sigma \vec{\nabla} C_{A\sigma} = \bar{n}_{\sigma\beta} \cdot \varepsilon_\gamma \mathbf{Deff}|_{\gamma\kappa} \cdot \vec{\nabla} C_{A\sigma}, \quad (3.2-4)$$

na interface β - σ

Fase Sólida (σ)

$$\varepsilon_\gamma \frac{\partial C_{A\sigma}}{\partial t} = \vec{\nabla} \cdot (\varepsilon_\gamma \mathbf{Deff}|_{\gamma\kappa} \cdot \vec{\nabla} C_{A\sigma}) - a_v|_{\gamma\kappa} R_{mA} \frac{C_{A\sigma}}{K_{A\sigma} + C_{A\sigma}} \quad (3.2-5)$$

$$\text{C.C.3} \quad C_{A\beta} = F(\vec{r}, t), \quad \text{em } A_{\beta e} \quad (3.2-6)$$

$$\text{C.C.4} \quad C_{A\sigma} = G(\vec{r}, t), \quad \text{em } A_{\sigma e} \quad (3.2-7)$$

$$\text{C.I.1} \quad C_{A\beta} = H(\vec{r}), \quad \text{em } t = 0 \quad (3.2-8)$$

$$\text{C.I.2} \quad C_{A\sigma} = I(\vec{r}), \quad \text{em } t = 0 \quad (3.2-9)$$

Onde $C_{A\beta}$ e $C_{A\sigma}$ são as concentrações pontuais da espécie química A nas fases líquida (β) e sólida (σ), respectivamente; \vec{v}_β é a velocidade de escoamento do fluido; \mathcal{D}_β é a difusividade molecular da espécie química na fase líquida (β); $\mathcal{D}_\sigma = \varepsilon_\gamma \mathbf{Deff}|_{\gamma\kappa}$; $\bar{n}_{\sigma\beta}$ representa o

vetor unitário normal direcionado da fase σ em direção à fase β ; $A_{\beta\sigma}$ e $A_{\sigma\beta}$ representam a área de entrada e saída do volume de controle, V_{σ} , para a fase β e região σ , respectivamente.

A condição de contorno dada pela Equação (3.2-3a) informa que o fluxo na interface β - σ é função da diferença de concentração entre a fase β e a região σ . É empregado h para representar o coeficiente de transferência de massa na macroescala. Já a Equação (3.2-4) indica igualdade de fluxo de massa na interface β - σ , ou seja, o fluxo da espécie química A que sai da fase β é igual ao fluxo que entra na região σ .

As condições de contorno em $A_{\beta\sigma}$ e $A_{\sigma\beta}$ são geralmente conhecidas somente em termos de concentração média e não de concentração pontual, então a Equação (3.2-6) à (3.2-9) servem de lembrete de que não se conhece sobre $C_{A\beta}$ e $C_{A\sigma}$.

Por convenção será usado, no desenvolvimento da formulação,

$$\bar{n}_{\sigma\beta} = -\bar{n}_{\beta\sigma} \quad \text{e} \quad A_{\beta\sigma} = A_{\sigma\beta} \quad (3.2-10)$$

Da mesma forma como se procedeu para a formulação na microescala, deve-se buscar uma equação para a concentração média para ambas as fases e não uma concentração pontual. O Método da Média no Volume é aplicado novamente para obtenção destas equações. Este procedimento já foi realizado na microescala e será repetido nesta escala para a fase líquida e para a fase sólida.

Primeiramente será apresentado o desenvolvimento da formulação matemática para a fase líquida, β , e na sequência para a fase sólida, σ .

A suavização espacial inicia-se através da integral da equação sobre o volume da respectiva fase (volume da fase β) contido em um volume de controle da macroescala (neste caso) e dividi-la por este volume.

O processo da média do volume inicia-se pela formação da média superficial da Equação (3.2-2) para obter:

$$\begin{aligned} \frac{1}{V_{\sigma} V_{\beta}} \int \frac{\partial C_{A\beta}}{\partial t} dV + \frac{1}{V_{\sigma} V_{\beta}} \int \vec{\nabla} \cdot (\vec{v}_{\beta} C_{A\beta}) dV = \\ = \frac{1}{V_{\sigma} V_{\beta}} \int \vec{\nabla} \cdot (\mathcal{D}_{\beta} \vec{\nabla} C_{A\beta}) dV - \frac{1}{V_{\sigma} V_{\beta}} \int \left(R_{m\beta} \frac{C_{A\beta}}{K_{A\beta} + C_{A\beta}} \right) dV \end{aligned} \quad (3.2-11)$$

Onde:

$$V_{\sigma} = V_{\beta} + V_{\sigma} \quad (3.2-12)$$

A concentração média superficial e a concentração média intrínseca da fase β são dadas pela Equação (3.2-13) e (3.2-14), respectivamente:

$$\langle C_{A\beta} \rangle = \frac{1}{V_{\sigma}} \int_{V_{\beta}} C_{A\beta} dV \quad (3.2-13)$$

$$\langle C_{A\beta} \rangle^{\beta} = \frac{1}{V_{\beta}} \int_{V_{\beta}} C_{A\beta} dV \quad (3.2-14)$$

E as concentrações $\langle C_{A\beta} \rangle^{\beta}$ e $\langle C_{A\beta} \rangle$ são relacionadas pela expressão seguinte:

$$\langle C_{A\beta} \rangle = \varepsilon_{\beta} \langle C_{A\beta} \rangle^{\beta} \quad (3.2-15)$$

Onde:

$$\varepsilon_{\beta} = \frac{V_{\beta}}{V_{\sigma}} \quad (3.2-16)$$

Como a fase σ é rígida, então a porosidade da fase líquida, ε_{β} , não é função do tempo. Portanto a Equação (3.2-11) pode ser escrita em termos da média superficial na fase β , fazendo-se uso da Equação (3.2-15):

$$\frac{\partial \langle C_{A\beta} \rangle}{\partial t} = \langle \bar{\nabla} \cdot (\varepsilon_{\beta} \bar{\nabla} C_{A\beta}) \rangle - \langle \bar{\nabla} \cdot (\bar{v}_{\beta} C_{A\beta}) \rangle - \left\langle R_{m\beta} \frac{C_{A\beta}}{K_{A\beta} + C_{A\beta}} \right\rangle \quad (3.2-17)$$

O lado esquerdo da Equação (3.2-17) apresenta-se na forma final, expresso em termos da concentração média intrínseca, e o lado direito da equação, tem-se a média do gradiente, e este deve se transformar no gradiente de média, bem como se deve ter o termo reacional em termos da concentração média intrínseca e não da concentração pontual. Para tanto será empregado os teorema da média espacial, dados pelas Equações (3.1-15) e (3.1-16), obtendo-se a Equação (3.2-18), já escrita em termos de concentração média intrínseca.

$$\begin{aligned}
\varepsilon_\beta \frac{\partial \langle C_{A\beta} \rangle^\beta}{\partial t} + \bar{\nabla} \cdot \langle \bar{v}_\beta C_{A\beta} \rangle = \bar{\nabla} \cdot \left\{ \mathcal{E}_\beta \left[\begin{aligned} &\varepsilon_\beta \bar{\nabla} \langle C_{A\beta} \rangle^\beta + \langle C_{A\beta} \rangle^\beta \bar{\nabla} \varepsilon_\beta + \\ &+ \left(\frac{1}{V_\sigma} \int_{A_{\beta\sigma}} \bar{n}_{\beta\sigma} C_{A\beta} dA \right) \end{aligned} \right] \right\} + \\
+ \frac{1}{V_\sigma} \int_{A_{\beta\sigma}} \bar{n}_{\beta\sigma} \cdot (\mathcal{E}_\beta \bar{\nabla} C_{A\beta}) dA - \left\langle R_{mAB} \frac{C_{A\beta}}{K_{A\beta} + C_{A\beta}} \right\rangle
\end{aligned} \tag{3.2-18}$$

Fazendo-se uso da decomposição espacial proposta por Gray (1975), para a concentração pontual, dada pela Equação (3.2-19):

$$C_{A\beta} = \langle C_{A\beta} \rangle^\beta + \tilde{C}_{A\beta} \tag{3.2-19}$$

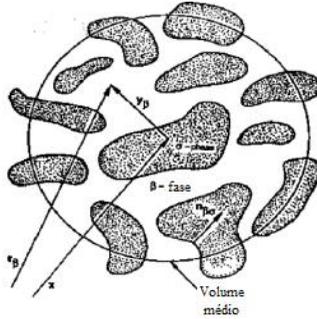
pode-se escrever a Equação (3.2-18) na forma da Equação (3.2-20):

$$\begin{aligned}
\varepsilon_\beta \frac{\partial \langle C_{A\beta} \rangle^\beta}{\partial t} + \bar{\nabla} \cdot \langle \bar{v}_\beta C_{A\beta} \rangle = \bar{\nabla} \cdot \left\{ \mathcal{E}_\beta \left[\begin{aligned} &\varepsilon_\beta \bar{\nabla} \langle C_{A\beta} \rangle^\beta + \langle C_{A\beta} \rangle^\beta \bar{\nabla} \varepsilon_\beta + \\ &+ \left(\frac{1}{V_\sigma} \int_{A_{\beta\sigma}} \bar{n}_{\beta\sigma} \langle C_{A\beta} \rangle^\beta dA \right) + \\ &+ \left(\frac{1}{V_\sigma} \int_{A_{\beta\sigma}} \bar{n}_{\beta\sigma} \tilde{C}_{A\beta} dA \right) \end{aligned} \right] \right\} + \\
+ \frac{1}{V_\sigma} \int_{A_{\beta\sigma}} \bar{n}_{\beta\sigma} \cdot (\mathcal{E}_\beta \bar{\nabla} C_{A\beta}) dA - \left\langle R_{mAB} \frac{C_{A\beta}}{K_{A\beta} + C_{A\beta}} \right\rangle
\end{aligned} \tag{3.2-20}$$

Como na microescala, o termo da integral da concentração média intrínseca, $\langle C_{A\beta} \rangle^\beta$, na área é um termo não local, devido ao fato de envolver outros volumes que não o centroide em \bar{x} . A variável $\langle C_{A\beta} \rangle^\beta$ na integral é computada ao longo de todos os centroides definidos por

um vetor posição \vec{R} , o qual é o vetor resultante do somatório do vetor \vec{x} (centroide) e um vetor \vec{y}_β , Figura 3.4.

Figura 3.4 – Volume de controle referente à macroescala (Adaptado SOUZA, 2004).



Então a Equação (3.2-20) é trabalhada da mesma forma que a Equação (3.1-24) na microescala. Onde a concentração média intrínseca, $\langle C_{A\beta} \rangle^\beta$, existente no termo da integral na área, é expandida em série de Taylor, em torno do centroide \vec{x} , obtendo-se a Equação (3.2-21).

$$\begin{aligned} \frac{1}{V_{\sigma A\beta\sigma}} \int \vec{n}_{\beta\sigma} \langle C_{A\beta} \rangle^\beta dA &= \left\{ \frac{1}{V_{\sigma A\beta\sigma}} \int \vec{n}_{\beta\sigma} dA \right\} \langle C_{A\beta} \rangle^\beta \Big|_{\vec{x}} + \\ &+ \left\{ \frac{1}{V_{\sigma A\beta\sigma}} \int \vec{n}_{\beta\sigma} \vec{y}_\beta dA \right\} \cdot \vec{\nabla} \langle C_{A\beta} \rangle^\beta \Big|_{\vec{x}} + \\ &+ \left\{ \frac{1}{V_{\sigma A\beta\sigma}} \int \vec{n}_{\beta\sigma} \frac{1}{2} \vec{y}_\beta \vec{y}_\beta dA \right\} : \vec{\nabla} \vec{\nabla} \langle C_{A\beta} \rangle^\beta \Big|_{\vec{x}} + \dots \end{aligned} \quad (3.2-21)$$

Conforme já comentado, os termos entre chaves representam uma série de integrais geométricas e que estão relacionados com a estrutura do meio poroso, desenvolvidas por Quintard e Whitaker (1994) (Equações (3.1-28) a (3.1-30)). Fazendo as devidas substituições na Equação (3.2-22), obtém-se:

$$\begin{aligned} \frac{1}{V_{\sigma}} \int_{A_{\beta\sigma}} \bar{n}_{\beta\sigma} \langle C_{A\beta} \rangle^{\beta} dA &= -\langle C_{A\beta} \rangle^{\beta} \bar{\nabla} \varepsilon_{\beta} - \bar{\nabla} \langle \bar{y}_{\beta} \rangle \cdot \bar{\nabla} \langle C_{A\beta} \rangle^{\beta} - \\ &- \frac{1}{2} \bar{\nabla} \langle \bar{y}_{\beta} \bar{y}_{\beta} \rangle : \bar{\nabla} \bar{\nabla} \langle C_{A\beta} \rangle^{\beta} \end{aligned} \quad (3.2-22)$$

Substituindo-se a Equação (3.2-22) na Equação (3.2-20), obtém-se a seguinte expressão:

$$\begin{aligned} \varepsilon_{\beta} \frac{\partial \langle C_{A\beta} \rangle^{\beta}}{\partial t} + \bar{\nabla} \cdot \langle \bar{v}_{\beta} C_{A\beta} \rangle &= \bar{\nabla} \cdot \left\{ \mathcal{D}_{\beta} \left[\begin{aligned} &\varepsilon_{\beta} \bar{\nabla} \langle C_{A\beta} \rangle^{\beta} - \bar{\nabla} \langle \bar{y}_{\beta} \rangle \cdot \bar{\nabla} \langle C_{A\beta} \rangle^{\beta} - \\ &-\frac{1}{2} \bar{\nabla} \langle \bar{y}_{\beta} \bar{y}_{\beta} \rangle : \bar{\nabla} \bar{\nabla} \langle C_{A\beta} \rangle^{\beta} + \\ &+ \left(\frac{1}{V_{\sigma}} \int_{A_{\beta\sigma}} \bar{n}_{\beta\sigma} \tilde{C}_{A\beta} dA \right) \right] \right\} + \\ &+ \frac{1}{V_{\sigma}} \int_{A_{\beta\sigma}} \bar{n}_{\beta\sigma} \cdot (\mathcal{D}_{\beta} \bar{\nabla} C_{A\beta}) dA - \left\langle R_{m\alpha\beta} \frac{C_{A\beta}}{K_{A\beta} + C_{A\beta}} \right\rangle \end{aligned} \right\} + \end{aligned} \quad (3.2-23)$$

Assim como na microescala, o próximo passo é avaliar a ordem de grandeza dos termos que compõem a Equação (3.2-23), cujo procedimento é o mesmo que na microescala. Onde é assumido que a fase β é uniformemente distribuída ao redor do centroide, e o raio do volume de controle, V_{σ} , é grande quando comparado com o comprimento característico para esta fase. Negligenciando os termos de menor ordem de grandeza da Equação (3.2-23), é possível reescrevê-la conforme Equação (3.2-24).

$$\begin{aligned} \varepsilon_{\beta} \frac{\partial \langle C_{A\beta} \rangle^{\beta}}{\partial t} + \bar{\nabla} \cdot \langle \bar{v}_{\beta} C_{A\beta} \rangle &= \bar{\nabla} \cdot \left[\begin{aligned} &\mathcal{D}_{\beta} \varepsilon_{\beta} \bar{\nabla} \langle C_{A\beta} \rangle^{\beta} + \\ &+ \frac{\mathcal{D}_{\beta}}{V_{\sigma}} \int_{A_{\beta\sigma}} \bar{n}_{\beta\sigma} \tilde{C}_{A\beta} dA \end{aligned} \right] + \\ &+ \frac{1}{V_{\sigma}} \int_{A_{\beta\sigma}} \bar{n}_{\beta\sigma} \cdot (\mathcal{D}_{\beta} \bar{\nabla} C_{A\beta}) dA - \left\langle R_{m\alpha\beta} \frac{C_{A\beta}}{K_{A\beta} + C_{A\beta}} \right\rangle \end{aligned} \quad (3.2-24)$$

Para que a Equação (3.2-24) seja válida, as seguintes restrições devem ser satisfeitas:

$$l_{\beta} \ll R_o \quad (3.2-25)$$

$$\left(\frac{R_o}{L_c}\right) \ll 1 \quad \left(\frac{R_o^2}{L_c L_{c1}}\right) \ll 1 \quad (3.2-26)$$

O termo de reação da Equação (3.2-24) apresenta o parâmetro da velocidade máxima de reação da espécie química A ($R_{mA\beta}$), e este é um valor médio e constante em todo o volume de controle, portanto o termo de reação pode ser escrito como, já em termos de concentração média intrínseca:

$$\begin{aligned} \left\langle R_{mA\beta} \frac{C_{A\beta}}{K_{A\beta} + C_{A\beta}} \right\rangle &= R_{mA\beta} \varepsilon_{\beta} \left\langle \frac{C_{A\beta}}{K_{A\beta} + C_{A\beta}} \right\rangle^{\beta} = \\ &= R_{mA\beta} \varepsilon_{\beta} \frac{\langle C_{A\beta} \rangle^{\beta}}{K_{A\beta} + \langle C_{A\beta} \rangle^{\beta}} \end{aligned} \quad (3.2-27)$$

Substituindo-se a Equação (3.2-27) na Equação (3.2-24), resulta:

$$\begin{aligned} \varepsilon_{\beta} \frac{\partial \langle C_{A\beta} \rangle^{\beta}}{\partial t} + \bar{\nabla} \cdot \langle \bar{\mathbf{v}}_{\beta} C_{A\beta} \rangle &= \bar{\nabla} \cdot \left\{ \mathcal{S}_{\beta} \left[\begin{aligned} &\varepsilon_{\beta} \bar{\nabla} \langle C_{A\beta} \rangle^{\beta} + \\ &+ \left(\frac{1}{V_{\varpi}} \int_{A_{\beta\sigma}} \bar{\mathbf{n}}_{\beta\sigma} \tilde{C}_{A\beta} dA \right) \right] \right\} + \\ &+ \frac{1}{V_{\varpi}} \int_{A_{\beta\sigma}} \bar{\mathbf{n}}_{\beta\sigma} \cdot (\mathcal{S}_{\beta} \bar{\nabla} C_{A\beta}) dA - R_{mA\beta} \varepsilon_{\beta} \frac{\langle C_{A\beta} \rangle^{\beta}}{K_{A\beta} + \langle C_{A\beta} \rangle^{\beta}} \end{aligned} \right. \quad (3.2-28)$$

O segundo termo a esquerda da Equação (3.2-28), termo convectivo, possui variáveis pontuais, como é necessário escrever a equação de transporte em termos de variáveis médias intrínsecas, será aplicado à decomposição espacial para este termo. A decomposição espacial para a velocidade é apresentada pela Equação (3.2-29):

$$\bar{\mathbf{v}}_{\beta} = \langle \bar{\mathbf{v}}_{\beta} \rangle^{\beta} + \tilde{\mathbf{v}}_{\beta} \quad (3.2-29)$$

Fazendo-se uso da Equação (3.2-19) e da Equação (3.2-29), pode-se escrever o termo convectivo da seguinte forma:

$$\begin{aligned} \langle \bar{v}_\beta C_{A\beta} \rangle &= \langle \langle \bar{v}_\beta \rangle^\beta \langle C_{A\beta} \rangle^\beta \rangle + \langle \langle \bar{v}_\beta \rangle^\beta \tilde{C}_{A\beta} \rangle + \\ &+ \langle \tilde{v}_\beta \langle C_{A\beta} \rangle^\beta \rangle + \langle \tilde{v}_\beta \tilde{C}_{A\beta} \rangle \end{aligned} \quad (3.2-30)$$

Aplicando o Método da Média no Volume nas Equações (3.2-30), (3.2-19) e (3.2-29), resulta na Equação (3.2-31), (3.2-32) e (3.2-33), respectivamente:

$$\begin{aligned} \langle \bar{v}_\beta C_{A\beta} \rangle &= \varepsilon_\beta \langle \bar{v}_\beta \rangle^\beta \langle C_{A\beta} \rangle^\beta + \langle \bar{v}_\beta \rangle^\beta \langle \tilde{C}_{A\beta} \rangle + \\ &+ \langle \tilde{v}_\beta \rangle \langle C_{A\beta} \rangle + \langle \tilde{v}_\beta \tilde{C}_{A\beta} \rangle \end{aligned} \quad (3.2-31)$$

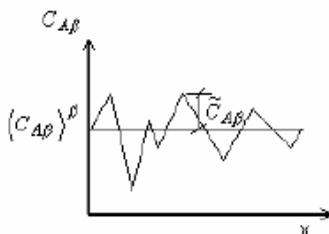
$$\langle C_{A\beta} \rangle = \langle C_{A\beta} \rangle^\beta \varepsilon_\beta \quad (3.2-32)$$

$$\langle \bar{v}_\beta \rangle = \langle \bar{v}_\beta \rangle^\beta \varepsilon_\beta \quad (3.2-33)$$

Para que a relação entre $\langle C_{A\beta} \rangle^\beta$ e $\langle C_{A\beta} \rangle$, apresentada pela Equação (3.2-15) ser verdadeira é preciso que o desvio espacial médio da concentração seja zero, ou seja, $\langle \tilde{C}_{A\beta} \rangle = 0$, e para relacionar $\langle \bar{v}_\beta \rangle^\beta$ e $\langle \bar{v}_\beta \rangle$, de forma análoga a Equação (3.2-15), o desvio espacial médio da velocidade também precisa ser zero, $\langle \tilde{v}_\beta \rangle = 0$.

Os termos $\langle \tilde{v}_\beta \rangle$ e $\langle \tilde{C}_{A\beta} \rangle$ são iguais à zero, pois as variáveis \tilde{v}_β e $\tilde{C}_{A\beta}$ são flutuações das respectivas médias intrínsecas no espaço. Portanto, a média das flutuações é necessariamente zero. Este raciocínio pode ser explicado com a ajuda da Figura 3.5, onde se verifica neste exemplo que $\langle \tilde{C}_{A\beta} \rangle$ deve ser necessariamente igual a zero.

Figura 3.5 – Concentração pontual no espaço.



Fonte: SOUZA, (2004).

Substituindo-se as expressões dadas pelas Equações (3.2-32) e (3.2-33) na Equação (3.2-31), tem-se:

$$\langle \vec{v}_\beta C_{A\beta} \rangle = \varepsilon_\beta \langle \vec{v}_\beta \rangle^\beta \langle C_{A\beta} \rangle^\beta + \langle \tilde{\vec{v}}_\beta \tilde{C}_{A\beta} \rangle \quad (3.2-34)$$

Substituindo-se a Equação (3.2-34) na equação para a fase líquida, Equação (3.2-28), obtém-se:

$$\begin{aligned} & \varepsilon_\beta \frac{\partial \langle C_{A\beta} \rangle^\beta}{\partial t} + \vec{\nabla} \cdot \left(\varepsilon_\beta \langle \vec{v}_\beta \rangle^\beta \langle C_{A\beta} \rangle^\beta + \langle \tilde{\vec{v}}_\beta \tilde{C}_{A\beta} \rangle \right) = \\ & = \vec{\nabla} \cdot \left\{ \mathcal{D}_\beta \left[\varepsilon_\beta \vec{\nabla} \langle C_{A\beta} \rangle^\beta + \left(\frac{1}{V_{\sigma A\beta\sigma}} \int \vec{n}_{\beta\sigma} \tilde{C}_{A\beta} dA \right) \right] \right\} + \frac{1}{V_{\sigma A\beta\sigma}} \int \vec{n}_{\beta\sigma} \cdot (\mathcal{D}_\beta \vec{\nabla} C_{A\beta}) dA - \\ & - R_{mA\beta} \varepsilon_\beta \frac{\langle C_{A\beta} \rangle^\beta}{K_{A\beta} + \langle C_{A\beta} \rangle^\beta} \end{aligned} \quad (3.2-35)$$

O mesmo procedimento adotado para suavização espacial da equação pontual para a fase β , é adotado para a fase σ . Portanto, é aplicada a integral no volume na Equação (3.2-5), resultando na Equação (3.2-36).

$$\begin{aligned} \varepsilon_\gamma \frac{\partial \langle C_{A\sigma} \rangle}{\partial t} = \bar{\nabla} \cdot \left\{ \varepsilon_\gamma \mathbf{Deff} \Big|_{\gamma\kappa} \left[\bar{\nabla} \langle C_{A\sigma} \rangle + \left(\frac{1}{V_\sigma} \int_{A_{\sigma\beta}} \bar{n}_{\sigma\beta} C_{A\sigma} dA \right) \right] \right\} + \\ + \frac{1}{V_\sigma} \int_{A_{\sigma\beta}} \bar{n}_{\sigma\beta} \cdot \left(\varepsilon_\gamma \mathbf{Deff} \Big|_{\gamma\kappa} \cdot \bar{\nabla} C_{A\sigma} \right) dA - \left\langle a_v \Big|_{\gamma\kappa} R_{mA} \frac{C_{A\sigma}}{K_{A\sigma} + C_{A\sigma}} \right\rangle \end{aligned} \quad (3.2-36)$$

Escrevendo-se a Equação (3.2-36) em termos de com a concentração média intrínseca, $\langle C_{A\sigma} \rangle^\sigma$, e aplicando-se novamente o teorema da média espacial, e após alguns desenvolvimentos matemáticos análogos a fase líquida desta escala, obtém-se a Equação (3.2-37).

$$\begin{aligned} \varepsilon_\gamma \varepsilon_\sigma \frac{\partial \langle C_{A\sigma} \rangle^\sigma}{\partial t} = \bar{\nabla} \cdot \left[\varepsilon_\gamma \mathbf{Deff} \Big|_{\gamma\kappa} \cdot \left(\varepsilon_\sigma \bar{\nabla} \langle C_{A\sigma} \rangle^\sigma \right) \right] + \\ + \bar{\nabla} \cdot \left(\frac{\varepsilon_\gamma \mathbf{Deff} \Big|_{\gamma\kappa}}{V_\sigma} \cdot \int_{A_{\sigma\beta}} \bar{n}_{\sigma\beta} \tilde{C}_{A\sigma} dA \right) + \frac{1}{V_\sigma} \int_{A_{\sigma\beta}} \bar{n}_{\sigma\beta} \cdot \left(\varepsilon_\gamma \mathbf{Deff} \Big|_{\gamma\kappa} \cdot \bar{\nabla} C_{A\sigma} \right) dA - \\ - a_v \Big|_{\gamma\kappa} R_{mA\sigma} \varepsilon_\sigma \frac{\langle C_{A\sigma} \rangle^\sigma}{K_{A\sigma} + \langle C_{A\sigma} \rangle^\sigma} \end{aligned} \quad (3.2-37)$$

As Equações (3.2-35) e (3.2-37) representam as equações finais para o cálculo da concentração na fase fluida e sólida para a macroescala, respectivamente.

Tanto a Equação (3.2-35) quanto à (3.2-37), apresentam a concentração pontual no termo de fluxo interfacial. Pode-se representar esse fluxo interfacial em termos da concentração média intrínseca e do desvio espacial da concentração. Para isso será utilizado a decomposição espacial definida por Gray (1975), para ambas as equações.

Primeiramente será apresentado o desenvolvimento para a fase líquida, Equação (3.2-35), re-escrita abaixo:

$$\begin{aligned}
\varepsilon_\beta \frac{\partial \langle C_{A\beta} \rangle^\beta}{\partial t} + \bar{\nabla} \cdot (\varepsilon_\beta \langle \bar{v}_\beta \rangle^\beta \langle C_{A\beta} \rangle^\beta) &= \bar{\nabla} \cdot (\mathcal{E}_\beta \varepsilon_\beta \bar{\nabla} \langle C_{A\beta} \rangle^\beta) + \\
+ \bar{\nabla} \cdot \left(\frac{\mathcal{E}_\beta}{V_{\varpi A_{\beta\sigma}}} \int \bar{n}_{\beta\sigma} \tilde{C}_{A\beta} dA \right) &+ \underbrace{\frac{1}{V_{\varpi A_{\beta\sigma}}} \int \bar{n}_{\beta\sigma} \cdot (\mathcal{E}_\beta \bar{\nabla} C_{A\beta}) dA}_{\text{fluxo mássico da fase fluida para a fase sólida, na interface } \beta\text{-}\sigma} - \\
- \bar{\nabla} \cdot \langle \tilde{v}_\beta \tilde{C}_{A\beta} \rangle - R_{mA\beta} \varepsilon_\beta \frac{\langle C_{A\beta} \rangle^\beta}{K_{A\beta} + \langle C_{A\beta} \rangle^\beta} &
\end{aligned} \tag{3.2-35}$$

Aplicando-se a decomposição espacial da concentração pontual da fase líquida, Equação (3.2-19), no terceiro termo a direita da igualdade da Equação (3.2-35), e considerando-se que as propriedades físicas são constantes, obtém-se a Equação (3.2-38).

$$\begin{aligned}
\frac{1}{V_{\varpi A_{\beta\sigma}}} \int \bar{n}_{\beta\sigma} \cdot (\mathcal{E}_\beta \bar{\nabla} C_{A\beta}) dA &= \\
= \frac{1}{V_{\varpi}} \left[\int_{A_{\beta\sigma}} \bar{n}_{\beta\sigma} \cdot \mathcal{E}_\beta \bar{\nabla} \langle C_{A\beta} \rangle^\beta dA + \int_{A_{\beta\sigma}} \bar{n}_{\beta\sigma} \cdot \mathcal{E}_\beta \bar{\nabla} \tilde{C}_{A\beta} dA \right] &
\end{aligned} \tag{3.2-38}$$

Conforme já colocado na microescala e no desenvolvimento do termo difusivo da macroescala, o termo integral da concentração média intrínseca, $\bar{\nabla} \langle C_{A\beta} \rangle^\beta$ na área é um termo não local, portanto, a variável $\bar{\nabla} \langle C_{A\beta} \rangle^\beta$ na integral é computada ao longo de todos os centroides definidos por um vetor posição \bar{R} , o qual é o vetor resultante do somatório do vetor \bar{x} (centroide) e um vetor \bar{y}_β . Para removê-lo, faz-se necessário realizar uma expansão em série de Taylor, em torno do centroide, e na sequência é necessário realizar uma avaliação da ordem de grandeza dos termos que compõe a equação resultante, possibilitando-se desta forma negligenciar os termos de menor ordem.

Para sistemas desordenados, Quintard e Whitaker (1993a) encontraram que,

$$\bar{\nabla} \cdot \langle \bar{\nabla} \bar{y}_\beta \rangle \cdot \mathcal{E}_\beta \bar{\nabla} \langle C_{A\beta} \rangle^\beta \ll \bar{\nabla} \varepsilon_\beta \cdot \mathcal{E}_\beta \bar{\nabla} \langle C_{A\beta} \rangle^\beta \tag{3.2-39}$$

Negligenciando o termo de menor ordem de grandeza, obtém-se a equação final para o cálculo da concentração na fase fluida para a macroescala.

$$\begin{aligned} \varepsilon_\beta \frac{\partial \langle C_{A\beta} \rangle^\beta}{\partial t} + \bar{\nabla} \cdot (\varepsilon_\beta \langle \bar{v}_\beta \rangle^\beta \langle C_{A\beta} \rangle^\beta) = \bar{\nabla} \cdot (\mathcal{D}_\beta \varepsilon_\beta \bar{\nabla} \langle C_{A\beta} \rangle^\beta) + \\ + \bar{\nabla} \cdot \left(\frac{\mathcal{D}_\beta}{V_\sigma} \int_{A_{\beta\sigma}} \bar{n}_{\beta\sigma} \tilde{C}_{A\beta} dA \right) - \bar{\nabla} \varepsilon_\beta \cdot \mathcal{D}_\beta \bar{\nabla} \langle C_{A\beta} \rangle^\beta + \\ + \frac{1}{V_\sigma} \int_{A_{\beta\sigma}} \bar{n}_{\beta\sigma} \cdot \mathcal{D}_\beta \bar{\nabla} \tilde{C}_{A\beta} dA - \bar{\nabla} \cdot \langle \tilde{v}_\beta \tilde{C}_{A\beta} \rangle - R_{mA\beta} \varepsilon_\beta \frac{\langle C_{A\beta} \rangle^\beta}{K_{A\beta} + \langle C_{A\beta} \rangle^\beta} \end{aligned} \quad (3.2-40)$$

Retornando para a fase sólida, σ , Equação (3.2-37), a qual está escrita abaixo:

$$\begin{aligned} \varepsilon_\gamma \varepsilon_\sigma \frac{\partial \langle C_{A\sigma} \rangle^\sigma}{\partial t} = \bar{\nabla} \cdot (\mathcal{D}_\sigma \varepsilon_\sigma \bar{\nabla} \langle C_{A\sigma} \rangle^\sigma) + \bar{\nabla} \cdot \left(\frac{\mathcal{D}_\sigma}{V_\sigma} \int_{A_{\sigma\beta}} \bar{n}_{\sigma\beta} \tilde{C}_{A\sigma} dA \right) + \\ + \frac{1}{V_\sigma} \int_{A_{\sigma\beta}} \bar{n}_{\sigma\beta} \cdot (\mathcal{D}_\sigma \cdot \bar{\nabla} C_{A\sigma}) dA - a_{v|\gamma\kappa} R_{mA\sigma} \varepsilon_\sigma \frac{\langle C_{A\sigma} \rangle^\sigma}{K_{A\sigma} + \langle C_{A\sigma} \rangle^\sigma} \end{aligned} \quad (3.2-37)$$

$\underbrace{\hspace{15em}}_{\text{fluxo mássico da fase fluida para a fase sólida, na interface } \sigma-\beta}$

Onde que:

$$\mathcal{D}_\sigma = \varepsilon_\gamma \mathbf{Deff}|_{\gamma\kappa} \quad (3.2-41)$$

O mesmo procedimento descrito acima, para se obter uma equação para o fluxo interfacial da fase β , pode ser adotado para a fase σ . O termo do fluxo interfacial da fase sólida é mostrado da Equação (3.2-42).

$$\begin{aligned} \frac{1}{V_\sigma} \int_{A_{\sigma\beta}} \bar{n}_{\sigma\beta} \cdot \mathcal{D}_\sigma \bar{\nabla} C_{A\sigma} dA = \\ = -\bar{\nabla} \varepsilon_\sigma \cdot \mathcal{D}_\sigma \bar{\nabla} \langle C_{A\sigma} \rangle^\sigma + \frac{1}{V_\sigma} \int_{A_{\sigma\beta}} \bar{n}_{\sigma\beta} \cdot \mathcal{D}_\sigma \bar{\nabla} \tilde{C}_{A\sigma} dA \end{aligned} \quad (3.2-42)$$

Substituindo-se a Equação (3.2-42) na Equação (3.2-37), obtém-se a equação final para o cálculo da concentração na fase sólida, Equação (3.2.43).

$$\begin{aligned}
 \varepsilon_\gamma \varepsilon_\sigma \frac{\partial \langle C_{A\sigma} \rangle^\sigma}{\partial t} = & \vec{\nabla} \cdot \left(\mathcal{D}_\sigma \cdot \varepsilon_\sigma \vec{\nabla} \langle C_{A\sigma} \rangle^\sigma \right) + \\
 & + \vec{\nabla} \cdot \left(\frac{\mathcal{D}_\sigma}{V_{\sigma A\sigma\beta}} \cdot \int \vec{n}_{\sigma\beta} \tilde{C}_{A\sigma} dA \right) - \vec{\nabla} \varepsilon_\sigma \cdot \mathcal{D}_\sigma \vec{\nabla} \langle C_{A\sigma} \rangle^\sigma + \\
 & + \frac{1}{V_{\sigma A\sigma\beta}} \int \vec{n}_{\sigma\beta} \cdot \mathcal{D}_\sigma \vec{\nabla} \tilde{C}_{A\sigma} dA - a_v \Big|_{\kappa} R_{mA\sigma} \varepsilon_\sigma \frac{\langle C_{A\sigma} \rangle^\sigma}{K_{A\sigma} + \langle C_{A\sigma} \rangle^\sigma}
 \end{aligned} \tag{3.2-43}$$

Para finalizar a modelagem do processo de biodegradação é necessário calcular $\tilde{C}_{A\beta}$ e $\tilde{C}_{A\sigma}$, para isto é realizado o desenvolvimento do problema de fechamento para a macroescala.

3.2.1 Problema de Fechamento na Macroescala

Para que as Equações (3.2-40) e (3.2-43) sejam escritas na sua forma final, ou fechada, ou seja, todos os termos sejam escritos em função da concentração média intrínseca, é necessário desenvolver equações diferenciais governantes e condições de contorno para $\tilde{C}_{A\beta}$ e $\tilde{C}_{A\sigma}$. Isto levará, conforme procedimentos já efetuados, a um problema de fechamento local, em termos de variáveis de fechamento.

Para a obtenção da equação diferencial para o desvio espacial da concentração na fase β e σ , subtrai-se a equação de transporte na forma de concentração média intrínseca da equação de transporte em termos de concentração pontual, seguindo a definição do desvio espacial, conforme Equação (3.2-19) e (3.2-44) para a fase líquida e sólida, respectivamente.

$$C_{A\sigma} = \langle C_{A\sigma} \rangle^\sigma + \tilde{C}_{A\sigma} \tag{3.2-44}$$

Problema de Fechamento para $\tilde{C}_{A\beta}$.

A equação diferencial governante para a concentração pontual da espécie química A na fase líquida, $C_{A\beta}$, e suas condições de contorno e inicial, são fornecidas pelas Equações (3.2-45) a (3.2-48).

$$\frac{\partial C_{A\beta}}{\partial t} + \vec{\nabla} \cdot (\vec{v}_\beta C_{A\beta}) = \vec{\nabla} \cdot (\mathcal{D}_\beta \vec{\nabla} C_{A\beta}) - R_{mA\beta} \frac{C_{A\beta}}{K_{A\beta} + C_{A\beta}}, \text{ fase } \beta \quad (3.2-45)$$

$$\text{C.C.1} \quad C_{A\beta} = C_{A\sigma}, \quad \text{interface } \beta\text{-}\sigma \quad (3.2-46)$$

$$\text{C.C.2} \quad -\vec{n}_{\beta\sigma} \cdot \mathcal{D}_\beta \vec{\nabla} C_{A\beta} = \vec{n}_{\sigma\beta} \cdot \mathcal{D}_\sigma \vec{\nabla} C_{A\sigma} = \vec{n}_{\sigma\beta} \cdot \varepsilon_\gamma \mathbf{Deff} \Big|_{\gamma k} \cdot \vec{\nabla} C_{A\sigma}, \quad (3.2-47)$$

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

$$\text{C.I.1} \quad C_{A\beta} = H(\vec{r}), \quad t=0 \quad (3.2-48)$$

A equação diferencial governante da concentração média intrínseca para a fase líquida, $\langle C_{A\beta} \rangle^\beta$, Equação (3.2-40), é dividida pela porosidade da fase líquida na macroescala, ε_β , fornecendo:

$$\begin{aligned} & \frac{\partial \langle C_{A\beta} \rangle^\beta}{\partial t} + \vec{\nabla} \cdot (\langle \vec{v}_\beta \rangle^\beta \langle C_{A\beta} \rangle^\beta) + \varepsilon_\beta^{-1} \langle \vec{v}_\beta \rangle^\beta \langle C_{A\beta} \rangle^\beta \cdot \vec{\nabla} \varepsilon_\beta = \\ & = \vec{\nabla} \cdot (\mathcal{D}_\beta \vec{\nabla} \langle C_{A\beta} \rangle^\beta) + (\varepsilon_\beta^{-1} \mathcal{D}_\beta \vec{\nabla} \langle C_{A\beta} \rangle^\beta) \vec{\nabla} \varepsilon_\beta + \\ & + \varepsilon_\beta^{-1} \vec{\nabla} \cdot \left(\frac{\mathcal{D}_\beta}{V_{\varpi A\beta\sigma}} \int \vec{n}_{\beta\sigma} \tilde{C}_{A\beta} dA \right) - \varepsilon_\beta^{-1} \mathcal{D}_\beta \vec{\nabla} \langle C_{A\beta} \rangle^\beta \cdot \vec{\nabla} \varepsilon_\beta - \\ & - \varepsilon_\beta^{-1} \vec{\nabla} \cdot \langle \tilde{v}_\beta \tilde{C}_{A\beta} \rangle + \frac{\varepsilon_\beta^{-1}}{V_{\varpi A\beta\sigma}} \int \vec{n}_{\beta\sigma} \cdot \mathcal{D}_\beta \vec{\nabla} \tilde{C}_{A\beta} dA - R_{mA\beta} \frac{\langle C_{A\beta} \rangle^\beta}{K_{A\beta} + \langle C_{A\beta} \rangle^\beta} \end{aligned} \quad (3.2-49)$$

A equação para o desvio espacial da concentração na fase β , $\tilde{C}_{A\beta}$, é obtida pela subtração da Equação (3.2-49) da (3.2-45), o que permite escrever a Equação (3.2-50).

$$\begin{aligned}
& \frac{\partial (\mathbf{C}_{A\beta} - \langle \mathbf{C}_{A\beta} \rangle^\beta)}{\partial t} + \bar{\nabla} \cdot (\bar{\mathbf{v}}_\beta \mathbf{C}_{A\beta} - \langle \bar{\mathbf{v}}_\beta \rangle^\beta \langle \mathbf{C}_{A\beta} \rangle^\beta) - \\
& - \varepsilon_\beta^{-1} \langle \bar{\mathbf{v}}_\beta \rangle^\beta \langle \mathbf{C}_{A\beta} \rangle^\beta \cdot \bar{\nabla} \varepsilon_\beta = \bar{\nabla} \cdot \mathcal{L}_\beta (\bar{\nabla} \mathbf{C}_{A\beta} - \bar{\nabla} \langle \mathbf{C}_{A\beta} \rangle^\beta) - \\
& - \left(\varepsilon_\beta^{-1} \mathcal{L}_\beta \bar{\nabla} \langle \mathbf{C}_{A\beta} \rangle^\beta \right) \bar{\nabla} \varepsilon_\beta - \varepsilon_\beta^{-1} \bar{\nabla} \cdot \left(\frac{\mathcal{L}_\beta}{V_\beta} \int_{A_{\beta\sigma}} \bar{\mathbf{n}}_{\beta\sigma} \tilde{\mathbf{C}}_{A\beta} dA \right) + \\
& + \varepsilon_\beta^{-1} \mathcal{L}_\beta \bar{\nabla} \langle \mathbf{C}_{A\beta} \rangle^\beta \bar{\nabla} \varepsilon_\beta + \varepsilon_\beta^{-1} \bar{\nabla} \cdot \langle \tilde{\mathbf{v}}_\beta \tilde{\mathbf{C}}_{A\beta} \rangle - \frac{\varepsilon_\beta^{-1}}{V_\beta} \int_{A_{\beta\sigma}} \bar{\mathbf{n}}_{\beta\sigma} \cdot \mathcal{L}_\beta \bar{\nabla} \tilde{\mathbf{C}}_{A\beta} dA - \\
& - R_{m\beta} \frac{C_{A\beta}}{K_{A\beta} + C_{A\beta}} + R_{m\beta} \frac{\langle C_{A\beta} \rangle^\beta}{K_{A\beta} + \langle C_{A\beta} \rangle^\beta}
\end{aligned} \tag{3.2-50}$$

Substituindo-se a Equação (3.2-19) na Equação (3.2-50), e eliminando-se os termos que se anulam, tem-se:

$$\begin{aligned}
& \frac{\partial \tilde{\mathbf{C}}_{A\beta}}{\partial t} + \bar{\nabla} \cdot (\bar{\mathbf{v}}_\beta \mathbf{C}_{A\beta} - \langle \bar{\mathbf{v}}_\beta \rangle^\beta \langle \mathbf{C}_{A\beta} \rangle^\beta) - \varepsilon_\beta^{-1} \langle \bar{\mathbf{v}}_\beta \rangle^\beta \langle \mathbf{C}_{A\beta} \rangle^\beta \cdot \bar{\nabla} \varepsilon_\beta = \\
& = \bar{\nabla} \cdot (\mathcal{L}_\beta \bar{\nabla} \tilde{\mathbf{C}}_{A\beta}) - \varepsilon_\beta^{-1} \bar{\nabla} \cdot \left(\frac{\mathcal{L}_\beta}{V_\beta} \int_{A_{\beta\sigma}} \bar{\mathbf{n}}_{\beta\sigma} \tilde{\mathbf{C}}_{A\beta} dA \right) + \varepsilon_\beta^{-1} \bar{\nabla} \cdot \langle \tilde{\mathbf{v}}_\beta \tilde{\mathbf{C}}_{A\beta} \rangle - \\
& - \frac{\varepsilon_\beta^{-1}}{V_\beta} \int_{A_{\beta\sigma}} \bar{\mathbf{n}}_{\beta\sigma} \cdot \mathcal{L}_\beta \bar{\nabla} \tilde{\mathbf{C}}_{A\beta} dA - R_{m\beta} \left(\frac{C_{A\beta}}{K_{A\beta} + C_{A\beta}} - \frac{\langle C_{A\beta} \rangle^\beta}{K_{A\beta} + \langle C_{A\beta} \rangle^\beta} \right)
\end{aligned} \tag{3.2-51}$$

A Equação (3.2-51) apresenta no termo de reação à concentração pontual. Este termo será trabalhado neste momento. Utilizando-se a decomposição espacial, Equação (3.2-19), na concentração pontual do termo de reação, e após alguns desenvolvimentos matemáticos, obtém-se a Equação (3.2-52) para o termo fonte apenas.

$$\begin{aligned}
& \left(\frac{C_{A\beta}}{K_{A\beta} + C_{A\beta}} - \frac{\langle C_{A\beta} \rangle^\beta}{K_{A\beta} + \langle C_{A\beta} \rangle^\beta} \right) = \frac{\tilde{C}_{A\beta} + \langle C_{A\beta} \rangle^\beta}{K_{A\beta} + \tilde{C}_{A\beta} + \langle C_{A\beta} \rangle^\beta} - \\
& - \frac{\langle C_{A\beta} \rangle^\beta}{K_{A\beta} + \langle C_{A\beta} \rangle^\beta} = \left(\frac{\tilde{C}_{A\beta} K_{A\beta}}{\left(K_{A\beta} + \langle C_{A\beta} \rangle^\beta \right) \left(\langle C_{A\beta} \rangle^\beta + \tilde{C}_{A\beta} + K_{A\beta} \right)} \right) = \\
& = \frac{\tilde{C}_{A\beta} K_{A\beta}}{\left(K_{A\beta} + \langle C_{A\beta} \rangle^\beta \right)^2}
\end{aligned} \tag{3.2-52}$$

Para que se possa obter este resultado, é imposta a seguinte restrição:

$$\tilde{C}_{A\beta} \ll \langle C_{A\beta} \rangle^\beta \tag{3.2-53}$$

Reescrevendo-se a Equação (3.2-51), substituindo-se a Equação (3.2-52), obtém-se a Equação (3.2-54).

$$\begin{aligned}
& \frac{\partial \tilde{C}_{A\beta}}{\partial t} + \bar{\nabla} \cdot \left(\bar{v}_\beta C_{A\beta} - \langle \bar{v}_\beta \rangle^\beta \langle C_{A\beta} \rangle^\beta \right) - \varepsilon_\beta^{-1} \langle \bar{v}_\beta \rangle^\beta \langle C_{A\beta} \rangle^\beta \cdot \bar{\nabla} \varepsilon_\beta = \\
& = \bar{\nabla} \cdot \left(\mathcal{E}_\beta \bar{\nabla} \tilde{C}_{A\beta} \right) - \varepsilon_\beta^{-1} \bar{\nabla} \cdot \left(\frac{\mathcal{E}_\beta}{V_{\sigma A\beta\sigma}} \int \bar{n}_{\beta\sigma} \tilde{C}_{A\beta} dA \right) + \varepsilon_\beta^{-1} \bar{\nabla} \cdot \left(\langle \bar{v}_\beta \rangle^\beta \tilde{C}_{A\beta} \right) - \\
& - \frac{\varepsilon_\beta^{-1}}{V_{\sigma A\beta\sigma}} \int \bar{n}_{\beta\sigma} \mathcal{E}_\beta \bar{\nabla} \tilde{C}_{A\beta} dA - R_{m\beta} \frac{\tilde{C}_{A\beta} K_{A\beta}}{\left(K_{A\beta} + \langle C_{A\beta} \rangle^\beta \right)^2}
\end{aligned} \tag{3.2-54}$$

O segundo termo do lado esquerdo da Equação (3.2-54) é desenvolvido, utilizando-se as definições apresentadas pelas Equações (3.2-19) e (3.2-29), resultando na Equação (3.2-55).

$$\begin{aligned}
& \bar{v}_\beta C_{A\beta} = \left(\langle \bar{v}_\beta \rangle^\beta + \tilde{v}_\beta \right) \left(\langle C_{A\beta} \rangle^\beta + \tilde{C}_{A\beta} \right) = \\
& = \langle \bar{v}_\beta \rangle^\beta \langle C_{A\beta} \rangle^\beta + \langle \bar{v}_\beta \rangle^\beta \tilde{C}_{A\beta} + \tilde{v}_\beta \langle C_{A\beta} \rangle^\beta + \tilde{v}_\beta \tilde{C}_{A\beta}
\end{aligned} \tag{3.2-55}$$

Rearranjando-se os termos da equação acima, e substituindo-se novamente a Equação (3.2-29), obtém-se:

$$\bar{v}_\beta C_{A\beta} - \langle \bar{v}_\beta \rangle^\beta \langle C_{A\beta} \rangle^\beta = \tilde{v}_\beta \langle C_{A\beta} \rangle^\beta + \bar{v}_\beta \tilde{C}_{A\beta} \quad (3.2-56)$$

Aplicando o divergente na Equação (3.2-56), e aplicando-se o teorema da divergência, obtém-se a Equação (3.2.57).

$$\begin{aligned} \bar{\nabla} \cdot (\bar{v}_\beta C_{A\beta} - \langle \bar{v}_\beta \rangle^\beta \langle C_{A\beta} \rangle^\beta) &= \tilde{v}_\beta \cdot \bar{\nabla} \langle C_{A\beta} \rangle^\beta + \langle C_{A\beta} \rangle^\beta \bar{\nabla} \cdot \tilde{v}_\beta + \\ &+ \bar{v}_\beta \cdot \bar{\nabla} \tilde{C}_{A\beta} + \tilde{C}_{A\beta} \bar{\nabla} \cdot \bar{v}_\beta \end{aligned} \quad (3.2-57)$$

A equação da conservação da massa, para situações onde a massa específica é constante, apresenta-se da seguinte forma:

$$\bar{\nabla} \cdot \bar{v}_\beta = 0 \quad (3.2-58)$$

Consequentemente, o último termo a direita da Equação (3.2-57) é zero.

A Equação (3.2-29) fornece a decomposição espacial da velocidade, e esta pode ser escrita como:

$$\bar{\nabla} \cdot \bar{v}_\beta = \bar{\nabla} \cdot \langle \bar{v}_\beta \rangle^\beta + \bar{\nabla} \cdot \tilde{v}_\beta \quad (3.2-59)$$

Pela equação da conservação da massa, para massa específica constante, demonstrou-se que $\bar{\nabla} \cdot \bar{v}_\beta = 0$, logo a equação acima, fornece a seguinte igualdade:

$$\bar{\nabla} \cdot \tilde{v}_\beta = -\bar{\nabla} \cdot \langle \bar{v}_\beta \rangle^\beta \quad (3.2-60)$$

e

$$\bar{\nabla} \cdot \langle \bar{v}_\beta \rangle^\beta = -\frac{1}{\varepsilon_\beta} \langle \bar{v}_\beta \rangle^\beta \cdot \bar{\nabla} \varepsilon_\beta \quad (3.2-61)$$

Desta forma,

$$\bar{\nabla} \cdot \tilde{v}_\beta = \varepsilon_\beta^{-1} \langle \bar{v}_\beta \rangle^\beta \cdot \bar{\nabla} \varepsilon_\beta \quad (3.2-62)$$

Substituindo-se as Equações (3.2-58) e (3.2-62) na Equação (3.2-57):

$$\begin{aligned} \bar{\nabla} \cdot \left(\bar{\mathbf{v}}_{\beta} \mathbf{C}_{A\beta} - \langle \bar{\mathbf{v}}_{\beta} \rangle^{\beta} \langle \mathbf{C}_{A\beta} \rangle^{\beta} \right) &= \tilde{\mathbf{v}}_{\beta} \bar{\nabla} \cdot \langle \mathbf{C}_{A\beta} \rangle^{\beta} + \\ &+ \langle \mathbf{C}_{A\beta} \rangle^{\beta} \varepsilon_{\beta}^{-1} \langle \bar{\mathbf{v}}_{\beta} \rangle^{\beta} \cdot \bar{\nabla} \varepsilon_{\beta} + \bar{\mathbf{v}}_{\beta} \bar{\nabla} \tilde{\mathbf{C}}_{A\beta} \end{aligned} \quad (3.2-63)$$

Substituindo-se a Equação (3.2-63) na Equação (3.2-54):

$$\begin{aligned} \frac{\partial \tilde{\mathbf{C}}_{A\beta}}{\partial t} + \bar{\mathbf{v}}_{\beta} \cdot \bar{\nabla} \tilde{\mathbf{C}}_{A\beta} + \tilde{\mathbf{v}}_{\beta} \cdot \bar{\nabla} \langle \mathbf{C}_{A\beta} \rangle^{\beta} &= \bar{\nabla} \cdot \left(\mathcal{D}_{\beta} \bar{\nabla} \tilde{\mathbf{C}}_{A\beta} \right) - \\ - \varepsilon_{\beta}^{-1} \bar{\nabla} \cdot \left(\frac{\mathcal{D}_{\beta}}{\mathbf{V}_{\omega}} \int_{A_{\beta\sigma}} \bar{\mathbf{n}}_{\beta\sigma} \tilde{\mathbf{C}}_{A\beta} dA \right) &- \frac{\varepsilon_{\beta}^{-1}}{\mathbf{V}_{\omega}} \int_{A_{\beta\sigma}} \bar{\mathbf{n}}_{\beta\sigma} \cdot \mathcal{D}_{\beta} \bar{\nabla} \tilde{\mathbf{C}}_{A\beta} dA + \\ + \varepsilon_{\beta}^{-1} \bar{\nabla} \cdot \left(\tilde{\mathbf{v}}_{\beta} \tilde{\mathbf{C}}_{A\beta} \right) &- R_{m\Lambda\beta} \frac{\tilde{\mathbf{C}}_{A\beta} \mathbf{K}_{A\beta}}{\left(\mathbf{K}_{A\beta} + \langle \mathbf{C}_{A\beta} \rangle^{\beta} \right)^2} \end{aligned} \quad (3.2-64)$$

Com o objetivo de tornar a Equação (3.2-64) mais simples, é realizada uma análise da ordem de grandeza dos termos que a compõem.

- Termo difusivo não local:

$$\varepsilon_{\beta}^{-1} \bar{\nabla} \cdot \left(\frac{\mathcal{D}_{\beta}}{\mathbf{V}_{\omega}} \int_{A_{\beta\sigma}} \bar{\mathbf{n}}_{\beta\sigma} \tilde{\mathbf{C}}_{A\beta} dA \right) = \mathcal{O} \left(\varepsilon_{\beta}^{-1} \frac{\mathcal{D}_{\beta}}{\mathbf{V}_{\omega}} \frac{A_{\beta\sigma}}{\Delta \mathcal{L}} \frac{\Delta \tilde{\mathbf{C}}_{A\beta}}{\Delta \mathcal{L}} \right) \quad (3.2-65)$$

Onde:

$$a_v|_{\beta\sigma} = \frac{A_{\beta\sigma}}{\mathbf{V}_{\omega}} \quad (3.2-66)$$

E como já visto para a microescala:

$$\bar{\nabla} \tilde{\mathbf{C}}_{A\beta} = \mathcal{O} \left(\frac{\Delta \tilde{\mathbf{C}}_{A\beta}}{\Delta \mathcal{L}} \right) \quad (3.2-67)$$

Onde que \mathcal{L} representa o comprimento característico associado com a concentração pontual. Para a maioria dos problemas práticos, diz-se que a diferença da concentração é da ordem de grandeza da própria concentração, $\bar{\nabla} \tilde{\mathbf{C}}_{A\beta} = \mathcal{O}(\tilde{\mathbf{C}}_{A\beta})$, então a Equação (3.2-67) é reescrita da seguinte forma:

$$\vec{\nabla} \tilde{C}_{A\beta} = \mathcal{O} \left(\frac{\tilde{C}_{A\beta}}{\mathcal{L}} \right) \quad (3.2-68)$$

Com base nas Equações (3.2-66) e (3.2-68), estima-se o termo não local como:

$$\frac{1}{\varepsilon_\beta} \vec{\nabla} \cdot \left[\frac{\mathcal{D}_\beta}{V_\omega} \int_{A_{\beta\sigma}} \vec{n}_{\beta\sigma} \tilde{C}_{A\beta} dA \right] = \mathcal{O} \left(\frac{\varepsilon_\beta^{-1} a_v |_{\beta\sigma} \mathcal{D}_\beta \tilde{C}_{A\beta}}{\mathcal{L}} \right) \quad (3.2-69)$$

De acordo com Whitaker (1999), para a maioria dos meios porosos, uma estimativa razoável da área interfacial por unidade de volume é dada por:

$$a_v |_{\beta\sigma} = \frac{A_{\beta\sigma}}{V_\omega} = \frac{l_\beta^2}{l_\beta^3} = \mathcal{O} \left(\frac{1}{l_\beta} \right) \quad (3.2-70)$$

E isto conduz a seguinte forma da estimativa para o termo não local:

$$\frac{1}{\varepsilon_\beta} \vec{\nabla} \cdot \left[\frac{\mathcal{D}_\beta}{V_\omega} \int_{A_{\beta\sigma}} \vec{n}_{\beta\sigma} \tilde{C}_{A\beta} dA \right] = \mathcal{O} \left(\frac{\varepsilon_\beta^{-1} \mathcal{D}_\beta \tilde{C}_{A\beta}}{l_\beta \mathcal{L}} \right) \quad (3.2-71)$$

• termo difusivo:

Para avaliar a ordem de grandeza do termo difusivo, segue-se o mesmo procedimento já realizado na macroescala, o que permite estimá-lo como:

$$\vec{\nabla} \cdot \left(\mathcal{D}_\beta \vec{\nabla} \tilde{C}_{A\beta} \right) = \mathcal{O} \left(\frac{\mathcal{D}_\beta \tilde{C}_{A\beta}}{\delta_\beta^2} \right) \quad (3.2-72)$$

Onde δ_β representa o comprimento de escala associado com $\tilde{C}_{A\beta}$, e quando o processo é puramente difusivo, tem-se que:

$$\delta_\beta = l_\beta \quad (3.2-73)$$

Portanto:

$$\bar{\nabla} \cdot (\mathcal{E}_\beta \bar{\nabla} \tilde{C}_{A\beta}) = \mathcal{O} \left(\frac{\mathcal{L}_\beta \tilde{C}_{A\beta}}{l_\beta^2} \right) \quad (3.2-74)$$

Fazendo-se uma comparação da ordem de grandeza do termo difusivo não local e do termo difusivo (Equação (3.2-71) e Equação (3.2-74)) conclui-se que o termo difusivo não local é muito menor que o termo difusivo, pois o comprimento l_β é muito menor que \mathcal{L} e o valor da porosidade, ε_β é da ordem de 1, então:

$$\frac{1}{\varepsilon_\beta} \bar{\nabla} \cdot \left[\frac{\mathcal{L}_\beta}{V} \int_{\varpi} \bar{n}_{\beta\sigma} \tilde{C}_{A\beta} dA \right] \ll \bar{\nabla} \cdot (\mathcal{E}_\beta \bar{\nabla} \tilde{C}_{A\beta}) \quad (3.2-75)$$

ou seja,

$$\mathcal{O} \left(\frac{\varepsilon_\beta^{-1} \mathcal{L}_\beta \tilde{C}_{A\beta}}{l_\beta \mathcal{L}} \right), \mathcal{O} \left(\frac{\mathcal{L}_\beta \tilde{C}_{A\beta}}{l_\beta^2} \right) \quad e, \quad (3.2-76)$$

$$\frac{\varepsilon_\beta^{-1} \mathcal{L}_\beta \tilde{C}_{A\beta}}{l_\beta \mathcal{L}} \ll \frac{\mathcal{L}_\beta \tilde{C}_{A\beta}}{l_\beta^2} \Rightarrow \frac{1}{\mathcal{L}} \ll \frac{1}{l_\beta}$$

Desta forma o termo difusivo não local pode ser desprezado frente ao termo difusivo.

- termo dispersivo:

O termo dispersivo pode ser importante em algumas situações. Portanto, será determinado a restrição necessária para que o termo de dispersão possa ser desprezado comparativamente ao termo de difusão, ou seja, quando

$$\varepsilon_\beta^{-1} \bar{\nabla} \cdot \langle \tilde{v}_\beta \tilde{C}_{A\beta} \rangle \ll \bar{\nabla} \cdot (\mathcal{E}_\beta \bar{\nabla} \tilde{C}_{A\beta}) \quad (3.2-77)$$

O termo dispersivo apresenta a seguinte ordem de grandeza:

$$\varepsilon_{\beta}^{-1} \bar{\nabla} \cdot \langle \tilde{\mathbf{v}}_{\beta} \tilde{\mathbf{C}}_{AB} \rangle = \mathcal{O} \left(\frac{\varepsilon_{\beta}^{-1} \langle \tilde{\mathbf{v}}_{\beta} \rangle^{\beta} \tilde{\mathbf{C}}_{AB}}{\mathcal{L}} \right) \quad (3.2-78)$$

Comparando-se a ordem de grandeza do termo dispersivo e difusivo, tem-se:

$$\mathcal{O} \left(\frac{\langle \tilde{\mathbf{v}}_{\beta} \rangle^{\beta} \tilde{\mathbf{C}}_{AB}}{\mathcal{L}} \right) \ll \mathcal{O} \left(\frac{\mathcal{E}_{\beta} \tilde{\mathbf{C}}_{AB}}{\delta_{\beta}^2} \right) \text{ ou} \quad (3.2-79)$$

$$\frac{\langle \tilde{\mathbf{v}}_{\beta} \rangle^{\beta}}{\mathcal{E}_{\beta}} \ll \frac{\mathcal{L}}{\delta_{\beta}^2}$$

A condição restritiva específica para que o termo de dispersão possa ser negligenciado, comparativamente ao termo difusivo, é:

$$Pe \ll \frac{l_{\beta} \mathcal{L}}{\delta_{\beta}^2} \quad (3.2-80)$$

Onde que Peclet é:

$$Pe = \frac{\langle \tilde{\mathbf{v}}_{\beta} \rangle^{\beta} l_{\beta}}{\mathcal{E}_{\beta}} \quad (3.2-81)$$

- termo de acúmulo:

Ao se considerar que o problema de fechamento pode ser tratado como quase-estacionário, o termo difusivo deve ser muito maior que o termo de acúmulo, ou seja, se a Equação (3.2-82) for satisfeita:

$$\underbrace{\frac{\partial \tilde{\mathbf{C}}_{AB}}{\partial t}}_{\text{Acúmulo}} \ll \underbrace{\bar{\nabla} \cdot (\mathcal{E}_{\beta} \bar{\nabla} \tilde{\mathbf{C}}_{AB})}_{\text{Difusão}} \quad (3.2-82)$$

O que estabelece a seguinte condição restritiva, para o problema quase-estacionário.

$$\left(\frac{\mathcal{E}_{\beta} t^*}{l_{\beta}^2} \right) \gg 1 \quad (3.2-83)$$

Onde t^* é o tempo característico do processo. Assim como na microescala, resolver o problema de fechamento considerando quase-estacionário não implica que o problema real a ser resolvido, no caso o processo de biodegradação, seja quase-estacionário.

Satisfeita as condições restritivas impostas pelas Equações (3.2-80) e (3.2-83), pode-se simplificar os termos de menor ordem de grandeza, conforme as desigualdades dadas pelas Equações (3.2-75), (3.2-77) e (3.2-78), na Equação (3.2-64), obtendo-se a Equação (3.2-84).

$$\begin{aligned} \bar{v}_\beta \cdot \bar{\nabla} \tilde{C}_{A\beta} + \tilde{v}_\beta \cdot \bar{\nabla} \langle C_{A\beta} \rangle^\beta = \bar{\nabla} \cdot (\mathcal{E}_\beta \bar{\nabla} \tilde{C}_{A\beta}) - \\ - \frac{\varepsilon_\beta^{-1}}{V_{\sigma A\beta\sigma}} \int \bar{n}_{\beta\sigma} \cdot \mathcal{E}_\beta \bar{\nabla} \tilde{C}_{A\beta} dA - R_{mA\beta} \frac{\tilde{C}_{A\beta} K_{A\beta}}{(K_{A\beta} + \langle C_{A\beta} \rangle^\beta)^2} \end{aligned} \quad (3.2-84)$$

Para obter a equação governante para $\tilde{C}_{A\sigma}$, é seguido o procedimento similar ao da equação para $\tilde{C}_{A\beta}$.

Problema de fechamento para $\tilde{C}_{A\sigma}$

A equação diferencial governante para a concentração pontual da espécie química A na fase sólida, $C_{A\sigma}$, e suas condições de contorno são apresentadas pelas Equações (3.2-85) a (3.2-88).

$$\varepsilon_\gamma \frac{\partial C_{A\sigma}}{\partial t} = \bar{\nabla} \cdot (\varepsilon_\gamma \mathbf{Deff}|_{\gamma\kappa} \cdot \bar{\nabla} C_{A\sigma}) - a_v|_{\gamma\kappa} R_{mA\sigma} \frac{C_{A\sigma}}{K_{A\sigma} + C_{A\sigma}}, \text{ fase } \sigma \quad (3.2-85)$$

$$\text{C.C.1} \quad -\bar{n}_{\beta\sigma} \cdot \mathcal{E}_\beta \bar{\nabla} C_{A\beta} = \bar{n}_{\sigma\beta} \cdot \mathcal{E}_\sigma \bar{\nabla} C_{A\sigma} = \bar{n}_{\sigma\beta} \cdot \varepsilon_\gamma \mathbf{Deff}|_{\gamma\kappa} \cdot \bar{\nabla} C_{A\sigma}, \quad (3.2-86)$$

na interface $\beta-\sigma$

$$\text{C.C.2} \quad C_{A\sigma} = G(\bar{r}, t), \quad \text{em } A_{\sigma\sigma} \quad (3.2-87)$$

$$\text{C.I.1} \quad C_{A\sigma} = I(\bar{r}), \quad t=0 \quad (3.2-88)$$

Para obter-se a equação governante para o desvio espacial da concentração na fase sólida da macroescala, $\tilde{C}_{A\sigma}$, será realizado o mesmo procedimento utilizado para a fase líquida, ou seja, subtrai-se a equação diferencial da concentração média intrínseca (já dividida pela

fase sólida na macroescala, ε_σ) da equação diferencial da concentração pontual, (3.2-85). Após substituí-se a Equação (3.2-44), que define o desvio espacial da concentração, e desprezando os termos que se anulam, e obtém a Equação (3.2-89):

$$\begin{aligned} \varepsilon_\gamma \frac{\partial \tilde{C}_{A\sigma}}{\partial t} = & \bar{\nabla} \cdot (\mathcal{D}_\sigma \cdot \bar{\nabla} \tilde{C}_{A\sigma}) - \varepsilon_\sigma^{-1} \bar{\nabla} \cdot \left(\frac{\mathcal{D}_\sigma}{V_\sigma} \cdot \int \bar{n}_{\sigma\beta} \tilde{C}_{A\sigma} dA \right) - \\ & - \frac{\varepsilon_\sigma^{-1}}{V_\sigma} \int \bar{n}_{\sigma\beta} \cdot \mathcal{D}_\sigma \bar{\nabla} \tilde{C}_{A\sigma} dA - \\ & - a_v|_{\gamma\kappa} R_{m\Lambda\sigma} \left(\frac{C_{A\sigma}}{K_{A\sigma} + C_{A\sigma}} - \frac{\langle C_{A\sigma} \rangle^\sigma}{K_{A\sigma} + \langle C_{A\sigma} \rangle^\sigma} \right) \end{aligned} \quad (3.2-89)$$

O termo de reação da Equação (3.2-89) apresenta-se na forma de concentração pontual. Para isso, utiliza-se a decomposição espacial, Equação (3.2-44), para obtê-la em termos de concentração espacial. O procedimento aqui adotado é o mesmo utilizado para a fase líquida. O resultado obtido é dado pela Equação (3.2-90).

$$\begin{aligned} \varepsilon_\gamma \frac{\partial \tilde{C}_{A\sigma}}{\partial t} = & \bar{\nabla} \cdot (\mathcal{D}_\sigma \cdot \bar{\nabla} \tilde{C}_{A\sigma}) - \varepsilon_\sigma^{-1} \bar{\nabla} \cdot \left(\frac{\mathcal{D}_\sigma}{V_\sigma} \cdot \int \bar{n}_{\sigma\beta} \tilde{C}_{A\sigma} dA \right) - \\ & - \frac{\varepsilon_\sigma^{-1}}{V_\sigma} \int \bar{n}_{\sigma\beta} \cdot \mathcal{D}_\sigma \bar{\nabla} \tilde{C}_{A\sigma} dA - a_v|_{\gamma\kappa} R_{m\Lambda\sigma} \frac{\tilde{C}_{A\sigma} K_{A\sigma}}{(K_{A\sigma} + \langle C_{A\sigma} \rangle^\sigma)^2} \end{aligned} \quad (3.2-90)$$

O próximo passo foi avaliar a ordem de grandeza de alguns termos da Equação (3.2-90) para torná-la mais simples. O desenvolvimento adotado é semelhante ao adotado para a fase líquida, e o resultado é apresentado pela Equação (3.2-91)

$$\begin{aligned} \bar{\nabla} \cdot (\mathcal{D}_\sigma \cdot \bar{\nabla} \tilde{C}_{A\sigma}) = & \frac{\varepsilon_\sigma^{-1}}{V_\sigma} \int \bar{n}_{\sigma\beta} \cdot \mathcal{D}_\sigma \bar{\nabla} \tilde{C}_{A\sigma} dA + \\ & + a_v|_{\gamma\kappa} R_{m\Lambda\sigma} \frac{\tilde{C}_{A\sigma} K_{A\sigma}}{(K_{A\sigma} + \langle C_{A\sigma} \rangle^\sigma)^2} \end{aligned} \quad (3.2-91)$$

As decomposições espaciais das concentrações na fase β e região σ , similar a Equação (3.2-19) são substituídas na Equação (3.2-3b),

obtendo-se a condição de contorno para a equação do desvio espacial das concentrações na fase β e região σ .

$$\text{C.C.1} \quad \tilde{C}_{A\beta} = \tilde{C}_{A\sigma} + \langle C_{A\sigma} \rangle^\sigma - \langle C_{A\beta} \rangle^\beta \quad \text{em } A_{\beta\sigma} \quad (3.2-92)$$

O mesmo procedimento é realizado para a Equação (3.2-4), o que permite obter-se a Equação (3.2-93).

$$\begin{aligned} \text{C.C.2} \quad & -\bar{n}_{\beta\sigma} \cdot \mathcal{D}_\beta \bar{\nabla} \tilde{C}_{A\beta} + \bar{n}_{\beta\sigma} \cdot \mathcal{D}_\sigma \bar{\nabla} \tilde{C}_{A\sigma} = \\ & = \bar{n}_{\beta\sigma} \cdot \mathcal{D}_\beta \bar{\nabla} \langle C_{A\beta} \rangle^\beta - \bar{n}_{\beta\sigma} \cdot \mathcal{D}_\sigma \bar{\nabla} \langle C_{A\sigma} \rangle^\sigma \quad \text{em } A_{\beta\sigma} \end{aligned} \quad (3.2-93)$$

Substituindo-se as Equações (3.2-19) e (3.2.44), para as condições de contorno da fase líquida e sólida, respectivamente:

$$\begin{aligned} \text{C.C.3} \quad & \tilde{C}_{A\beta} = F(\bar{r}, t) - F_1(\bar{r}, t), \\ & \tilde{C}_{A\beta} = f(\bar{r}, t) \end{aligned}, \quad \text{em } A_{\beta e} \quad (3.2-94)$$

$$\begin{aligned} \text{C.C.4} \quad & \tilde{C}_{A\sigma} = G(\bar{r}, t) - G_1(\bar{r}, t), \\ & \tilde{C}_{A\sigma} = g(\bar{r}, t) \end{aligned}, \quad \text{em } A_{\sigma e} \quad (3.2-95)$$

E o mesmo para as condições iniciais, resultando em:

$$\text{C.I.1} \quad \tilde{C}_{A\beta} = h(\bar{r}), \quad t = 0 \quad (3.2-96)$$

$$\text{C.I.2} \quad \tilde{C}_{A\sigma} = i(\bar{r}), \quad t = 0 \quad (3.2-97)$$

É necessário determinar o desvio da concentração da espécie química de interesse em uma região representativa, que é representada por uma célula unitária em um modelo espacialmente periódico do meio poroso. Assumindo-se o modelo espacialmente periódico, ou seja, ocorre uma repetição no desvio espacial da concentração em ambas as fases em um raio (\bar{r}) , e um raio $(\bar{r} + l_i)$, Figura 3.6. Com isso, pode-se descartar as condições de contorno dadas pelas Equações (3.2-94) e (3.2-95) e empregar as condições de periodicidade conforme,

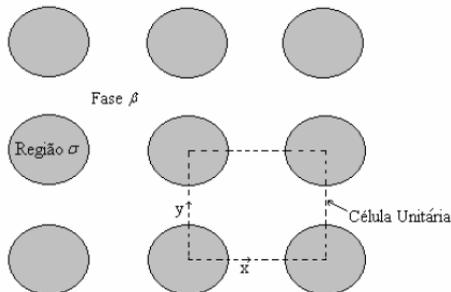
$$\tilde{C}_{A\beta}(\bar{r} + l_i) = \tilde{C}_{A\beta}(\bar{r}) \quad i = 1, 2, 3 \quad (3.2-98)$$

$$\tilde{C}_{A\sigma}(\bar{r} + l_i) = \tilde{C}_{A\sigma}(\bar{r}) \quad i = 1, 2, 3 \quad (3.2-99)$$

A condição de periodicidade é consistente desde que satisfeitas às restrições de comprimento de escala,

$$\frac{R_o}{L_M} \ll 1 \quad \text{e} \quad \frac{R_o}{L_{M1}L_M} \ll 1 \quad (3.2-100)$$

Figura 3.6 – Meio poroso espacialmente periódico.



Fonte: SOUZA, (2004)

Variáveis de Fechamento

Para resolver as equações do problema de fechamento, propõem-se as soluções para os desvios de concentração na macroescala, esta é representada pelas Equações (3.2-101) e (3.2-102), na fase β e região σ , respectivamente.

$$\tilde{C}_{A\beta} = \bar{b}_{A\beta} \cdot \vec{\nabla} \langle C_{A\beta} \rangle^\beta - s_\beta \left(\langle C_{A\beta} \rangle^\beta - \langle C_{A\sigma} \rangle^\sigma \right) + \varphi \quad (3.2-101)$$

$$\tilde{C}_{A\sigma} = \bar{b}_{A\sigma} \cdot \vec{\nabla} \langle C_{A\sigma} \rangle^\sigma - s_\sigma \left(\langle C_{A\beta} \rangle^\beta - \langle C_{A\sigma} \rangle^\sigma \right) + \varpi \quad (3.2-102)$$

Onde $\bar{b}_{A\beta}$, $\bar{b}_{A\sigma}$, s_β , s_σ , φ e ϖ são as variáveis de fechamento para a fase líquida e sólida, respectivamente. Estas variáveis devem ser especificadas por problemas de valor de contorno.

Devido a não linearidade dos termos de reação, e segundo Wood e Whitaker (1999), para o propósito apenas do problema de fechamento, o termo de reação, apresentado nas equações para fase líquida e sólida, é desprezado quando comparado com o termo de difusão.

Realizando uma análise de ordem de grandeza entre o termo de reação e o termo difusivo da equação para a fase líquida, Equação (3.2-84), obtém-se:

$$\frac{R_{m\beta} K_{A\beta} \tilde{C}_{A\beta}}{\left(K_{A\beta} + \langle C_{A\beta} \rangle^\beta\right)^2} \ll \bar{\nabla} \cdot \left(\mathcal{D}_\beta \bar{\nabla} \tilde{C}_{A\beta} \right) \quad (3.2-103)$$

$$\frac{l_\beta^2}{\mathcal{D}_\beta} \frac{R_{m\beta} K_{A\beta}}{\left(K_{A\beta} + \langle C_{A\beta} \rangle^\beta\right)^2} \ll 1$$

O mesmo procedimento é realizado para a fase sólida, Equação (3.2-91):

$$a_v|_{\gamma\kappa} R_{m\lambda\sigma} \frac{\tilde{C}_{A\sigma} K_{A\sigma}}{\left(K_{A\sigma} + \langle C_{A\sigma} \rangle^\sigma\right)^2} \ll \bar{\nabla} \cdot \left(\mathcal{D}_\sigma \bar{\nabla} \tilde{C}_{A\sigma} \right) \quad (3.2-104)$$

$$\frac{l_\sigma^2 R_{m\lambda\sigma}}{\mathcal{D}_\sigma} \frac{a_v|_{\gamma\kappa} K_{A\sigma}}{\left(K_{A\sigma} + \langle C_{A\sigma} \rangle^\sigma\right)^2} \ll 1$$

Desde que sejam satisfeitas as condições restritivas dadas pelas Equações (3.2-103) e (3.2-104), as Equações (3-2-84) e (3.2-91), resultam em:

$$\bar{v}_\beta \cdot \bar{\nabla} \tilde{C}_{A\beta} + \bar{v}_\beta \cdot \bar{\nabla} \langle C_{A\beta} \rangle^\beta = \bar{\nabla} \cdot \left(\mathcal{D}_\beta \bar{\nabla} \tilde{C}_{A\beta} \right) - \frac{\varepsilon_\beta^{-1}}{V_\sigma} \int_{\sigma} \bar{n}_{\beta\sigma} \cdot \mathcal{D}_\beta \bar{\nabla} \tilde{C}_{A\beta} dA \quad (3.2-105)$$

$$\bar{\nabla} \cdot \left(\mathcal{D}_\sigma \bar{\nabla} \tilde{C}_{A\sigma} \right) = \frac{\varepsilon_\sigma^{-1}}{V_\sigma} \int_{\sigma} \bar{n}_{\sigma\beta} \cdot \mathcal{D}_\sigma \bar{\nabla} \tilde{C}_{A\sigma} dA \quad (3.2-106)$$

Para determinar as variáveis de fechamento, para a fase líquida e sólida, são propostos os seguintes problemas de valor de contorno:

Substituindo-se as Equações (3.2-101) e (3.2-102) nas Equações (3-2.105) e (3.2-106), obtém-se dois problemas de fechamento para a fase β e região σ .

Problema Ia

$$\vec{v}_\beta \cdot \vec{\nabla} \vec{b}_{A\beta} + \tilde{v}_\beta = \mathcal{E}_\beta \vec{\nabla}^2 \vec{b}_{A\beta} - \frac{\varepsilon_\beta^{-1}}{V_\sigma} \int_{A_{\beta\sigma}} \vec{n}_{\beta\sigma} \cdot \mathcal{E}_\beta \vec{\nabla} \vec{b}_{A\beta} dA, \text{ na fase } \beta \quad (3.2-107)$$

$$\text{C.C.1} \quad \langle \vec{b}_{A\beta} \rangle^\beta = 0 \quad \text{em } A_{\beta\sigma} \quad (3.2-108)$$

$$\text{C.C.12} \quad -\vec{n}_{\beta\sigma} \cdot \vec{\nabla} \vec{b}_{A\beta} = \vec{n}_{\beta\sigma} \quad A_{\beta\sigma} \quad (3.2-109)$$

$$\text{Periodicidade: } \vec{b}_{A\beta}(\vec{r} + \mathbf{l}_i) = \vec{b}_{A\beta}(\vec{r}) \quad i = 1, 2, 3 \quad (3.2-110)$$

Problema IIa

$$\vec{v}_\beta \cdot \vec{\nabla} s_\beta = \mathcal{E}_\beta \vec{\nabla}^2 s_\beta - \frac{\varepsilon_\beta^{-1}}{V_\sigma} \int_{A_{\beta\sigma}} \vec{n}_{\beta\sigma} \cdot \mathcal{E}_\beta \vec{\nabla} s_\beta dA, \text{ na fase } \beta \quad (3.2-111)$$

$$\text{C.C.1} \quad \langle s_\beta \rangle^\beta = 0 \quad \text{em } A_{\beta\sigma} \quad (3.2-112)$$

$$\text{C.C.2} \quad \vec{n}_{\beta\sigma} \cdot \vec{\nabla} s_\beta = 0 \quad A_{\beta\sigma} \quad (3.2-113)$$

$$\text{Periodicidade: } s_\beta(\vec{r} + \mathbf{l}_i) = s_\beta(\vec{r}) \quad i = 1, 2, 3 \quad (3.2-114)$$

Problema Ib

$$\mathcal{E}_\sigma \vec{\nabla}^2 \vec{b}_{A\sigma} = \frac{\varepsilon_\sigma^{-1}}{V_\sigma} \int_{A_{\sigma\beta}} \vec{n}_{\sigma\beta} \cdot \mathcal{E}_\sigma \vec{\nabla} \vec{b}_{A\sigma} dA \quad \text{na fase } \sigma \quad (3.2-115)$$

$$\text{C.C.1} \quad \langle \vec{b}_{A\sigma} \rangle^\sigma = 0 \quad \text{em } A_{\beta\sigma} \quad (3.2-116)$$

$$\text{C.C.2} \quad \vec{n}_{\beta\sigma} \cdot \vec{\nabla} \vec{b}_{A\sigma} = -\vec{n}_{\beta\sigma} \quad \text{em } A_{\beta\sigma} \quad (3.2-117)$$

$$\text{Periodicidade: } \vec{b}_{A\sigma}(\vec{r} + \mathbf{l}_i) = \vec{b}_{A\sigma}(\vec{r}) \quad i = 1, 2, 3 \quad (3.2-118)$$

Problema IIb

$$\mathcal{D}_\sigma \bar{\nabla}^2 s_\sigma = \frac{\varepsilon_\sigma^{-1}}{V_\sigma} \int_{A_{\sigma\beta}} \bar{n}_{\sigma\beta} \cdot \mathcal{D}_\sigma \bar{\nabla} s_\sigma dA \quad \text{na fase } \sigma \quad (3.2-119)$$

$$\text{C.C.1} \quad \langle s_\sigma \rangle^\sigma = 0 \quad \text{em } A_{\beta\sigma} \quad (3.2-120)$$

$$\text{C.C.2} \quad \bar{n}_{\beta\sigma} \cdot \bar{\nabla} s_\sigma = 0 \quad \text{em } A_{\beta\sigma} \quad (3.2-121)$$

$$\text{Periodicidade:} \quad s_\sigma(\bar{r} + l_i) = s_\sigma(\bar{r}) \quad i = 1, 2, 3 \quad (3.2-122)$$

3.2.2 Equação Média da Macroescala

Para se obter as equações médias na fase β e região σ na forma fechada, as Equações (3.2-101) e (3.2-102), são substituídas nas equações . Equações (3.2-40) e (3.2-43), respectivamente.

Equação média da fase β

Substituindo-se a Equação (3.2-101) na equação para o cálculo da concentração média intrínseca, Equações (3.2-40) obtêm-se:

$$\begin{aligned} & \varepsilon_\beta \frac{\partial \langle C_{A\beta} \rangle^\beta}{\partial t} + \bar{\nabla} \cdot \left(\varepsilon_\beta \langle \bar{v}_\beta \rangle^\beta \langle C_{A\beta} \rangle^\beta \right) = \bar{\nabla} \cdot \left(\mathcal{D}_\beta \varepsilon_\beta \bar{\nabla} \langle C_{A\beta} \rangle^\beta \right) + \\ & + \bar{\nabla} \cdot \left(\frac{\mathcal{D}_\beta}{V_\sigma} \int_{A_{\beta\sigma}} \bar{n}_{\beta\sigma} \left(\bar{b}_{A\beta} \cdot \bar{\nabla} \langle C_{A\beta} \rangle^\beta \right) dA \right) - \bar{\nabla} \cdot \left(\frac{\mathcal{D}_\beta}{V_\sigma} \int_{A_{\beta\sigma}} \bar{n}_{\beta\sigma} \left(s_\beta \langle C_{A\beta} \rangle^\beta - \langle C_{A\sigma} \rangle^\sigma \right) dA \right) + \\ & + \bar{\nabla} \cdot \left(\frac{\mathcal{D}_\beta}{V_\sigma} \int_{A_{\beta\sigma}} \bar{n}_{\beta\sigma} (\varphi) dA \right) - \bar{\nabla} \varepsilon_\beta \cdot \mathcal{D}_\beta \bar{\nabla} \langle C_{A\beta} \rangle^\beta + \frac{1}{V_\sigma} \int_{A_{\beta\sigma}} \bar{n}_{\beta\sigma} \cdot \mathcal{D}_\beta \bar{\nabla} \left(\bar{b}_{A\beta} \cdot \bar{\nabla} \langle C_{A\beta} \rangle^\beta \right) dA - \\ & - \frac{1}{V_\sigma} \int_{A_{\beta\sigma}} \bar{n}_{\beta\sigma} \cdot \mathcal{D}_\beta \bar{\nabla} \left(s_\beta \langle C_{A\beta} \rangle^\beta - \langle C_{A\sigma} \rangle^\sigma \right) dA + \frac{1}{V_\sigma} \int_{A_{\beta\sigma}} \bar{n}_{\beta\sigma} \cdot \mathcal{D}_\beta \bar{\nabla} (\varphi) dA \\ & - \bar{\nabla} \cdot \left(\tilde{v}_\beta \left(\bar{b}_{A\beta} \cdot \bar{\nabla} \langle C_{A\beta} \rangle^\beta \right) \right) + \bar{\nabla} \cdot \left(\tilde{v}_\beta \left(s_\beta \langle C_{A\beta} \rangle^\beta - \langle C_{A\sigma} \rangle^\sigma \right) \right) - \\ & - \bar{\nabla} \cdot \left(\tilde{v}_\beta (\varphi) \right) - R_{m\beta} \varepsilon_\beta \frac{\langle C_{A\beta} \rangle^\beta}{K_{A\beta} + \langle C_{A\beta} \rangle^\beta} \end{aligned} \quad (3.2-123)$$

Como φ é uma constante (determinada anteriormente), não passará no filtro, logo se pode negligenciar estes termos, da Equação (3.2-123). Conforme já comentado, os termos que apresentam a concentração média intrínseca, na integral de área são avaliados no centroide do volume de controle, pois não variam na área σ - β , portanto a Equação (3.2-123) resulta em:

$$\begin{aligned}
& \varepsilon_\beta \frac{\partial \langle C_{A\beta} \rangle^\beta}{\partial t} + \bar{\nabla} \cdot (\varepsilon_\beta \langle \vec{v}_\beta \rangle^\beta \langle C_{A\beta} \rangle^\beta) - \\
& - \bar{\nabla} \cdot \left[\left(-\frac{\mathcal{D}_\beta}{V_\sigma} \int_{A_{\beta\sigma}} \bar{n}_{\beta\sigma} s_\beta dA \right) + \langle \tilde{\vec{v}}_\beta s_\beta \rangle \right] (\langle C_{A\beta} \rangle^\beta - \langle C_{A\sigma} \rangle^\sigma) - \\
& - \left(\frac{1}{V_\sigma} \int_{A_{\beta\sigma}} \bar{n}_{\beta\sigma} \cdot \mathcal{D}_\beta \bar{\nabla} \vec{b}_{A\beta} dA \right) \cdot \bar{\nabla} \langle C_{A\beta} \rangle^\beta = \\
& = \bar{\nabla} \cdot \left[\mathcal{D}_\beta \varepsilon_\beta + \frac{\mathcal{D}_\beta}{V_\sigma} \int_{A_{\beta\sigma}} \bar{n}_{\beta\sigma} \vec{b}_{A\beta} dA - \tilde{\vec{v}}_\beta \vec{b}_{A\beta} \right] \cdot \bar{\nabla} \langle C_{A\beta} \rangle^\beta - \bar{\nabla} \varepsilon_\beta \cdot \mathcal{D}_\beta \bar{\nabla} \langle C_{A\beta} \rangle^\beta - \\
& - \left(\frac{1}{V_\sigma} \int_{A_{\beta\sigma}} \bar{n}_{\beta\sigma} \cdot \mathcal{D}_\beta \bar{\nabla} s_\beta dA \right) (\langle C_{A\beta} \rangle^\beta - \langle C_{A\sigma} \rangle^\sigma) - R_{m\beta} \varepsilon_\beta \frac{\langle C_{A\beta} \rangle^\beta}{K_{A\beta} + \langle C_{A\beta} \rangle^\beta}
\end{aligned} \tag{3.2-124}$$

Portanto, pode-se escrever a equação para a fase líquida, na macroescala, na forma fechada, de acordo com a Equação (3.2-125).

$$\begin{aligned}
& \varepsilon_\beta \frac{\partial \langle C_{A\beta} \rangle^\beta}{\partial t} + \bar{\nabla} \cdot (\varepsilon_\beta \langle \vec{v}_\beta \rangle^\beta \langle C_{A\beta} \rangle^\beta) - \bar{\nabla} \cdot [\vec{d}_\beta (\langle C_{A\beta} \rangle^\beta - \langle C_{A\sigma} \rangle^\sigma)] \\
& - u_\beta \cdot \bar{\nabla} \langle C_{A\beta} \rangle^\beta = \bar{\nabla} \cdot (\varepsilon_\beta \mathcal{D}_\beta^* \bar{\nabla} \langle C_{A\beta} \rangle^\beta) - a_v|_{\beta\sigma} h (\langle C_{A\beta} \rangle^\beta - \langle C_{A\sigma} \rangle^\sigma) - \\
& - R_{m\beta} \varepsilon_\beta \frac{\langle C_{A\beta} \rangle^\beta}{K_{A\beta} + \langle C_{A\beta} \rangle^\beta} - \bar{\nabla} \varepsilon_\beta \cdot \mathcal{D}_\beta \bar{\nabla} \langle C_{A\beta} \rangle^\beta
\end{aligned} \tag{3.2-125}$$

Onde \mathcal{D}_β^* é o tensor dispersão total na fase β definido pela Equação (3.2-126)

$$\mathcal{D}_\beta^* = \bar{D}eff\Big|_{\beta\sigma}^\beta + \mathcal{D} \quad (3.2-126)$$

Sendo $\bar{D}eff\Big|_{\beta\sigma}^\beta$ o tensor difusividade efetiva na fase β definido por:

$$\varepsilon_\beta \bar{D}eff\Big|_{\beta\sigma}^\beta = \varepsilon_\beta \mathcal{D}_\beta + \frac{\mathcal{D}_\beta}{V_{\sigma A\beta\sigma}} \int \vec{n}_{\beta\sigma} \vec{b}_{A\beta} dA \quad (3.2-127)$$

E \mathcal{D} o tensor dispersão hidrodinâmica definido pela Equação (3.2-128).

$$\mathcal{D} = -\left\langle \tilde{v}_\beta \vec{b}_{A\beta} \right\rangle \quad (3.2-128)$$

O coeficiente adicional de velocidade gerado pela diferença de concentração entre a fase β e a região σ , \vec{d}_β , é definido pela Equação (3.2-129).

$$\vec{d}_\beta = -\frac{\mathcal{D}_\beta}{V_{\sigma A\beta\sigma}} \int \vec{n}_{\beta\sigma} s_\beta dA + \left\langle \tilde{v}_\beta s_\beta \right\rangle \quad (3.2-129)$$

Já o coeficiente adicional de velocidade gerado pelo gradiente de concentração na fase β , \vec{u}_β , é dado pela Equação (3.2-130) e o coeficiente convectivo de transferência de massa, h , é definido pela Equação (3.2-131).

$$\vec{u}_\beta = \frac{1}{V_{\sigma A\beta\sigma}} \int \vec{n}_{\beta\sigma} \cdot \mathcal{D}_\beta \vec{\nabla} \vec{b}_{A\beta} dA \quad (3.2-130)$$

$$a_v\Big|_{\beta\sigma} h = \frac{1}{V_{\sigma A\beta\sigma}} \int \vec{n}_{\beta\sigma} \cdot \mathcal{D}_\beta \vec{\nabla} s_\beta dA \quad (3.2-131)$$

Equação média da fase σ

A equação média final para o cálculo da concentração da espécie química A no biofilme (região σ) é dada pela Equação (3.2-132). Esta equação foi obtida, substituindo-se a Equação (3.2-102) na Equação

(3.2-43), o procedimento adotado é o mesmo que o utilizado para obter a equação da fase líquida na forma fechada.

$$\begin{aligned}
 & \varepsilon_\gamma \varepsilon_\sigma \frac{\partial \langle C_{A\sigma} \rangle^\sigma}{\partial t} + \bar{\nabla} \cdot \left(\frac{\mathcal{D}_\sigma}{V_\sigma} \int \bar{n}_{\sigma\beta} s_\sigma dA \right) \left(\langle C_{A\beta} \rangle^\beta - \langle C_{A\sigma} \rangle^\sigma \right) - \\
 & - \left(\frac{1}{V_\sigma} \int \bar{n}_{\sigma\beta} \cdot \mathcal{D}_\sigma \bar{\nabla} \bar{b}_{A\sigma} dA \right) \cdot \bar{\nabla} \langle C_{A\sigma} \rangle^\sigma = \bar{\nabla} \cdot \left(\mathcal{D}_\sigma \cdot \varepsilon_\sigma \bar{\nabla} \langle C_{A\sigma} \rangle^\sigma \right) + \\
 & + \bar{\nabla} \cdot \left(\frac{\mathcal{D}_\sigma}{V_\sigma} \int \bar{n}_{\sigma\beta} \bar{b}_{A\sigma} dA \right) \cdot \bar{\nabla} \langle C_{A\sigma} \rangle^\sigma - \bar{\nabla} \varepsilon_\sigma \cdot \mathcal{D}_\sigma \bar{\nabla} \langle C_{A\sigma} \rangle^\sigma - \\
 & - \left(\frac{1}{V_\sigma} \int \bar{n}_{\sigma\beta} \cdot \mathcal{D}_\sigma \bar{\nabla} s_\sigma dA \right) \left(\langle C_{A\beta} \rangle^\beta - \langle C_{A\sigma} \rangle^\sigma \right) - \\
 & - a_v |_{\gamma\kappa} R_{m\lambda\sigma} \varepsilon_\sigma \frac{\langle C_{A\sigma} \rangle^\sigma}{K_{A\sigma} + \langle C_{A\sigma} \rangle^\sigma}
 \end{aligned} \tag{3.2-132}$$

Assume-se que a porosidade na fase σ é constante, logo:

$$\bar{\nabla} \varepsilon_\sigma \cdot \mathcal{D}_\sigma \bar{\nabla} \langle C_{A\sigma} \rangle^\sigma = 0 \tag{3.2-133}$$

Então a Equação (3.2-132) resulta em:

$$\begin{aligned}
 & \varepsilon_\gamma \varepsilon_\sigma \frac{\partial \langle C_{A\sigma} \rangle^\sigma}{\partial t} + \bar{\nabla} \cdot \left[\bar{d}_\sigma \left(\langle C_{A\beta} \rangle^\beta - \langle C_{A\sigma} \rangle^\sigma \right) \right] + \\
 & + \bar{u}_\sigma \cdot \bar{\nabla} \langle C_{A\sigma} \rangle^\sigma = \bar{\nabla} \cdot \left(\mathcal{D}_\sigma^* \cdot \varepsilon_\sigma \bar{\nabla} \langle C_{A\sigma} \rangle^\sigma \right) + \\
 & + a_v |_{\beta\sigma} h \left(\langle C_{A\beta} \rangle^\beta - \langle C_{A\sigma} \rangle^\sigma \right) - a_v |_{\gamma\kappa} R_{m\lambda\sigma} \varepsilon_\sigma \frac{\langle C_{A\sigma} \rangle^\sigma}{K_{A\sigma} + \langle C_{A\sigma} \rangle^\sigma}
 \end{aligned} \tag{3.2-134}$$

Onde \mathcal{D}_σ^* é o tensor difusividade efetiva na fase σ , definido por:

$$\mathcal{D}_\sigma^* = \mathcal{D}_\sigma + \frac{\mathcal{D}_\sigma}{V_\sigma} \int \bar{n}_{\sigma\beta} \bar{b}_{A\sigma} dA, \quad \text{pois} \tag{3.2-135}$$

$$\frac{\mathcal{D}_\sigma}{V_\sigma} \int \bar{n}_{\sigma\beta} \bar{b}_{A\sigma} dA = \frac{\varepsilon_\sigma \mathcal{D}_\sigma}{V_\sigma} \int \bar{n}_{\sigma\beta} \bar{b}_{A\sigma} dA$$

E \vec{d}_σ , é definido pela Equação (3.2-136).

$$\vec{d}_\sigma = \frac{\mathcal{E}_\sigma}{V_{\varpi A_{\sigma\beta}}} \int \vec{n}_{\sigma\beta} s_\sigma dA \quad (3.2-136)$$

$$\vec{u}_\sigma = -\frac{1}{V_{\varpi A_{\sigma\beta}}} \int \vec{n}_{\sigma\beta} \cdot \mathcal{E}_\sigma \vec{\nabla} \vec{b}_\sigma dA \quad (3.2-137)$$

$$a_v|_{\beta\sigma} h = -\frac{1}{V_{\varpi A_{\beta\sigma}}} \int \vec{n}_{\sigma\beta} \cdot \mathcal{E}_\sigma \vec{\nabla} s_\sigma dA \quad (3.2-139)$$

As Equações (3.2-125) e (3.2-134) apresentam alguns coeficientes de transportes clássicos, como o tensor dispersão total e o coeficiente convectivo de transferência de massa. No entanto, os coeficientes \vec{d}_β e \vec{u}_β não são clássicos e não aparecem nas equações empíricas usadas na literatura. Esses termos adicionais indicam que o termo convectivo é alterado com a presença de um gradiente de concentração. Estudos realizados por Quintard e Whitaker (1994a) mostram as situações nas quais estes termos tornam-se desprezíveis. No presente trabalho, a contribuição destes termos de transporte convectivos é negligenciada.

Então as Equações (3.2-125) e (3.2-134), podem ser reescritas como:

Fase líquida (β):

$$\begin{aligned} \varepsilon_\beta \frac{\partial \langle C_{A\beta} \rangle^\beta}{\partial t} + \vec{\nabla} \cdot (\varepsilon_\beta \langle \vec{v}_\beta \rangle^\beta \langle C_{A\beta} \rangle^\beta) = \vec{\nabla} \cdot (\varepsilon_\beta \mathcal{E}_\beta^* \vec{\nabla} \langle C_{A\beta} \rangle^\beta) \\ - a_v|_{\beta\sigma} h (\langle C_{A\beta} \rangle^\beta - \langle C_{A\sigma} \rangle^\sigma) - R_{m\beta} \varepsilon_\beta \frac{\langle C_{A\beta} \rangle^\beta}{K_{A\beta} + \langle C_{A\beta} \rangle^\beta} \end{aligned} \quad (3.2-140)$$

Fase sólida (σ):

$$\begin{aligned} \varepsilon_\gamma \varepsilon_\sigma \frac{\partial \langle C_{A\sigma} \rangle^\sigma}{\partial t} = \vec{\nabla} \cdot (\mathcal{E}_\sigma^* \cdot \varepsilon_\sigma \vec{\nabla} \langle C_{A\sigma} \rangle^\sigma) + \\ + a_v|_{\beta\sigma} h (\langle C_{A\beta} \rangle^\beta - \langle C_{A\sigma} \rangle^\sigma) - a_v|_{\gamma\kappa} R_{m\sigma} \varepsilon_\sigma \frac{\langle C_{A\sigma} \rangle^\sigma}{K_{A\sigma} + \langle C_{A\sigma} \rangle^\sigma} \end{aligned} \quad (3.2-141)$$

A concentração da espécie química “A” no início do processo para a fase β e região σ é igual à zero, ou seja, assume-se que no início do processo de biodegradação a coluna não apresenta a espécie química “A” em seu interior.

As condições de contorno para a concentração da espécie química “A” na fase β , na entrada da coluna, tem-se concentração prescrita, C_{A0} , e na saída da coluna, o gradiente de concentração é nulo. Para a região σ , na interface biofilme/suporte, assume-se que o gradiente de concentração também é nulo, uma vez que não há mais fluxo nesta direção. Enquanto que para a interface biofilme/efluente (fase líquida), tem-se igualdade de concentrações para a fase β e região σ .

Condições iniciais:

$$t = 0 \quad e \quad (0 < z < L) \quad \langle C_{A\beta} \rangle^\beta = 0 \quad (3.2-142)$$

$$t = 0 \quad e \quad (0 < r < R) \quad \langle C_{A\sigma} \rangle^\sigma = 0 \quad (3.2-143)$$

Condições de contorno:

$$z = 0 \quad e \quad (t > 0) \quad \langle C_{A\beta} \rangle^\beta \Big|_{z=0} = C_{A\beta,0} \quad (3.2-144)$$

$$z = L \quad e \quad (t > 0) \quad \frac{\partial \langle C_{A\beta} \rangle^\beta}{\partial z} \Big|_{z=L} = 0 \quad (3.2-145)$$

$$r = R \quad e \quad (t > 0) \quad \langle C_{A\sigma} \rangle^\sigma = \langle C_{A\beta} \rangle^\beta, \text{ na interface} \quad (3.2-146a)$$

biofilme/líquido

$$r = R \quad e \quad (t > 0) \quad \mathcal{D}_\sigma \frac{\partial \langle C_{A\sigma} \rangle^\sigma}{\partial r} = h \left(\langle C_{A\beta} \rangle^\beta - \langle C_{A\sigma} \rangle^\sigma \right), \quad (3.2-146b)$$

na interface biofilme/líquido

$$r=0 \text{ e } (t>0) \left. \frac{\partial \langle C_{A\sigma} \rangle^\sigma}{\partial r} \right|_{r=0} = 0, \text{ na interface} \quad (3.2-147)$$

suporte/biofilme

As condições restritivas específicas para a espécie química A, são:

- Condições restritivas específicas da microescala para espécie química A.

$$\left(\frac{r_o}{L_C} \right) \ll 1 \quad \left(\frac{r_o^2}{L_e L_{C1}} \right) \ll 1 \quad (3.2-148)$$

$$\left(\frac{\mathcal{D}_\gamma t^*}{l_\gamma^2} \right) \gg 1 \quad (3.2-149)$$

$$\phi_1 = L_C \sqrt{\frac{a_v |_{jk} R_{mA}}{\mathcal{D}_\gamma K_A}} \ll 10 \quad (3.2-150)$$

$$\phi_0 = L_C \sqrt{\frac{a_v |_{jk} R_{mA}}{\mathcal{D}_\gamma \langle C_A \rangle^\gamma}} \ll 10 \quad (3.2-151)$$

- Restrições associadas ao modelo na macroescala

$$Pe \ll \frac{l_\beta \mathcal{L}}{\delta_\beta^2} \quad (3.2-152)$$

$$\left(\frac{\mathcal{D}_\beta t^*}{l_\beta^2} \right) \gg 1 \quad \text{e} \quad \left(\frac{\mathcal{D}_\sigma t^*}{l_\sigma^2} \right) \gg 1 \quad (3.2-153)$$

- Restrições Para espécie química A

$$\frac{l_{\beta}^2}{\mathcal{D}_{\beta}} \frac{R_{m\beta} K_{A\beta}}{\left(K_{A\beta} + \langle C_{A\beta} \rangle^{\beta}\right)^2} \ll 1 \quad (3.2-154)$$

$$\frac{l_{\sigma}^2 R_{m\sigma}}{\mathcal{D}_{\sigma}} \frac{a_v|_x K_{A\sigma}}{\left(K_{A\sigma} + \langle C_{A\sigma} \rangle^{\sigma}\right)^2} \ll 1 \quad (3.2-155)$$

3.3 CONDIÇÃO DE EQUILÍBRIO MÁSSICO LOCAL – MODELO PSEUDO-HOMOGÊNEO

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 (3.3-1). 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).

$$\{C_A\} = \langle C_{A\sigma} \rangle^{\sigma} = \langle C_{A\beta} \rangle^{\beta} \quad (3.3-1)$$

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.

Esta igualdade representa uma aproximação razoável. Quando esta situação é válida, as Equações (3.2-99) e (3.2-102) podem ser somadas para obter um modelo de uma única equação também chamado de modelo pseudo-heterogêneo (maiores detalhes podem ser obtidos em Brandão 2002 e Guelli U. de Souza et al., 2007). 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:

$$\begin{aligned} & \left(\varepsilon_\beta + \varepsilon_\gamma \varepsilon_\sigma \right) \frac{\partial \{C_A\}}{\partial t} + \nabla \cdot \left(\varepsilon_\beta \langle \mathbf{v}_\beta \rangle^\beta \{C_A\} \right) = \nabla \cdot \left(\varepsilon_\beta D^* \cdot \nabla \{C_A\} \right) - \\ & - \left[\varepsilon_\beta R_{m\beta} \frac{\{C_A\}}{K_{A\beta} + \{C_A\}} + \left(a_v \Big|_{\gamma^*} R_{m\alpha} \varepsilon_\sigma \frac{\{C_A\}}{K_{A\sigma} + \{C_A\}} \right) \right] \end{aligned} \quad (3.3-2)$$

Neste trabalho considerou-se, que toda a biomassa existente no biorreator está fixa no suporte, não havendo biomassa em suspensão, logo a Equação (3.3-2) torna-se:

$$\begin{aligned} & \left(\varepsilon_\beta + \varepsilon_\gamma \varepsilon_\sigma \right) \frac{\partial \{C_A\}}{\partial t} + \nabla \cdot \left(\varepsilon_\beta \langle \mathbf{v}_\beta \rangle^\beta \{C_A\} \right) = \\ & = \nabla \cdot \left(\varepsilon_\beta D^* \cdot \nabla \{C_A\} \right) - \left(\varepsilon_\sigma a_v \Big|_{\gamma^*} R_{m\alpha} \frac{\{C_A\}}{K_{A\sigma} + \{C_A\}} \right) \end{aligned} \quad (3.3-3)$$

onde,

$$D^* = \text{Deff} \Big|_{\beta\sigma} + D \quad (3.3-4)$$

$$\begin{aligned} & \varepsilon_\beta \text{Deff} \Big|_{\beta\sigma} = \left(\varepsilon_\beta D_\beta I + \varepsilon_\sigma \varepsilon_\gamma \text{Deff} \Big|_{\gamma^*} \right) + \\ & + \frac{D_\beta I}{V_\omega} \cdot \int_{A_{\beta\sigma}} n_{\beta\sigma} b_{A\beta} dA + \frac{\varepsilon_\gamma \text{Deff} \Big|_{\gamma^*}}{V_\omega} \cdot \int_{A_{\sigma\beta}} n_{\sigma\beta} b_{A\sigma} dA \end{aligned} \quad (3.3-5)$$

$$D = - \left\langle \tilde{\mathbf{v}}_\beta b_{A\beta} \right\rangle^\beta \quad (3.3-6)$$

A variável $\langle \mathbf{v}_\beta \rangle^\beta$ é a velocidade média intrínseca do fluido no interior do biorreator, as variáveis D , $\text{Deff} \Big|_{\beta\sigma}$ 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 $\tilde{\mathbf{v}}_\beta$ 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).

Para a solução da Equação (3.3-3), Brandão (2002) adotou 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:

$$t = 0 \ (\forall z): \{C_A\} = 0 \quad (3.3-8)$$

Em relação às condições de contorno, são definidas na entrada e na saída do leito. Na entrada do leito, tem-se uma concentração definida, que é à concentração da alimentação:

$$z = 0 \ (t > 0): \{C_A\} \Big|_{z=0} = C_{A,o} \quad (3.3-9)$$

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:

$$z = Z \ (t > 0): \frac{\partial \{C_A\}}{\partial z} \Big|_{z=Z} = 0 \quad (3.3-10)$$

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 :

$$\left\{ \delta \sqrt{\frac{a_v |_{jk} R_{mA}}{D_\gamma \langle C_A \rangle^\gamma}} \right\} \ll 10 \quad (3.3-11)$$

$$\left\{ \delta \sqrt{\frac{a_v |_{jk} R_{mA}}{D_\gamma K_A}} \right\} \ll 10 \quad (3.3-12)$$

Restrições associadas ao modelo na macroescala:

$$\left\{ \frac{\varepsilon_{\beta} \varepsilon_{\sigma}^2 (1 - \varepsilon_{\gamma}) D_{\beta\sigma}}{Deff|_{\beta\sigma} t^* a_v|_{\beta\sigma} h} \right\} \ll 1 \quad (3.3-13)$$

$$\left\{ \frac{\varepsilon_{\beta} \varepsilon_{\sigma}^2 \langle v_{\beta} \rangle^{\beta} D_{\beta\sigma}}{Deff|_{\beta\sigma} t^* a_v|_{\beta\sigma} hZ} \right\} \ll 1 \quad (3.3-14)$$

$$\left\{ \frac{\varepsilon_{\beta} \varepsilon_{\sigma}^2 (D_{\beta} - \varepsilon_{\gamma} Deff|_{\gamma k}) D_{\beta\sigma}}{Deff|_{\beta\sigma} a_v|_{\beta\sigma} hZ^2} \right\} \ll 1 \quad (3.3-15)$$

Restrição para a espécie química A:

$$\left\{ \frac{\varepsilon_{\beta} \varepsilon_{\sigma}^2 K_{A\sigma} a_v|_{\gamma k} R_{mA} D_{\beta\sigma}}{(\{C_A\} + K_{A\sigma}) (\{C_A\} + K_{A\sigma}) Deff|_{\beta\sigma} a_v|_{\beta\sigma} h} \right\} \ll 1 \quad (3.3-16)$$

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.

CAPÍTULO IV – PARÂMETROS DO MODELO E METODOLOGIA NUMÉRICA

Neste capítulo apresentam-se as correlações empíricas utilizadas para avaliação dos parâmetros inerentes ao processo de biodegradação. Serão apresentados também os procedimentos numéricos utilizados para resolução das equações diferenciais parciais obtidas no capítulo de modelagem matemática. As equações são integradas no volume de controle e no tempo, onde são obtidos os coeficientes das equações algébricas e feitas às aproximações numéricas para a aplicação das condições de contorno.

4.1 DETERMINAÇÃO DOS PARÂMETROS DO PROCESSO

Para a solução do modelo matemático desenvolvido para o biorreator, bem como suas restrições, faz-se necessária a determinação de certos parâmetros. Alguns destes parâmetros foram obtidos na literatura e outros calculados a partir de correlações encontradas na literatura. Este tópico apresenta o procedimento de cálculo destas variáveis e correlações encontradas na literatura.

4.1.1 Porosidade

A porosidade é expressa pela razão entre o volume de vazios e o volume total do material. Na modelagem matemática apresentada neste trabalho, divide-se a porosidade em duas escalas, a porosidade da microescala e da macroescala.

A porosidade da microescala, ε_γ , é a relação entre o volume de vazios dentro do biofilme e o volume total do biofilme, a qual foi estimada por Fan et al. (1990), que obtiveram um valor médio de 0,70, conseqüentemente a porosidade da fase sólida na microescala, ε_k , é 0,30.

Para a macroescala a porosidade, ε_β , é dada pela relação entre o volume de vazios na coluna (biorreator) e o volume total da coluna. Mohammed e Allayla (1997) utilizaram o valor 0,22, onde o suporte era partículas de areia. Enquanto que Iliuta e Larachi (2006) utilizaram como porosidade média de um biorreator de leito fixo com carvão ativado como suporte, o valor de 0,37.

4.1.2 Massa Específica do Biofilme Seco

A massa específica do biofilme seco (ρ_β) foi calculada através da Equação (4.1-1), estimada por Coelho et al. (1992).

$$\rho_b (mg/cm^3) = 1914 - 0,224\delta(\mu m) \quad (4.1-1)$$

De acordo com Coelho et al. (1992), a Equação (4.1-1) só pode ser usada quando o valor da espessura do biofilme (δ) for menor que 593 μm , e para valores maiores utiliza-se como massa específica do biofilme seco o valor apresentado na Equação (4.1-2)

$$\rho_b (mg/cm^3) = 58,6 \quad (4.1-2)$$

Segundo Boaventura e Rodrigues (1988), ρ_β pode ser obtido como:

$$\rho_b (mg/cm^3) = 1043 - 0,1245\delta(\mu m), \quad \text{para } \delta < 622\mu m \quad (4.1-3)$$

$$\rho_b (mg/cm^3) = 26,9 \quad \text{para } \delta > 622\mu m \quad (4.1-4)$$

Beyenal et al. (2000) relataram uma espessura de biofilme em carvão ativado, de 11 a 27 μm . Isto provavelmente representa uma espessura mínima típica de um biofilme para um tamanho de partícula pequena.

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 .

4.1.3 Massa Específica da Partícula

A massa específica da partícula (ρ_p) pode ser calculada em função da massa específica do biofilme (ρ_σ) e do suporte (ρ_s), como:

$$\rho_p = \frac{(d_p^3 - d_s^3)\rho_\sigma + d_s^3\rho_s}{d_p^3} \quad (4.1-5)$$

d_p é o diâmetro da partícula, calculado pela Equação (4.1-6).

$$d_p = d_s + 2\delta \quad (4.1-6)$$

onde: d_s é o diâmetro médio do suporte.

De acordo com Hinson e Kocher (1996), $\rho_\sigma = 1,07 \text{ g/cm}^3$.

4.1.4 Velocidade Média Intrínseca

A velocidade média superficial, de alimentação no biorreator, é definida pela razão entre a vazão volumétrica e a área de seção transversal, Equação (4.1-7), a qual não considera as partículas existentes no interior do biorreator:

$$u_b = \frac{Q}{A} = \frac{Q}{\pi D^2 / 4} \quad (4.1-7)$$

E a velocidade média intrínseca do líquido através do leito, é definida pela Equação (4.1-8), ou seja, considera somente o volume de vazios no biorreator:

$$\langle v_\beta \rangle^\beta = \frac{Q}{\varepsilon_\beta \cdot A} \rightarrow \langle v_\beta \rangle^\beta = \frac{u_b}{\varepsilon_\beta} \quad (4.1-8)$$

4.1.5 Coeficiente de Dispersão Total na Macroescala

A estimativa do coeficiente de dispersão total (D^*) pode ser obtida através de correlações encontradas na literatura. Neste trabalho serão apresentadas duas delas:

- Correlação de Whitaker (1999) para um leito empacotado randômico:

$$D^* = 0.70 D_\beta \left[\frac{d_p \langle v_\beta \rangle^\beta}{D_\beta} \left(\frac{\varepsilon_\beta}{1 - \varepsilon_\beta} \right) \right]^{1,2} \quad (4.1-9)$$

- Correlação de Hiby, apud Rittmann (1982):

$$D^* = 0,67D_\beta + 0,65d_p \langle v_\beta \rangle^\beta \left[1 + 6,7 \left(\frac{D_\beta}{d_p \langle v_\beta \rangle^\beta} \right)^{1/2} \right] \quad (4.1-10)$$

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.

Através da correlação de Wilke-Chang (Cremasco, 2002), foi determinada a difusividade molecular dos três componentes, a qual é expressa através da seguinte expressão:

$$D_\beta = (cm^2 / s) = \frac{7,4 \times 10^{-8} (\phi_B M_B)^{1/2} T}{\mu_B V_A^{0,6}} \quad (4.1-11)$$

Nessa expressão como o solvente é água tem-se que $\phi_B = 2,6$, M_B é a massa molar do solvente B (neste caso é 18 g.mol^{-1}), T é a temperatura (K), μ_B é a viscosidade do solvente B ($\mu_{\text{água}} = 0,8937 \text{ cP}$) e V_A é o volume do soluto A.

Na Tabela 4.1 são apresentados os valores obtidos da difusividade molecular de cada componente na fase líquida, utilizando-se a Equação (4.1-11) para temperatura de 25°C .

Tabela 4.1 – Valores da difusividade molecular dos compostos BTEX

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

4.1.6 Difusividade Efetiva na Microescala

A difusividade efetiva do substrato em biofilmes é um parâmetro importante para o transporte de massa dentro dele. Esta é, frequentemente, comparada com a difusividade diluída em meio aquoso, onde a efetiva é uma fração da diluída. A razão dessas difusividades é matematicamente normalizada para comparações entre diferentes solutos e temperaturas (HINSON e KICHER, 1996).

Inúmeros trabalhos na literatura apresentam correlações que descrevem a transferência de massa no biofilme e suas características físicas (FAN et al., 1990; BEYENAL et al., 1998; BEYENAL e LEWANDOWSKI, 2002; STEWART, 2003). A interpretação comumente aceita, é que a difusividade efetiva depende da densidade do biofilme em massa seca, geralmente definida como a massa de biofilme seca por unidade de volume molhado (FAN et al., 1990). A seguir serão apresentadas algumas correlações existentes na literatura para estimar a difusividade efetiva na microescala, $Deff|_{\gamma k}$:

- Correlação empírica apresentada por Fan et al. (1990), a qual apresenta a razão entre a difusividade efetiva e a difusividade molecular em água em função da massa específica do biofilme seco:

$$Deff|_{\gamma k} (m^2 / s) = \frac{D_{\beta}}{\varepsilon_{\gamma}} \left(1 - \frac{0,43\rho_b^{0,92}}{11,19 + 0,27\rho_b^{0,99}} \right) \quad (4.1-12)$$

Em que ρ_b representa a densidade do biofilme seco, expresso em $mg.cm^{-3}$.

De acordo com Melo (2005), outro fator importante que deve ser considerado é a tortuosidade dos caminhos que a molécula deve percorrer ao se mover no biofilme. Cremasco (2002) sugere a seguinte expressão para o cálculo do coeficiente de difusão:

$$Deff|_{\gamma k} (m^2 / s) = \frac{\varepsilon_{\gamma} D_{\beta}}{\tau} \quad (4.1-13)$$

Onde $Deff|_{\gamma k}$ é a difusividade efetiva média interna, τ é o fator de tortuosidade que descreve as características físicas de biofilmes e ε_{γ} como a porosidade do biofilme. Emanuelsson e Livingston (2004) removeram tolueno utilizando biofilmes, encontraram valores de 0,46 para a tortuosidade e 0,92 para a porosidade do biofilme.

- Correlação empírica apresentada por Weissberg (1963) apud Whitaker (1999):

$$Deff|_{\gamma k} (m^2 / s) = \frac{D_{\beta}}{\varepsilon_{\gamma}} \left(\frac{\varepsilon_{\gamma}}{1 - 0,5 \ln \varepsilon_{\gamma}} \right) \quad (4.1-14)$$

• Correlação empírica apresentada por Maxwell (1881) apud Whitaker (1999):

$$D_{eff}|_{\gamma k} (m^2 / s) = \frac{D_{\beta}}{\varepsilon_{\gamma}} \left(\frac{\varepsilon_{\gamma}}{1 - 0,5(1 - \varepsilon_{\gamma})} \right) \quad (4.1-15)$$

• Correlação empírica apresentada por Wakao e Smith (1962) apud Whitaker (1999), é um modelo para micro e macro poro:

$$D_{eff}|_{\gamma k} (m^2 / s) = \frac{D_{\beta}}{\varepsilon_{\gamma}} \varepsilon_{\gamma}^2 \quad (4.1-16)$$

4.1.7 Difusividade Efetiva na Macroescala

A difusividade efetiva na macroescala, $D_{eff}|_{\beta\sigma}$, foi estimada através da correlação apresentada por Whitaker (1988),

$$D_{eff}|_{\beta\sigma} = \frac{D_{\beta}}{\varepsilon_{\beta}} (0,250(1 - S) + S) \quad (4.1-17)$$

Onde S é um parâmetro calculado pela Equação (3.4-18).

$$S = \frac{\varepsilon_{\gamma} D_{eff}|_{\gamma k}}{D_{\beta}} \quad (4.1-18)$$

E D_{β} é a difusividade molecular da espécie química A na fase β .

4.1.8 Área Superficial por Unidade de Volume

Na modelagem matemática descrita no presente trabalho aparecem dois tipos de área interfaciais por unidade de volume, a da microescala, $a_v|_{\gamma k}$, e a da macroescala, $a_v|_{\beta\sigma}$. A área interfacial por unidade de volume da microescala é definida como a área total da interface $\gamma - k$ dividida pelo seu respectivo volume, a qual pode ser escrita como mostra a Equação (4.1-19).

$$a_v|_{\gamma k} = \frac{6(1-\varepsilon_\gamma)}{d_p} \quad (4.1-19)$$

A variável $a_v|_{\beta\sigma}$, denominada de área interfacial por unidade de volume da macroescala, é expressa pela razão entre a área total da interface $\beta-\sigma$ e o seu respectivo volume, ou seja, área superficial do empacotamento por unidade de volume do leite, e pode ser escrita como apresenta a Equação (4.1-20) (CREMASCO, 2002).

$$a_v|_{\beta\sigma} = \frac{6(1-\varepsilon_\beta)}{d_p} \quad (4.1-20)$$

4.1.9 Coeficiente Convectivo de Transferência de Massa

A estimativa do coeficiente convectivo de transferência de massa em leite fixo costuma ser feita através de correlações empíricas, que foram determinadas através de investigações experimentais específicas, e normalmente são expressas em termos de parâmetros adimensionais. Uma análise teórica deste coeficiente requer um melhor entendimento do mecanismo de convecção, pois o coeficiente de transferência de massa é diretamente relacionado às características do escoamento, além das propriedades físicas do líquido.

A transferência de massa entre um fluido em movimento e certos objetos sólidos, tais como esferas e cilindros, tem sido objeto de estudo de muitos pesquisadores. As técnicas empregadas incluem sublimação de sólidos, vaporização de líquidos no ar, e a dissolução de sólidos na água. Porém, as equações empíricas provenientes destes dados experimentais podem ser estendidas para outros movimentos de fluidos com diferentes geometrias (WELTY et al., 2008).

Considerando que as partículas sejam aproximadamente esféricas, Cremasco (2002) propõe a utilização da correlação de Wakao e Funazkri (1979), Equação (4.1-21), válida para o intervalo de Re_p entre 3 e 10^4 para leite fixo. Nesta correlação o coeficiente convectivo de transferência de massa (h) é obtido por correlações através do número de Sherwood da partícula, Sh_p .

$$Sh_p = 2,0 + 1,1 Re_p^{0,6} Sc^{1/3} \quad (4.1-21)$$

Nessa expressão, Sh_p , é o número de Sherwood que relaciona a transferência de massa por convecção com a transferência de massa difusional na fase líquida, Sc é o número de Schmidt que relaciona as transferências difusionais de quantidade de movimento e massa, e Re_p é o número de Reynolds da partícula. Tais grandezas são definidas como:

$$Re_p = \frac{\rho_\beta u_b d_p}{\mu_\beta} \quad (4.1-22)$$

$$Sc = \frac{\mu_\beta}{\rho_\beta D_{A\beta}} \quad (4.1-23)$$

$$Sh_p = \frac{d_p h}{D_{A\beta}} \quad (4.1-24)$$

Onde u_b é a velocidade superficial, Sc é o número de Schmidt, $D_{A\beta}$ é a difusividade molecular e μ_β é a viscosidade dinâmica do fluido.

A transferência de massa de um escoamento líquido em um empacotamento de esferas foi investigada por Wilson e Geankoplis (1966), apud Green e Perry (1999), que desenvolveram a correlação dada pela Equação (4.1-25), válida para $0,0015 < Re_p < 55$; $165 < Sc < 70600$ e $0,35 < \varepsilon_\beta < 0,75$.

$$Sh_p = \frac{1,09}{\varepsilon_\beta} Re_p^{0,333} Sc^{0,333} \quad (4.1-25)$$

Kataoka et al., (1978), apud Green e Perry (1999), obtiveram a seguinte correlação para escoamento de um líquido em leitos empacotados, para Re_p menor que 40:

$$Sh_p = 1,85 \left(\frac{1 - \varepsilon_\beta}{\varepsilon_\beta} \right)^{0,333} Re_p^{0,333} Sc^{0,333} \quad (4.1-26)$$

Gupta e Thodos (1962), apud Cremasco (2002), desenvolveram uma correlação para o cálculo do coeficiente de transferência de massa, válida para o escoamento de gases e líquidos e aplicada para partículas esféricas em leito fluidizado:

$$\text{Sh}_p = \frac{\text{Re}_p \text{Sc}^{1/3}}{\varepsilon_\beta} \left(0,01 + \frac{0,863}{\text{Re}_p^{0,58} - 0,483} \right) \quad (4.1-27)$$

Bird et al. (2004) apresentaram a correlação para transferência de massa para o escoamento lento em torno de esferas, Equação (4.1-28), mas não se aplicam no limite em que Reynolds tende a zero:

$$\text{Sh}_p = 0,99 (\text{Re}_p \text{Sc})^{1/3} \quad (4.1-28)$$

Para Reynolds tendendo a zero pode ser utilizado uma superposição simples à Equação (3.4-28), na forma de:

$$\text{Sh}_p = 2 + 0,99 (\text{Re}_p \text{Sc})^{1/3} \quad (4.1-29)$$

Uma correlação válida para empacotamento de partículas esférica e cilíndricas é apresentada por Yoshida et al. (1962) apud Welty et al. (2008), sendo esta representada pela Equação (4.1-30). É conveniente salientar que o problema estudado se adapta a um empacotamento de partículas esféricas.

$$h_m = \langle v_\beta \rangle^\beta \frac{0,91\psi (\text{Re}'')^{-0,51}}{(\text{Sc})^{2/3}} \quad (4.1-30)$$

$$\text{Re}'' = \frac{\rho_\beta u_b}{\mu_\beta \psi a_v |_{\beta\sigma}} \quad (4.1-31)$$

onde a geometria do empacotamento é caracterizada pelo fator ψ sendo este igual a um para esferas e 0,91 para cilindros.

4.1.10 Parâmetros Cinéticos

Os parâmetros cinéticos, utilizando-se os dados experimentais obtidos neste trabalho, foram estimados por meio de um método de otimização global conhecido como Exame de Partículas (*Particle Swarm Optimization – PSO*), implementado no *software Maple 14®*, por Trigueros (2008), o qual utiliza a função dos mínimos quadrados como critério estatístico. O melhor resultado encontrado pelo método PSO, é determinado entre as melhores posições visitadas pelas partículas. E o desempenho de cada partícula está relacionado com uma função de aptidão, denominada de função objetivo, a qual está relacionada com o

critério de otimização a ser atingido. Quando o número de iterações previamente definido é atingido, o algoritmo PSO fornece a melhor solução encontrada como um conjunto de valores ótimos de variáveis de decisão do problema. Entre todas as posições visitadas pelo enxame de partículas, a solução na qual a função objetivo forneceu o valor mínimo, é chamada de melhor solução global.

Como critério de otimização utilizou-se como função objetivo a minimização da Equação (4.1-32).

$$F.O. = \sum_{i=1} \left(\frac{X_i^{\text{exp}} - X_i^{\text{pred}}}{X_i^{\text{exp}*}} \right)^2 \quad (4.1-32)$$

X^{exp} – valor experimental; $X^{\text{exp}*}$ – máximo valor experimental; X^{pred} – valor predito pelo modelo.

4.2 METODOLOGIA 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 (MALISKA, 1995).

As malhas fixas podem ser: estruturadas, as quais são obtidas através de um sistema de coordenadas; e não estruturadas, que não seguem um sistema de coordenadas. Após a discretização do domínio de interesse, 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 colocalizadas. O arranjo de variáveis desencontradas armazena as variáveis dependentes em diferentes pontos da malha. No arranjo de variáveis colocalizadas, todas as variáveis dependentes estão armazenadas no mesmo ponto, possuindo o mesmo volume de controle (MALISKA, 1995).

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.

As equações diferenciais que governam o problema de transferência de massa, com reação bioquímica seguindo a cinética de Michaelis-Menten em um biorreator com biofilme, foram numericamente resolvidas, no espaço e no tempo, pelo Método de Volumes Finitos, onde são apresentadas a seguir.

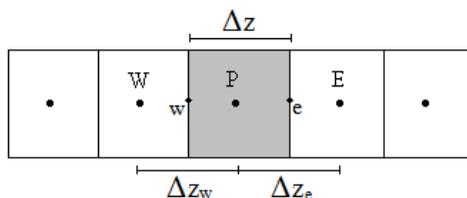
4.2.1 Método de Volumes Finitos

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, o que garante a conservação das propriedades em nível de controle e também dá um significado físico a cada termo da equação discretizada (MALISKA, 1995).

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 (MALISKA, 1995).

Neste trabalho, utilizou-se malha estruturada fixa, formulação explícita e arranjo de variáveis co-localizadas, para a disposição das variáveis na malha computacional, conforme mostra a Figura 4.1.

Figura 4.1 – Volume de controle elementar unidimensional e seus vizinhos.



4.2.2 Discretização das Equações pelo Método de Volumes Finitos

Conforme apresentado anteriormente, neste trabalho serão estudados dois modelos matemáticos, que é o modelo de uma única equação e o modelo de duas equações. As hipóteses assumidas no desenvolvimento da formulação numérica são as seguintes:

1. Fluido incompressível ($\rho = \text{constante}$);

2. Biorreator cilíndrico;
3. A velocidade de escoamento do fluido ao longo do biorreator foi considerada constante;
4. A perda de carga foi desprezada ao longo do biorreator;
5. Para o modelo de uma única equação, considera-se o fluxo unidimensional com a concentração variando apenas na direção z no biorreator;
6. Para o modelo de duas equações, considera-se o fluxo unidimensional em z para macroescala, biorreator, e fluxo unidimensional em r para a microescala, partícula.
7. Fluido newtoniano;
8. Paredes do biorreator impermeáveis;
9. Propriedades físicas constantes (D_{AB} , ρ , μ);
10. Porosidades constantes (ε_γ , ε_β , ε_σ);
11. Escoamento isotérmico;
12. Escoamento sem rotação;
13. Toda a biomassa presente no biorreator está aderida ao suporte, ou seja, assume-se que a concentração de biomassa em suspensão é desprezível quando comparada com a do biofilme;
14. Partículas do suporte esféricas e com tamanho uniforme;
15. Biofilme homogêneo;
16. Densidade das partículas e espessura do biofilme são mantidas constantes;
17. Quantidade de micro-organismos imobilizados (biofilme) permanece constante no tempo (Kryst e Karamanev, 2001);
18. Coeficientes efetivos de difusão na microescala e macroescala permanecem constantes;
19. A propriedade se conserva dentro do volume de controle;
20. Sistema biologicamente climatizado, com a taxa de biodegradação constante no decorrer dos dias.

Primeiramente será apresentada a discretização para o modelo de uma única equação, Equação (3.3-3), e após, para o modelo de duas equações, Equações (3.2-260) e (3.2-261).

4.2.2.1 Discretização do Modelo Pseudo-Homogêneo

Escrevendo-se a Equação (3.3-3) 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:

$$(\varepsilon_\beta + \varepsilon_\gamma \varepsilon_\sigma) \frac{\partial \{C_A\}}{\partial t} + \varepsilon_\beta v_\beta \frac{\partial \{C_A\}}{\partial z} = \varepsilon_\beta D^* \frac{\partial}{\partial z} \left(\frac{\partial \{C_A\}}{\partial z} \right) - \varepsilon_\sigma r_A^m \quad (4.2-1)$$

Uma representação da malha empregada na resolução do problema unidimensional é mostrada na Figura 4.1, onde, para as outras direções, as dimensões são tomadas como unitárias.

Portanto, a integração da Equação (4.2-1) no tempo e no espaço, conforme proposto por Maliska (1995), é apresentada na Equação (4.2-2).

$$\begin{aligned} & \int_t^{t+\Delta t} \int_w^e \left((\varepsilon_\beta + \varepsilon_\gamma \varepsilon_\sigma) \frac{\partial \{C_A\}}{\partial t} \right) dz dt + \int_t^{t+\Delta t} \int_w^e \left(\varepsilon_\beta v_\beta \frac{\partial \{C_A\}}{\partial z} \right) dz dt = \\ & = \int_t^{t+\Delta t} \int_w^e \left(\varepsilon_\beta D^* \frac{\partial}{\partial z} \left(\frac{\partial \{C_A\}}{\partial z} \right) \right) dz dt - \int_t^{t+\Delta t} \int_w^e (\varepsilon_\sigma r_A^m) dz dt \end{aligned} \quad (4.2-2)$$

Para encontrar as equações aproximadas, são feitas as integrações para cada termo independente da Equação (4.2-2), sendo que maiores detalhes podem ser vistos em Mello (2007). Substituindo-se a aproximação de cada termo na Equação (4.2-2), tem-se:

$$\begin{aligned} & \left[(\varepsilon_\beta + \varepsilon_\gamma \varepsilon_\sigma) \{C_A\} \right]_P^{n+1} - (\varepsilon_\beta + \varepsilon_\gamma \varepsilon_\sigma) \{C_A\} \Big|_P^n \Delta z + \\ & + \left[\varepsilon_\beta v_\beta \{C_A\} \right]_e^{n+\theta} - (\varepsilon_\beta v_\beta \{C_A\}) \Big|_w^{n+\theta} \Delta t = \\ & = \left[\left((\varepsilon_\beta D^*) \frac{\partial \{C_A\}}{\partial z} \right) \Big|_e^{n+\theta} - \left((\varepsilon_\beta D^*) \frac{\partial \{C_A\}}{\partial z} \right) \Big|_w^{n+\theta} \right] \Delta t - \\ & - \left(\varepsilon_\sigma a_v R_{mA} \frac{\{C_A\}_P^n}{K_A + \{C_A\}_P^n} \right) \Delta z \Delta t \end{aligned} \quad (4.2-3)$$

Funções de Interpolação

A integração da Equação (4.2-2) no volume de controle resultou na Equação (4.2-3), em que os subíndices representam as fronteiras do volume de controle onde devem ser avaliados os fluxos advectivos e difusivos. O cálculo desses fluxos é realizado em função dos valores da função nos pontos nodais. Em outras palavras, a função de interpolação tem o papel de conectar os pontos nodais, local de armazenamento da

função de interesse, neste caso a concentração (Maliska, 1995). Portanto, é necessário o uso de funções de interpolação espaciais e no tempo, assumidas entre os pontos nodais do volume de controle elementar.

A função de interpolação no tempo pode ser explícita, totalmente implícita e implícita quando todas as variáveis são avaliadas a partir das variáveis calculadas no instante imediatamente anterior, no instante atual ou em um instante intermediário do intervalo de tempo, respectivamente. A variável θ pode assumir valores entre 0 e 1. Tem-se a formulação explícita quando esta variável assumir valor 0, e formulação totalmente implícita quando seu valor for 1. Neste trabalho utilizou-se a formulação explícita, $\theta = 0$, para a solução da equação discretizada.

Conforme já comentado, 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 de integração e e w , pois as variáveis são somente conhecidas (ou armazenadas – arranjo co-localizado) 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. A tentativa é sempre propor uma função de interpolação com menor erro possível e que, ao mesmo tempo, não envolva muitos pontos nodais para não criar uma matriz com estrutura muito complexa.

De uma maneira geral, a variável concentração na interface e pode ser aproximada pela Equação (4.2-4), e na interface w , pela Equação (4.2-5), conhecida como função WUDS (*Weighted Upstream Differencing Scheme*). Esta função está associada a dois coeficientes, α e β , que dependem do número de Peclet e servem como pesos entre a advecção e a difusão.

$$\{C_A\}_e = \left(\frac{1}{2} + \alpha_e\right)\{C_A\}_P + \left(\frac{1}{2} - \alpha_e\right)\{C_A\}_E \quad (4.2-4)$$

$$\{C_A\}_w = \left(\frac{1}{2} + \alpha_w\right)\{C_A\}_W + \left(\frac{1}{2} - \alpha_w\right)\{C_A\}_P \quad (4.2-5)$$

E os gradientes da concentração nas interfaces e e w podem ser calculados pelas Equações (4.2-6) e (4.2-7), respectivamente.

$$\left. \frac{\partial \{C_A\}}{\partial z} \right|_e = \beta_e \frac{\{C_A\}|_E - \{C_A\}|_P}{\Delta z} \quad (4.2-6)$$

$$\left. \frac{\partial \{C_A\}}{\partial z} \right|_w = \beta_w \frac{\{C_A\}|_P - \{C_A\}|_W}{\Delta z} \quad (4.2-7)$$

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) apud Maliska (1995) propõe as seguintes expressões para o cálculo dos coeficientes α e β :

$$\alpha = \frac{Pe_m^2}{10 + 2Pe_m^2} \quad (4.2-8)$$

$$\beta = \frac{1 + 0.005Pe_m^2}{1 + 0.05Pe_m^2} \quad (4.2-9)$$

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

$$Pe_m = \frac{\langle v_\beta \rangle^\beta \Delta z}{D^*} \quad (4.2-10)$$

Substituindo-se as Equações (4.2-4) a (4.2-7) na Equação (4.2-3), dividindo-se todos os termos por $(\varepsilon_\beta + \varepsilon_\gamma \varepsilon_\sigma) \Delta z$ e assumindo a formulação explícita, e isolando-se os termos em comum, obtém-se a equação discretizada do Método de Volumes Finitos, utilizando-se o esquema **WUDS**:

$$\begin{aligned}
\{C_A\}_P^{n+1} &= \{C_A\}_P^n - \left(\frac{1}{2} + \alpha_e\right) \frac{(\varepsilon_\beta v_\beta) \Delta t}{\Delta z (\varepsilon_\beta + \varepsilon_\gamma \varepsilon_\sigma)} \{C_A\}_P^n \\
&+ \left(\frac{1}{2} - \alpha_w\right) \frac{(\varepsilon_\beta v_\beta) \Delta t}{\Delta z (\varepsilon_\beta + \varepsilon_\gamma \varepsilon_\sigma)} \{C_A\}_P^n - \frac{\beta_e \Delta t (\varepsilon_\beta D^*)}{\Delta z^2 (\varepsilon_\beta + \varepsilon_\gamma \varepsilon_\sigma)} \{C_A\}_P^n \\
&- \frac{\beta_w \Delta t (\varepsilon_\beta D^*)}{\Delta z^2 (\varepsilon_\beta + \varepsilon_\gamma \varepsilon_\sigma)} \{C_A\}_P^n - \left(\frac{1}{2} - \alpha_e\right) \frac{(\varepsilon_\beta v_\beta) \Delta t}{\Delta z (\varepsilon_\beta + \varepsilon_\gamma \varepsilon_\sigma)} \{C_A\}_E^n + \\
&+ \frac{\beta_e \Delta t (\varepsilon_\beta D^*)}{\Delta z^2 (\varepsilon_\beta + \varepsilon_\gamma \varepsilon_\sigma)} \{C_A\}_E^n + \left(\frac{1}{2} + \alpha_w\right) \frac{(\varepsilon_\beta v_\beta) \Delta t}{\Delta z (\varepsilon_\beta + \varepsilon_\gamma \varepsilon_\sigma)} \{C_A\}_W^n + \\
&+ \frac{\beta_w \Delta t (\varepsilon_\beta D^*)}{\Delta z^2 (\varepsilon_\beta + \varepsilon_\gamma \varepsilon_\sigma)} \{C_A\}_W^n - \frac{\varepsilon_\sigma a_V R_{mA} \Delta t}{(\varepsilon_\beta + \varepsilon_\gamma \varepsilon_\sigma)} \left(\frac{\{C_A\}_P^n}{K_A + \{C_A\}_P^n} \right)
\end{aligned} \tag{4.2-11}$$

A Equação (4.2-11) pode ser escrita na forma

$$A_P^* \{C_A\}_P^{n+1} = A_P \{C_A\}_P^n + A_E \{C_A\}_E^n + A_W \{C_A\}_W^n - S_P^\phi \tag{4.2-12}$$

onde:

$$A_P^* = 1 \tag{4.2-13}$$

$$\begin{aligned}
A_P &= 1 - \alpha_e \frac{(\varepsilon_\beta v_\beta) \Delta t}{\Delta z (\varepsilon_\beta + \varepsilon_\gamma \varepsilon_\sigma)} - \alpha_w \frac{(\varepsilon_\beta v_\beta) \Delta t}{\Delta z (\varepsilon_\beta + \varepsilon_\gamma \varepsilon_\sigma)} \\
&- \frac{\beta_e \Delta t (\varepsilon_\beta D^*)}{\Delta z^2 (\varepsilon_\beta + \varepsilon_\gamma \varepsilon_\sigma)} - \frac{\beta_w \Delta t (\varepsilon_\beta D^*)}{\Delta z^2 (\varepsilon_\beta + \varepsilon_\gamma \varepsilon_\sigma)}
\end{aligned} \tag{4.2-14}$$

$$A_E = \frac{\beta_e \Delta t (\varepsilon_\beta D^*)}{\Delta z^2 (\varepsilon_\beta + \varepsilon_\gamma \varepsilon_\sigma)} - \frac{1}{2} \frac{(\varepsilon_\beta v_\beta) \Delta t}{\Delta z (\varepsilon_\beta + \varepsilon_\gamma \varepsilon_\sigma)} + \alpha_e \frac{(\varepsilon_\beta v_\beta) \Delta t}{\Delta z (\varepsilon_\beta + \varepsilon_\gamma \varepsilon_\sigma)} \tag{4.2-15}$$

$$A_W = \frac{1}{2} \frac{(\varepsilon_\beta v_\beta) \Delta t}{\Delta z (\varepsilon_\beta + \varepsilon_\gamma \varepsilon_\sigma)} + \alpha_w \frac{(\varepsilon_\beta v_\beta) \Delta t}{\Delta z (\varepsilon_\beta + \varepsilon_\gamma \varepsilon_\sigma)} + \frac{\beta_w \Delta t (\varepsilon_\beta D^*)}{\Delta z^2 (\varepsilon_\beta + \varepsilon_\gamma \varepsilon_\sigma)} \tag{4.2-16}$$

$$S_P^\phi = \frac{\varepsilon_\sigma a_V R_{mA} \Delta t}{(\varepsilon_\beta + \varepsilon_\gamma \varepsilon_\sigma)} \left(\frac{\{C_A\}_P^n}{K_A + \{C_A\}_P^n} \right) \tag{4.2-17}$$

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 $\beta = 1$, quando isso acontece tem-se o esquema de diferenças centrais (CDS – *Central Differencing Scheme*).

Substituindo-se $\alpha = 0$ e $\beta = 1$, na Equação (4.2-11), e assumindo a formulação explícita, obtém-se a equação discretizada pelo Método de Volumes Finitos, utilizando-se o esquema CDS:

$$\begin{aligned} \{C_A\}_P^{n+1} &= \left(1 - \frac{2(\varepsilon_\beta D^*)\Delta t}{\Delta z^2(\varepsilon_\beta + \varepsilon_\gamma \varepsilon_\sigma)}\right) \{C_A\}_P^n + \\ &+ \left(\frac{(\varepsilon_\beta D^*)\Delta t}{\Delta z^2(\varepsilon_\beta + \varepsilon_\gamma \varepsilon_\sigma)} - \frac{(\varepsilon_\beta v_\beta)\Delta t}{2\Delta z(\varepsilon_\beta + \varepsilon_\gamma \varepsilon_\sigma)}\right) \{C_A\}_E^n + \\ &+ \left(\frac{(\varepsilon_\beta D^*)\Delta t}{\Delta z^2(\varepsilon_\beta + \varepsilon_\gamma \varepsilon_\sigma)} + \frac{(\varepsilon_\beta v_\beta)\Delta t}{2\Delta z(\varepsilon_\beta + \varepsilon_\gamma \varepsilon_\sigma)}\right) \{C_A\}_W^n - \\ &- \frac{\varepsilon_\sigma a_V R_{mA} \Delta t}{(\varepsilon_\beta + \varepsilon_\gamma \varepsilon_\sigma)} \left(\frac{\{C_A\}_P^n}{K_A + \{C_A\}_P^n}\right) \end{aligned} \quad (4.2-18)$$

A Equação (4.2-18) pode ser escrita na forma:

$$A_P^* \{C_A\}_P^{n+1} = A_P \{C_A\}_P^n + A_E \{C_A\}_E^n + A_W \{C_A\}_W^n - S_P^\phi \quad (4.2-19)$$

onde:

$$A_P^* = 1 \quad (4.2-20)$$

$$A_P = \left(1 - \frac{2(\varepsilon_\beta D^*)\Delta t}{\Delta z^2(\varepsilon_\beta + \varepsilon_\gamma \varepsilon_\sigma)}\right) \quad (4.2-21)$$

$$A_E = \left(\frac{(\varepsilon_\beta D^*)\Delta t}{\Delta z^2(\varepsilon_\beta + \varepsilon_\gamma \varepsilon_\sigma)} - \frac{(\varepsilon_\beta v_\beta)\Delta t}{2\Delta z(\varepsilon_\beta + \varepsilon_\gamma \varepsilon_\sigma)}\right) \quad (4.2-22)$$

$$A_W = \left(\frac{(\varepsilon_\beta D^*)\Delta t}{\Delta z^2(\varepsilon_\beta + \varepsilon_\gamma \varepsilon_\sigma)} + \frac{(\varepsilon_\beta v_\beta)\Delta t}{2\Delta z(\varepsilon_\beta + \varepsilon_\gamma \varepsilon_\sigma)}\right) \quad (4.2-23)$$

$$S_P^\phi = \frac{\varepsilon_\sigma a_v R_{mA} \Delta t}{(\varepsilon_\beta + \varepsilon_\gamma \varepsilon_\sigma)} \frac{\{C_A\}_P^n}{(K_A + \{C_A\}_P^n)} \quad (4.2-24)$$

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, onde que $\alpha = 0,5$ ou $\alpha = -0,5$ e $\beta = 0$, tem-se o esquema *upwind* para velocidades positivas e negativas, respectivamente. 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). Agora as funções de interpolação são escritas da seguinte forma:

$$\{C_A\}_e = \{C_A\}_P \quad (4.2-25)$$

$$\{C_A\}_w = \{C_A\}_W \quad (4.2-26)$$

O esquema WUDS acopla as vantagens dos esquemas CDS e UDS.

Substituindo-se as Equações (4.2-25) e (4.2-26) na Equação (4.2-3) e assumindo formulação explícita, obtém-se a equação discretizada pelo Método de Volumes Finitos, utilizando-se o esquema *upwind*:

$$\begin{aligned}
& \{C_A\}_P^{n+1} - \{C_A\}_P^n + \frac{(\varepsilon_\beta v_\beta) \Delta t}{\Delta z (\varepsilon_\beta + \varepsilon_\gamma \varepsilon_\sigma)} \{C_A\}_P^n - \frac{(\varepsilon_\beta v_\beta) \Delta t}{\Delta z (\varepsilon_\beta + \varepsilon_\gamma \varepsilon_\sigma)} \{C_A\}_W^n = \\
& = \frac{\Delta t (\varepsilon_\beta D^*)}{\Delta z^2 (\varepsilon_\beta + \varepsilon_\gamma \varepsilon_\sigma)} \{C_A\}_E^n - \frac{\Delta t (\varepsilon_\beta D^*)}{\Delta z^2 (\varepsilon_\beta + \varepsilon_\gamma \varepsilon_\sigma)} \{C_A\}_P^n - \\
& \frac{\Delta t (\varepsilon_\beta D^*)}{\Delta z^2 (\varepsilon_\beta + \varepsilon_\gamma \varepsilon_\sigma)} \{C_A\}_P^n + \frac{\Delta t (\varepsilon_\beta D^*)}{\Delta z^2 (\varepsilon_\beta + \varepsilon_\gamma \varepsilon_\sigma)} \{C_A\}_W^n - \\
& - \frac{\varepsilon_\sigma a_V R_{mA} \Delta t}{(\varepsilon_\beta + \varepsilon_\gamma \varepsilon_\sigma)} \left(\frac{\{C_A\}_P^n}{K_A + \{C_A\}_P^n} \right)
\end{aligned} \tag{4.2-27}$$

A Equação (4.2-29) pode ser escrita na forma

$$A_P^* \{C_A\}_P^{n+1} = A_P \{C_A\}_P^n + A_E \{C_A\}_E^n + A_W \{C_A\}_W^n - S_P^\phi \tag{4.2-28}$$

onde:

$$A_P^* = 1 \tag{4.2-29}$$

$$A_P = \left(1 - \frac{(\varepsilon_\beta v_\beta) \Delta t}{\Delta z (\varepsilon_\beta + \varepsilon_\gamma \varepsilon_\sigma)} - \frac{2 \Delta t (\varepsilon_\beta D^*)}{\Delta z^2 (\varepsilon_\beta + \varepsilon_\gamma \varepsilon_\sigma)} \right) \tag{4.2-30}$$

$$A_E = \left(\frac{\Delta t (\varepsilon_\beta D^*)}{\Delta z^2 (\varepsilon_\beta + \varepsilon_\gamma \varepsilon_\sigma)} \right) \tag{4.2-31}$$

$$A_W = \left(\frac{\Delta t (\varepsilon_\beta D^*)}{\Delta z^2 (\varepsilon_\beta + \varepsilon_\gamma \varepsilon_\sigma)} + \frac{(\varepsilon_\beta v_\beta) \Delta t}{\Delta z (\varepsilon_\beta + \varepsilon_\gamma \varepsilon_\sigma)} \right) \tag{4.2-32}$$

$$S_P^\phi = \frac{\varepsilon_\sigma a_V R_{mA} \Delta t}{(\varepsilon_\beta + \varepsilon_\gamma \varepsilon_\sigma)} \left(\frac{\{C_A\}_P^n}{K_A + \{C_A\}_P^n} \right) \tag{4.2-33}$$

A discretização da condição de contorno, expressa pela Equação (3.3-10), fornece:

$$C_A|_P = C_A|_W \tag{4.2-34}$$

4.2.2.2 Discretização do Modelo de Duas Equações.

Para discretizar as equações para as concentrações médias na macroescala, equação para a fase líquida e a equação para a fase sólida, retomar-se-ão às Equações (3.2-260) e (3.2-261). Nesta seção serão utilizadas novas notações para as concentrações médias apresentadas pelas Equações (4.2-35) e (4.2-36).

$$\langle C_{A\beta} \rangle^\beta = C_{A\beta} \quad (4.2-35)$$

$$\langle C_{A\sigma} \rangle^\sigma = C_{A\sigma} \quad (4.2-36)$$

Portanto as Equações (3.2-260) e (3.2-261), escritas com a nova notação, na forma unidimensional e considerando as hipóteses listadas nesta seção, são apresentadas abaixo:

Fase Líquida:

$$\varepsilon_\beta \frac{\partial C_{A\beta}}{\partial t} + \varepsilon_\beta v_\beta \frac{\partial C_{A\beta}}{\partial z} = \varepsilon_\beta \mathcal{D}_\beta^* \frac{\partial}{\partial z} \left(\frac{\partial C_{A\beta}}{\partial z} \right) - a_v|_{\beta\sigma} h(C_{A\beta} - C_{A\sigma}) \quad (4.2-37)$$

Fase Sólida:

$$\begin{aligned} \varepsilon_\gamma \varepsilon_\sigma \frac{\partial C_{A\sigma}}{\partial t} = \frac{\varepsilon_\sigma \mathcal{D}_\sigma^*}{r^2} \frac{\partial}{\partial r} \left(r^2 \frac{\partial C_{A\sigma}}{\partial r} \right) + a_v|_{\beta\sigma} h(C_{A\beta} - C_{A\sigma}) - \\ - a_v|_{\gamma\sigma} R_{mA\sigma} \varepsilon_\sigma \frac{C_{A\sigma}}{K_{A\sigma} + C_{A\sigma}} \end{aligned} \quad (4.2-38)$$

O termo de transferência de massa entre as fases apresentado na Equação (4.2-38), segundo termo a direita, é referente a igualdade de fluxo entre as fases, logo deve ser desprezado para os pontos internos da partícula, somente é considerado, na condição de contorno na interface biofilme/líquido.

Para se tornar mais simples o entendimento, será realizada a discretização da equação para a fase fluida por primeiro, e após, para a fase sólida.

Discretização para a fase fluida

A integração da Equação (4.2-37) no tempo e no espaço, conforme descrito por Maliska (1995), é apresentada na Equação (4.2-39).

$$\begin{aligned} & \int_t^{t+\Delta t} \int_w^e \frac{\partial C_{A\beta}}{\partial t} dz dt + \int_t^{t+\Delta t} \int_w^e \left(v_\beta \frac{\partial C_{A\beta}}{\partial z} \right) dz dt = \\ & = \int_t^{t+\Delta t} \int_w^e \mathcal{S}_\beta^* \frac{\partial}{\partial z} \left(\frac{\partial C_{A\beta}}{\partial z} \right) dz dt - \int_t^{t+\Delta t} \int_w^e \left(\frac{a_v|_{\beta\sigma} h}{\varepsilon_\beta} (C_{A\beta} - C_{A\sigma}) \right) dz dt \end{aligned} \quad (4.2-39)$$

O termo transiente, difusivo, convectivo e o termo de transferência de massa entre as fases, apresentados na Equação (4.2-39), são integrados no espaço e no tempo, e o resultado é dado pela Equação (4.2-40):

$$\begin{aligned} & \left(C_{A\beta}|_P^{n+1} - C_{A\beta}|_P^n \right) \Delta z + \left((v_\beta C_{A\beta})|_e^{n+\theta} - (v_\beta C_{A\beta})|_w^{n+\theta} \right) \Delta t = \\ & \mathcal{S}_\beta^* \left[\left(\frac{\partial C_{A\beta}}{\partial z} \right)|_e^{n+\theta} - \left(\frac{\partial C_{A\beta}}{\partial z} \right)|_w^{n+\theta} \right] \Delta t - \frac{a_v|_{\beta\sigma} h}{\varepsilon_\beta} \left(C_{A\beta}|_P^n - C_{A\sigma}|_P^n \right) \Delta z \Delta t \end{aligned} \quad (4.2-40)$$

A função de interpolação utilizada na fase fluida será o esquema *upwind* (UDS) para o termo convectivo, com o objetivo de evitar coeficientes negativos, e diferenças centrais (CDS) para o termo difusivo. Para o esquema UDS, o valor de $C_{A\beta}$ nas faces do volume de controle é aproximado na face e pela Equação (4.2-41), e na face w pela Equação (4.2-42).

$$C_{A\beta}|_e = C_{A\beta}|_P \quad (4.2-41)$$

$$C_{A\beta}|_w = C_{A\beta}|_W \quad (4.2-42)$$

Substituindo-se as funções de interpolação dadas pelas Equações (4.21-53) e (4.2-42) no termo convectivo; as Equações (4.2-6) e (4.2-7), tomando $\beta = 1$, no termo difusivo; dividindo-se a equação resultante por Δz ; isolando os termos em comum; e assumindo formulação

explícita, obtém-se a equação discretizada pelo Método de Volumes Finitos:

$$\begin{aligned}
 C_{A\beta}|_P^{n+1} &= C_{A\beta}|_P^n - \frac{v_\beta \Delta t}{\Delta z} C_{A\beta}|_P^n - \frac{2 \mathcal{S}_\beta^* \Delta t}{\Delta z^2} C_{A\beta}|_P^n + \\
 &+ \frac{\mathcal{S}_\beta^* \Delta t}{\Delta z^2} C_{A\beta}|_E^n + \frac{v_\beta \Delta t}{\Delta z} C_{A\beta}|_W^n + \frac{\mathcal{S}_\beta^* \Delta t}{\Delta z^2} C_{A\beta}|_W^n - \\
 &- \frac{a_v|_{\beta\sigma} h}{\varepsilon_\beta} \Delta t (C_{A\beta}|_P^n - C_{A\sigma}|_P^n)
 \end{aligned} \tag{4.2-43}$$

A Equação (4.2-43) pode ser escrita na seguinte forma:

$$A_P^* C_{A\beta}|_P^{n+1} = A_P C_{A\beta}|_P^n + A_E C_{A\beta}|_E^n + A_W C_{A\beta}|_W^n + S_P^\phi \tag{4.2-44}$$

onde:

$$A_P^* = 1 \tag{4.2-45}$$

$$A_P = \left[1 - \frac{v_\beta \Delta t}{\Delta z} - \frac{2 \mathcal{S}_\beta^* \Delta t}{\Delta z^2} \right] \tag{4.2-46}$$

$$A_E = \left[\frac{\mathcal{S}_\beta^* \Delta t}{\Delta z^2} \right] \tag{4.2-47}$$

$$A_W = \left[\frac{v_\beta \Delta t}{\Delta z} + \frac{\mathcal{S}_\beta^* \Delta t}{\Delta z^2} \right] \tag{4.2-48}$$

$$S_P^\phi = \left[- \frac{a_v|_{\beta\sigma} h \Delta t}{\varepsilon_\beta} (C_{A\beta}|_P^n - C_{A\sigma}|_P^n) \right] \tag{4.2-49}$$

Condições de contorno da fase fluida

O procedimento mais adequado, devido ao seu embasamento físico e a possibilidade de generalização para sistemas coordenados mais complexos, é realizar a integração das equações de conservação também para os volumes de fronteira, da mesma forma realizada para os volumes

internos, respeitando a condição de contorno existente. Assim, não existe aumento no número de equações e as condições de contorno ficam embutidas nas equações para os volumes de fronteira (MALISKA, 1995).

• Entrada na coluna

A condição de contorno na entrada da coluna é a condição de concentração prescrita, ou seja, é igual à concentração de alimentação.

Logo, partindo da Equação (4.2-40) e fazendo $C_{A\beta}|_{f_w}^n = C_{A\beta 0}$, e

$$\left(\frac{\partial C_{A\beta}}{\partial z} \right)_{f_w}^n = \frac{C_{A\beta}|_P^n - C_{A\beta}|_{f_w}^n}{\Delta z/2}, \text{ onde } f_w \text{ é na fronteira oeste, diferente de}$$

W, que é o ponto central, e $C_{A\beta 0}$ é a concentração da espécie química A na entrada da coluna, logo a Equação (4.2-40) resulta na Equação (4.2-50).

$$\begin{aligned} C_{A\beta}|_P^{n+1} = & C_{A\beta}|_P^n - \frac{v_\beta \Delta t}{\Delta z} C_{A\beta}|_P^n - \frac{\mathcal{D}_\beta^* \Delta t}{\Delta z^2} C_{A\beta}|_P^n - \\ & - \frac{\mathcal{D}_\beta^* \Delta t}{\Delta z} \left(\frac{C_{A\beta}|_P^n}{\Delta z/2} \right) + \frac{\mathcal{D}_\beta^* \Delta t}{\Delta z^2} C_{A\beta}|_E^n + \frac{v_\beta \Delta t}{\Delta z} C_{A\beta 0} + \\ & + \frac{\mathcal{D}_\beta^* \Delta t}{\Delta z} \left(\frac{C_{A\beta 0}}{\Delta z/2} \right) - \frac{a_v|_{\beta\sigma} h \Delta t}{\varepsilon_\beta} (C_{A\beta}|_P^n - C_{A\sigma}|_P^n) \end{aligned} \quad (4.2-50)$$

A Equação (4.2-50) pode ser escrita na forma:

$$A_p^* C_{A\beta}|_P^{n+1} = A_p C_{A\beta}|_P^n + A_E C_{A\beta}|_E^n + S_p^\phi \quad (4.2-51)$$

onde:

$$A_p^* = 1 \quad (4.2-52)$$

$$A_p = \left[1 - \frac{v_\beta \Delta t}{\Delta z} - \frac{3 \mathcal{D}_\beta^* \Delta t}{\Delta z^2} \right] \quad (4.2-53)$$

$$A_E = \left[\frac{\mathcal{S}_\beta^* \Delta t}{\Delta z^2} \right] \quad (4.2-54)$$

$$S_P^\phi = \left[\left(\frac{v_\beta \Delta t}{\Delta z} + \frac{2\mathcal{S}_\beta^* \Delta t}{\Delta z^2} \right) C_{A\beta 0} - \frac{a_v|_{\beta\sigma} h \Delta t}{\varepsilon_\beta} \left(C_{A\beta}|_P^n - C_{A\sigma}|_P^n \right) \right] \quad (4.2-55)$$

• Saída da coluna

A condição de contorno utilizada na saída da coluna é a condição de simetria, ou derivada nula. Novamente, partindo da Equação (4.2-40)

e fazendo $C_{A\beta}|_e^n = C_{A\beta}|_P^n$ e $\left(\frac{\partial C_{A\beta}}{\partial z} \right)|_e^n = 0$, a Equação (4.2-40) resulta na Equação (4.2-56).

$$\begin{aligned} C_{A\beta}|_P^{n+1} &= C_{A\beta}|_P^n - \frac{v_\beta \Delta t}{\Delta z} C_{A\beta}|_P^n - \frac{\mathcal{S}_\beta^* \Delta t}{\Delta z^2} C_{A\beta}|_P^n + \\ &+ \frac{\mathcal{S}_\beta^* \Delta t}{\Delta z^2} C_{A\beta}|_W^n + \frac{v_\beta \Delta t}{\Delta z} C_{A\beta}|_W^n - \frac{a_v|_{\beta\sigma} h \Delta t}{\varepsilon_\beta} \left(C_{A\beta}|_P^n - C_{A\sigma}|_P^n \right) \end{aligned} \quad (4.2-56)$$

A Equação (4.2-56) pode ser escrita na forma:

$$A_P^* C_{A\beta}|_P^{n+1} = A_P C_{A\beta}|_P^n + A_W C_{A\beta}|_W^n + S_P^\phi \quad (4.2-57)$$

onde:

$$A_P^* = 1 \quad (4.2-58)$$

$$A_P = \left[1 - \frac{v_\beta \Delta t}{\Delta z} - \frac{\mathcal{S}_\beta^* \Delta t}{\Delta z^2} \right] \quad (4.2-59)$$

$$A_W = \left[\frac{v_\beta \Delta t}{\Delta z} + \frac{\mathcal{S}_\beta^* \Delta t}{\Delta z^2} \right] \quad (4.2-60)$$

$$S_p^\phi = \left[-\frac{a_v|_{\beta\sigma} h\Delta t}{\varepsilon_\beta} (C_{A\beta}|_p^n - C_{A\sigma}|_p^n) \right] \quad (4.2-61)$$

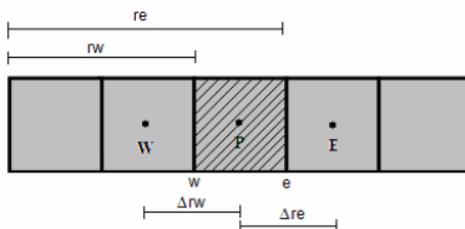
Discretização para a fase sólida

O tratamento numérico proposto para o modelo da fase sólida é o mesmo utilizado no modelo da fase fluida, ou seja, a Equação (4.2-38), sujeita às condições inicial e de contorno, foi resolvida numericamente através do Método dos Volumes Finitos (MALISKA, 1995). Adotou-se a formulação explícita na integração de todos os volumes de controle utilizados (W , P e E). Empregou-se o esquema de interpolação CDS, para avaliar as propriedades nas interfaces dos volumes de controle.

Conforme já comentado nas hipóteses simplificadoras, assume-se que a partícula é uma esfera, que a concentração varia somente na direção radial e não há adsorção no interior da partícula, apenas reação seguindo o modelo cinético de Michaelis-Menten.

Na Figura 4.2 é mostrado de forma didática dos volumes de controle para a partícula.

Figura 4.2 – Volume de controle para a integração da equação para a fase sólida (biopartícula).



A integração da Equação (4.2-38), no tempo e no espaço, é apresentada na Equação (4.2-62).

$$\begin{aligned}
& \int_t^{t+\Delta t} \int_w^e \left(\frac{\partial C_{A\sigma}}{\partial t} \right) 4\pi r^2 dr dt = \int_t^{t+\Delta t} \int_w^e \left[\frac{\mathcal{D}_\sigma^*}{\varepsilon_\gamma r^2} \frac{\partial}{\partial r} \left(r^2 \frac{\partial C_{A\sigma}}{\partial r} \right) \right] 4\pi r^2 dr dt + \\
& + \int_t^{t+\Delta t} \int_w^e \left(\frac{a_v|_{\beta\sigma}}{\varepsilon_\gamma \varepsilon_\sigma} h (C_{A\beta} - C_{A\sigma}) \right) 4\pi r^2 dr dt - \\
& - \int_t^{t+\Delta t} \int_w^e \left(\frac{a_v|_{\gamma\kappa} R_{mA\sigma}}{\varepsilon_\gamma} \frac{C_{A\sigma}}{K_{A\sigma} + C_{A\sigma}} \right) 4\pi r^2 dr dt
\end{aligned} \tag{4.2-62}$$

Assim, como para a equação da fase fluida, para encontrar as equações aproximadas é necessário integrar cada termo da Equação (4.2-62), no espaço e no tempo. O resultado desta integração é apresentado a seguir:

$$\begin{aligned}
C_{A\sigma}|_P^{n+1} - C_{A\sigma}|_P^n &= \frac{4\pi r_e^2 \Delta t \mathcal{D}_\sigma^*}{\varepsilon_\gamma \Delta V} \left(\frac{\partial C_{A\sigma}}{\partial r} \right)_e^n - \frac{4\pi r_w^2 \Delta t \mathcal{D}_\sigma^*}{\varepsilon_\gamma \Delta V} \left(\frac{\partial C_{A\sigma}}{\partial r} \right)_w^n + \\
& + \frac{a_v|_{\beta\sigma}}{\varepsilon_\gamma \varepsilon_\sigma} h \Delta t (C_{A\beta}|_P^n - C_{A\sigma}|_P^n) - \left(\frac{a_v|_{\gamma\kappa} R_{mA\sigma}}{\varepsilon_\gamma} \frac{C_{A\sigma}|_P^n}{K_A + C_{A\sigma}|_P^n} \right) \Delta t
\end{aligned} \tag{4.2-63}$$

Para o caso da fase sólida, onde a equação não apresenta o termo convectivo, pode-se utilizar a função de interpolação CDS.

Substituindo-se as funções de interpolação dadas pelas Equações (4.2-6) e (4.2-7), em que $\beta = 1$, na Equação (4.2-63), para a formulação explícita, tem-se a equação discretizada do Método de Volumes Finitos:

$$\begin{aligned}
C_{A\sigma}|_P^{n+1} &= C_{A\sigma}|_P^n - \left(\frac{4\pi r_e^2 \Delta t \mathcal{D}_\sigma^*}{\varepsilon_\gamma \Delta r \Delta V} \right) C_{A\sigma}|_P^n - \left(\frac{4\pi r_w^2 \Delta t \mathcal{D}_\sigma^*}{\varepsilon_\gamma \Delta r \Delta V} \right) C_{A\sigma}|_P^n + \\
& + \left(\frac{4\pi r_e^2 \Delta t \mathcal{D}_\sigma^*}{\varepsilon_\gamma \Delta r \Delta V} \right) C_{A\sigma}|_E^n + \left(\frac{4\pi r_w^2 \Delta t \mathcal{D}_\sigma^*}{\varepsilon_\gamma \Delta r \Delta V} \right) C_{A\sigma}|_W^n + \\
& + \frac{a_v|_{\beta\sigma}}{\varepsilon_\gamma \varepsilon_\sigma} h \Delta t (C_{A\beta}|_P^n - C_{A\sigma}|_P^n) - \left(\frac{a_v|_{\gamma\kappa} R_{mA\sigma}}{\varepsilon_\gamma} \frac{C_{A\sigma}|_P^n}{K_A + C_{A\sigma}|_P^n} \right) \Delta t
\end{aligned} \tag{4.2-64}$$

A Equação (4.2-64) pode ser escrita como:

$$A_p^* C_{A\sigma} \Big|_P^{n+1} = A_p C_{A\sigma} \Big|_P^n + A_E C_{A\sigma} \Big|_E^n + A_W C_{A\sigma} \Big|_W^n + S_P^\phi \quad (4.2-65)$$

onde:

$$A_p^* = 1 \quad (4.2-66)$$

$$A_p = 1 - \left(\frac{4\pi r_e^2 \Delta t \mathcal{D}_\sigma^*}{\varepsilon_\gamma \Delta r \Delta V} \right) - \left(\frac{4\pi r_w^2 \Delta t \mathcal{D}_\sigma^*}{\varepsilon_\gamma \Delta r \Delta V} \right) \quad (4.2-67)$$

$$A_E = \left(\frac{4\pi r_e^2 \Delta t \mathcal{D}_\sigma^*}{\varepsilon_\gamma \Delta r \Delta V} \right) \quad (4.2-68)$$

$$A_W = \left(\frac{4\pi r_w^2 \Delta t \mathcal{D}_\sigma^*}{\varepsilon_\gamma \Delta r \Delta V} \right) \quad (4.2-69)$$

$$S_P^\phi = \frac{a_v \Big|_{\beta\sigma} h}{\varepsilon_\gamma \varepsilon_\sigma} \Delta t \left(C_{A\beta} \Big|_P^n - C_{A\sigma} \Big|_P^n \right) - \left(\frac{a_v \Big|_{\gamma\kappa} R_{m\Lambda\sigma}}{\varepsilon_\gamma} \frac{C_{A\sigma} \Big|_P^n}{K_A + C_{A\sigma} \Big|_P^n} \right) \Delta t \quad (4.2-70)$$

A Equação (4.2-70) representa o termo fonte, sendo uma parcela referente à reação química no biofilme e outra referente à transferência de massa entre as fases sólida e líquida. Como está se discretizando a equação para os pontos internos da partícula, o termo de transferência de massa entre as fases é igual a zero, pois este termo refere-se a igualdade de fluxo entre as fases, logo ele faz parte de uma condição de contorno, então a Equação (4.2-70) é expressa como:

$$S_P^\phi = - \left(\frac{a_v \Big|_{\gamma\kappa} R_{m\Lambda\sigma}}{\varepsilon_\gamma} \frac{C_{A\sigma} \Big|_P^n}{K_A + C_{A\sigma} \Big|_P^n} \right) \Delta t \quad (4.2-71)$$

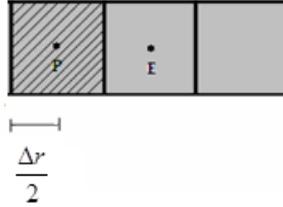
Condições de contorno da fase sólida

- Na interface suporte-biofilme

A condição de contorno utilizada na interface suporte-biofilme é a condição de derivada nula. A Figura 4.3 ilustra o volume de controle

para a integração da equação para a fase sólida no volume adjacente à interface suporte-biofilme:

Figura 4.3 - Volume de controle adjacente à interface suporte-biofilme para a integração da equação de conservação para a fase sólida.



Da mesma forma que na fase fluida, incorporam-se as condições de contorno na equação principal, neste caso, também não é levando em conta o termo de transferência de massa entre as fases. Reescrevendo a

Equação (4.2-63) e, fazendo $\left(\frac{\partial C_{A\sigma}}{\partial r}\right)_{fw}^n = 0$, tem-se:

$$C_{A\sigma}|_P^{n+1} - C_{A\sigma}|_P^n = \frac{(4\pi r_e^2 \Delta t \mathcal{D}_\sigma^*)}{\varepsilon_\gamma \Delta V} \left(\frac{\partial C_{A\sigma}}{\partial r}\right)_e^n + \frac{a_v|_{\beta\sigma} h}{\varepsilon_\gamma \varepsilon_\sigma} \Delta t (C_{A\beta}|_P^n - C_{A\sigma}|_P^n) - \left(\frac{a_v|_{\gamma\kappa} R_{m\Lambda\sigma}}{\varepsilon_\gamma} \frac{C_{A\sigma}|_P^n}{K_A + C_{A\sigma}|_P^n}\right) \Delta t \quad (4.2-72)$$

Substituindo a função de interpolação, Equação (4.2-6), no primeiro termo a direita da Equação (4.2-71), e agrupando os termos em comum, tem-se:

$$C_{A\sigma}|_P^{n+1} = C_{A\sigma}|_P^n - \left(\frac{4\pi r_e^2 \Delta t \mathcal{D}_\sigma^*}{\varepsilon_\gamma \Delta r \Delta V}\right) C_{A\sigma}|_P^n + \left(\frac{4\pi r_e^2 \Delta t \mathcal{D}_\sigma^*}{\varepsilon_\gamma \Delta r \Delta V}\right) C_{A\sigma}|_E^n + \frac{a_v|_{\beta\sigma} h}{\varepsilon_\gamma \varepsilon_\sigma} \Delta t (C_{A\beta}|_P^n - C_{A\sigma}|_P^n) - \left(\frac{a_v|_{\gamma\kappa} R_{m\Lambda\sigma}}{\varepsilon_\gamma} \frac{C_{A\sigma}|_P^n}{K_A + C_{A\sigma}|_P^n}\right) \Delta t \quad (4.2-73)$$

A Equação (4.2-73) pode ser escrita como:

$$A_P^* C_{A\sigma}|_P^{n+1} = A_P C_{A\sigma}|_P^n + A_E C_{A\sigma}|_E^n + S_P^\phi \quad (4.2-74)$$

onde:

$$A_p^* = 1 \quad (4.2-75)$$

$$A_p = 1 - \left(\frac{4\pi r_e^2 \Delta t \mathcal{D}_\sigma^*}{\varepsilon_\gamma \Delta r \Delta V} \right) \quad (4.2-76)$$

$$A_E = \left(\frac{4\pi r_e^2 \Delta t \mathcal{D}_\sigma^*}{\varepsilon_\gamma \Delta r \Delta V} \right) \quad (4.2-77)$$

$$S_p^\phi = \frac{a_v|_{\beta\sigma} h}{\varepsilon_\gamma \varepsilon_\sigma} \Delta t (C_{A\beta}|_P^n - C_{A\sigma}|_P^n) - \left(\frac{a_v|_{\gamma\kappa} R_{mA\sigma}}{\varepsilon_\gamma} \frac{C_{A\sigma}|_P^n}{K_A + C_{A\sigma}|_P^n} \right) \Delta t \quad (4.2-78)$$

Novamente desprezando o termo de transferência de massa entre as fases, a Equação (4.2-78) é expressa como:

$$S_p^\phi = - \left(\frac{a_v|_{\gamma\kappa} R_{mA\sigma}}{\varepsilon_\gamma} \frac{C_{A\sigma}|_P^n}{K_A + C_{A\sigma}|_P^n} \right) \Delta t \quad (4.2-79)$$

- Na interface biofilme-líquido

A condição de contorno utilizada na interface biofilme-líquido é a condição de igualdade dos fluxos na fronteira, conhecida como condição de Robin, dada pela Equação (4.2-80).

$$\mathcal{D}_\sigma^* \frac{\partial C_{A\sigma}}{\partial r} \Big|_{r=R} = h(C_{A\beta} - C_{A\sigma}) \quad (4.2-80)$$

A Figura 4.4 ilustra o volume de controle para a integração da equação para a fase sólida no volume adjacente à interface biofilme-líquido.

Figura 4.4 – Volume de controle adjacente à interface biofilme-líquido para a integração da equação de conservação para a fase sólida.



Reescrevendo-se novamente a Equação (4.2-63):

$$\begin{aligned}
 C_{A\sigma}|_P^{n+1} - C_{A\sigma}|_P^n &= \overbrace{\left(\frac{4\pi r_e^2 \Delta t \mathcal{S}_\sigma^*}{\varepsilon_\gamma \Delta V} \left(\frac{\partial C_{A\sigma}}{\partial r} \right) \right)}^{\text{condição de contorno}} \Big|_e^n - \\
 &- \frac{(4\pi r_w^2 \Delta t \mathcal{S}_\sigma^*)}{\varepsilon_\gamma \Delta V} \left(\frac{\partial C_{A\sigma}}{\partial r} \right) \Big|_w^n + \frac{a_v|_{\beta\sigma} h}{\varepsilon_\gamma \varepsilon_\sigma} \Delta t (C_{A\beta}|_P^n - C_{A\sigma}|_P^n) - \\
 &- \left(\frac{a_v|_{\kappa} R_{mA\sigma}}{\varepsilon_\gamma} \frac{C_{A\sigma}|_P^n}{K_A + C_{A\sigma}|_P^n} \right) \Delta t
 \end{aligned} \quad (4.2-63a)$$

Substituindo-se a Equação (4.2-80) e a função de interpolação, Equação (4.2-7), na Equação (4.2-63a), e rearranjando-a, resulta:

$$\begin{aligned}
 C_{A\sigma}|_P^{n+1} &= C_{A\sigma}|_P^n - \left(\frac{4\pi r_w^2 \Delta t \mathcal{S}_\sigma^*}{\varepsilon_\gamma \Delta r \Delta V} \right) C_{A\sigma}|_P^n + \left(\frac{4\pi r_w^2 \Delta t \mathcal{S}_\sigma^*}{\varepsilon_\gamma \Delta r \Delta V} \right) C_{A\sigma}|_W^n + \\
 &+ \frac{(4\pi r_e^2 \Delta t)}{\varepsilon_\gamma \Delta V} h (C_{A\beta}|_P^n - C_{A\sigma}|_P^n) + \frac{a_v|_{\beta\sigma} h}{\varepsilon_\gamma \varepsilon_\sigma} \Delta t (C_{A\beta}|_P^n - C_{A\sigma}|_P^n) - \\
 &- \left(\frac{a_v|_{\kappa} R_{mA\sigma}}{\varepsilon_\gamma} \frac{C_{A\sigma}|_P^n}{K_A + C_{A\sigma}|_P^n} \right) \Delta t
 \end{aligned} \quad (4.2-81)$$

A Equação (4.2-81) pode ser escrita na forma:

$$A_P^* C_{A\sigma}|_P^{n+1} = A_P C_{A\sigma}|_P^n + A_W C_{A\sigma}|_W^n + S_P^\phi \quad (4.2-82)$$

onde:

$$A_p^* = 1 \quad (4.2-83)$$

$$A_p = 1 - \left(\frac{4\pi r_w^2 \Delta t \mathcal{D}_\sigma^*}{\varepsilon_\gamma \Delta r \Delta V} \right) \quad (4.2-84)$$

$$A_w = \left(\frac{4\pi r_w^2 \Delta t \mathcal{D}_\sigma^*}{\varepsilon_\gamma \Delta r \Delta V} \right) \quad (4.2-85)$$

$$S_p^\phi = \frac{(4\pi r_e^2 \Delta t)}{\varepsilon_\gamma \Delta V} h \left(C_{A\beta} \Big|_P^n - C_{A\sigma} \Big|_P^n \right) + \frac{a_v \Big|_{\beta\sigma} h}{\varepsilon_\gamma \varepsilon_\sigma} \Delta t \left(C_{A\beta} \Big|_P^n - C_{A\sigma} \Big|_P^n \right) - \left(\frac{a_v \Big|_{\gamma\kappa} R_{m\Lambda\sigma}}{\varepsilon_\gamma} \frac{C_{A\sigma} \Big|_P^n}{K_A + C_{A\sigma} \Big|_P^n} \right) \Delta t \quad (4.2-86)$$

Quanto às condições iniciais, será suposto que no início do processo a concentração em qualquer ponto do biorreator é zero.

4.2.3 Algoritmo para Solução Numérica dos Modelos Propostos

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, de forma que a solução independa deste parâmetro.

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

CAPÍTULO V – MATERIAL E MÉTODOS

Neste capítulo, são descritos os equipamentos e materiais utilizados para a realização deste trabalho de pesquisa, bem como os procedimentos experimentais adotados. Apresentam-se, também, os métodos adotados para a análise das amostras, para a quantificação do biofilme, e as análises no MEV.

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 e no Laboratório de Toxicologia – LABTOX – da Área de Ciências da Saúde da Universidade Comunitária Regional de Chapecó.

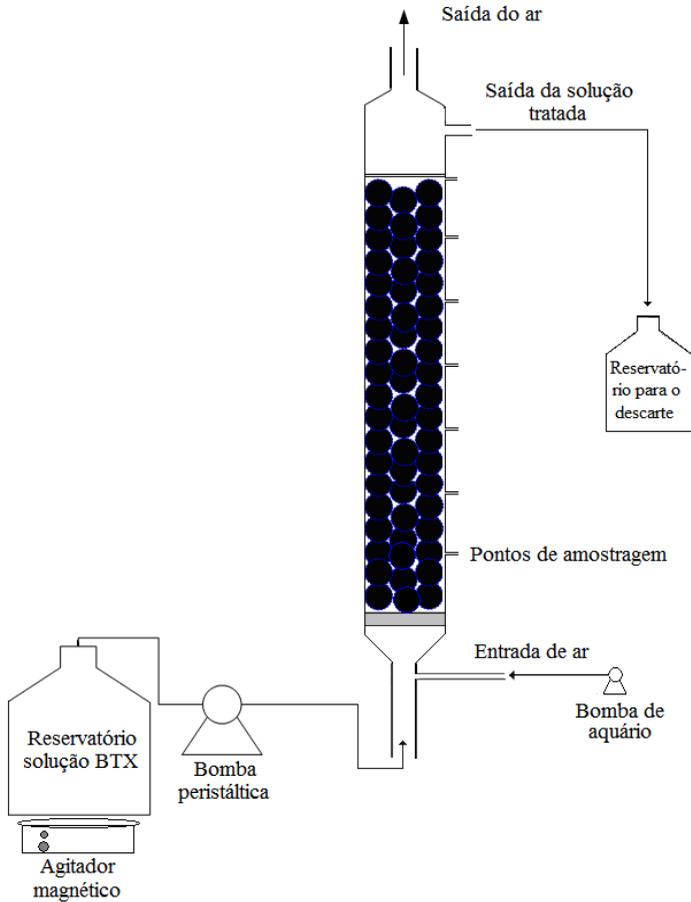
5.1 MATERIAL

5.1.1 Configuração do Reator Aeróbio Contínuo

Para os ensaios da biodegradação aeróbia dos compostos BTX em um sistema contínuo, em escala de bancada, utilizou-se uma coluna de vidro com diâmetro interno de 3 cm e 50 cm de altura, com um volume total de aproximadamente 354 mL, de fluxo contínuo ascendente, com 7 pontos de coleta distribuídos pela coluna.

Fez-se uso de um agitador magnético, marca Dist modelo DI03 para agitar a solução de nutrientes, de uma bomba de aquário, marca Big Air modelo A420, para oxigenar a coluna, e de uma bomba peristáltica, marca Gilson modelo Miniplus 3, para alimentar a coluna. Um esquema do aparato experimental é apresentado na Figura 5.1.

Figura 5.1 – Esquema do sistema contínuo.



5.1.2 Configuração dos Reactores em Batelada

Os ensaios para a obtenção das cinéticas de biodegradação dos compostos BTX foram realizados utilizando-se biorreatores em batelada, escala de bancada, constituídos por erlenmeyers de 250 mL. Os biorreatores foram vedados com tampa de politetrafluoretileno, com uma seringa acoplada para retirada das amostras, conforme mostra o esquema apresentado na Figura 5.2.

Figura 5.2 – Esquema do biorreator utilizado nos ensaios em batelada.



5.1.3 Material Suporte para Imobilização da Biomassa – Carvão Ativado

Como material suporte para a imobilização da biomassa, foram utilizadas partículas de carvão ativado do tipo ECOCARBO 106-90, cedidas pela Indústria Carbomafra. Estas partículas apresentaram diâmetro médio de 1,651 mm e densidade aparente de 1.176 kg.m^{-3} . A massa de carvão ativado “virgem” e seco, ou seja, sem biofilme, utilizada foi de 5 g para cada erlenmeyer e 175 g para a coluna. A finalidade principal do material suporte neste estudo é de permitir um acúmulo de grande quantidade de biomassa, com o consequente aumento do tempo de retenção celular no biorreator.

O carvão ativado é um material poroso, de origem natural, que possui grande área específica podendo variar de 500 a $3000 \text{ m}^2.\text{g}^{-1}$, dependendo do tamanho e da distribuição dos poros no material (RODRIGUEZ-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.

5.1.4 Solução de Macro e Micro Nutrientes

A solução de nutrientes, designada de meio mineral, era composta de: $\text{MgSO}_4.6\text{H}_2\text{O}$ (464 mg.L^{-1}), K_2HPO_4 (500 mg.L^{-1}), KH_2PO_4 (500 mg.L^{-1}), $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ (500 mg.L^{-1}), $\text{CaCl}_2.2\text{H}_2\text{O}$ ($9,8 \text{ mg.L}^{-1}$), $\text{MnSO}_4.\text{H}_2\text{O}$ (10 mg.L^{-1}), $\text{Fe}(\text{NH}_4)_2(\text{SO}_4).6\text{H}_2\text{O}$ (8 mg.L^{-1}),

ZnSO₄.7H₂O (2 mg.L⁻¹), H₃BO₃ (1 mg.L⁻¹), CuSO₄.5H₂O (0,5 mg.L⁻¹). Todos os reagentes foram pesados em uma balança analítica da marca Shimadzu modelo AW 220 e após dissolvidos em água destilada. Como fonte de oxigênio, utilizou-se H₂O₂ (30 µL), numa concentração de 30% em massa, nos biorreatores em batelada medido com pipetas de precisão da marca Eppendorf de 100 µL, e uma bomba de aquário fornecia oxigênio para a coluna. O pH da solução do meio mineral é 7,0.

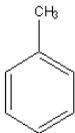
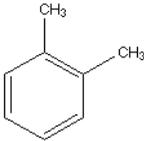
5.1.5 Compostos Orgânicos

Benzeno, tolueno e *o*-xileno foram selecionados como fonte de carbono para os micro-organismos neste estudo, pois são os poluentes mais representativos no efluente da indústria petroquímica por serem os compostos orgânicos mais hidrossolúveis do petróleo.

Para a realização deste trabalho foram utilizados os compostos benzeno da marca Fluka, padrão HPLC, tolueno da marca Vetec padrão UV/HPLC e o *o*-xileno da marca Sigma Aldrich padrão HPLC.

A Tabela 5.1 apresenta a estrutura e a massa molar dos compostos BTX.

Tabela 5.1 – Estrutura e massa molar dos compostos BTX.

Composto	Estrutura Molecular	Massa Molar (g.mol ⁻¹)
Benzeno		78,10
Tolueno		92,10
<i>o</i> -Xileno		106,20

5.1.6 Inóculo

Os reatores foram inoculados com biomassa aeróbia procedente da Estação de Tratamento de Esgoto Municipal de Florianópolis (CASAN), do bairro Lagoa da Conceição, com uma concentração de Sólidos Suspensos Voláteis (SSV) de 85.444,00 mg.L⁻¹.

5.2 MÉTODOS ANALÍTICOS

5.2.1 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* (APA/AWWA/WEF, 1995). Este método baseia-se na diferença de peso, após secagem da amostra na estufa (105°C), para determinação de sólidos totais, e na diferença de peso, após secagem da amostra na mufla (550°C), para determinação de sólidos voláteis.

5.2.2 Concentração de Oxigênio

A concentração de oxigênio dissolvido no meio foi medida com o auxílio de um oxímetro digital (WTW - modelo OXI 340i/SET).

5.2.3 pH

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

5.2.4 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, através do método de *Lowry*, conforme metodologia proposta por Bergamasco (1996) (descrito no Apêndice A), e Sólidos Suspensos Voláteis (SSV) para a biomassa em suspensão.

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).

5.2.5 Análises Cromatográficas

Para determinar as concentrações dos compostos benzeno, tolueno e *o*-xileno, utilizou-se 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, marca Macherey-Nagel Modelo EC250/4.6, 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. Os eluentes utilizados nas corridas experimentais foram o metanol para HPLC (marca Carlo Erba) e água MiliQ. Tanto o metanol quanto a água MiliQ foram previamente filtrados em membranas de nylon, 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 1,0 $\text{mL}\cdot\text{min}^{-1}$. 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 a obtenção das curvas de calibração dos compostos BTX, 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.

5.2.6 Exames Microbiológicos

Foram coletadas amostras no reator contínuo e em batelada, e amostras do carvão “virgem”, e estas foram examinadas por Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) no Laboratório Central de Microscopia Eletrônica (LCME) da UFSC – utilizando-se um microscópio de varredura convencional Philips modelo XL 30, com filamento de tungstênio, com magnificação de 25x a 300000x, com resolução alta tensão de 3nm e baixa tensão de 4nm, equipado de EDS (Sistema de Espectroscopia de Energia Dispersiva de Raios-X).

As amostras foram preparadas segundo metodologia proposta por Nation (1983) e adaptada para biofilmes microbianos por Araujo et al. (2003), que é o método de secagem por hexametildisilazana (HMDS) descrito abaixo:

Primeiramente, foi realizada a fixação das amostras com uma solução de glutaraldeído 2,5% em Tampão Fosfato 0,1 M, pH 7,3, gelado. A solução Tampão de Fosfato 0,1 M pH 7,3 foi obtida pela mistura de 19,2 mL da solução de NaH_2PO_4 0,1 M (1,2 g/100 mL) com 80,8 mL da solução de Na_2HPO_4 0,1 M (1,42 g/100 mL). Para o preparo da solução (Tampão Fosfato 0,1 M (pH 7,3) mais solução 2,5% de glutaraldeído) foi adicionado 2,5 mL de glutaraldeído em solução 0,1 M de Tampão Fosfato até completar 100 mL em balão volumétrico.

As amostras foram colocadas por 12 h à temperatura de 4°C em solução Tampão Fosfato 0,1 M pH 7,3 + glutaraldeído. Decorrido esse período, procedeu-se à lavagem das amostras por 3 vezes, com Tampão Fosfato 0,1 M, pH 7,3, sendo 10 minutos a duração de cada lavagem.

Em seguida, as amostras foram desidratadas gradualmente em álcool etílico nas concentrações de 50, 70, 80, 90, 95% e, por último, lavadas 3 vezes em álcool etílico 100% (Grau PA). Cada operação de desidratação teve a duração de 10 minutos. Após a desidratação, as amostras foram imersas duas vezes em hexametildisalzano por 30 segundos cada, e por fim, as amostras foram aderidas aos suportes de MEV e transferidas para a estufa, a uma temperatura de 30°C, por 2 h para, posteriormente, serem submetidas ao recobrimento com ouro utilizando o aparelho Sputter Coater SCD 005 da BAL-TEC também do LCME.

5.2.7 Identificação dos Micro-organismos – Análises de Biologia Molecular

Com o objetivo de identificar os micro-organismos presentes no biofilme utilizado no processo de biodegradação dos compostos BTX, fez-se uso da técnica de análise de biologia molecular, a partir de fragmentos do gene RNAr 16S, por meio das técnicas de reação em cadeia da polimerase (PCR).

Para a realização desta análise, coletou-se uma amostra do lodo utilizado para o processo de adaptação, proveniente na Estação de Tratamento de Esgotos Domésticos de Florianópolis – CASAN, antes do processo de adaptação dos micro-organismos aos compostos BTX, ou seja, lodo *in natura*, designada Amostra 1; uma amostra do biofilme presente no biorreator, sendo operado no processo contínuo, Amostra 2; e uma outra amostra do biofilme presente nos biorreatores em batelada, Amostra 3.

As análises de biologia molecular foram realizadas com a colaboração do Departamento de Engenharia Sanitária e Ambiental – UFSC – no Laboratório de Efluentes Líquidos e Gasosos – LABEFLU – Campus Universitário – Trindade, com o auxílio da doutoranda Heloísa Fernandes e dos mestrandos Karina Cesca e Vódice Amoroz Feisther, visando à identificação das bactérias presentes nas amostras. Para sua realização, foram cumpridas as seguintes etapas: extração do DNA (Ácido Desoxirribonucleico) genômico, reação em cadeia polimerase (PCR), separação dos segmentos amplificados no PCR usando eletroforese em gel de gradiente desnaturante (DGGE), purificação do produto de PCR e posterior sequenciamento do produto de PCR pela empresa ACTGene Análises Moleculares Ltda. A metodologia utilizada encontra-se no Anexo C.

As sequências obtidas foram editadas no programa BioEdit 7.05. Após as sequências de cada amostra foram submetidas à comparação com o banco de dados da coleção nucleotídica do National Center for Biotechnology Information – NCBI – <www.ncbi.nlm.nih.gov/> onde se utilizou a ferramenta Blast (ferramenta para comparação de genes e proteínas sequências em relação a outras) - <<http://blast.ncbi.nlm.nih.gov/Blast.cgi>> - para relacionar as bactérias das amostras.

5.3 PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL

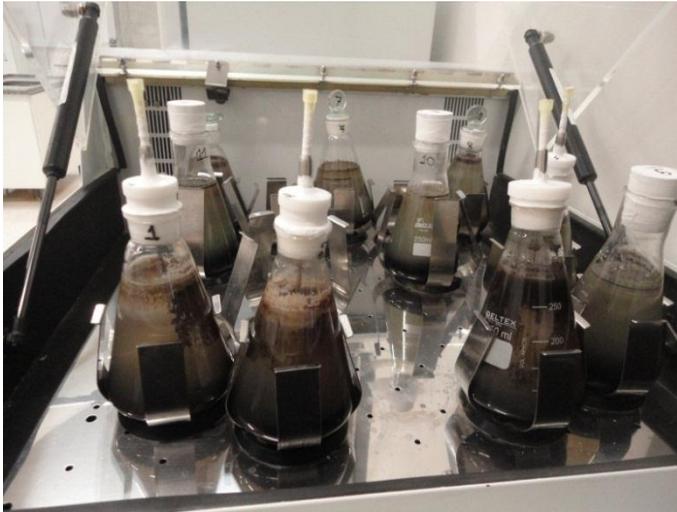
5.3.1 Imobilização da Biomassa

A imobilização foi realizada nas partículas do carvão ativado, adicionando-se 100 mL de lodo aeróbio utilizado como inóculo em erlenmeyers contendo 30 gramas de carvão ativado seco e 150 mL de solução de meio mineral. Foram adicionados também 180 mg.L⁻¹ de glicose como fonte de carbono e 30 µL de peróxido de hidrogênio (como fonte de oxigênio). Foram montados 10 biorreatores, sendo que destes 3 biorreatores continham apenas 5 gramas de carvão ativado seco, os demais com 30 gramas. Os biorreatores foram agitados em uma Incubadora Shaker (Logen Scientific – modelo LS 4500), à temperatura ambiente, durante todo o experimento, com o objetivo de melhor homogeneizar o meio, evitando gradientes de concentração no interior do biorreator, Figura 5.3.

O peróxido de oxigênio (H₂O₂) numa concentração de 30% em massa foi adicionado ao meio (30 µL desta solução em intervalos de aproximadamente 5 h, durante a cinética), para garantir que o meio contivesse oxigênio suficiente para os micro-organismos consumirem toda a matéria orgânica presente no biorreator. 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 consequência a perda de compostos BTX para o ambiente, ao borbulhar ar no meio aquoso.

Durante 20 dias os biorreatores foram alimentados periodicamente com a solução de meio mineral, peróxido de hidrogênio e com glicose como fonte de carbono, tendo como objetivo a fixação da biomassa no suporte. 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⁻¹.

Figura 5.3 – Biorreatores em bateladas na incubadora, durante o processo de adaptação dos micro-organismos aos compostos BTX.



Decorrido este período, os biorreatores foram submetidos aos compostos BTX. Para tanto, reduziu-se a concentração de glicose e introduziu-se os compostos BTX gradativamente em cada biorreator da seguinte forma: a concentração de carbono permaneceu em 180 mg.L^{-1} ; a primeira adição do carbono dos BTX ao meio foi equivalente a 10%, e os outros 90% foram de glicose. Os biorreatores foram alimentados durante 10 dias com essas proporções. Após aumentou-se a proporção do carbono dos BTX para 20% e o carbono da glicose passou para 80%, permanecendo nesta proporção por mais 10 dias. A quantidade de carbono dos compostos BTX foi aumentada de 20 em 20% até atingir 100% no mesmo intervalo de tempo. A alimentação foi feita diariamente tirando 100 mL da solução do biorreator e adicionando 100 mL da solução de meio mineral, peróxido de oxigênio e da fonte de carbono. O tempo de substituição da glicose foi de aproximadamente 3 meses.

Este procedimento de adaptação se faz necessário, devido ao fato dos compostos BTX 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.

Após o período de adaptação da biomassa, todos os biorreatores foram alimentados diariamente retirando-se a solução presente no

biorreator e adicionando-se 280 mL da solução de meio mineral, 30 μL de peróxido de hidrogênio e 60 mg.L^{-1} de cada composto. 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 5.2.5).

Passado o período de adaptação, 351 g das biopartículas (carvão seco + biofilme), equivalente a aproximadamente 160 g de carvão seco, foram transferidas para a coluna, onde o processo de alimentação se deu de forma contínua, cujo esquema é apresentado na Figura 5.1. Com o restante das biopartículas foram montados três biorreatores para a obtenção das cinéticas, contendo 11 g de biopartícula em cada, o que equivale a aproximadamente 5 g de carvão ativado seco, no qual o processo de alimentação foi realizado em batelada. Nos biorreatores em batelada foram adicionados 280 mL do meio mineral, 180 mg.L^{-1} dos compostos BTX (sendo 60 mg.L^{-1} de cada composto) e 30 μL de peróxido de oxigênio. A alimentação era realizada diariamente conforme descrito no parágrafo anterior.

5.3.2 Operação do Sistema Contínuo

A solução contendo o meio mineral era recalçada durante 24 h por dia, e armazenada em reservatório de 4 L, o qual permanecia sobre agitação magnética, para garantir a concentração igual em qualquer posição. Os compostos BTX eram adicionados diariamente no reservatório.

O processo de biodegradação na coluna é um processo contínuo e é considerado que o regime já esteja estacionário, logo, pode-se coletar as amostras em tempos diferentes, que a concentração num determinado ponto é sempre a mesma, desde que a vazão e a concentração de alimentação permaneçam inalteradas. Com isso, coletou-se uma amostra em cada ponto da coluna para construir o perfil de concentração dos compostos BTX ao longo da coluna. O aparato experimental é apresentado na Figura 5.4.

Figura 5.4 – Aparato experimental do processo de biodegradação dos compostos BTX em coluna.



5.3.3 Teste de Solubilidade

Em virtude dos compostos BTX apresentarem baixa solubilidade em água, foram testadas as concentrações em que esses compostos se solubilizam completamente na água; para isso foi variada a temperatura de 20 a 30°C (temperatura na qual o processo de biodegradação é favorecido), e verificou-se que a concentração total de 180 mg.L⁻¹ dos compostos BTX (60 mg.L⁻¹ de cada composto) é a máxima concentração a ser estudada para uma temperatura intermediária, em torno de 25°C, pois os BTX se solubilizam na água em um curto espaço de tempo, não prejudicando o processo de biodegradação.

5.3.4 Teste de Volatilização

Foram preparados reatores testes da mesma maneira que os biorreatores reais, porém sem a presença das biopartículas.

Nesses reatores testes, a concentração dos compostos BTX foi medida, com o auxílio do HPLC, no tempo inicial (30 minutos após a alimentação), intermediário (no meio da cinética) e no tempo final (quando não há mais a presença do composto no biorreator real).

Através deste teste foi possível verificar que a perda por volatilização pode ser desprezada (aproximadamente 3% para a maior concentração, ou seja, 180 mg.L^{-1}), pois a concentração permaneceu praticamente a mesma ao longo do tempo do experimento, demonstrando que o esquema de vedação e de coleta das amostras é eficiente.

5.3.5 Teste de Adsorção

O carvão ativado, utilizado como suporte para imobilização de biomassa nos biorreatores, também é usado como material adsorvente, então o objetivo deste experimento foi verificar se estava havendo adsorção dos compostos no carvão ao invés de biodegradação.

Uma maneira comum de descrever o acúmulo dos compostos BTX é expressar a quantidade de BTX adsorvida por quantidade de adsorvente (q_e) em função da concentração de adsorbato (C_e) em solução. Uma expressão desse tipo é denominada de isoterma de adsorção (RUTHVEN, 1984).

A distribuição de um adsorbato entre o fluido e a fase adsorvida é governada pelo equilíbrio entre fases. Os dados de equilíbrio são geralmente apresentados na forma de uma isoterma que é um diagrama que mostra a variação da concentração da fase adsorvida em equilíbrio com a concentração da fase fluida ou a pressão parcial, à temperatura fixa (RUTHVEN, 1984). Esforços têm sido empregados para descrever adequadamente o equilíbrio de adsorção, em termos das concentrações das fases, para os mais diversos sistemas e faixas de concentração. E uma equação já desenvolvida que relacionam a concentração da fase adsorvida no sólido e a concentração da fase fluida, é o modelo de Langmuir, em que a relação entre as fases é descrita segundo:

$$q_e = \frac{q_{\text{máx}} b_L C_e}{1 + b_L C_e} \quad (5.1)$$

onde q_e ($\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$) é a quantidade adsorvida na fase sólida, C_e ($\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$) é a concentração da espécie química de interesse (adsorbato) na fase líquida no equilíbrio, $q_{\text{máx}}$ ($\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$) e b_L ($\text{L}\cdot\text{g}^{-1}$) são os parâmetros de Langmuir. A variável $q_{\text{máx}}$ representa a quantidade máxima de adsorbato adsorvida no adsorvente e b_L é o parâmetro de afinidade.

As isotermas de adsorção dos compostos BTX, foram realizadas em batelada para todos os compostos juntos. Os ensaios procederam à temperatura de 25°C e agitação de aproximadamente 120 rpm (condições nas quais as cinéticas foram realizadas). Utilizou-se 6 erlenmeyers de 250 mL, onde se variou a massa de carvão ativado (o mesmo utilizado para imobilização dos micro-organismos). As massas utilizadas foram de 1; 0,9; 0,7; 0,5; 0,3 e 0,1 g. Após adicionou-se a concentração de 80 $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ de cada composto em cada erlenmeyer e os mesmos foram tampados com tampa de teflon revestida com veda rosca. Os erlenmeyers foram deixados sob agitação em um Shaker marca Dist, durante 24 h para garantir que o equilíbrio da solução fosse atingido. As amostras foram analisadas no HPLC e em duplicata. Os parâmetros do modelo de Langmuir foram ajustados utilizando-se o *Software* Statistica 7.0.

Para saber se as biopartículas estavam adsorvendo, outro teste foi realizado colocando-se uma concentração de 90 $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ dos compostos BTX no biorreator em batelada contendo 11 g de biopartículas já adaptadas, após foi acompanhada sua biodegradação com o tempo. Quando a concentração na solução estava próxima à zero, o biorreator era alimentado novamente com a mesma concentração dos compostos BTX. Esse procedimento foi realizado por nove vezes consecutivas com intervalos de 30 h cada. As amostras coletadas foram analisadas no HPLC.

5.3.6 Obtenção das Cinéticas de Degradação em Batelada

Para a obtenção das cinéticas de biodegradação dos compostos BTX, as biopartículas contidas nos biorreatores, foram submetidas ao peneiramento, para eliminação do lodo não aderido ao meio suporte. Após o peneiramento, as biopartículas foram colocadas nos erlenmeyers juntamente com 260 mL da solução de meio mineral, 30 μL de peróxido de oxigênio a cada 5 h e a quantidade de cada composto em estudo. Com estas quantidades obteve-se um pequeno volume de *headspace* (volume entre a superfície do líquido e a tampa do biorreator). Depois de colocadas as tampas nos biorreatores, era aplicada uma quantidade de veda-rosca líquida, para garantir a completa vedação dos mesmos.

Durante os ensaios, a temperatura foi mantida em torno de 25°C, e a agitação foi de 120 rpm.

As curvas cinéticas foram obtidas durante o tempo em que era necessário para que todo o composto fosse biodegradado. Em intervalos regulares de tempo eram retiradas alíquotas de 0,5 mL para serem analisadas no HPLC. As curvas cinéticas monocomponentes foram determinadas em concentrações iniciais de 20, 40 e 60 mg.L⁻¹ para os compostos puros.

Para obter as cinéticas de biodegradação das misturas binárias, uma série de experimentos com todas as possíveis combinações dos compostos BTX foram realizados, nas concentrações de 20, 40 e 60 mg.L⁻¹. Para a mistura ternária estudou-se as possíveis combinações, porém para a concentração inicial de 20 e 60 mg.L⁻¹, e um experimento para a concentração de 40 mg.L⁻¹ de cada composto. A Tabela 5.2 mostra o planejamento empregado para mistura binária, e a Tabela 5.3, para mistura ternária. Os ensaios foram realizados em duplicata, sendo que os resultados serão apresentados em um valor de concentração média.

Tabela 5.2 – Combinações binárias para cinéticas de biodegradação dos compostos BTX.

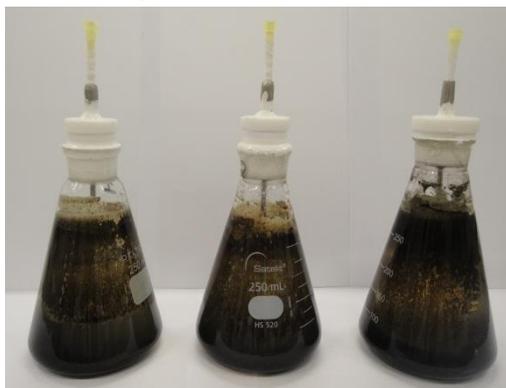
Benzeno (mg.L⁻¹)	Tolueno (mg.L⁻¹)	Benzeno (mg.L⁻¹)	Tolueno (mg.L⁻¹)	Benzeno (mg.L⁻¹)	Tolueno (mg.L⁻¹)
20 +	20	40 +	20	60 +	20
	40		40		40
	60		60		60
Benzeno (mg.L⁻¹)	<i>o</i>-xileno (mg.L⁻¹)	Benzeno (mg.L⁻¹)	<i>o</i>-xileno (mg.L⁻¹)	Benzeno (mg.L⁻¹)	<i>o</i>-xileno (mg.L⁻¹)
20 +	20	40 +	20	60 +	20
	40		40		40
	60		60		60
Tolueno (mg.L⁻¹)	<i>o</i>-xileno (mg.L⁻¹)	Tolueno (mg.L⁻¹)	<i>o</i>-xileno (mg.L⁻¹)	Tolueno (mg.L⁻¹)	<i>o</i>-xileno (mg.L⁻¹)
20 +	20	40 +	20	60 +	20
	40		40		40
	60		60		60

Tabela 5.3 – Combinações ternárias para cinéticas de biodegradação dos compostos BTX.

Benzeno (mg.L ⁻¹)	Tolueno (mg.L ⁻¹)	<i>o</i> -xileno (mg.L ⁻¹)
20	20	20
		60
	60	20
		60
40	40	40
60	20	20
		60
	60	20
		60

Para diminuir eventuais perdas dos compostos na coleta das amostras, além de agilizar a amostragem, durante a obtenção das cinéticas, utilizou-se uma tampa especial de politetrafluoretileno com uma seringa, permitindo assim, com a utilização da seringa de vidro, a remoção de pequenos volumes (aproximadamente 0,5 mL), sem a abertura da tampa, o que possibilitou a coleta das amostras sempre do mesmo local. A Figura 5.5 apresenta o aparato experimental empregado para a obtenção das cinéticas dos compostos BTX.

Figura 5.5 – Biorreatores para a realização das cinéticas de biodegradação.



Durante os ensaios, a temperatura permaneceu em 25°C, e a agitação a 120 rpm. A análise de cada alíquota retirada em intervalos de tempo possibilitou a construção da curva de degradação (concentração

versus tempo) e, conseqüentemente, a determinação da cinética de biodegradação do composto em análise.

5.3.7 Teste de Toxicidade

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.

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 h, 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 BTX é (são) tóxico(s), foram recolhidas as amostras do líquido presente nos biorreatores quando não havia mais vestígios compostos BTX. A toxicidade aguda destas soluções foi determinada mediante a elaboração de testes padronizados, cujos resultados são 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 n° 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).

As amostras recolhidas para análise de toxicidade compreendem:

- Amostras 1 = amostra da solução presente no biorreator em batelada, no qual foi alimentado com o composto benzeno;
- Amostras 2 = amostra da solução presente no biorreator em batelada, no qual foi alimentado com o composto tolueno;
- Amostra 3 = amostra da solução presente no biorreator em batelada, no qual foi alimentado com o composto *o*-xileno;
- Amostra 4 = amostra da solução presente no biorreator em batelada, no qual foi alimentado com os compostos BTX; e
- Amostra 5 = amostra da solução presente no biorreator em processo contínuo, no qual foi alimentado com os compostos BTX.

Cabe salientar, que as amostras só foram coletadas após o consumo completo dos compostos.

5.3.8 Quantificação da Biomassa Aderida

A biomassa aderida ao carvão ativado foi quantificada de modo a obter-se a massa de biomassa por grama de suporte. Foram coletadas amostras do biorreator em batelada (após a última cinética), e para o processo contínuo, foram coletadas amostras em 3 pontos diferentes, sendo o primeiro, logo na entrada da coluna, o segundo, no meio da coluna, e o terceiro ponto, no topo da coluna. Foram coletadas amostras da solução do biorreator em batelada para a realização de análise de proteínas e de sólidos suspensos voláteis, com o objetivo de converter a quantidade de proteínas em biomassa (células – SSV). Todos os testes foram realizados em triplicata, e logo após serem coletadas as amostras.

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

CAPÍTULO VI – RESULTADOS E DISCUSSÕES

Neste capítulo são apresentados e discutidos os resultados obtidos experimentalmente das cinéticas de biodegradação dos compostos BTX monocomponentes e multicomponentes em batelada bem como os resultados obtidos para o processo contínuo. Também são apresentados os resultados numéricos da degradação destes compostos em um reator com biofilme, obtidos a partir da solução dos modelos matemático apresentados no Capítulo 3.

Visando validar a formulação proposta e a metodologia numérica para a predição do processo de biodegradação dos compostos BTX, os resultados numéricos obtidos pelo algoritmo computacional foram comparados com os dados experimentais encontrados na literatura e com dados experimentais obtidos neste trabalho. Com a corroboração do algoritmo numérico, será realizada uma análise de sensibilidade paramétrica com o objetivo de verificar a influência de alguns parâmetros no processo de biodegradação dos compostos BTX com biofilmes, em colunas de leito fixo.

Este capítulo está dividido em resultados experimentais e resultados numéricos, sendo os experimentais apresentados primeiramente.

6.1 RESULTADOS EXPERIMENTAIS

6.1.1 Teste de Adsorção

As isotermas de adsorção dos compostos BTX (separadamente) foram obtidas para encontrar a quantidade máxima dos compostos BTX por grama de carvão ativado “virgem”, livre de micro-organismos. Os resultados são apresentados na Figura 6.1-1.

Os parâmetros do modelo da isoterma de Langmuir, Equação (5-1), para os compostos BTX foram calculados e se encontram na Tabela 6.1-1.

Figura 6.1-1 – Isoterma de adsorção do (a) benzeno, (b) tolueno e (c) *o*-xileno, experimental e o ajustado pelo modelo de Langmuir.

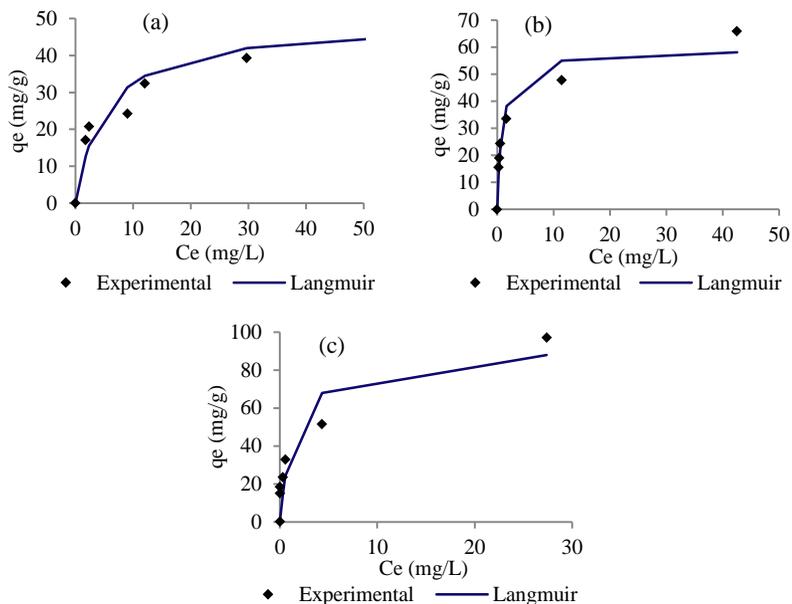


Tabela 6.1-1 – Parâmetros de equilíbrio das isotermas de adsorção dos compostos BTX (individuais) para o modelo de Langmuir.

Parâmetro	Benzeno	Tolueno	<i>o</i> -Xileno
$q_{máx}$ [$\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$]	49,321	59,317	93,125
b_L [$\text{L}\cdot\text{g}^{-1}$]	0,194	1,101	0,620
R^2	0,955	0,973	0,909

Conforme se pode observar na Tabela 6.1-1, a capacidade máxima de adsorção é obtida para o *o*-xileno, que apresenta maior estrutura, maior massa molecular e menor solubilidade em água. A capacidade máxima de adsorção foi seguida pelo tolueno e benzeno. Nesta tabela verifica-se ainda, através dos valores encontrados do coeficiente de regressão linear, R^2 , que o modelo de Langmuir, para isoterma de adsorção, apresenta bons ajustes quando comparados com os dados experimentais.

Mattson et al. (1969) comentam que a adsorção de compostos orgânicos em soluções aquosas utilizando-se carvão ativado como

adsorvente, é resultado de propriedades hidrofóbicas do adsorvente e/ou da alta afinidade dos compostos orgânicos pelo adsorvente.

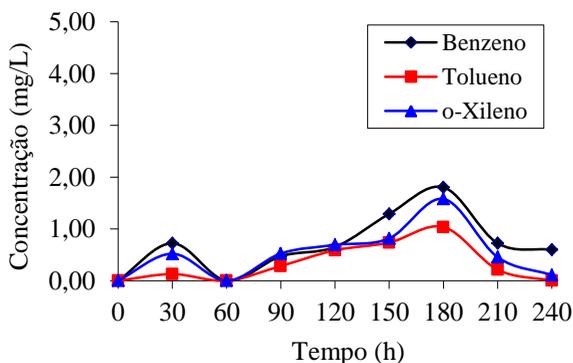
Segundo Daifullah e Girgis (2003), a adsorção dos compostos BTX é favorecida com a diminuição da solubilidade e o aumento da massa molecular. Os autores também colocam que o aumento da acidez na superfície do carvão ativado reduz a eficiência na adsorção destes compostos.

O principal objetivo deste teste foi verificar se os biorreatores em batelada estavam consumindo os compostos BTX por adsorção ao invés de biodegradação.

Os biorreatores foram alimentados com os compostos BTX aproximadamente durante 1 ano, para então proceder as cinéticas de biodegradação em batelada. Durante este tempo, caso estivesse ocorrendo adsorção ao invés de biodegradação, o carvão já haveria saturado, pois os resultados da Tabela 6.1-1 mostram que o $q_{máx}$ ficou bem abaixo das concentrações adicionadas no biorreator durante o período de adaptação.

O outro teste para verificar a adsorção foi realizado com um dos biorreatores contendo as biopartículas (carvão ativado + biofilme), onde as amostras eram coletadas antes de proceder com a alimentação. Esse biorreator foi alimentado com 90 mg.L^{-1} de BTX (30 mg.L^{-1} de cada). Os resultados da concentração com o tempo são apresentados na Figura 6.1-2.

Figura 6.1-2 – Cinética de biodegradação dos BTX, com alimentação a cada 30 h.



Os resultados apresentados na Figura 6.1-2 mostraram que após 240 h (10 dias) de operação, a concentração dos compostos BTX, no

biorreator, não apresentou aumento no decorrer das alimentações, provando que o consumo dos BTX se dá pelo processo de biodegradação e não pela adsorção, pois caso estivesse havendo adsorção, o carvão já estaria saturado, visto que foi adicionado nestas 240 h o equivalente a 810 mg.L^{-1} de BTX (o biorreator era alimentado a cada 30 h, totalizando 9 vezes alimentado). E como o biorreator continha 5 g de carvão “virgem” seco, seria necessário adicionar cerca 340 mg.L^{-1} de BTX para haver a saturação (considerando uma média dos valores de q_e apresentados na Tabela (6.1-1)). Com isso pode-se dizer que a quantidade adsorvida é pequena, podendo-se desprezar a contribuição adsortiva. Caso houvesse uma grande quantidade adsorvida, a concentração de BTX após 240 h, da primeira alimentação, seria pelo menos 90 mg.L^{-1} , ou apresentaria valores maiores, por que o carvão já estaria saturado e a solução apresentaria acúmulo do composto.

6.1.2 Curvas de Degradação dos Compostos BTX em Batelada

Após o período de adaptação, analisou-se o consumo dos compostos BTX pelos micro-organismos presentes no biofilme. Os testes cinéticos em batelada foram realizados com o objetivo de verificar o tempo necessário para o consumo completo dos compostos BTX. As cinéticas foram realizadas em duplicata, sendo apresentado o valor médio da concentração. Esses resultados são apresentados em curvas de concentração dos compostos BTX em função do tempo.

6.1.2.1 Curvas de degradação dos compostos BTX individuais

Os resultados das cinéticas de biodegradação dos compostos benzeno, tolueno e *o*-xileno individuais, para as três concentrações estudadas – 20, 40 e 60 mg.L^{-1} –, estão apresentados na Figura 6.1-3.

Através da Figura 6.1-3 é possível observar que a biomassa presente no biorreator foi capaz de consumir completamente cada um dos compostos BTX nas três concentrações estudadas. Observa-se também que quanto maior a concentração de alimentação, maior é o tempo necessário para todo o composto em estudo seja biodegradado pelos micro-organismos presentes no biofilme, sendo o composto *o*-xileno consumido mais lentamente.

A Figura 6.1-4 apresenta as curvas de concentração dos compostos benzeno, tolueno e *o*-xileno, biodegradados individualmente, para a concentração de 60, 40 e 20 mg.L^{-1} de cada composto.

Figura 6.1-3 – Curva de concentração do benzeno (a), tolueno (b) e *o*-xileno (c) em relação ao tempo, para as concentrações iniciais de 20, 40 e 60 mg.L⁻¹.

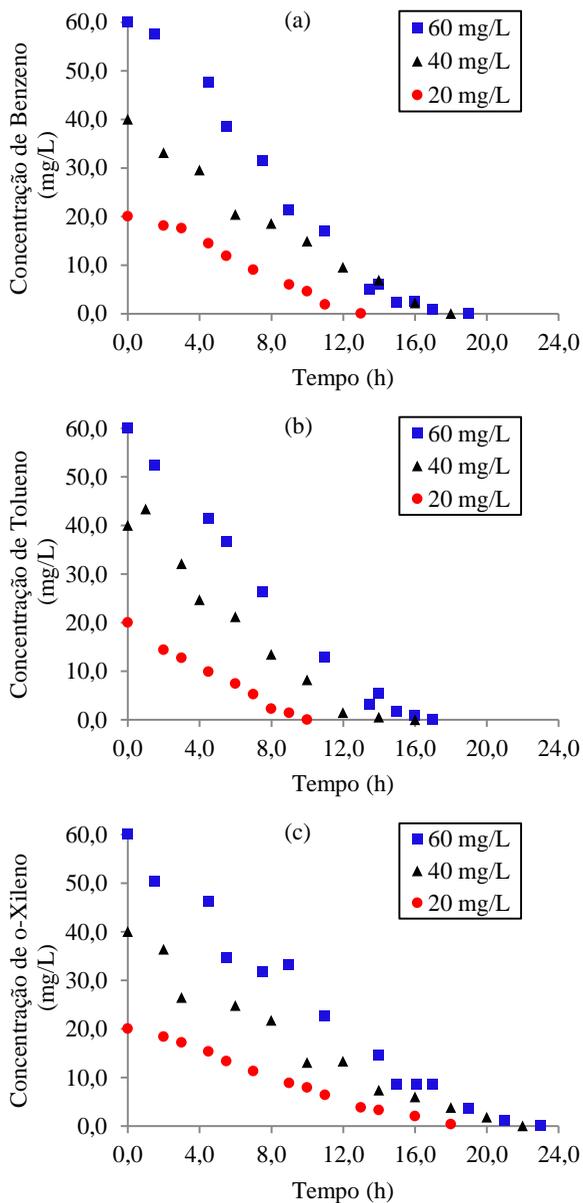
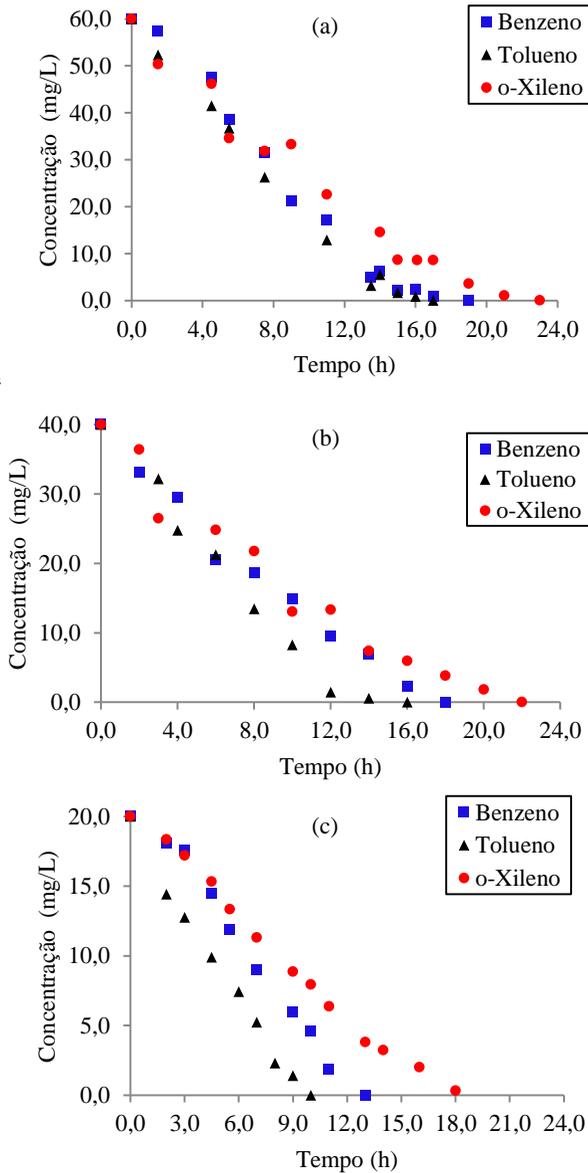


Figura 6.1-4 - Curva de concentração benzeno, tolueno e *o*-xileno, em relação ao tempo, individuais, concentração inicial de 60 mg.L⁻¹ (a), 40 mg.L⁻¹ (b), e 20 mg.L⁻¹ (c).



Analisando a Figura 6.1-4, verifica-se que o *o*-xileno é o composto que apresentou maior dificuldade de ser biodegradado, quando comparado com o benzeno e tolueno, visto que seu tempo de degradação foi de aproximadamente 24 h, frente a 19 h para o benzeno e 17 h para o tolueno, para a concentração inicial de 60 mg.L⁻¹. Isto se deve possivelmente ao fato deste composto apresentar compostos intermediários, durante sua biodegradação, que acabam inibindo e portanto desacelerando o processo, ou a afinidade que o biofilme tem com o tolueno e benzeno é maior do que com o *o*-xileno. Este comportamento é observado para as três concentrações estudadas.

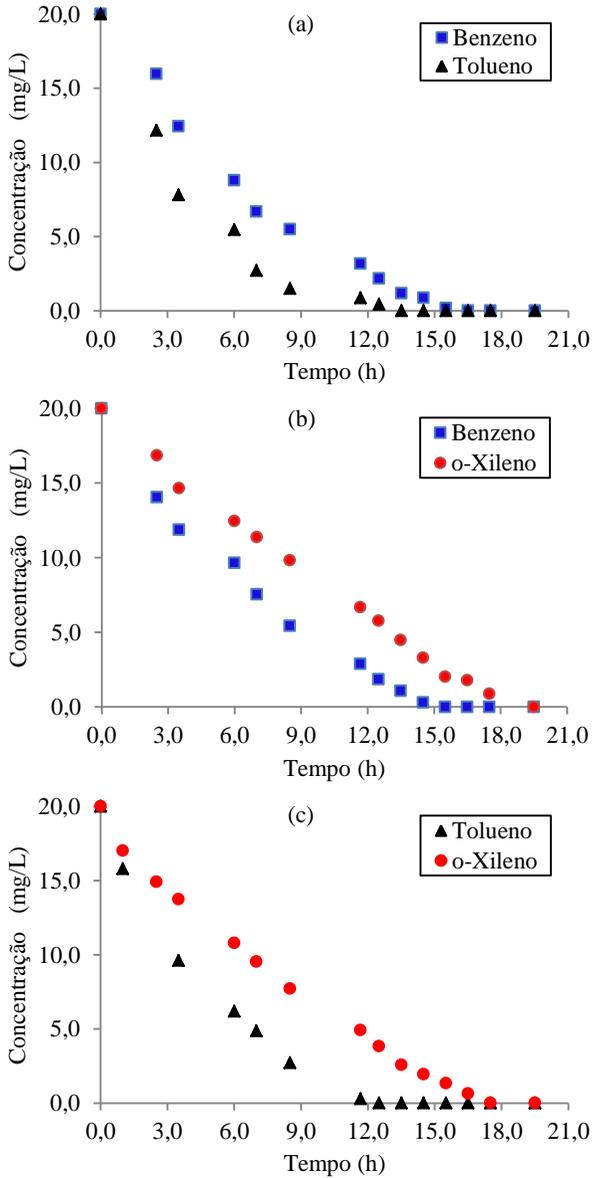
Verifica-se ainda, através da Figura 6.1-4, que o tolueno foi o composto que apresentou o menor tempo de biodegradação, aproximadamente 10 h, 14 h e 16 h, para as concentrações de 20, 40 e 60 mg.L⁻¹, respectivamente.

6.1.2.2 Curvas de degradação dos compostos BTX na mistura bicomponentes

Os resultados do estudo da biodegradação dos compostos BTX com as possíveis combinações binárias serão apresentados neste tópico (BT, BX e TX), nas concentrações de 20, 40 e 60 mg.L⁻¹.

Na Figura 6.1-5 é apresentado as curvas de concentração dos compostos BT, BX e TX, biodegradado na mistura bicomponente, para a concentração inicial de 20 mg.L⁻¹ de cada composto.

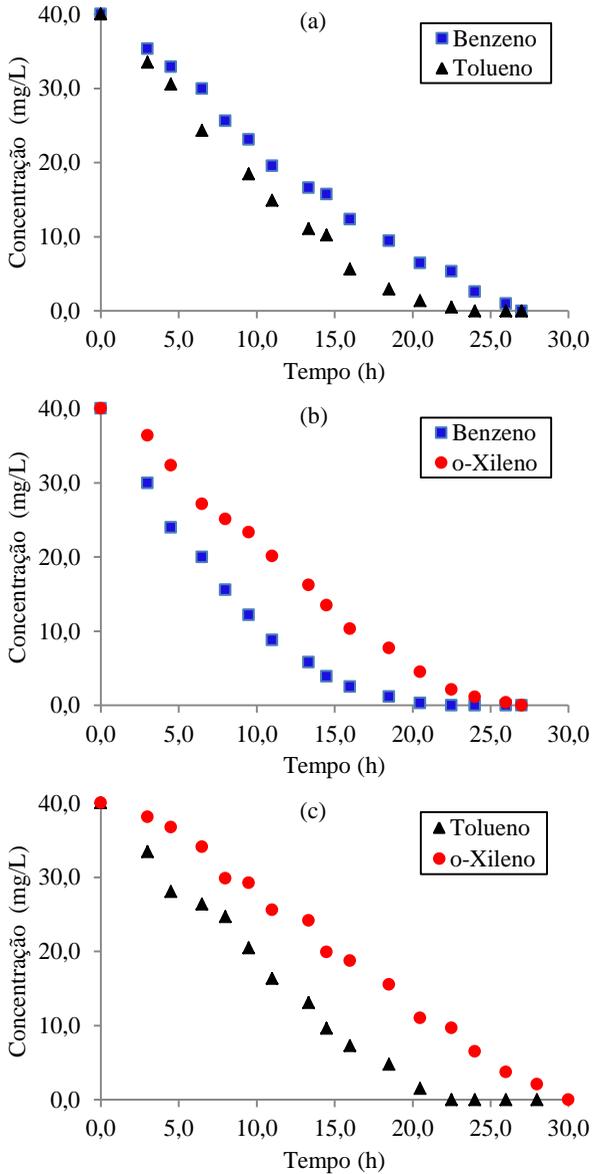
Figura 6.1-5 – Curva de concentração dos compostos BT (a); BX (b) e TX (c), mistura binária, na concentração inicial de 20 mg.L^{-1} .



Pela Figura 6.1-5 (a) e (c), observa-se que o tolueno demorou aproximadamente 13 h para ser totalmente consumido, tanto na presença do benzeno, quanto na do *o*-xileno. O benzeno levou cerca de 16 h e o *o*-xileno próximo de 20 h, todos com a concentração inicial de 20 mg.L⁻¹. Pode-se verificar ainda na biodegradação do benzeno e tolueno, Figura 6.1-5 (a), que o tolueno foi consumido mais rapidamente, frente ao benzeno; para o benzeno e *o*-xileno, Figura 6.1-5 (b), o *o*-xileno foi consumido mais lentamente, e para a combinação tolueno com *o*-xileno, Figura 6.1-5 (c), novamente o composto *o*-xileno foi o composto que levou maior tempo para ser biodegradado. As principais razões que levam a estes efeitos de interação durante a biodegradação destes compostos podem ser atribuídas à inibição competitiva (CHANG et al., 1993; OH et al., 1994), a toxicidade (HAIGLER et al., 1992) e ou a formação de compostos intermediários tóxicos por enzimas específicas (WANG e LOH, 2000).

Na Figura 6.1-6 é apresentado as curvas de concentração dos compostos BT, BX e TX, biodegradados na mistura bicomponente, para a concentração inicial de 40 mg.L⁻¹ de cada composto.

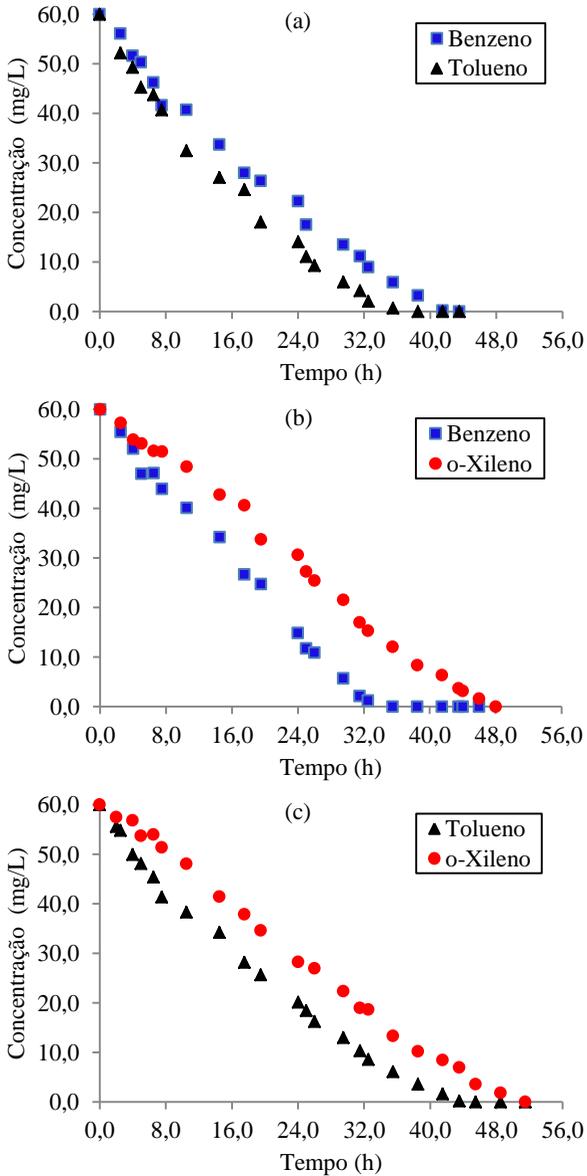
Figura 6.1-6 – Curva de concentração dos compostos BT (a); BX (b) e TX (c), mistura binária, na concentração inicial de 40 mg.L^{-1} .



O comportamento observado na Figura 6.1-5, para a concentração inicial de 20 mg.L^{-1} , é observado na Figura 6.1-6, para a concentração inicial de 40 mg.L^{-1} , ou seja, o *o*-xileno foi consumido mais lentamente, seguido do benzeno e o tolueno, o qual apresentou o tempo de degradação de aproximadamente 22 h, enquanto para o *o*-xileno o tempo foi de aproximadamente 30 h. Com relação à biodegradação do benzeno, verifica-se que, quando ele estava na presença do tolueno, levou aproximadamente 26 h para ser biodegradado completamente, e na presença do *o*-xileno, o tempo diminuiu para 22 h. As velocidades máxima de remoção (modelo com inibição competitiva que será apresentado no tópico 6.1-3) foram: $3,638 \text{ mg.L}^{-1}.\text{h}^{-1}$ e $7,242 \text{ mg.L}^{-1}.\text{h}^{-1}$ para o benzeno na presença do tolueno e na presença do *o*-xileno, ou seja, a biodegradação do benzeno na presença do *o*-xileno foi 2 vezes maior, quando comparado com a biodegradação do benzeno na presença do tolueno, demonstrando que o biofilme tem maior preferência pelo tolueno tornando a velocidade de degradação menor em sua presença; e com relação ao *o*-xileno, ele prefere degradar o benzeno ao *o*-xileno, o que pode ser verificado pela sua velocidade de degradação ter sido maior. Para o cálculo da velocidade máxima de remoção do substrato, utilizou-se $X = 17 \text{ mg}_{\text{SSV}}.\text{L}^{-1}$, esse é um valor médio obtido também através do ajuste utilizando-se o método PSO, juntamente com os demais parâmetros. Alvarez e Vogel (1991), utilizaram duas culturas puras de bactérias (*Pseudomonas* sp. cepa CFS-215, *Arthrobacter* sp. cepa HCB), e uma mistura pura de culturas, para biodegradar os compostos benzeno, tolueno e *p*-xileno, individualmente, em misturas binárias e ternárias. Os autores observaram casos de não interação, inibição competitiva e cometabolismo durante a biodegradação. Resultado semelhante foi obtido neste trabalho, visto que a degradação bicomponente sugere uma inibição competitiva.

Na Figura 6.1-7 apresentam-se as curvas de concentração dos compostos BT, BX e TX biodegradado na mistura bicomponente, para a concentração inicial de 60 mg.L^{-1} de cada composto.

Figura 6.1-7 – Curva de concentração dos compostos BT (a); BX (b) e TX (c), mistura binária, na concentração inicial de 60 mg.L⁻¹.



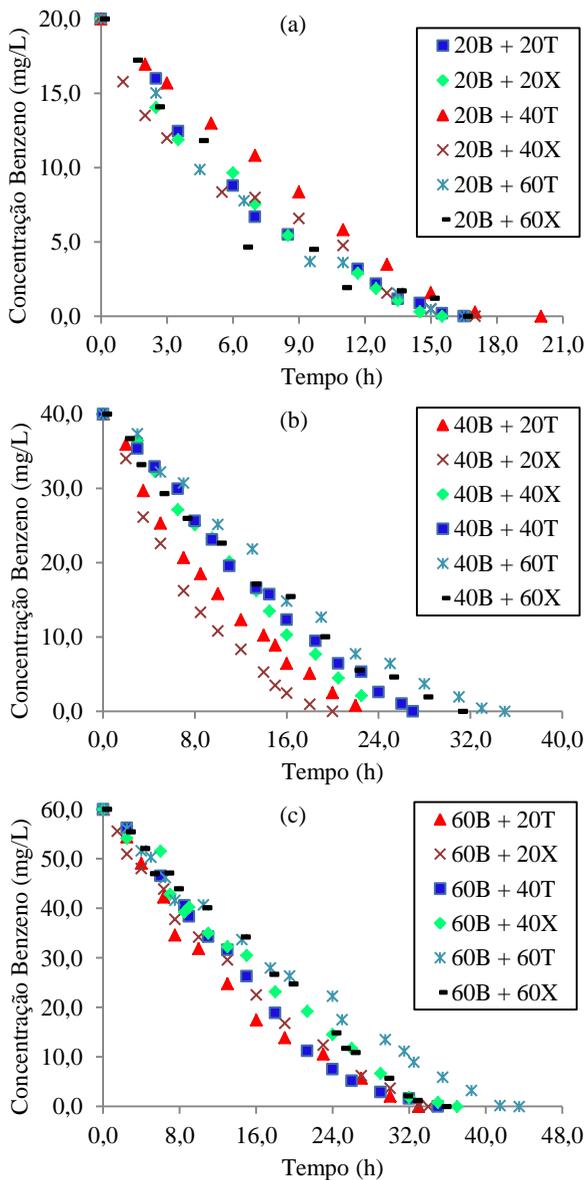
Conforme já comentado, nas Figuras 6.1-5 e 6.1-6, e que é observado na Figura 6.1-7, o tolueno foi consumido mais rapidamente, e o *o*-xileno precisou de um maior tempo para ser biodegradado. Pode-se dizer, destas três figuras, que o biofilme foi capaz de biodegradar os compostos BTX em misturas binárias nas três concentrações estudadas.

Chang et al. (1993) estudaram o processo de biodegradação dos compostos BTPX, utilizando duas culturas puras de *Pseudomonas* B1 e X1, e observaram que a presença do tolueno resultou inibição competitiva na degradação do benzeno e degradação cometabólica do *p*-xileno.

Hamed et al. (2003) realizaram seus experimentos utilizando *Pseudomonas putida* F1. Os autores mostraram que a biodegradação do benzeno e tolueno em mistura ocorreu simultaneamente, e o tolueno foi o primeiro composto a ser esgotado, demonstrando então, que o tolueno inibiu a biodegradação do benzeno muito mais do que o benzeno inibiu a biodegradação do tolueno, comportamento bastante conhecido (CHANG et al., 1993; REARDON et al., 2000; ABUHAMED et al., 2004).

A Figura 6.1-8 (a) apresentada o perfil de concentração do benzeno na concentração inicial de 20 mg.L^{-1} , com a presença do tolueno, nas concentrações de 20, 40 e 60 mg.L^{-1} , e também na presença do *o*-xileno nas mesmas concentrações. Na Figura 6.1-8 (b) e (c) os perfis são semelhantes aos apresentados na Figura 6.1-8 (a), porém a concentração inicial do benzeno é 40 mg.L^{-1} e 60 mg.L^{-1} , respectivamente. Estes gráficos têm como objetivo mostrar se a degradação do benzeno é afetada quando este está na presença de diferentes concentrações do composto tolueno ou *o*-xileno.

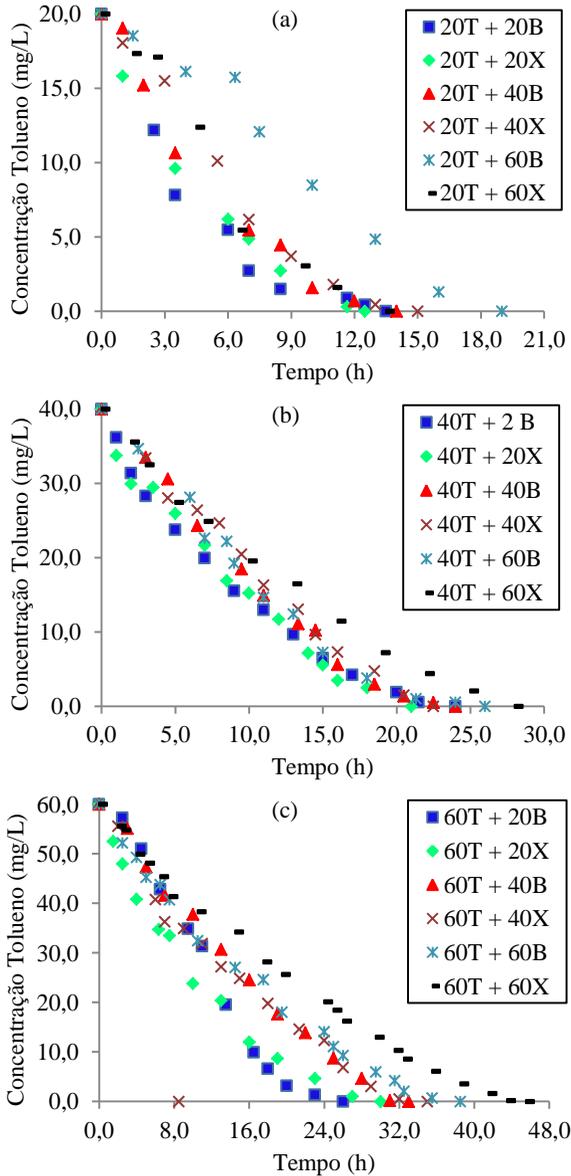
Figura 6.1-8 – Curva de concentração do benzeno, nas concentrações de 20 mg.L⁻¹ (a); 40 mg.L⁻¹ (b), e 60 mg.L⁻¹ (c), mistura binária, na presença do tolueno ou *o*-xileno, variando-se a concentração inicial deste segundo composto.



Verifica-se na Figura 6.1-8 (a) que a biodegradação do benzeno, na concentração inicial de 20 mg.L^{-1} , foi influenciada na presença do tolueno, quando este se apresentava na concentração de 40 mg.L^{-1} , levando aproximadamente 18 h para ser completamente consumido. Analisando-se a velocidade máxima de remoção do benzeno na presença de 20 mg.L^{-1} de tolueno, valor de $4,34 \text{ mg.L}^{-1}.\text{h}^{-1}$, e a cinética do benzeno na presença de 20 mg.L^{-1} de *o*-xileno (aproximadamente 15 h para ser biodegradado), apresentou uma velocidade máxima de remoção de $13,365 \text{ mg.L}^{-1}.\text{h}^{-1}$, ou seja, um valor três vezes maior, mostrando que a biodegradação do benzeno foi prejudicada na presença de tolueno nesta concentração. Nas Figuras 6.1-8 (b) e (c), onde a concentração inicial do benzeno é de 40 mg.L^{-1} e 60 mg.L^{-1} , respectivamente, este comportamento também é observado. No caso da Figura 6.1-8 (b) o maior valor de velocidade máxima de remoção foi de $14,39 \text{ mg.L}^{-1}.\text{h}^{-1}$ para a biodegradação do benzeno na presença de 60 mg.L^{-1} de *o*-xileno, e o menor valor obtido para a velocidade máxima de remoção do benzeno foi de $1,557 \text{ mg.L}^{-1}.\text{h}^{-1}$ na presença de 60 mg.L^{-1} de tolueno. Pode-se dizer o tolueno é preferencialmente degradado frente ao benzeno pelo biofilme.

Na Figura 6.1-9 apresenta-se as curvas de degradação do tolueno na presença do benzeno, e do *o*-xileno, onde a Figura 6.1-9(a), (b) e (c) é para a concentração inicial de 20, 40 e 60 mg.L^{-1} de tolueno, respectivamente, variando-se a concentração inicial do segundo composto, neste caso, do benzeno e do *o*-xileno, em 20, 40 e 60 mg.L^{-1} .

Figura 6.1-9 – Curva de concentração do tolueno, nas concentrações de 20 mg.L⁻¹ (a); 40 mg.L⁻¹ (b) e 60 mg.L⁻¹ (c), mistura binária, na presença do benzeno ou *o*-xileno, variando-se a concentração inicial deste segundo composto.



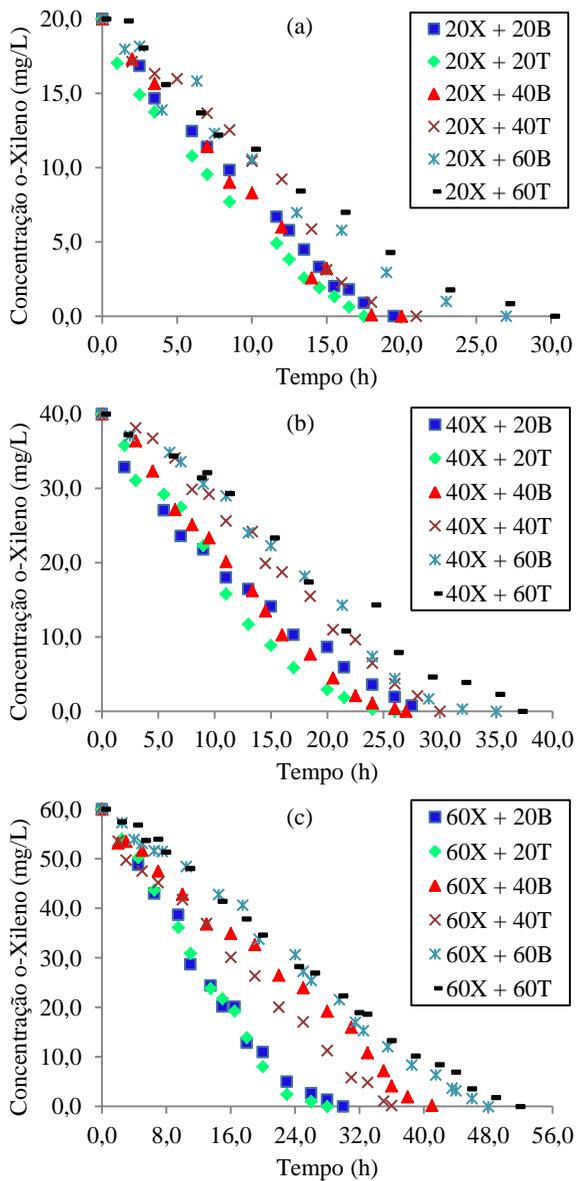
Durante a biodegradação do tolueno, na concentração inicial de 40 mg.L^{-1} e 60 mg.L^{-1} , na presença de benzeno ou *o*-xileno, Figura 6.1-9 (b) e (c), observou-se que o tolueno levou um tempo maior para ser removido completamente, quando *o*-xileno estava presente na concentração de 60 mg.L^{-1} .

Analisando a Figura 6.1-9 (a), observou-se que a biodegradação do tolueno foi influenciada de forma negativa, na presença de 60 mg.L^{-1} de benzeno, onde os valores da velocidade máxima de remoção do tolueno foram $6,59 \text{ mg.L}^{-1}.\text{h}^{-1}$ para a cinética 20T + 60B e $9,77 \text{ mg.L}^{-1}.\text{h}^{-1}$ para a cinética 20T + 20B. Neste caso a concentração maior do benzeno afetou a cinética de degradação do tolueno.

A Figura 6.1-10 apresenta as curvas de degradação do *o*-xileno na presença do benzeno e do tolueno. A concentração inicial do *o*-xileno foi de 20, 40 e 60 mg.L^{-1} , para a Figura 6.1-10 (a), (b) e (c), respectivamente, e a concentração do segundo substrato, foi de 20, 40 e 60 mg.L^{-1} .

Para as três concentrações iniciais do *o*-xileno, é possível observar na Figura 6.1-10, que a cinética mais lenta, foi a que apresentou o tolueno na concentração inicial de 60 mg.L^{-1} , ou seja, o *o*-xileno levou aproximadamente 30, 38 e 50 h para ser consumido, quando 60 mg.L^{-1} de tolueno estava presente, Figuras 6.1-10 (a), (b) e (c), respectivamente. Enquanto que, o *o*-xileno na presença de 20 mg.L^{-1} de tolueno, apresentou a cinética mais rápida. O que mostra que a concentração elevada do tolueno prejudicou o processo de biodegradação do *o*-xileno. Neste caso, sugere-se que houve a preferência do biofilme em biodegradar o tolueno.

Figura 6.1-10 – Curva de concentração do *o*-xileno, nas concentrações de 20 mg.L⁻¹ (a); 40 mg.L⁻¹ (b) e 60 mg.L⁻¹ (c), mistura binária, na presença do benzeno ou tolueno, variando-se a concentração inicial deste segundo substrato.



6.1.2.3 Curvas de degradação dos compostos BTX tricompontes

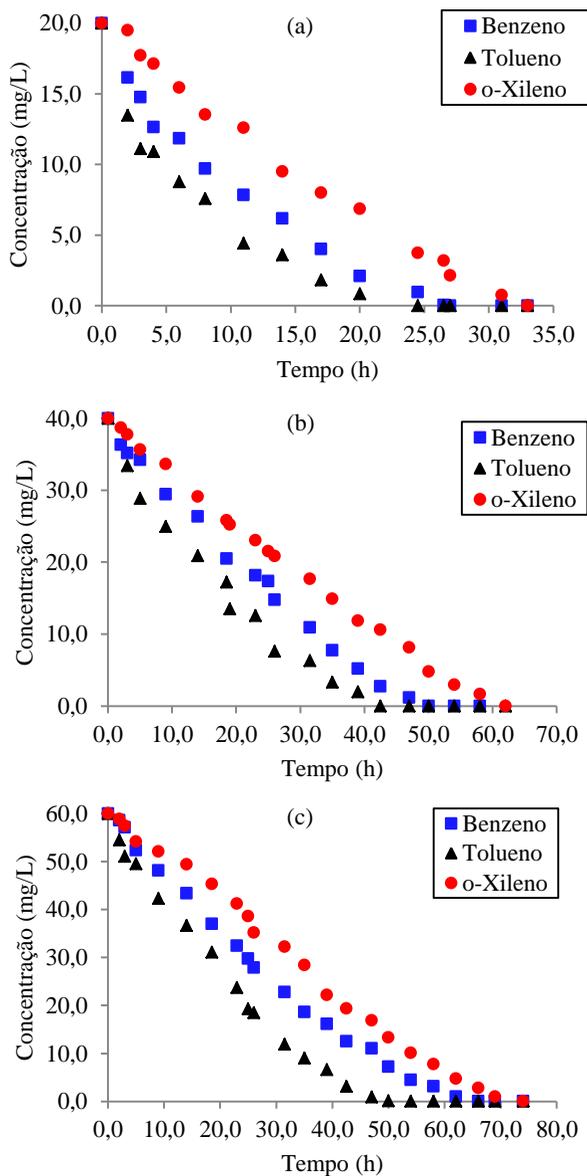
A Figura 6.1-11(a)-(c) apresenta a curva de degradação da mistura dos compostos BTX, para uma concentração inicial de 20 mg.L⁻¹, 40 mg.L⁻¹ e 60 mg.L⁻¹ de cada composto, respectivamente, todos biodegradados simultaneamente (mistura tricompontes).

A partir dos resultados apresentados na Figura 6.1-11(a)-(c) observa-se, para as três concentrações estudadas, que o *o*-xileno foi o composto que precisou de um maior tempo para se consumido, seguido do benzeno e do tolueno. Observa-se ainda, que o biofilme foi capaz de biodegradar a mistura ternária para as três concentrações estudadas. Sobre a velocidade máxima de remoção (Tabelas 6.1-14, 6.1-21 e 6.1-22 apresentadas no tópico 6.1-3), pode-se verificar que o composto com maior velocidade máxima de remoção foi o tolueno na concentração de 20 mg.L⁻¹, 30,41 mg.L⁻¹.h⁻¹, e o *o*-xileno apresentou a menor velocidade máxima de remoção, 2,48 mg.L⁻¹.h⁻¹, isso demonstra que o biofilme possui maior preferência em consumir o tolueno e menor preferência para o *o*-xileno. Este comportamento também foi observado para a mistura monocomponente e bicomponente.

A Figura 6.1-11(c) mostra que o tolueno precisa de aproximadamente 50 h para ser biodegradado, enquanto que o benzeno e o *o*-xileno precisaram de 62 e 70 h, respectivamente.

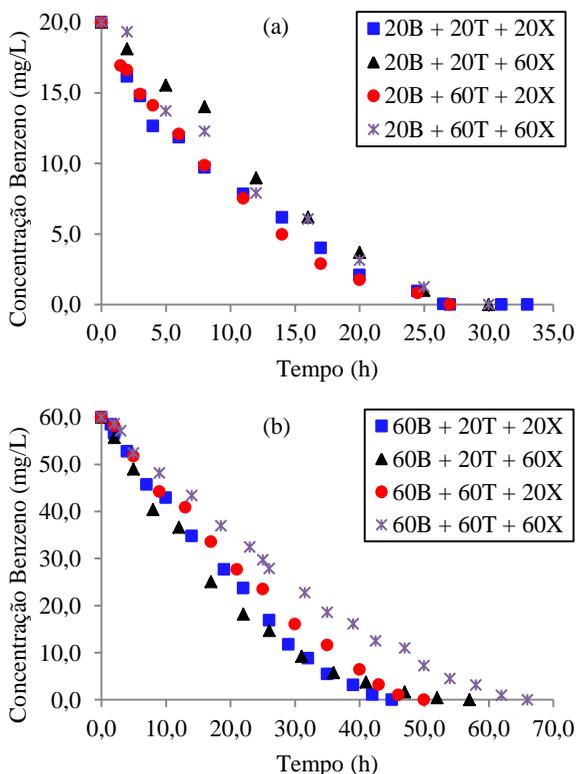
O fato do *o*-xileno ter sido consumido mais lentamente, deve-se possivelmente, ao biofilme apresentar pouca afinidade por esse composto, tornando sua velocidade de degradação inferior das demais.

Figura 6.1-11 – Curva de concentração dos BTX tricomonente, com a concentração inicial de 20 mg.L⁻¹ (a), 40 mg.L⁻¹ (b) e 60 mg.L⁻¹ (c) de cada composto.



A Figura 6.1-12 apresenta as curvas de degradação do benzeno para concentração inicial de 20 mg.L^{-1} , Figura 6.1-12(a), e 60 mg.L^{-1} , Figura 6.1-12(b), variando-se a concentração do tolueno e do *o*-xileno (em 20 e 60 mg.L^{-1}). Esta figura tem como objetivo verificar se a presença do tolueno e/ou do *o*-xileno afetam a degradação do benzeno nas duas concentrações estudadas, quando são biodegradados os três compostos simultaneamente.

Figura 6.1-12 – Curva de concentração do benzeno na presença do tolueno e do *o*-xileno, mistura tricompente, na concentração inicial de 20 mg.L^{-1} (a) e 60 mg.L^{-1} (b), variando-se a concentração do tolueno e *o*-xileno.

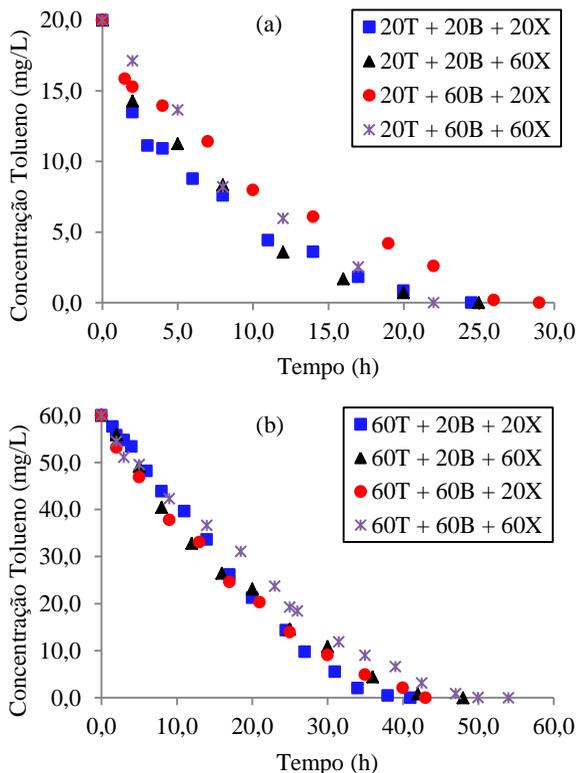


Pode-se verificar, através da Figura 6.1-12(a) para a concentração inicial de 20 mg.L^{-1} de benzeno, que a presença do tolueno e do *o*-xileno, nas concentrações de 20 e 60 mg.L^{-1} , não afetaram a biodegradação do benzeno, pois para as quatro situações, o benzeno foi todo biodegradado

num intervalo de tempo entre 26 e 30 h. Entretanto, quando a concentração inicial do benzeno é 60 mg.L^{-1} , verifica-se que a curva de degradação da mistura $60\text{B} + 60\text{T} + 60\text{X}$, se distancia das demais, e o tempo para a biodegradação completa do benzeno aumenta de 45 h ($60\text{B} + 20\text{T} + 20\text{X}$) para quase 70 h. Este comportamento pode ser devido à quantidade total de BTX, aumentar de 100 mg.L^{-1} para 180 mg.L^{-1} , tornando tóxica para o biofilme. Avaliando-se a velocidade máxima de remoção, verifica-se que para a concentração máxima, o benzeno apresenta a velocidade de $5,05 \text{ mg.L}^{-1}.\text{h}^{-1}$, enquanto que para as demais cinéticas, ficou entre 75,99; 11,15 e $7,93 \text{ mg.L}^{-1}.\text{h}^{-1}$ (para as curvas $60\text{B} + 20\text{T} + 20\text{X}$; $60\text{B} + 20\text{T} + 60\text{X}$ e $60\text{B} + 60\text{T} + 20\text{X}$, respectivamente). Essa diferença nos valores de velocidade sugere uma cinética com inibição, que será verificada mais adiante. Os valores da velocidade máxima de remoção foram obtidos através do ajuste dos modelos com inibição acompetitiva, SKIP, acompetitiva e SKIP, respectivamente, e apresentaram o valor da função objetivo menor que um, comprovando a boa representatividade do modelo com os dados experimentais.

A Figura 6.1-13 apresenta as curvas de degradação do tolueno para concentração inicial de 20 mg.L^{-1} , Figura 6.1-13(a), e 60 mg.L^{-1} , Figura 6.1-13(b), variando-se a concentração do benzeno e do *o*-xileno (em 20 e 60 mg.L^{-1}).

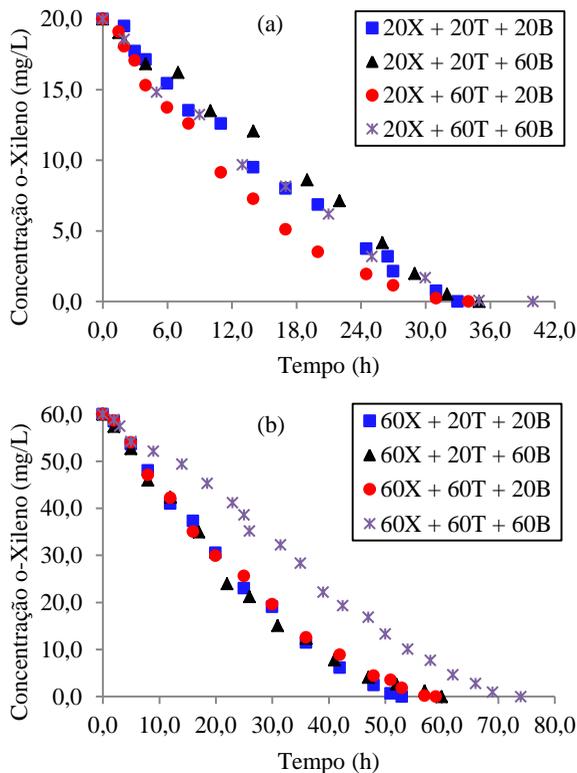
Figura 6.1-13 – Curva de concentração do tolueno na presença do benzeno e do *o*-xileno, mistura tricomponente, na concentração inicial de 20 mg.L⁻¹ (a) e 60 mg.L⁻¹ (b), variando-se a concentração do benzeno e *o*-xileno.



A presença do benzeno e do *o*-xileno na biodegradação do tolueno apresentou pouca influência, como pode ser verificado na Figura 6.1-13. As cinéticas com concentrações de 20T + 60B + 20X, e de 60T + 60B + 60X, Figura 6.1-13(a) e Figura 6.1-13(b), respectivamente, levaram maior tempo para o tolueno ser biodegradado, aproximadamente 26 e 52 h, respectivamente. As velocidades máximas de biodegradação do tolueno para estas duas cinéticas foram 10,54 mg.L⁻¹.h⁻¹ e 7,04 mg.L⁻¹.h⁻¹, respectivamente, mostrando que houve uma redução da velocidade devido ao aumento da concentração dos três compostos.

Na Figura 6.1-14 é apresentada as curvas de degradação do *o*-xileno para concentração inicial de 20 mg.L⁻¹, Figura 6.1-14(a), e 60 mg.L⁻¹, Figura 6.1-14(b), variando-se a concentração do benzeno e do tolueno (em 20 e 60 mg.L⁻¹).

Figura 6.1-14 – Curva de concentração do *o*-xileno na presença do benzeno e do tolueno, mistura tricomponte, na concentração inicial de 20 mg.L⁻¹ (a) e 60 mg.L⁻¹ (b), variando-se a concentração do benzeno e tolueno.



Os resultados mostrados na Figura 6.1-14(a) apresentaram comportamento semelhante aos resultados apresentados nas Figuras 6.1-12(a) e 6.1-13(a), ou seja, para este caso, os compostos benzeno e tolueno, apresentaram pouca influência na degradação do *o*-xileno, para a concentração inicial de 20 mg.L⁻¹ do mesmo. Porém no gráfico da Figura 6.1-14(b), verifica-se uma diferença importante na curva de biodegradação de 60 mg.L⁻¹ do *o*-xileno quando ele está na presença de

60 mg.L⁻¹ de benzeno mais 60 mg.L⁻¹ de tolueno. Conforme já comentado, esse comportamento sugere uma maior afinidade do biofilme pelo tolueno seguido do benzeno do que para o *o*-xileno. Com relação à velocidade máxima de remoção, seu valor foi de 2,48 mg.L⁻¹.h⁻¹, enquanto que para as cinéticas 60X + 20T + 60B; 60X + 60T + 20B e 60X + 20T + 20X, os valores foram de 6,82, 6,05 e 6,55 mg.L⁻¹.h⁻¹, respectivamente. Portanto pode-se dizer que a biodegradação do *o*-xileno sofreu influência quando biodegradado na presença dos compostos benzeno e tolueno, ambos com concentração inicial de 60 mg.L⁻¹.

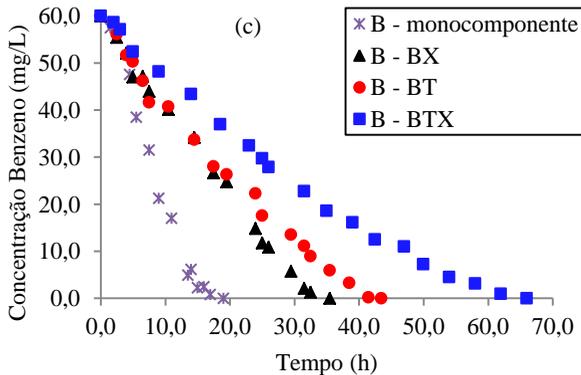
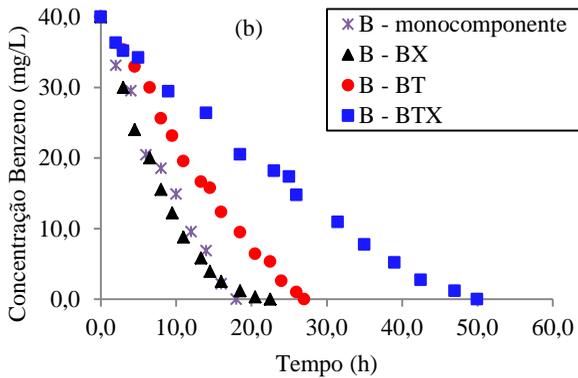
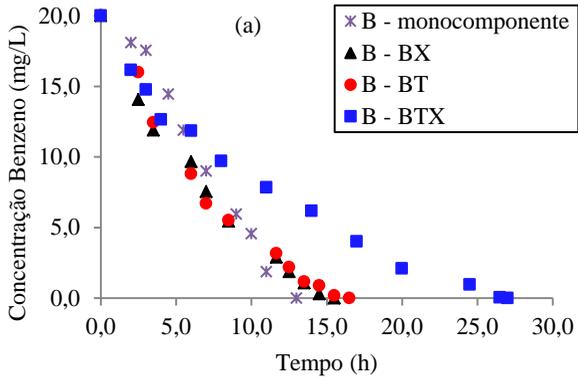
6.1.2.4 Curvas de degradação dos compostos BTX mono, bi e tricomponente

Neste tópico serão apresentadas as curvas de concentração dos compostos BTX em função do tempo, para as concentrações iniciais de 20 mg.L⁻¹, 40 mg.L⁻¹ e 60 mg.L⁻¹, onde cada gráfico apresenta uma curva do composto biodegradado individualmente, duas curvas de uma mistura binária, e uma curva da mistura ternária, com o objetivo de avaliar as possíveis interferências que algum composto pode causar sobre a degradação de outro.

Na Figura 6.1-15(a)-(c) são apresentadas as curvas de degradação do benzeno puro e a curva do benzeno na presença do tolueno e do *o*-xileno bicomponente e tricomponente, para as concentrações iniciais de 20, 40 e 60 mg.L⁻¹, respectivamente.

Através da Figura 6.1-15 (a), verifica-se que a curva de biodegradação do benzeno individual e as curvas de biodegradação do benzeno na mistura com o tolueno ou *o*-xileno (bicomponente), apresentaram o mesmo comportamento, e o tempo para o consumo completo do benzeno foi de aproximadamente 15 h, o que se pode dizer que a biodegradação do benzeno, na concentração inicial de 20 mg.L⁻¹, não é afetada de forma expressiva pelo tolueno ou *o*-xileno na concentração de 20 mg.L⁻¹. Entretanto, para a cinética da mistura tricomponente, ou seja, está biodegradando simultaneamente os compostos BTX (20 mg.L⁻¹ de cada), pode-se observar, que a curva do benzeno foi afetada, e o tempo para o consumo completo foi de aproximadamente 26 h, quase 10 h a mais.

Figura 6.1-15 – Curva de concentração do benzeno – cinéticas individuais, bicomponente e tricomponente – na concentração inicial de 20 mg.L⁻¹ (a), 40 mg.L⁻¹ (b) e 60 mg.L⁻¹ (c) de cada composto.



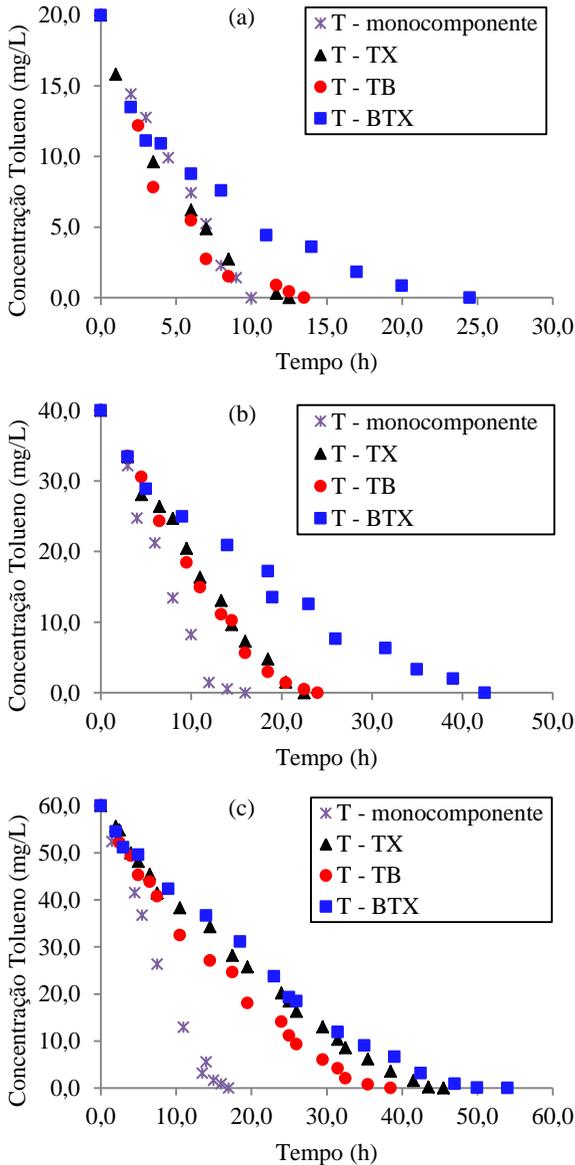
Analisando-se a Figura 6.1-15 (b), verifica-se o mesmo comportamento com relação à cinética tricomonente, porém a presença de 40 mg.L⁻¹ de tolueno, também afetou a biodegradação do benzeno, isso possivelmente devido ao fato, do biofilme preferir consumir o tolueno do que o benzeno.

Com relação à Figura 6.1-15 (c), tem-se quatro curvas diferentes, onde que o tempo de degradação do benzeno individual foi de aproximadamente 18 h, aumentando para 33 h (cinética 60B + 60X), depois para 42 h (cinética 60B + 60T) chegando a 63 h para a mistura tricomonente (60B + 60T + 60X). Isso mostra que para a concentração inicial 60 mg.L⁻¹, a biodegradação do benzeno é influenciado de forma negativa, tanto pelo tolueno, quanto pelo *o*-xileno e também para o par tolueno-*o*-xileno. A velocidade máxima de remoção, para as cinéticas de 60 mg.L⁻¹ de benzeno individual e 60 mg.L⁻¹ de benzeno na mistura tricomonente, foram: 5,97 e 3,4 mg.L⁻¹.h⁻¹, respectivamente, mostrando que a velocidade máxima de remoção do benzeno foi maior quando estava presente sozinho, do que quando presente na mistura tricomonente. Pode-se dizer então, que o tolueno e o *o*-xileno afetam a cinética de biodegradação do benzeno.

Diversos pesquisadores têm demonstrado que o metabolismo microbiano para um composto de uma determinada mistura pode ser fortemente impactado pela presença dos outros compostos (YOON et al., 1977 apud REARDON et al., 2000; GUHA et al., 1999 apud REARDON et al., 2000). Essa interação é observada não apenas em processos de biodegradação, nos quais misturas de compostos tóxicos são comumente encontradas, mas em misturas de açúcares em processos fermentativos e em misturas de compostos degradáveis em tratamentos de efluentes (TRIGUEROS, 2008).

A Figura 6.1-16(a)-(b) são apresentadas as curvas de degradação do tolueno puro e a interferência do benzeno e do *o*-xileno bicomponente e tricomonente sobre ele, para as concentrações iniciais de 20, 40 e 60 mg.L⁻¹, respectivamente.

Figura 6.1-16 – Curva de concentração do tolueno – cinéticas individuais, bicomponente e tricomponente – na concentração inicial de 20 mg.L^{-1} (a), 40 mg.L^{-1} (b) e 60 mg.L^{-1} (c) de cada composto.

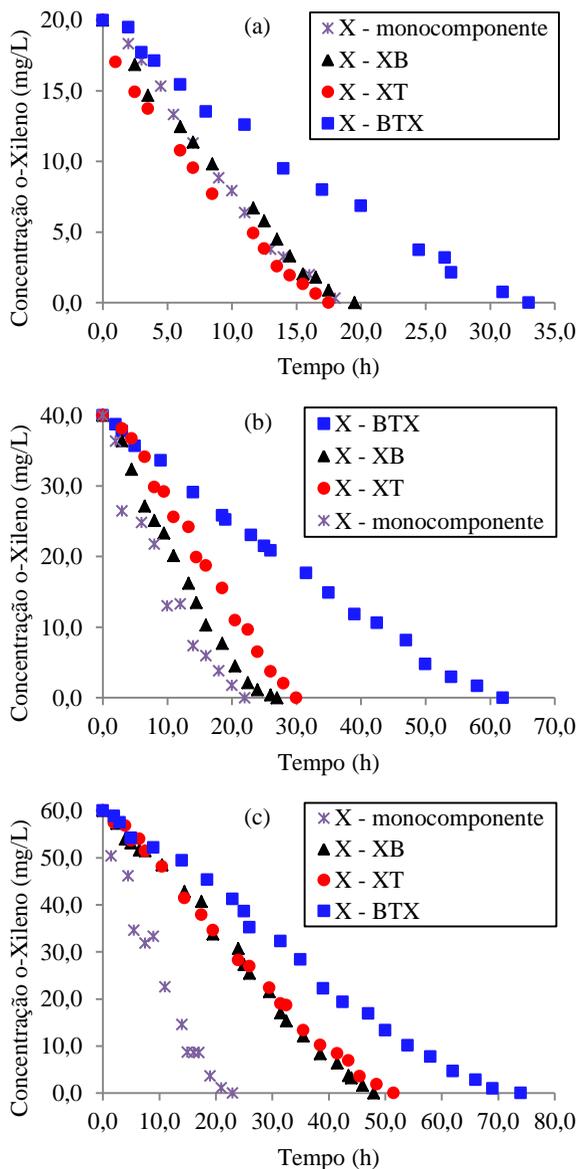


A Figura 6.1-16 apresenta um comportamento semelhante ao apresentado na Figura 6.1-15, ou seja, para a concentração inicial de 20 mg.L⁻¹, as cinéticas foram muito parecidas, com exceção da cinética tricomonente. Mas para a Figura 6.1-16 (c), verifica-se que a cinética bicomponente e tricomonente ficaram mais próximas, porém distantes da cinética do tolueno sozinho. Esse comportamento mostra que a cinética do tolueno também é afetada de forma negativa na presença de outros compostos. O que sugere alguma forma de inibição.

Alvarez e Vogel (1991), durante o estudo da biodegradação dos compostos BTX, observaram que a degradação do tolueno, por *Pseudomonas* sp. cepa CFS-215, ocorreu mais rapidamente quando esteve sozinho do que quando esteve junto com o benzeno e ou *p*-xileno, sugerindo a hipótese de que estes substratos utilizam-se da mesma enzima, isto é, da mesma rota metabólica, e assim ocorram efeitos de inibição competitiva. Quando os autores utilizaram a cultura, *Arthrobacter*, esta se demonstrou incapaz de degradar tolueno e *p*-xileno individualmente e em misturas, mas na presença do benzeno, todos foram consumidos, sugerindo que o cometabolismo seja responsável por este efeito benéfico, enquanto que a degradação do benzeno foi afetada negativamente pela presença do tolueno e/ou *p*-xileno, sugerindo que efeitos de inibição competitiva tenham ocorrido.

E por fim, na Figura 6.1-17(a)-(b) são apresentadas as curvas de degradação do *o*-xileno puro e a interferência do benzeno e do tolueno bicomponente e tricomonente sobre ele, para as concentrações iniciais de 20, 40 e 60 mg.L⁻¹, respectivamente.

Figura 6.1-17 – Curva de concentração do *o*-xileno – cinéticas individuais, bicomponente e tricomponente – na concentração inicial de 20 mg.L⁻¹ (a), 40 mg.L⁻¹ (b) e 60 mg.L⁻¹ (c) de cada composto.



Avaliando-se as interações existentes durante a biodegradação do composto *o*-xileno, Figura 6.1-17, observa-se que a biodegradação deste composto é fortemente influenciada, e de forma negativa, quando os compostos benzeno e tolueno estão presentes (para as três concentrações estudadas). O tempo de degradação do *o*-xileno biodegradado individualmente, foi de aproximadamente 18, 22 e 24 h para a concentração de 20, 40 e 60 mg.L⁻¹, respectivamente, e quando biodegradado simultaneamente com o tolueno e o benzeno, seu tempo aumentou para 33, 61 e 73 h, para a concentração de 20, 40 e 60 mg.L⁻¹ de cada um dos compostos BTX, respectivamente. Esse consumo mais lento mostra que o *o*-xileno é influenciado tanto pelo tolueno quanto pelo benzeno. Possivelmente isso se deve ao fato destes compostos competirem com o *o*-xileno pelo mesmo sítio ativo de uma ou mais enzimas, ou seja, são biodegradados pela mesma rota metabólica, já que eles apresentam estrutura química similar, e o biofilme apresentar maior afinidade pelo tolueno e benzeno, deixando o *o*-xileno “de lado”. A velocidade máxima de degradação do *o*-xileno para a concentração de 60 mg.L⁻¹ (biodegradado individualmente), foi de aproximadamente 4,34 mg.L⁻¹.h⁻¹, enquanto que para a cinética, onde o *o*-xileno foi biodegradado com o tolueno e o benzeno simultaneamente (cinética tricomponente) na concentração de 60 mg.L⁻¹ de cada composto, o valor foi de 2,48 mg.L⁻¹.h⁻¹, ou seja, a velocidade de degradação do *o*-xileno puro foi aproximadamente 2 vezes maior que sua velocidade quando biodegradado simultaneamente na mistura BTX, mostrando que há uma inibição no biofilme.

Diversos trabalhos trazem a preferência de algumas bactérias em biodegradar os compostos BTX, tendo um deles como preferência, e na presença de outro, apresentam uma dificuldade grande de ser biodegradado. Neste trabalho, este comportamento também foi observado, mesmo utilizando uma cultura mista de micro-organismos, onde provavelmente há bactérias que preferem o benzeno, enquanto há outras que preferem o tolueno e/ou *o*-xileno.

De acordo com Gülensoy e Alvarez (1999), as interações benéficas entre substratos podem aumentar a capacidade catabólica de diversas linhagens, possivelmente induzindo enzimas das vias de degradação ou por mecanismos de co-oxidação. A molécula de tolueno é, em geral, um bom indutor de enzimas, sendo capaz de promover a degradação de outros BTEXs em condições aeróbias e desnitrificantes. Entretanto, já foi reportado que o tolueno, em alguns casos pode ser um inibidor competitivo da degradação do benzeno.

Deeb e Alvarez-Cohen (2000), durante investigações sobre as interações entre os compostos BTEX em mistura, utilizando espécies de *Rhodococcus*, encontraram interações positivas (cometabolismo) e negativas (inibição competitiva e não-competitiva). Bielefeldt e Stensel (1999) também encontraram efeitos de inibição competitiva durante a biodegradação das misturas BTEX.

A biodegradação dos compostos BTX, já foi avaliada em diversas pesquisas, normalmente utilizando culturas puras, e os resultados mostram que em algumas situações há o fenômeno de cometabolismo. Aparentemente, este fenômeno não foi observado neste trabalho, visto que, a biodegradação dos compostos BTX individuais foram melhores, quando comparado com a biodegradação bicomponente e tricomponente. Porém é necessário avaliar a velocidade de degradação destes experimentos, para eliminar a possibilidade de cometabolismo.

6.1.3 Avaliação dos Modelos Cinéticos na Biodegradação dos Compostos BTX

Nas curvas de degradação apresentadas no tópico 6.1.2 deste trabalho, pode-se verificar que os resultados obtidos em algumas situações sugerem a ocorrência do fenômeno de inibição. Para se saber se realmente houve inibição, é necessário encontrar um modelo cinético que melhor represente os dados experimentais, e para este modelo deve-se levar em conta o fator de inibição. Um estudo dos parâmetros de alguns modelos cinéticos, os quais foram ajustados utilizando a técnica PSO, será apresentado neste tópico.

Neste trabalho assume-se uma adequada aeração do meio e assim o oxigênio dissolvido não é considerado um substrato limitante e, portanto, não limita a taxa de crescimento microbiano, podendo ser desconsiderado durante a modelagem do processo de biodegradação.

6.1.3.1 Modelos cinéticos na biodegradação dos compostos BTX individuais

Para as cinéticas dos compostos benzeno, tolueno e *o*-xileno, biodegradados individualmente, avaliaram-se os modelos de Monod e Andrews. Sendo que o modelo de Monod não considera o fator de inibição, e o modelo de Andrews o considera.

Os balanços individuais, utilizando-se o modelo de Monod, para os compostos benzeno, tolueno e *o*-xileno, são apresentados pelas Equações (6.1-1), (6.1-2) e (6.1-3), respectivamente.

$$\frac{dS_B}{dt} = -\mu_{\max_B} \frac{S_B}{K_{s_B} + S_B} \frac{X}{Y_{X/S_B}} \quad (6.1-1)$$

$$\frac{dS_T}{dt} = -\mu_{\max_T} \frac{S_T}{K_{s_T} + S_T} \frac{X}{Y_{X/S_T}} \quad (6.1-2)$$

$$\frac{dS_X}{dt} = -\mu_{\max_X} \frac{S_X}{K_{s_X} + S_X} \frac{X}{Y_{X/S_X}} \quad (6.1-3)$$

Para o modelo de Andrews, o balanço individual para o benzeno, tolueno e *o*-xileno, são expressos pelas Equações (6.1-4), (6.1-5) e (6.1-6), respectivamente.

$$\frac{dS_B}{dt} = -\mu_{\max_B} \frac{S_B}{K_{s_B} + S_B + \frac{S_B^2}{K_{i_B}}} \frac{X}{Y_{X/S_B}} \quad (6.1-4)$$

$$\frac{dS_T}{dt} = -\mu_{\max_T} \frac{S_T}{K_{s_T} + S_T + \frac{S_T^2}{K_{i_T}}} \frac{X}{Y_{X/S_T}} \quad (6.1-5)$$

$$\frac{dS_X}{dt} = -\mu_{\max_X} \frac{S_X}{K_{s_X} + S_X + \frac{S_X^2}{K_{i_X}}} \frac{X}{Y_{X/S_X}} \quad (6.1-6)$$

A Figura 6.1-18 apresenta as simulações dos modelos de Monod e Andrews à biodegradação dos compostos benzeno, tolueno e *o*-xileno, individualmente, para a concentração de 20 mg.L⁻¹, juntamente com os dados experimentais. Para as concentrações de 40 e 60 mg.L⁻¹, dos compostos BTX, as figuras estão apresentadas no Apêndice B.

Os parâmetros cinéticos e estequiométricos do modelo de Monod e Andrews, para a biodegradação individual dos compostos benzeno, tolueno e *o*-xileno, utilizados nas simulações são apresentados nas Tabelas 6.1-2, 6.1-3 e 6.1-4, para a concentração de 20, 40 e 60 mg.L⁻¹, respectivamente. A busca pelos valores dos parâmetros utilizando o

método PSO foi guiada pelo significado microbiológico de cada parâmetro que serviu de base às variações do limite de busca, na qual a tendência dos melhores valores foi preservada (TRIGUEIROS, 2008).

Tabela 6.1-2 – Valores dos parâmetros estimados para a cinética de biodegradação individual dos compostos BTX – concentração inicial 20 mg.L⁻¹ – Modelo Monod e Andrews.

Parâmetros	BENZENO		TOLUENO		O-XILENO	
	Monod	Andrews	Monod	Andrews	Monod	Andrews
$\mu_{\text{máx}}$ (h ⁻¹)	0,0480	0,0583	0,0500	0,0500	0,0049	0,0076
K _s (mg.L ⁻¹)	0,0100	0,0146	0,0717	0,1141	1,1749	4,3004
Y _{x/s}	0,6353	0,6029	0,5388	0,4013	0,0714	0,0500
K _i (mg.L ⁻¹)	-	45,920	-	79,804	-	12,000
F. Objetivo	0,0452	0,0966	0,4484	0,5750	0,1097	0,2141

Utilizando-se o modelo de Monod, Tabela 6.1-2, verifica-se que a taxa máxima de crescimento específico, $\mu_{\text{máx}}$, é similar para o benzeno e o tolueno, entretanto para o *o*-xileno, esse valor é 10 vezes menor. O baixo valor de K_s indica que o biofilme apresentou maior afinidade com o benzeno e tolueno do que com o *o*-xileno, já que seu valor foi superior, resultando desta forma um menor valor para o coeficiente de rendimento, Y_{x/s}, para o *o*-xileno. Com relação ao modelo de Andrews, é possível observar que a taxa de crescimento específico é maior para o benzeno, seguindo do tolueno e o *o*-xileno. Porém os dados experimentais mostram que o tolueno foi utilizado mais rapidamente, ao passo que a utilização do *o*-xileno foi mais demorada e proporcionou menor valor de $\mu_{\text{máx}}$. Para este modelo, o valor de K_s mostra que o biofilme apresentou maior afinidade para o benzeno, e menor para o *o*-xileno, desta forma maior coeficiente de rendimento para o benzeno e menor para o *o*-xileno. Com relação a constante de inibição, K_i, verifica-se que o *o*-xileno é o composto que apresentou o menor valor, fisicamente pode-se dizer que este composto é que apresenta maior inibição pelo substrato que o benzeno e o tolueno.

A constante de saturação K_s do modelo de Monod é definida como a concentração de substrato no qual μ é igual à metade de $\mu_{\text{máx}}$. Quanto menor o valor de K_s, maior será a afinidade entre o micro-organismo e o substrato. Dos três parâmetros cinéticos do modelo de

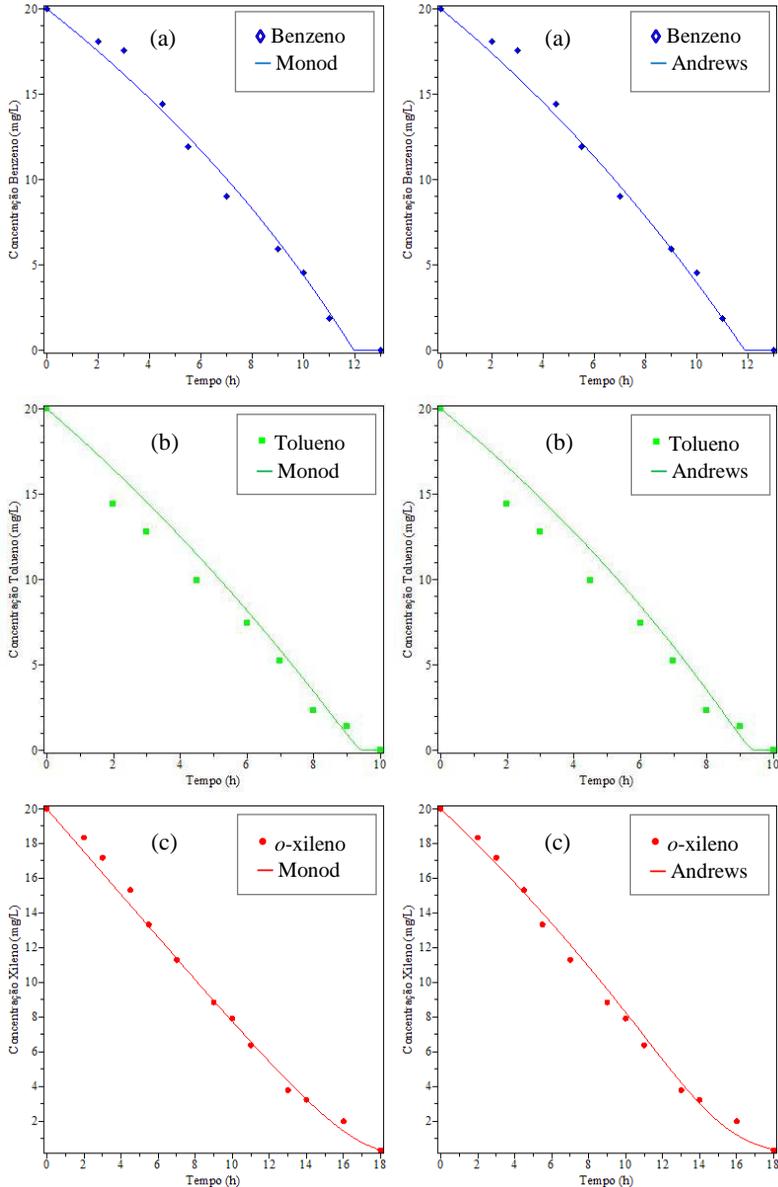
Andrews a constante K_i representa o efeito inibitório do substrato, mas quando este valor é muito elevado, a equação de Andrews assume a forma da equação de Monod.

Uma forma de avaliar qual modelo cinético representa melhor os dados experimentais, é através da análise do resíduo mínimo obtido durante a estimativa dos parâmetros pelo método PSO (TRIGUEROS et al., 2010a), ou seja, avaliar a função objetivo. A função objetivo é uma medida da distância entre os dados experimentais e as previsões do modelo (SCHWAAB et al., 2008). Então quanto menor for seu valor, significa que os desvios entre o modelo e os dados experimentais é menor também.

De acordo com Mazutti et al. (2010), se a função objetivo apresentar um valor superior a 5,0 o modelo deve ser eliminado, por não representar de maneira satisfatório o processo.

Avaliando-se o melhor modelo, pode-se dizer que tanto o modelo de Monod quanto o modelo de Andrews, mostraram bons ajustes, conforme pode ser visualizado na Figura 6.1-18, visto que ambos apresentaram valores da função objetivo menor que 1. Para as cinéticas dos compostos benzeno, tolueno e *o*-xileno, biodegradadas individualmente na concentração inicial de 20 mg.L^{-1} , o modelo de Monod foi o que apresentou menor valor da função objetivo.

Figura 6.1-18 – Curva de concentração do benzeno (a), tolueno (b) e *o*-xileno (c) em relação ao tempo, obtidos experimentalmente, para a concentração inicial de 20 mg.L^{-1} , e os dados obtidos através das simulações do modelo de Monod e Andrews para cada composto.



Através da Figura 6.1-18, pode-se observar um ótimo ajuste entre as simulações do modelo de Monod e os dados experimentais. Verifica-se que o modelo de Monod prediz satisfatoriamente a cinética de biodegradação individual dos compostos BTX (CHANG et al., 1993). O modelo de Andrews também se ajustou bem aos dados experimentais. Logo, o modelo de inibição pelo substrato também pode representar os dados experimentais.

Tabela 6.1-3 – Valores dos parâmetros estimados para a cinética de biodegradação individual dos compostos BTX – Concentração inicial 40 mg.L⁻¹ – Modelo Monod e Andrews.

Parâmetros	BENZENO		TOLUENO		O-XILENO	
	Monod	Andrews	Monod	Andrews	Monod	Andrews
$\mu_{\text{máx}}$ (h ⁻¹)	0,0447	0,0300	0,0156	0,0409	0,0058	0,0073
K _s (mg.L ⁻¹)	0,0457	0,0365	0,4360	0,6266	0,0891	0,9000
Y _{x/s}	0,4617	0,2280	0,0887	0,2601	0,0492	0,0603
K _i (mg.L ⁻¹)	-	478,127	-	1114,41	-	783,85
F. Objetivo	0,6510	0,4934	1,0362	1,0189	1,7383	1,0313

Considerando o menor valor da função objetivo, FO, pode-se dizer que o modelo cinético que melhor representou os dados experimentais da biodegradação do benzeno, tolueno e *o*-xileno, para a concentração de 20 mg.L⁻¹ foi o modelo de Monod, e para a concentração de 40 mg.L⁻¹ foi o modelo de Andrews. Pode-se observar que há pouca variação entre os valores de FO para os dois modelos, portanto, os dois modelos representam bem os dados experimentais.

Para as concentrações iniciais mais elevadas (acima de 40 mg.L⁻¹), Bielefeldt e Stensel (1999) e Shim et al. (2005), relatam que o modelo de Andrews fornece os coeficientes cinéticos e estequiométricos de forma mais favorecida, pois segundo os autores, este modelo fornece maior informações sobre o sistema que apresenta efeitos inibitórios, quando a concentração dos substratos encontra-se próximo dos valores tóxicos ao crescimento celular.

Tabela 6.1-4 – Valores dos parâmetros estimados para a cinética de biodegradação individual dos compostos BTX – Concentração inicial 60 mg.L⁻¹ – Modelo Monod e Andrews.

Parâmetros	BENZENO		TOLUENO		O-XILENO	
	Monod	Andrews	Monod	Andrews	Monod	Andrews
$\mu_{\text{máx}}$ (h ⁻¹)	0,0847	0,0302	0,0298	0,136	0,0295	0,0281
Ks (mg.L ⁻¹)	11,786	50,01	7,866	12,64	17,594	10,218
Y _{x/s}	0,34	0,086	0,10	0,33	0,1181	0,11
Ki (mg.L ⁻¹)	-	198,0	-	100,04	-	150,0
F. Objetivo	0,0103	0,0087	0,0029	0,0020	0,0274	0,0038

Pela Tabela 6.1-4 pode-se verificar que os ajustes foram melhor quando se utilizou o modelo cinético de Andrews, que considera o termo de inibição. A constante de inibição apresentou valor maior para o benzeno. Observa-se também que o *o*-xileno apresentou o menor valor da taxa de crescimento específico para a concentração de 60 mg.L⁻¹, e o tolueno o composto que apresentou maior valor.

O valor de X₀, concentração celular no instante inicial, também foi estimado, juntamente com os demais parâmetros, e seu valor médio foi de 17 mg_{ssv}.L⁻¹.

6.1.3.2 Modelos cinéticos na biodegradação dos compostos BTX bicomponente e tricomponente

O desempenho de quatro modelos cinéticos foi avaliado, assumindo que a biodegradação da mistura dos compostos BTX, bicomponente e tricomponente, possa ser representada pelos modelos de inibição competitiva, inibição não-competitiva, inibição acompetitiva e pelo modelo SKIP.

Realizou-se um balanço para cada um dos substratos presentes na mistura dos compostos BTX, para os modelos citados acima. As Equações (6.1-7) à (6.1-9) apresentam o modelo de inibição competitiva para o benzeno, tolueno e *o*-xileno, respectivamente, quando os três compostos são biodegradados simultaneamente. Para a biodegradação bicomponente dos compostos, os modelos cinéticos são os mesmos, porém é desprezado o termo referente ao composto ausente na solução.

$$\frac{dS_B}{dt} = -\frac{\mu_{\max_B} X}{Y_{X/S_B}} \frac{S_B}{\left[K_{S_B} + S_B + S_T \left(\frac{K_{S_B}}{K_{S_T}} \right) + S_X \left(\frac{K_{S_B}}{K_{S_X}} \right) \right]} \quad (6.1-7)$$

$$\frac{dS_T}{dt} = -\frac{\mu_{\max_T} X}{Y_{X/S_T}} \frac{S_T}{\left[K_{S_T} + S_T + S_B \left(\frac{K_{S_T}}{K_{S_B}} \right) + S_X \left(\frac{K_{S_T}}{K_{S_X}} \right) \right]} \quad (6.1-8)$$

$$\frac{dS_X}{dt} = -\frac{\mu_{\max_X} X}{Y_{X/S_X}} \frac{S_X}{\left[K_{S_X} + S_X + S_B \left(\frac{K_{S_X}}{K_{S_B}} \right) + S_T \left(\frac{K_{S_X}}{K_{S_T}} \right) \right]} \quad (6.1-9)$$

As Equações (6.1-10), (6.1-11) e (6.1-12) apresentam o modelo de inibição não-competitiva para o benzeno, tolueno e *o*-xileno, respectivamente.

$$\frac{dS_B}{dt} = -\frac{\mu_{\max_B} X}{Y_{X/S_B}} \frac{S_B}{\left[K_{S_B} + S_B + S_T \left(\frac{K_{S_B}}{K_{S_T}} \right) + \frac{S_B S_T}{K_{S_T}} + S_X \left(\frac{K_{S_B}}{K_{S_X}} \right) + \frac{S_B S_X}{K_{S_X}} \right]} \quad (6.1-10)$$

$$\frac{dS_T}{dt} = -\frac{\mu_{\max_T} X}{Y_{X/S_T}} \frac{S_T}{\left[K_{S_T} + S_T + S_B \left(\frac{K_{S_T}}{K_{S_B}} \right) + \frac{S_T S_B}{K_{S_B}} + S_X \left(\frac{K_{S_T}}{K_{S_X}} \right) + \frac{S_T S_X}{K_{S_X}} \right]} \quad (6.1-11)$$

$$\frac{dS_X}{dt} = -\frac{\mu_{\max_X} X}{Y_{X/S_X}} \frac{S_X}{\left[K_{S_X} + S_X + S_B \left(\frac{K_{S_X}}{K_{S_B}} \right) + \frac{S_X S_B}{K_{S_B}} + S_T \left(\frac{K_{S_X}}{K_{S_T}} \right) + \frac{S_X S_T}{K_{S_T}} \right]} \quad (6.1-12)$$

As Equações (6.1-13), (6.1-14) e (6.1-15) apresentam o modelo de inibição acompetitiva para o benzeno, tolueno e *o*-xileno, respectivamente.

$$\frac{dS_B}{dt} = -\frac{\mu_{\max_B} X}{Y_{X/S_B}} \frac{S_B}{\left[K_{S_B} + S_B + \frac{S_B S_T}{K_{S_T}} + \frac{S_B S_X}{K_{S_X}} \right]} \quad (6.1-13)$$

$$\frac{dS_T}{dt} = -\frac{\mu_{\max_T} X}{Y_{X/S_T}} \frac{S_T}{\left[K_{S_T} + S_T + \frac{S_T S_B}{K_{S_B}} + \frac{S_T S_X}{K_{S_X}} \right]} \quad (6.1-14)$$

$$\frac{dS_X}{dt} = -\frac{\mu_{\max_X} X}{Y_{X/S_X}} \frac{S_X}{\left[K_{S_X} + S_X + \frac{S_X S_B}{K_{S_B}} + \frac{S_X S_T}{K_{S_T}} \right]} \quad (6.1-15)$$

As Equações (6.1-16), (6.1-17) e (6.1-18) apresentam o modelo SKIP para o benzeno, tolueno e *o*-xileno, respectivamente.

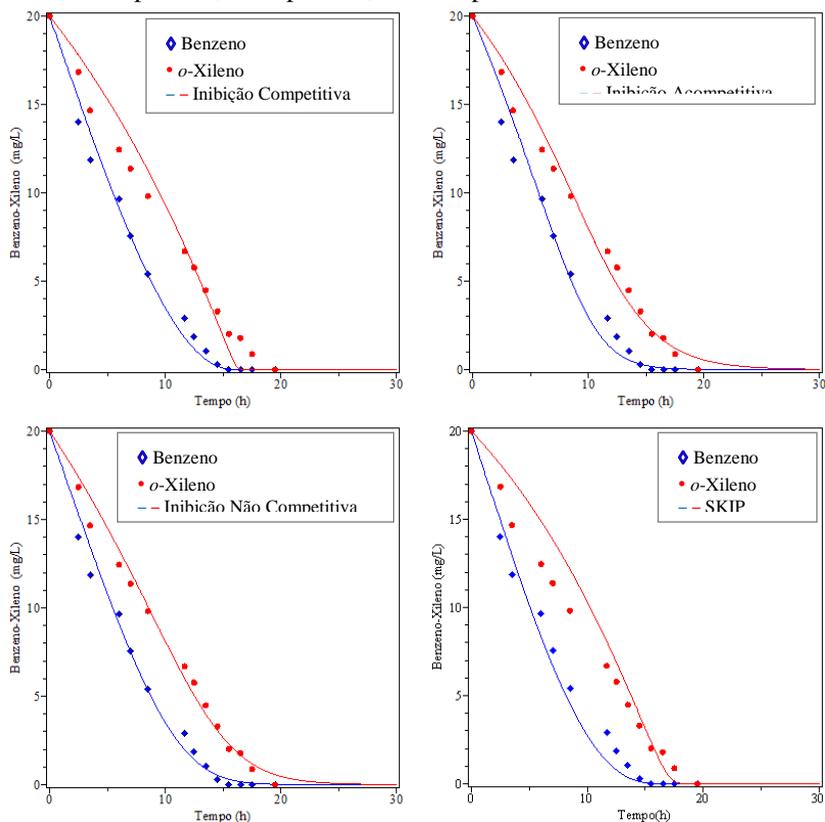
$$\frac{dS_B}{dt} = -\frac{\mu_{\max_B} X}{Y_{X/S_B}} \frac{S_B}{\left[K_{S_B} + S_B + S_T I_{TB} + S_X I_{XB} \right]} \quad (6.1-16)$$

$$\frac{dS_T}{dt} = -\frac{\mu_{\max_T} X}{Y_{X/S_T}} \frac{S_T}{\left[K_{S_T} + S_T + S_B I_{BT} + S_X I_{XT} \right]} \quad (6.1-17)$$

$$\frac{dS_X}{dt} = -\frac{\mu_{\max_X} X}{Y_{X/S_X}} \frac{S_X}{\left[K_{S_X} + S_X + S_B I_{TX} + S_T I_{TX} \right]} \quad (6.1-18)$$

A Figura 6.1-19 apresenta as simulações dos modelos de inibição competitiva, inibição acompetitiva, inibição não-competitiva e o modelo SKIP, aplicados para a biodegradação dos compostos benzeno e *o*-xileno em mistura binária, na concentração inicial de 20 mg.L⁻¹, juntamente com os dados experimentais obtidos neste trabalho.

Figura 6.1-19 – Curva de concentração da mistura binária benzeno-*o*-xileno para a concentração inicial de 20 mg.L^{-1} : para o modelo de inibição competitiva; incompetitiva; não competitiva e modelo SKIP.



As curvas experimentais e simulada das outras combinações, binárias e ternárias, para as concentrações de 20, 40 e 60 mg.L^{-1} são apresentadas no Apêndice B deste trabalho.

Pode-se verificar, através da Figura 6.1-19, que o modelo cinético com inibição não competitiva, foi que apresentou melhor ajuste com os dados experimentais, na biodegradação do benzeno e *o*-xileno simultaneamente. Para o benzeno os quatro modelos estudados representaram bem os resultados, entretanto para o *o*-xileno os melhores ajustes foram com inibição incompetitiva e não competitiva. Através da Tabela 6.1-5, a qual apresenta os valores dos parâmetros estimados utilizados nesta figura, juntamente com o valor da função objetivo,

pode-se verificar que o modelo que apresentou menor valor de FO foi justamente o modelo com a inibição não competitiva.

As Tabelas 6.1-5 a 6.1-13 apresentam os parâmetros cinéticos e estequiométricos obtidos pelo ajuste dos modelos com inibição competitiva, não competitiva, incompetitiva e modelo SKIP, todos ajustados utilizando o método PSO, para a mistura bicomponente do BT, BX e TX, nas concentrações de 20, 40 e 60 mg.L⁻¹. Estas tabelas apresentam também o valor da função objetivo.

Tabela 6.1-5 – Valores dos parâmetros estimados para a cinética de biodegradação bicomponente (BT, BX e TX) – Concentração inicial 20 mg.L⁻¹ de cada composto.

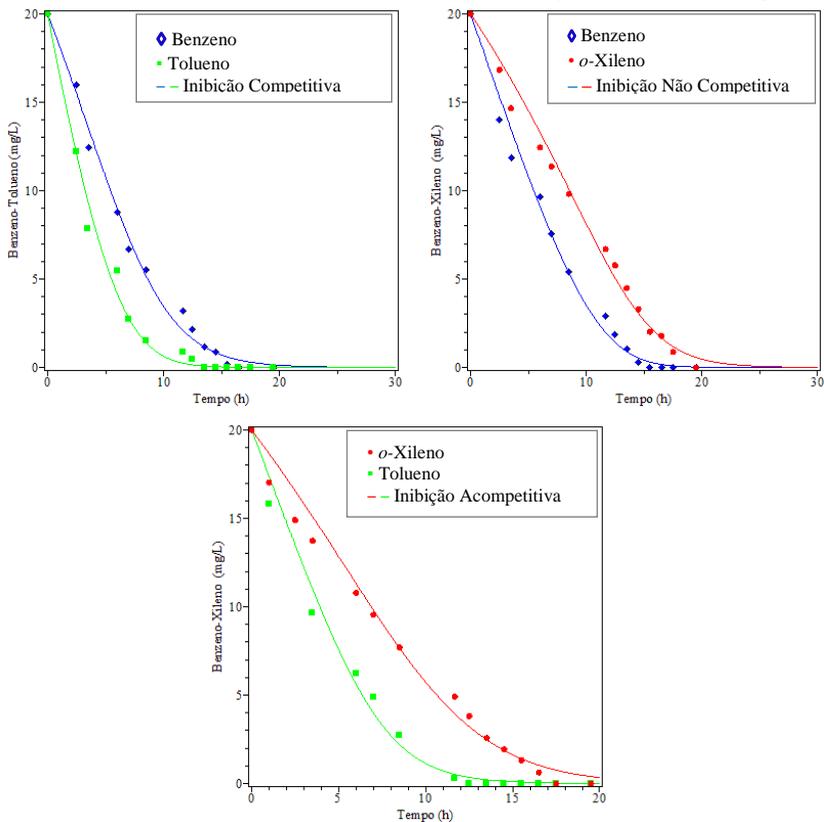
Modelo cinético	Parâmetro	BT		BX		TX	
		B	T	B	X	T	X
Inibição Competitiva	$\mu_{\text{máx}}$ (h ⁻¹)	0,0396	0,0868	0,0136	0,0432	0,0164	0,0156
	Ks (mg.L ⁻¹)	18,110	20,750	1,2991	0,180	15,921	1,380
	Y _{x/s}	0,1550	0,1510	0,0155	0,8100	0,0071	0,1829
	F. Objetivo	0,0214		0,0631		0,0453	
Inibição Acompetitiva	$\mu_{\text{máx}}$ (h ⁻¹)	0,1500	0,1180	0,0513	1,0951	0,0150	0,0130
	Ks (mg.L ⁻¹)	35,000	29,000	15,000	15,000	25,100	9,7100
	Y _{x/s}	0,4550	0,2287	0,1500	0,5052	0,0238	0,0782
	F. Objetivo	0,0228		0,0524		0,0393	
Inibição Não Competitiva	$\mu_{\text{máx}}$ (h ⁻¹)	0,0141	0,0110	0,0114	0,0180	0,0130	0,0114
	Ks (mg.L ⁻¹)	447,35	4,5000	20,600	7,5000	9,3600	6,4500
	Y _{x/s}	0,0119	0,0411	0,0145	0,1213	0,0150	0,0515
	F. Objetivo	0,0675		0,0290		0,1054	
SKIP	$\mu_{\text{máx}}$ (h ⁻¹)	0,1527	0,1740	0,0550	0,0550	0,0485	0,0169
	Ks (mg.L ⁻¹)	9,6000	3,2500	0,1671	0,5771	2,0197	1,4500
	Y _{x/s}	1,9500	1,1000	0,0658	1,2038	0,0872	0,1810
	I _{ij}	0,0195	-	6,2414	-	1,7500	-
	I _{ji}	-	0,4300	-	0,1373	-	0,0015
	F. Objetivo	0,1133		0,1026		0,0549	

Pela Tabela 6.1-5 pode-se verificar que os modelos que apresentaram melhor ajuste aos dados experimentais foram: Inibição competitiva para a biodegradação da mistura BT, resultado similar ao encontrado por Reardon et al. (2000); inibição não competitiva para a biodegradação BX; e inibição incompetitiva para a biodegradação da mistura TX. Cabe salientar, que o critério de escolha do melhor modelo foi o que apresentou menor valor da função objetivo. As figuras que apresentam todos estes ajustes encontram-se no Apêndice B.

Comparando os resultados apresentados na Tabela 6.1-5, cinética bicomponente, com os resultados apresentados na Tabela 6.1-2, cinética monocomponente, verifica-se que os valores de $\mu_{\text{máx}}$ são maior quando biodegradados individualmente, o que comprova a existência de algum tipo de inibição durante a biodegradação. A inibição competitiva, cinética BT, ocorre quando o composto inibidor, no caso o tolueno, compete com o substrato, benzeno, pelo mesmo sítio ativo de uma enzima presente nos micro-organismos do biofilme. Quando o inibidor ocupa este sítio acaba impedindo a ligação do substrato a esta enzima, diminuindo assim, a taxa de reação do substrato, a qual deixa de ser catalisada por ela. Para a inibição não competitiva, cinética BX, normalmente acontece quando o inibidor se liga tanto à enzima quanto ao complexo-enzima substrato, reduzindo efetivamente a quantidade de enzimas atuando na reação, fazendo com que a velocidade de degradação diminua. Isto também é observado com a taxa de crescimento específico. E a inibição incompetitiva, cinética TX, o composto inibidor combina com o complexo enzima-substrato, desfavorecendo a taxa de crescimento específico.

A Figura 6.1-20 apresenta as curvas de concentração dos compostos benzeno, tolueno e *o*-xileno utilizando o modelo cinético que apresentou melhor ajuste, para a concentração inicial de 20 mg.L⁻¹, mistura binária.

Figura 6.1-20 – Curva de concentração da mistura binária benzeno-tolueno, benzeno-*o*-xileno e tolueno-*o*-xileno, com a concentração inicial de 20 mg.L⁻¹.



Verifica-se através da Figura 6.1-20 que os modelos cinéticos propostos representam bem os dados experimentais, sugerindo que para o processo de biodegradação com mistura binária, ocorra o fenômeno de algum tipo de inibição pelos substratos presentes.

A Tabela 6.1-6 apresenta os valores dos parâmetros cinéticos para a biodegradação da mistura binária, porém a concentração inicial de um composto é diferente do outro, ou seja, a concentração do benzeno é 20 mg.L⁻¹ e do tolueno é 40 mg.L⁻¹, do benzeno é 20 mg.L⁻¹ e do *o*-xileno é 40 mg.L⁻¹; e do tolueno é 20 mg.L⁻¹ e do *o*-xileno é 40 mg.L⁻¹.

Tabela 6.1-6 – Valores dos parâmetros estimados para a cinética de biodegradação bicomponente (BT, BX e TX) – Concentração inicial 20 mg.L⁻¹ do primeiro composto e 40 mg.L⁻¹ do segundo composto.

Modelo cinético	Parâmetro	BT		BX		TX	
		B	T	B	X	T	X
Inibição Competitiva	$\mu_{\text{máx}}$ (h ⁻¹)	0,0114	0,0092	0,0040	0,0210	0,1623	0,1100
	Ks (mg.L ⁻¹)	12,183	35,500	12,260	5,5000	10,600	54,500
	Y _{x/s}	0,0559	0,0160	0,0051	0,1803	0,9500	0,3574
	F. Objetivo	0,0262		0,1131		0,2728	
Inibição Acompetitiva	$\mu_{\text{máx}}$ (h ⁻¹)	0,2000	0,0090	0,1150	0,0115	0,0294	0,3454
	Ks (mg.L ⁻¹)	45,000	75,690	52,260	31,500	15,272	94,500
	Y _{x/s}	0,6500	0,0175	0,2036	0,0554	0,1500	0,9000
	F. Objetivo	0,0337		0,0587		0,0173	
Inibição não Competitiva	$\mu_{\text{máx}}$ (h ⁻¹)	0,0250	0,0349	0,0023	0,0017	0,0430	0,2519
	Ks (mg.L ⁻¹)	51,060	34,830	52,260	20,500	20,750	79,431
	Y _{x/s}	0,0398	0,0851	0,0017	0,0082	0,1324	0,5201
	F. Objetivo	0,0129		0,0716		0,02089	
SKIP	$\mu_{\text{máx}}$ (h ⁻¹)	0,1211	0,0065	0,1300	0,1618	0,0935	0,0272
	Ks (mg.L ⁻¹)	12,550	37,800	215,26	195,500	10,000	14,500
	Y _{x/s}	0,0547	0,0175	0,0686	0,1786	0,4688	0,1615
	I _{ij}	15,514	-	1,5000	-	0,0001	-
	I _{ji}	-	0,1000	-	0,0010	-	13,000
	F. Objetivo	0,0228		0,0597		0,0164	

Pela Tabela 6.1-6, verifica-se que o modelo com inibição competitiva, com inibição incompetitiva e modelo SKIP, foram os que melhor representaram os dados experimentais das cinéticas, benzeno-tolueno, benzeno-*o*-xileno e tolueno-*o*-xileno, respectivamente. Analisando ainda esta tabela, observa-se que a taxa máxima de crescimento específico, $\mu_{\text{máx}}$ do benzeno foi maior quando esteve na presença do *o*-xileno do que na presença o tolueno, o que comprova a inibição por este substrato. Com relação ao *o*-xileno, na presença do tolueno, seu valor foi superior quando comparado à cinética do *o*-xileno na presença do benzeno, neste caso pode-se sugerir o fenômeno de

cometabolismo, pois a presença do tolueno praticamente duplicou o valor de $\mu_{\text{máx}}$ na presença do tolueno, quando comparado *o*-xileno na presença do benzeno. Observando-se também o valor do parâmetro K_s , este foi maior na presença do benzeno, do que na presença do tolueno, o que sugere que o efeito inibitório é maior para o benzeno do que para o tolueno.

A Tabela 6.1-7 é semelhante à Tabela 6.1-6, porém a concentração agora é 60 mg.L^{-1} no lugar de 40 mg.L^{-1} , ou seja, para a cinética BT, a concentração do benzeno é 20 mg.L^{-1} e do tolueno é 60 mg.L^{-1} ; para a outra cinética BX, a do benzeno é 20 mg.L^{-1} e do *o*-xileno é 60 mg.L^{-1} ; e para a cinética TX, a concentração do tolueno é 20 mg.L^{-1} e do *o*-xileno é 60 mg.L^{-1} .

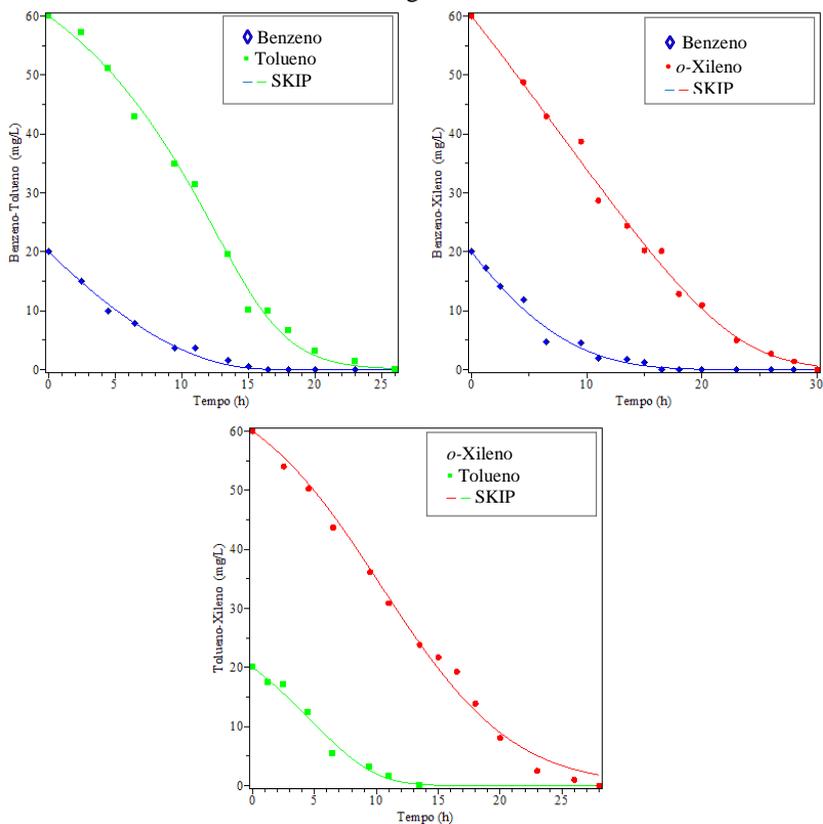
Verifica-se através da Tabela 6.1-7, que o modelo SKIP representou melhor os dados experimentais, resultando em um menor valor da função objetivo, para as cinéticas de biodegradação bicomponente BT, BX e TX. Portanto pode-se dizer que há diversas interações durante a biodegradação da mistura binária dos compostos BTX.

Tabela 6.1-7 – Valores dos parâmetros estimados para a cinética de biodegradação bicomponente (BT, BX e TX) – Concentração inicial 20 mg.L⁻¹ do primeiro composto e 60 mg.L⁻¹ do segundo composto.

Modelo cinético	Parâmetro	BT		BX		TX	
		B	T	B	X	T	X
Inibição Competitiva	$\mu_{\text{máx}}$ (h ⁻¹)	0,0730	0,0600	0,0010	0,0200	0,0410	0,0239
	Ks (mg.L ⁻¹)	2,8600	0,3790	10,000	20,000	5,9345	10,950
	Y _{x/s}	0,0150	0,3156	0,0015	0,0495	0,0864	0,1000
	F. Objetivo	0,0373		0,0360		0,0436	
Inibição Acompetitiva	$\mu_{\text{máx}}$ (h ⁻¹)	0,1558	0,0150	0,0130	0,0752	0,0733	0,0360
	Ks (mg.L ⁻¹)	23,560	20,844	5,5472	55,000	15,500	32,950
	Y _{x/s}	0,2550	0,0460	0,0515	0,1710	0,1600	0,1078
	F. Objetivo	0,0366		0,0734		0,0322	
Inibição não Competitiva	$\mu_{\text{máx}}$ (h ⁻¹)	0,1815	0,0284	0,0117	0,0050	0,0650	0,0816
	Ks (mg.L ⁻¹)	33,560	6,0000	10,095	14,971	30,536	36,000
	Y _{x/s}	0,0572	0,1519	0,0137	0,0176	0,0637	0,2524
	F. Objetivo	0,0229		0,0615		0,0402	
SKIP	$\mu_{\text{máx}}$ (h ⁻¹)	0,6300	0,1000	0,0289	0,0081	0,1716	0,0995
	Ks (mg.L ⁻¹)	1,5600	32,500	13,123	10,065	8,3771	50,950
	Y _{x/s}	0,1550	0,2630	0,0387	0,0445	0,9500	0,6660
	I _{ij}	11,670	-	1,1500	-	0,2500	-
	I _{ji}	-	8,5500	-	0,2644	-	0,0500
	F. Objetivo	0,0173		0,0356		0,0289	

A Figura 6.1-21 apresenta as curvas de concentração dos compostos benzeno, tolueno e *o*-xileno utilizando o modelo cinético que apresentou melhor ajuste, neste caso, o modelo SKIP, para a concentração inicial de 20 mg.L⁻¹ de um composto e 60 mg.L⁻¹ do outro composto, mistura binária.

Figura 6.1-21 – Curva de concentração da mistura binária benzeno-tolueno; benzeno-*o*-xileno e tolueno-*o*-xileno, na concentração inicial de 20 mg.L⁻¹ e 60 mg.L⁻¹.



Na Figura 6.1-21 observa-se uma ótima relação entre as simulações do modelo SKIP e os dados experimentais, sugerindo uma excelente eficiência alcançada pelo método PSO. Além disso, a ótima simulação do modelo SKIP intensifica a hipótese de que esteja ocorrendo uma mistura de diferentes interações entre os compostos BTX durante sua degradação. Estas interações são quantificadas devido à presença de parâmetros de interação, I_{ij} , os quais representam a influência do substrato “j” sobre a taxa de biodegradação do substrato “i”. A partir dos valores estimados, Tabela 6.1-7, os valores dos parâmetros iterativos, para a cinética BT, I_{TB} , mostra que a presença do tolueno apresenta um grande efeito inibitório sobre o benzeno. Enquanto

que para a cinética TX, o valor do parâmetro iterativo I_{XT} , mostra que o *o*-xileno apresenta um efeito inibitório quase imperceptível.

A Tabela 6.1-8 apresenta os valores dos parâmetros cinéticos da biodegradação bicomponente, sendo as concentrações: 40 mg.L⁻¹ de benzeno e 20 mg.L⁻¹ de tolueno; 40 mg.L⁻¹ de benzeno e 20 mg.L⁻¹ de *o*-xileno; e 40 mg.L⁻¹ de tolueno e 20 mg.L⁻¹ de *o*-xileno.

Tabela 6.1-8 – Valores dos parâmetros estimados para a cinética de biodegradação bicomponente (BT, BX e TX) – Concentração inicial 40 mg.L⁻¹ do primeiro composto e 20 mg.L⁻¹ do segundo composto.

Modelo cinético	Parâmetro	BT		BX		TX	
		B	T	B	X	T	X
Inibição Competitiva	$\mu_{\text{máx}}$ (h ⁻¹)	0,1120	0,0650	0,0230	0,0250	0,0724	0,0098
	Ks (mg.L ⁻¹)	46,104	56,071	25,000	20,500	10,000	1,1244
	Y _{x/s}	0,2396	0,0695	0,0557	0,1013	0,0746	0,1335
	F. Objetivo	0,0160		0,0216		0,0534	
Inibição Acompetitiva	$\mu_{\text{máx}}$ (h ⁻¹)	0,0775	0,0380	0,0925	0,0250	0,0123	0,0654
	Ks (mg.L ⁻¹)	48,304	31,000	66,000	11,500	98,000	6,2646
	Y _{x/s}	0,1514	0,0796	0,1292	0,1958	0,0150	0,9000
	F. Objetivo	0,0166		0,0236		0,0602	
Inibição não Competitiva	$\mu_{\text{máx}}$ (h ⁻¹)	0,1597	0,0611	0,0925	0,0204	0,0950	0,0041
	Ks (mg.L ⁻¹)	66,000	69,233	47,548	35,000	26,000	1,5000
	Y _{x/s}	0,2134	0,0474	0,1546	0,0636	0,0330	0,0396
	F. Objetivo	0,0163		0,0245		0,0655	
SKIP	$\mu_{\text{máx}}$ (h ⁻¹)	0,1799	0,0596	0,0423	0,0987	0,0130	0,0131
	Ks (mg.L ⁻¹)	67,961	95,000	35,649	22,150	13,274	0,8578
	Y _{x/s}	0,3734	0,0100	0,1273	0,4278	0,0483	0,0100
	I _{ij}	0,0038	-	0,0004	-	0,0072	-
	I _{ji}	-	24,533	-	0,9689	-	11,928
	F. Objetivo	0,0195		0,0189		0,0410	

Analisando-se a Tabela 6.1-8, observa-se que, para a biodegradação da mistura BT, o modelo com inibição competitiva foi o

que melhor representou os dados experimentais, devido ao valor da função objetivo ser menor, porém, este valor ficou muito próximo dos demais modelos. Enquanto que para a mistura BX e TX o modelo SKIP foi que apresentou menor valor da função objetivo.

A Tabela 6.1-9 apresenta os valores dos parâmetros estimados para a concentração inicial de 40 mg.L⁻¹ de cada composto, na biodegradação bicomponente.

Tabela 6.1-9 – Valores dos parâmetros estimados para a cinética de biodegradação bicomponente (BT, BX e TX) – Concentração inicial 40 mg.L⁻¹ do primeiro composto e 40 mg.L⁻¹ do segundo composto.

Modelo cinético	Parâmetro	BT		BX		TX	
		B	T	B	X	T	X
Inibição Competitiva	$\mu_{\text{máx}}$ (h ⁻¹)	0,0850	0,0054	0,0639	0,0095	0,5172	0,0069
	K _s (mg.L ⁻¹)	26,679	45,000	20,583	25,000	40,227	4,5037
	Y _{x/s}	0,3973	0,0100	0,1500	0,3936	0,3786	0,0990
	F. Objetivo	0,0119		0,0094		0,0174	
Inibição Acompetitiva	$\mu_{\text{máx}}$ (h ⁻¹)	0,0850	0,0055	0,0767	0,0095	0,2300	0,0038
	K _s (mg.L ⁻¹)	31,749	54,769	25,000	41,939	74,332	10,000
	Y _{x/s}	0,3284	0,0100	0,1500	0,1000	0,3548	0,0436
	F. Objetivo	0,0137		0,0217		0,0213	
Inibição não Competitiva	$\mu_{\text{máx}}$ (h ⁻¹)	0,0592	0,0546	0,9500	0,0011	0,1244	0,0682
	K _s (mg.L ⁻¹)	43,826	42,928	67,418	1,9500	54,594	25,062
	Y _{x/s}	0,1533	0,0949	0,1000	0,0100	0,1500	0,3964
	F. Objetivo	0,0129		0,0279		0,0204	
SKIP	$\mu_{\text{máx}}$ (h ⁻¹)	0,0500	0,0027	0,0850	0,0095	0,9500	0,0215
	K _s (mg.L ⁻¹)	11,000	45,000	27,230	25,000	100,00	6,4785
	Y _{x/s}	0,5209	0,0100	0,2356	0,0486	0,1500	0,2000
	I _{ij}	0,0038	-	0,0035	-	36,940	-
	I _{ji}	-	0,0038	-	0,0035	-	0,3938
	F. Objetivo	0,0190		0,0184		0,0185	

Para as cinéticas bicomponentes, com uma concentração inicial de 40 mg.L⁻¹ de cada composto, o modelo cinético que apresentou melhor ajuste com os dados experimentais, foi o modelo de inibição competitiva, Tabela 6.1-9. Neste caso, os compostos BT, BX e TX estão

competindo pelo mesmo sítio ativo da enzima presente no micro-organismo durante sua biodegradação.

A Tabela 6.1-10 apresenta os valores dos ajustes para a concentração inicial de 40 mg.L⁻¹ de benzeno e 60 mg.L⁻¹ de tolueno; 40 mg.L⁻¹ de benzeno e 60 mg.L⁻¹ de *o*-xileno; e 40 mg.L⁻¹ de tolueno e 60 mg.L⁻¹ de *o*-xileno, para os quatro modelos cinético.

Tabela 6.1-10 – Valores dos parâmetros estimados para a cinética de biodegradação bicomponente (BT, BX e TX) – Concentração inicial 40 mg.L⁻¹ do primeiro composto e 60 mg.L⁻¹ do segundo composto.

Modelo cinético	Parâmetro	BT		BX		TX	
		B	T	B	X	T	X
Inibição Competitiva	$\mu_{\text{máx}}$ (h ⁻¹)	0,0300	0,0380	0,0127	0,0085	0,0706	0,0015
	Ks (mg.L ⁻¹)	21,359	45,000	96,000	1,0000	45,000	35,000
	Y _{x/s}	0,1730	0,1000	0,0150	0,1000	0,1420	0,0100
	F. Objetivo	0,0139		0,0364		0,0257	
Inibição Acompetitiva	$\mu_{\text{máx}}$ (h ⁻¹)	0,0344	0,0289	0,1266	0,0245	0,0048	0,0150
	Ks (mg.L ⁻¹)	37,000	48,607	95,000	81,833	20,192	25,500
	Y _{x/s}	0,1174	0,0704	0,3398	0,1000	0,0199	0,0190
	F. Objetivo	0,0165		0,0482		0,0219	
Inibição não Competitiva	$\mu_{\text{máx}}$ (h ⁻¹)	0,0330	0,0600	0,0847	0,0372	0,0155	0,0438
	Ks (mg.L ⁻¹)	30,000	95,000	143,95	45,251	150,00	85,000
	Y _{x/s}	0,1662	0,0900	0,0839	0,1867	0,0150	0,1832
	F. Objetivo	0,0150		0,0386		0,0245	
SKIP	$\mu_{\text{máx}}$ (h ⁻¹)	0,0155	0,0400	0,1500	0,0153	0,3393	0,0244
	Ks (mg.L ⁻¹)	11,227	50,388	100,00	35,000	100,00	95,000
	Y _{x/s}	0,1692	0,1000	0,1767	0,1000	0,0896	0,1056
	I _{ij}	1x10⁻⁶	-	36,624	-	19,273	-
	I _{ji}	-	2,5692	-	0,001	-	0,054
	F. Objetivo	0,0136		0,0387		0,0193	

Observando a Tabela 6.1-10, verifica-se que o modelo SKIP, com inibição competitiva e SKIP, foram os modelos que melhor representaram os dados experimentais, para as cinéticas BT, BX e TX, respectivamente. Verifica-se, pelo modelo SKIP, com os parâmetros interativos da cinética BT, que o benzeno apresenta um baixo efeito

inibitório sobre o tolueno, porém o inverso ocorre, ou seja, o tolueno apresenta um efeito inibitório sobre o benzeno. Na cinética TX, pode-se dizer, através da análise dos parâmetros de interação, I_{ij} , que o *o*-xileno é inibido pela presença do tolueno, mas o tolueno não sofre a inibição na presença do *o*-xileno.

A Tabela 6.1-11 apresenta os parâmetros estimados, para a biodegradação bicomponente na concentração inicial de 60 mg.L⁻¹ do primeiro composto e 20 mg.L⁻¹ do segundo composto (por exemplo, BT: benzeno é o primeiro composto e tolueno é o segundo).

Tabela 6.1-11 – Valores dos parâmetros estimados para a cinética de biodegradação bicomponente (BT, BX e TX) – Concentração inicial 60 mg.L⁻¹ do primeiro composto e 20 mg.L⁻¹ do segundo composto.

Modelo cinético	Parâmetro	BT		BX		TX	
		B	T	B	X	T	X
Inibição Competitiva	$\mu_{\text{máx}}$ (h ⁻¹)	0,0230	0,2904	0,0130	0,1991	0,0150	0,0950
	Ks (mg.L ⁻¹)	36,000	43,666	25,000	100,00	26,025	95,000
	Y _{x/s}	0,1048	0,7488	0,0686	0,2000	0,0382	0,0900
	F. Objetivo	0,0709		0,0449		0,0342	
Inibição Acompetitiva	$\mu_{\text{máx}}$ (h ⁻¹)	0,0680	0,0380	0,0230	0,0100	0,0320	0,0410
	Ks (mg.L ⁻¹)	35,993	45,000	196,00	5,8794	45,000	95,000
	Y _{x/s}	0,2163	0,1000	0,0169	0,1000	0,0736	0,0900
	F. Objetivo	0,0779		0,0424		0,0420	
Inibição não Competitiva	$\mu_{\text{máx}}$ (h ⁻¹)	0,0394	0,1191	0,0248	0,4997	0,0061	0,0950
	Ks (mg.L ⁻¹)	36,000	45,000	96,000	100,00	44,830	158,11
	Y _{x/s}	0,1397	0,2329	0,0541	0,8000	0,0150	0,0900
	F. Objetivo	0,0720		0,0523		0,0276	
SKIP	$\mu_{\text{máx}}$ (h ⁻¹)	0,0025	0,6018	0,0300	0,1860	0,0100	0,0036
	Ks (mg.L ⁻¹)	115,00	0,0500	93,409	1,0000	45,000	35,000
	Y _{x/s}	0,0047	0,8153	0,0600	0,1391	0,0200	0,0100
	I _{ij}	1x10⁻¹⁰	-	2,7723	-	1x10⁻⁵	-
	I _{ji}	-	3,6148	-	8,8166	-	1,0000
	F. Objetivo	0,0310		0,0387		0,0237	

Para a biodegradação bicomponente, em que a concentração de um composto é 60 mg.L⁻¹ e a do outro é 20 mg.L⁻¹, o melhor ajuste, para as três combinações de cinéticas, foi do modelo SKIP. E através dos parâmetros iterativos, verifica-se que o benzeno apresentou um efeito inibitório pequeno para o tolueno, na cinética BT, assim como o tolueno para o *o*-xileno.

A Tabela 6.1-12 apresenta os parâmetros estimados, utilizando-se a concentração inicial do primeiro composto de 60 mg.L⁻¹ e do segundo composto de 40 mg.L⁻¹.

Tabela 6.1-12 – Valores dos parâmetros estimados para a cinética de biodegradação bicomponente (BT, BX e TX) – Concentração inicial 60 mg.L⁻¹ do primeiro composto e 40 mg.L⁻¹ do segundo composto.

Modelo cinético	Parâmetro	BT		BX		TX	
		B	T	B	X	T	X
Inibição Competitiva	$\mu_{\text{máx}}$ (h ⁻¹)	0,0427	0,3550	0,0162	0,0172	0,0030	0,0103
	Ks (mg.L ⁻¹)	42,656	95,000	9,5340	5,3621	11,499	95,000
	Y _{x/s}	0,2500	0,5000	0,0704	0,1516	0,0150	0,0100
	F. Objetivo	0,0304		0,0446		0,0541	
Inibição Acompetitiva	$\mu_{\text{máx}}$ (h ⁻¹)	0,0330	0,1406	0,0078	0,0067	0,1700	0,1594
	Ks (mg.L ⁻¹)	100,00	41,843	32,119	15,333	155,00	185,00
	Y _{x/s}	0,0944	0,5000	0,0168	0,0302	0,3084	0,3952
	F. Objetivo	0,0317		0,0528		0,0791	
Inibição não Competitiva	$\mu_{\text{máx}}$ (h ⁻¹)	0,1373	0,1862	0,0163	0,0264	0,0343	0,0389
	Ks (mg.L ⁻¹)	95,000	95,000	50,256	15,000	45,000	95,000
	Y _{x/s}	0,4484	0,3279	0,0250	0,1540	0,1068	0,0900
	F. Objetivo	0,0312		0,0484		0,0618	
SKIP	$\mu_{\text{máx}}$ (h ⁻¹)	0,1385	0,1805	0,1928	0,6255	0,0100	0,0950
	Ks (mg.L ⁻¹)	95,000	95,000	150,00	10,500	45,000	195,00
	Y _{x/s}	0,5987	0,0495	0,0250	0,0797	0,0150	0,0230
	I _{ij}	0,0100	-	100,00	-	2,7067	-
	I _{ji}	-	2,1648	-	95,000	-	37,350
	F. Objetivo	0,0337		0,0343		0,0408	

Para a cinética bicomponente, nas concentrações iniciais de 60 mg.L⁻¹ e 40 mg.L⁻¹, os modelos que apresentaram melhor ajuste foram com inibição competitiva, para a cinética BT, e o modelo SKIP para as cinéticas BX e TX. Os parâmetros de interação do modelo SKIP, mostraram um alto grau de inibição do benzeno sobre a biodegradação do *o*-xileno, e do *o*-xileno sobre a biodegradação do benzeno.

E por fim, a Tabela 6.1-13 apresenta os parâmetros estimados para a cinética bicomponente, utilizando-se a concentração inicial de 60 mg.L⁻¹ de cada composto.

Tabela 6.1-13 – Valores dos parâmetros estimados para a cinética de biodegradação bicomponente (BT, BX e TX) – Concentração inicial 60 mg.L⁻¹ do primeiro composto e 60 mg.L⁻¹ do segundo composto.

Modelo cinético	Parâmetro	BT		BX		TX	
		B	T	B	X	T	X
Inibição Competitiva	$\mu_{\text{máx}}$ (h ⁻¹)	0,0050	0,1130	0,0500	0,0134	0,0336	0,0237
	Ks (mg.L ⁻¹)	27,000	145,00	226,33	168,92	45,000	95,000
	Yx/s	0,0339	0,1000	0,1385	0,1000	0,1600	0,0847
	F. Objetivo	0,0347		0,0240		0,0342	
Inibição Acompetitiva	$\mu_{\text{máx}}$ (h ⁻¹)	0,0047	0,0034	0,5000	0,0096	0,0722	0,0014
	Ks (mg.L ⁻¹)	60,280	45,000	80,000	10,000	104,79	35,000
	Yx/s	0,0150	0,0100	0,0698	0,1000	0,1637	0,0100
	F. Objetivo	0,0429		0,0233		0,0378	
Inibição não Competitiva	$\mu_{\text{máx}}$ (h ⁻¹)	0,0850	0,0400	0,0500	0,0200	0,0950	0,0029
	Ks (mg.L ⁻¹)	155,00	140,65	40,015	42,5400	93,100	35,000
	Yx/s	0,1815	0,0678	0,1318	0,1000	0,1500	0,0200
	F. Objetivo	0,0432		0,0253		0,0314	
SKIP	$\mu_{\text{máx}}$ (h ⁻¹)	0,0133	0,0399	0,0222	0,0204	0,0150	0,0100
	Ks (mg.L ⁻¹)	63,355	195,00	20,000	34,463	54,876	195,00
	Yx/s	0,0323	0,0180	0,1300	0,1000	0,0062	0,0100
	I _{ij}	16,803	-	0,0000	-	20,000	-
	I _{ji}	-	10,000	-	1,5000	-	212,20
	F. Objetivo	0,0322		0,0226		0,0261	

Através da Tabela 6.1-13, verifica-se que modelo que apresentou menor valor da função objetivo, para as três cinéticas, BT, BX e TX, foi o modelo SKIP. Como esperado, quando maior a concentração dos compostos benzeno, tolueno e *o*-xileno, maiores são os efeitos iterativos existentes na biodegradação.

As Tabelas 6.1-14 a 6.1-22 apresentam os valores dos parâmetros cinéticos e estequiométricos, estimados pelo método PSO, para a biodegradação tricomponente. Os modelos utilizados foram com inibição competitiva, acompetitiva, não competitiva e SKIP. Cada uma destas tabelas apresenta também o valor da função objetivo, utilizada para escolher o modelo que melhor se ajusta aos dados experimentais. A particularidade existente nestas tabelas é a concentração de alimentação, onde se estudou as combinações de 20 mg.L⁻¹ e 60 mg.L⁻¹, e a Tabela 6.1-22 apresenta a concentração de 40 mg.L⁻¹ de cada composto.

Tabela 6.1-14 – Valores dos parâmetros estimados para a cinética de biodegradação tricomponente, concentração inicial 20B +20T + 20X mg.L⁻¹.

Parâmetro	Inibição Competitiva			Inibição Acompetitiva		
	B	T	X	B	T	X
$\mu_{\text{máx}}$ (h ⁻¹)	0,0224	0,2052	0,0425	0,0720	0,0665	0,1749
Ks (mg.L ⁻¹)	145,964	688,784	191,157	114,206	199,000	199,000
Y _{X/s}	0,2000	0,2500	0,0536	0,0949	0,0331	0,2362
F. Objetivo		0,1130			0,1058	
Parâmetro	Inibição não Competitiva			SKIP		
	B	T	X	B	T	X
$\mu_{\text{máx}}$ (h ⁻¹)	0,0198	0,4500	0,0818	0,5661	0,1700	0,0473
Ks (mg.L ⁻¹)	215,00	163,095	215,000	121,626	173,430	199,00
Y _{X/s}	0,0137	0,2500	0,1000	0,5500	0,0950	0,0402
I _{TB}	-	-	-	1x10⁻¹⁰	-	-
I _{XB}	-	-	-	100,23	-	-
I _{BT}	-	-	-	-	1x10⁻¹⁰	-
I _{XT}	-	-	-	-	0,051	-
I _{BX}	-	-	-	-	-	1x10⁻¹⁰
I _{TX}	-	-	-	-	-	20,000
F. Objetivo		0,1099			0,0929	

Para a biodegradação ternária dos compostos BTX, na concentração de 20 mg.L⁻¹ de cada composto, o modelo que apresentou

melhor ajuste foi o SKIP, por apresentar o menor valor da função objetivo. Conforme a Tabela 6.1-14, os valores dos parâmetros interativos, I_{TB} e I_{XB} mostram que a presença do tolueno apresenta nenhum efeito de inibição sobre a biodegradação do benzeno, enquanto que o *o*-xileno apresenta um valor muito maior. Observa-se, pelos parâmetros, I_{BT} e I_{XT} , pouco ou nenhum efeito de inibição do benzeno e do *o*-xileno sobre a degradação do tolueno. E o tolueno apresenta efeito inibitório na degradação do *o*-xileno, enquanto que o benzeno seu valor é praticamente nulo. Com relação ao valor de K_s , o *o*-xileno foi que apresentou menor afinidade pelo biofilme, seguido do tolueno e do benzeno. Estas observações são válidas para a concentração de 20 mg.L⁻¹ de cada composto.

Comparando-se a taxa de crescimento específico máxima, $\mu_{m\acute{a}x}$, dos compostos BTX biodegradados simultaneamente, Tabela 6.1-14, com os valores de $\mu_{m\acute{a}x}$ dos compostos biodegradados individualmente, Tabela 6.1-2, observa-se que $\mu_{m\acute{a}x}$ é maior, quando estão presentes na mistura, do que quando estão presentes sozinhos. Esse comportamento sugere que o fenômeno de cometabolismo, onde que um composto afeta de forma positiva a biodegradação de outro composto.

Deeb e Alvarez-Cohen (2000), durante investigações sobre as interações entre os substratos BTEX em mistura, utilizando espécies *Rhodococcus*, encontraram interações positivas (cometabolismo) e negativas (inibição competitiva e não competitiva).

Tabela 6.1-15 – Valores dos parâmetros estimados para a cinética de biodegradação tricomponente, concentração inicial 20B + 20T +60X mg.L⁻¹.

Parâmetro	Inibição Competitiva			Inibição Acompetitiva		
	B	T	X	B	T	X
$\mu_{\text{máx}}$ (h ⁻¹)	0,6298	0,8000	0,0362	0,1676	0,2425	0,1638
Ks (mg.L ⁻¹)	198,000	105,203	198,000	133,970	198,000	198,000
Y _{X/S}	0,9990	0,9818	0,1445	0,3602	0,1713	0,5100
F. Objetivo		0,0494			0,0328	
Parâmetro	Inibição não Competitiva			SKIP		
	B	T	X	B	T	X
$\mu_{\text{máx}}$ (h ⁻¹)	0,7271	0,8000	0,0420	0,1695	0,6500	0,1965
Ks (mg.L ⁻¹)	198,00	198,00	198,00	1,000	10,000	196,00
Y _{X/S}	1,0000	0,4684	0,1407	0,0100	0,030	0,5100
I _{TB}	-	-	-	1x10⁻¹⁰	-	-
I _{XB}	-	-	-	100,00	-	-
I _{BT}	-	-	-	-	250,00	-
I _{XT}	-	-	-	-	480,77	-
I _{BX}	-	-	-	-	-	1x10⁻¹⁰
I _{TX}	-	-	-	-	-	1x10⁻¹⁰
F. Objetivo		0,0397			0,0268	

Para a cinética de biodegradação dos compostos BTX, na concentração de 20 + 20 + 60 mg.L⁻¹ de benzeno, tolueno e *o*-xileno, respectivamente, o modelo SKIP foi que apresentou melhor ajuste quando comparado aos dados experimentais.

Tabela 6.1-16 – Valores dos parâmetros estimados para a cinética de biodegradação tricomponente, concentração inicial 20B + 60T +20X mg.L⁻¹.

Parâmetro	Inibição Competitiva			Inibição Acompetitiva		
	B	T	X	B	T	X
$\mu_{\text{máx}}$ (h ⁻¹)	0,7063	0,0384	0,1523	0,6150	0,0930	0,1408
Ks (mg.L ⁻¹)	165,087	198,000	198,000	198,000	197,973	177,011
Y _{X/s}	0,6316	0,0659	0,1573	0,6215	0,1878	0,2168
F. Objetivo		0,0319			0,0312	
Parâmetro	Inibição não Competitiva			SKIP		
	B	T	X	B	T	X
$\mu_{\text{máx}}$ (h ⁻¹)	0,1062	0,0957	0,5165	0,8500	0,1052	0,1910
Ks (mg.L ⁻¹)	198,00	198,00	198,00	115,00	115,00	196,00
Y _{X/s}	0,0749	0,1543	0,5099	0,0100	0,2854	0,2500
I _{TB}	-	-	-	334,20	-	-
I _{XB}	-	-	-	1x10 ⁻¹⁰	-	-
I _{BT}	-	-	-	-	1x10 ⁻¹⁰	-
I _{XT}	-	-	-	-	1x10 ⁻¹⁰	-
I _{BX}	-	-	-	-	-	0,100
I _{TX}	-	-	-	-	-	1x10 ⁻¹⁰
F. Objetivo		0,0268			0,0392	

De acordo com a função objetivo do modelo de inibição não competitiva, verifica-se que este modelo foi que melhor se ajustou aos dados experimentais, Tabela 6.1-16. Os valores de Ks estão relacionados com a afinidade do substrato ao biofilme, portanto observa-se que seus valores estão bem elevados, apresentando pouca afinidade, afetando negativamente sua biodegradação. Outro fator que pode ter contribuído para que os valores de Ks fossem grandes, é devido ao efeito inibitório de intermediários metabólicos formados durante a biodegradação (REARDON et al., 2000).

Tabela 6.1-17 – Valores dos parâmetros estimados para a cinética de biodegradação tricomponente, concentração inicial 20B + 60T + 60X mg.L⁻¹.

Parâmetro	Inibição Competitiva			Inibição Acompetitiva		
	B	T	X	B	T	X
$\mu_{\text{máx}}$ (h ⁻¹)	0,1455	0,0714	0,0081	0,0166	0,0700	0,0157
Ks (mg.L ⁻¹)	91,207	156,00	156,00	33,573	194,213	103,361
Y _{X/S}	0,2013	0,0950	0,0170	0,0632	0,0849	0,0466
F. Objetivo		0,0307			0,0299	
Parâmetro	Inibição não Competitiva			SKIP		
	B	T	X	B	T	X
$\mu_{\text{máx}}$ (h ⁻¹)	0,1832	0,0600	0,0173	0,6000	0,0070	0,0600
Ks (mg.L ⁻¹)	173,113	117,513	156,00	10,000	49,422	115,522
Y _{X/S}	0,1240	0,0950	0,0328	0,0140	0,0263	0,1685
I _{TB}	-	-	-	200,00	-	-
I _{XB}	-	-	-	10,681	-	-
I _{BT}	-	-	-	-	1x10⁻³	-
I _{XT}	-	-	-	-	1x10⁻³	-
I _{BX}	-	-	-	-	-	1,0000
I _{TX}	-	-	-	-	-	0,2934
F. Objetivo		0,0312			0,0289	

Para a concentração de 20 + 60 + 60 mg.L⁻¹ dos compostos BTX, o modelo SKIP apresentou menor valor da função objetivo, sugerindo este modelo como sendo o mais representativo para esta cinética. Pela Tabela 6.1-17 pode-se observar através do parâmetro de interação do benzeno sobre o tolueno, que este apresenta um forte efeito sobre esta cinética.

Tabela 6.1-18 – Valores dos parâmetros estimados para a cinética de biodegradação tricomponente, concentração inicial 60 + 20 + 20 mg.L⁻¹.

Parâmetro	Inibição Competitiva			Inibição Acompetitiva		
	B	T	X	B	T	X
$\mu_{\text{máx}}$ (h ⁻¹)	0,0437	0,2359	0,7187	0,0550	0,0700	0,6295
K _s (mg.L ⁻¹)	198,00	183,08	196,00	198,00	196,00	196,00
Y _{X/s}	0,1050	0,2150	1,5100	0,1369	0,0772	1,5100
F. Objetivo		0,0993			0,0999	
Parâmetro	Inibição não Competitiva			SKIP		
	B	T	X	B	T	X
$\mu_{\text{máx}}$ (h ⁻¹)	0,0055	0,2370	0,7524	0,0635	0,2318	0,6119
K _s (mg.L ⁻¹)	198,00	198,00	198,00	198,00	1,0000	196,000
Y _{X/s}	0,0115	0,1865	1,4054	0,0142	0,0030	0,01950
I _{TB}	-	-	-	1x10⁻¹⁰	-	-
I _{XB}	-	-	-	100,00	-	-
I _{BT}	-	-	-	-	250,00	-
I _{XT}	-	-	-	-	33,389	-
I _{BX}	-	-	-	-	-	226,50
I _{TX}	-	-	-	-	-	1x10⁻¹⁰
F. Objetivo		0,0952			0,0509	

Novamente o modelo SKIP apresenta o menor valor da função objetivo, demonstrando que este modelo é que apresenta melhor ajuste, Tabela 6.1-18. Verifica-se também que o tolueno apresenta um efeito interativo negativo sobre o benzeno na cinética de biodegradação utilizando-se as concentrações de 60 + 20 + 20 mg.L⁻¹.

Tabela 6.1-19 – Valores dos parâmetros estimados para a cinética de biodegradação tricomponente, concentração inicial 60B + 20T +60X mg.L⁻¹.

Parâmetro	Inibição Competitiva			Inibição Acompetitiva		
	B	T	X	B	T	X
$\mu_{\text{máx}}$ (h ⁻¹)	0,0822	0,1504	0,0700	0,0361	0,1055	0,0782
Ks (mg.L ⁻¹)	188,00	15,291	156,00	188,000	156,00	156,00
Y _{X/s}	0,1090	0,0950	0,1650	0,0550	0,0950	0,1948
F. Objetivo		0,0214			0,0200	
Parâmetro	Inibição não Competitiva			SKIP		
	B	T	X	B	T	X
$\mu_{\text{máx}}$ (h ⁻¹)	0,1530	0,1335	0,0343	0,0055	0,0767	0,2500
Ks (mg.L ⁻¹)	188,00	135,301	156,00	198,00	15, 00	156,00
Y _{X/s}	0,1963	0,0950	0,0774	0,0085	0,0030	0,3106
I _{TB}	-	-	-	1x10 ⁻¹⁰	-	-
I _{XB}	-	-	-	1x10 ⁻¹⁰	-	-
I _{BT}	-	-	-	-	1,730	-
I _{XT}	-	-	-	-	75,000	-
I _{BX}	-	-	-	-	-	6,663
I _{TX}	-	-	-	-	-	1x10 ⁻¹⁰
F. Objetivo		0,0259			0,0360	

O mesmo comportamento observado na cinética de biodegradação apresentado na Tabela 6.1-16 é verificado na Tabela 6.1-19, para o modelo com inibição incompetitiva, ou seja, valores elevados de Ks, sugerindo a inibição pelos substratos BTX.

Tabela 6.1-20 – Valores dos parâmetros estimados para a cinética de biodegradação tricomponente, concentração inicial 60B + 60T +20X mg.L⁻¹.

Parâmetro	Inibição Competitiva			Inibição Acompetitiva		
	B	T	X	B	T	X
$\mu_{\text{máx}}$ (h ⁻¹)	0,0906	0,0948	0,1361	0,1159	0,0546	0,3130
K _s (mg.L ⁻¹)	198,00	196,00	196,00	198,00	196,00	192,72
Y _{X/s}	0,1764	0,1178	0,1547	0,3202	0,1018	0,5730
F. Objetivo		0,0362			0,0481	
Parâmetro	Inibição não Competitiva			SKIP		
	B	T	X	B	T	X
$\mu_{\text{máx}}$ (h ⁻¹)	0,1661	0,0070	0,2464	0,0007	0,0822	0,2421
K _s (mg.L ⁻¹)	198,00	198,00	175,00	11,584	1,000	5,000
Y _{X/s}	0,3236	0,0095	0,3156	0,0015	0,0030	0,0500
I _{TB}	-	-	-	0,0260	-	-
I _{XB}	-	-	-	1,0000	-	-
I _{BT}	-	-	-	-	173,04	-
I _{XT}	-	-	-	-	0,8783	-
I _{BX}	-	-	-	-	-	25,000
I _{TX}	-	-	-	-	-	1,4818
F. Objetivo		0,0430			0,0220	

Tabela 6.1-21 – Valores dos parâmetros estimados para a cinética de biodegradação tricomponente, concentração inicial 60B + 60T + 60X mg.L⁻¹.

Parâmetro	Inibição Competitiva			Inibição Acompetitiva		
	B	T	X	B	T	X
$\mu_{\text{máx}}$ (h ⁻¹)	0,0055	0,5775	0,0066	0,1636	0,0383	0,0053
Ks (mg.L ⁻¹)	100,00	175,00	55,000	188,00	155,80	119,57
Y _{X/s}	0,0275	0,9000	0,1000	0,5500	0,0925	0,0363
F. Objetivo		0,1241			0,0511	
Parâmetro	Inibição não Competitiva			SKIP		
	B	T	X	B	T	X
$\mu_{\text{máx}}$ (h ⁻¹)	0,1476	0,0100	0,0463	0,0270	0,2647	0,1667
Ks (mg.L ⁻¹)	125,00	205,00	193,90	115,00	185,00	35,000
Y _{X/s}	0,5500	0,0130	0,1700	0,0918	0,0173	0,0264
I _{TB}	-	-	-	1x10 ⁻⁶	-	-
I _{XB}	-	-	-	1x10 ⁻⁶	-	-
I _{BT}	-	-	-	-	130,381	-
I _{XT}	-	-	-	-	1x10 ⁻⁶	-
I _{BX}	-	-	-	-	-	150,00
I _{TX}	-	-	-	-	-	3,8477
F. Objetivo		0,0659			0,0604	

Grande parte das cinéticas tricomponente apresentaram melhores ajustes quando se utilizou o modelo SKIP. Conforme já comentado, este modelo considera as interações existentes durante a biodegradação de uma mistura, e no caso BTX, pode-se dizer que há inúmeras interações presentes.

De acordo com Trigueros et al. (2010a), a falta de especificidade do modelo SKIP não possibilita a qualificação das interações envolvidas entre os substratos. Para se obter maiores informações sobre as interações, seria necessário estudar os caminhos metabólicos presentes na biodegradação destes compostos.

Em alguns casos, a toxicidade do efluente após seu tratamento deve-se à formação de compostos intermediários tóxicos; como exemplo, a biodegradação do tolueno pode resultar em intermediários como o ácido benzoico e compostos fenólicos, os quais em concentrações

elevadas apresentam atividade biocida. O catecol é o intermediário mais comumente formado durante a degradação de hidrocarbonetos aromáticos, e pode ser completamente degradado pela clivagem do anel aromático (FARRELL e QUILTY, 1999).

Tabela 6.1-22 – Valores dos parâmetros estimados para a cinética de biodegradação tricomponente, concentração inicial 40B + 40T +40X mg.L⁻¹.

Parâmetro	Inibição Competitiva			Inibição Acompetitiva		
	B	T	X	B	T	X
$\mu_{\text{máx}}$ (h ⁻¹)	0,1636	0,0170	0,0613	0,0319	0,1039	0,0669
Ks (mg.L ⁻¹)	139,88	215,00	174,44	187,618	147,388	156,00
Y _X /s	0,4550	0,0189	0,2100	0,0752	0,2050	0,2833
F. Objetivo		0,0688			0,0814	
Parâmetro	Inibição não Competitiva			SKIP		
	B	T	X	B	T	X
$\mu_{\text{máx}}$ (h ⁻¹)	0,0936	0,1015	0,0230	0,1550	0,2029	0,1329
Ks (mg.L ⁻¹)	1,0610	196,00	105,00	155,00	132,00	196,00
Y _X /s	0,2600	0,0999	0,1000	0,1013	0,0095	0,2921
I _{TB}	-	-	-	0,0000	-	-
I _{XB}	-	-	-	20,000	-	-
I _{BT}	-	-	-	-	230,000	-
I _{XT}	-	-	-	-	44,5980	-
I _{BX}	-	-	-	-	-	0,0000
I _{TX}	-	-	-	-	-	5,0000
F. Objetivo		0,0651			0,0746	

Analisando os parâmetros obtidos pelo ajuste apresentados nas Tabelas 6.1-14 a 6.1-22, aplicando os quatro modelos com inibição, verifica-se que provavelmente tenha ocorrido uma mistura de inibições entre os substratos BTX como sugerem Deeb e Alvarez-Cohen (1999). Os autores estudaram uma associação microbiana de diversas espécies de micro-organismos, as quais provavelmente possuem múltiplos caminhos metabólicos para a biodegradação dos compostos BTEX. Conseqüentemente efeitos de mistura de diferentes inibições entre os substratos BTX podem estar ocorrendo.

Os valores dos parâmetros estimados neste trabalho podem ser comparados com valores encontrados na literatura. Relatos utilizando-se culturas puras mostram que a taxa máxima de crescimento específico $\mu_{\text{máx}}$ varia de 0,0194 a 0,73 h^{-1} para o benzeno; 0,0064 a 0,86 h^{-1} para o tolueno; e 0,0052 a 0,383 h^{-1} para o *o*-xileno. K_S no intervalo de 0,12-8,35 $\text{mg}_{\text{benzeno}} \cdot \text{L}^{-1}$; 1,01-15,07 $\text{mg}_{\text{tolueno}} \cdot \text{L}^{-1}$ e 0,16-13,27 $\text{mg}_{\text{xileno}} \cdot \text{L}^{-1}$. O coeficiente de rendimento, $Y_{X/S}$, também varia bastante e está no intervalo 0,53-1,20 mg/mg para o benzeno, 0,34-1,28 mg/mg para o tolueno e 0,05-0,52 mg/mg para o xileno (REARDON et al., 2000; KELLY et al., 1996; LIN et al., 2007; NAKHLA, 2003; REARDON et al., 2002; BIELEFELDT e STENSEL, 1999; OH et al., 1994). A variabilidade de todos estes valores depende do micro-organismo, pH, temperatura, concentração do substrato, dentre outros.

Gusmão et al. (2006) avaliou o potencial de uma cultura pura desnitrificante, na biodegradação dos compostos BTEX, através da operação de dois reatores anaeróbios de leito fixo preenchido com espumas de poliuretano. Velocidades de crescimento de 0,046 h^{-1} e 0,050 h^{-1} foram obtidas para as células crescidas em benzeno e etilbenzeno, respectivamente.

Os modelos de inibição utilizados neste trabalho (competitiva, não competitiva e incompetitiva) são aplicáveis às misturas de substratos, onde a inibição pela concentração de substrato fica implícita nos parâmetros $\mu_{\text{máx}}$, K_S e $Y_{X/S}$, ou seja, nestes modelos, não há inibição pela concentração do substrato, K_I , o que difere do modelo de Andrews ou Haldane, por exemplo, que representa a inibição pela concentração de substrato. Portanto, para os modelos com inibição competitiva, não competitiva e incompetitiva, pode-se aproximar o valor de K_I como sendo o menor valor de K_S , ou seja, os valores de K_S podem ser redefinidos como K_I . Assim, pode-se dizer que o substrato referente ao menor valor de K_S é o inibidor, pois quanto menor o valor de K_I , maior é a afinidade do micro-organismo pelo substrato, desta forma ele estará inibindo a degradação do(s) outro(s) composto(s) da mistura. A mesma análise é feita para os valores de K_S , quando não se trabalha com inibição enzimática, isto é, quanto menor o valor de K_S , maior a afinidade da enzima pelo substrato, e maior o coeficiente de rendimento, $Y_{X/S}$.

De acordo com Hamed et al. (2003), efeitos de inibição pelo substrato, durante a biodegradação, podem ser observados quando a concentração do benzeno está acima de 30 $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$ e também para o tolueno. Trigueros et al. (2010a), propuseram adicionar esse efeito de inibição pela concentração de substrato nos modelos de inibição entre os

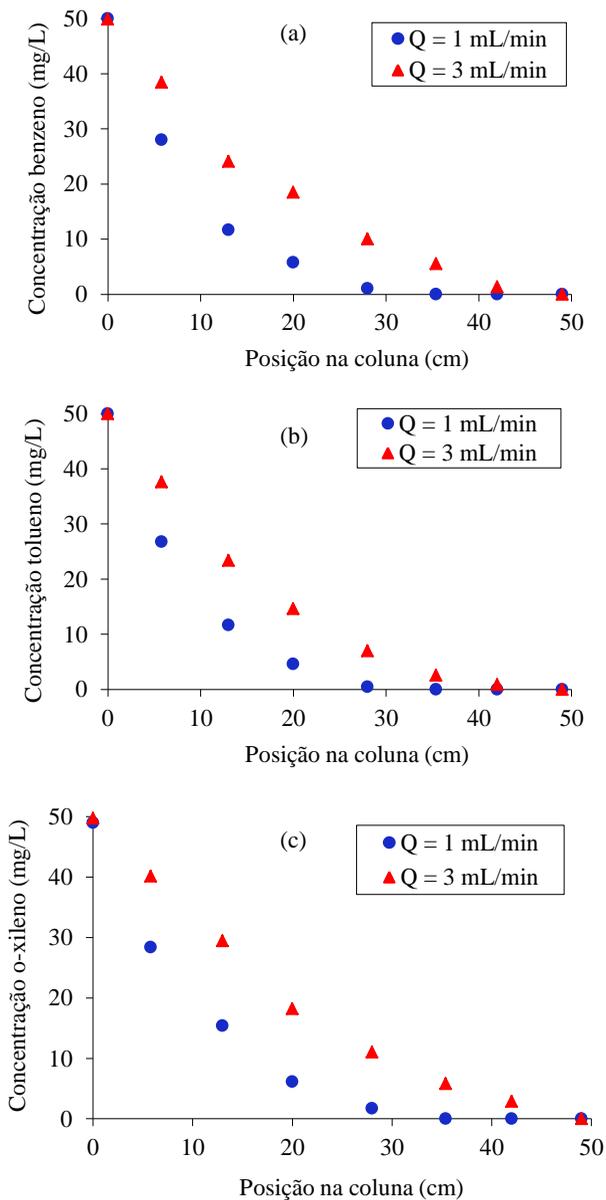
substratos (inibição competitiva, por exemplo). Os autores obtiveram um melhor ajuste dos modelos com inibição aos dados de biodegradação bicomponente benzeno-tolueno quando adicionaram o termo $(S^2.K_i^{-1})$, do modelo de Andrews, aos modelos.

6.1.4 Perfis de Concentração dos Compostos BTX – Processo Contínuo.

A seguir serão apresentados os resultados experimentais obtidos pelo processo de biodegradação na coluna de leito fixo com biofilme, para diferentes vazões de alimentação e diferentes concentrações iniciais dos compostos BTX.

A Figura 6.1-22 apresenta o perfil de concentração do benzeno, tolueno e *o*-xileno, biodegradados individualmente, ao longo da coluna para uma concentração inicial de 50 mg.L^{-1} , utilizando-se duas vazões de alimentação, $1,0 \text{ mL.min}^{-1}$ e $3,0 \text{ mL.min}^{-1}$.

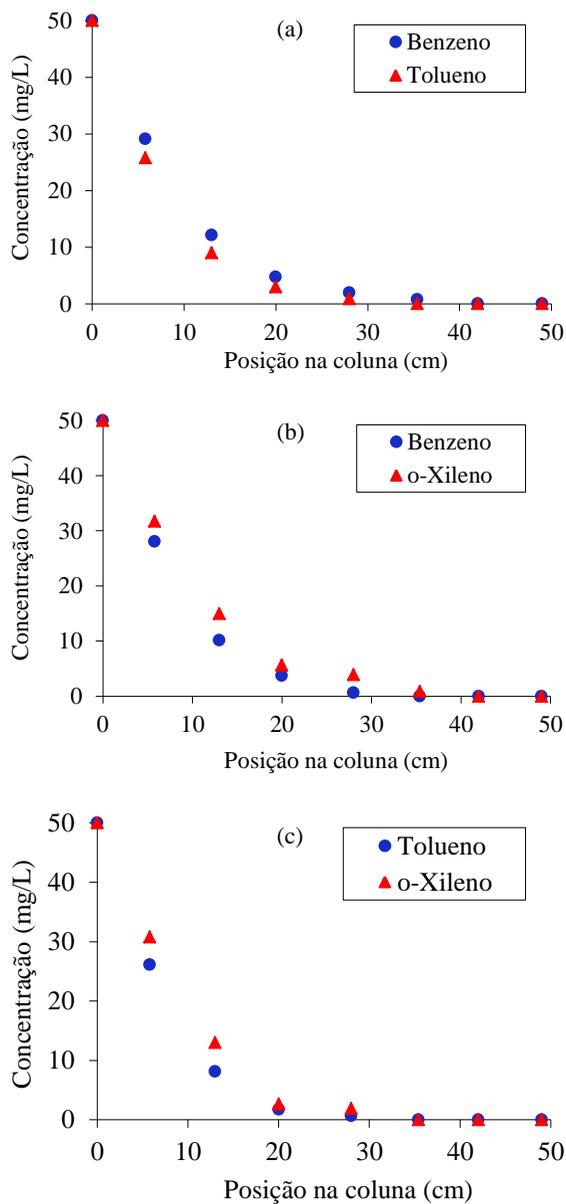
Figura 6.1-22 – Perfil de concentração dos compostos benzeno (a), tolueno (b) e *o*-xileno (c), biodegradados individualmente, com vazão de alimentação de 1,0 mL.min⁻¹ e 3,0 mL.min⁻¹.



É possível verificar, através da Figura 6.1-22, que tanto o benzeno, como o tolueno e o *o*-xileno são completamente biodegradados para as duas vazões estudadas. Pode-se observar também que quanto maior a vazão de alimentação, maior é a concentração do composto no respectivo ponto, isso porque para uma maior vazão, menor é o tempo que os compostos permanecem em contato com o biofilme, diminuindo o consumo do substrato naquele ponto. Neste caso, em que os compostos BTX são biodegradados individualmente, verifica-se uma pequena diferença na concentração, quando comparado o mesmo ponto do biorreator, mostrando que para o processo contínuo, o biofilme não apresenta dificuldade em biodegradar o *o*-xileno, como aconteceu com o processo em batelada. Possivelmente pelo fato de existir micro-organismos mais seletivos no biofilme.

A Figura 6.1-23 apresenta o perfil de concentração da mistura binária benzeno-tolueno, benzeno-*o*-xileno e tolueno-*o*-xileno, biodegradados na mistura binária, ao longo da coluna para uma concentração inicial de 50 mg.L^{-1} , para uma vazão de alimentação de $1,0 \text{ mL.min}^{-1}$.

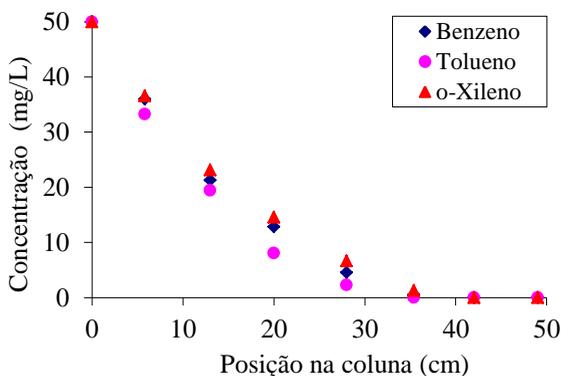
Figura 6.1-23 – Perfil de concentração da mistura binária benzeno-tolueno (a), benzeno-*o*-xileno (b) e tolueno-*o*-xileno (c), com vazão de alimentação de $1,0 \text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$ e concentração inicial de $50 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$.



Pela Figura 6.1-23, observa-se que para a mistura binária, os compostos BTX também são completamente biodegradados. Verifica-se que o perfil do tolueno é levemente inferior quando comparado ao do benzeno e do *o*-xileno, como a diferença entre eles é pequena, pode-se desprezar.

A Figura 6.1-24 apresenta o perfil de concentração do benzeno, tolueno e *o*-xileno, biodegradados na mistura ternária, para a vazão de alimentação de $1,0 \text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$ e concentração inicial de $50 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$.

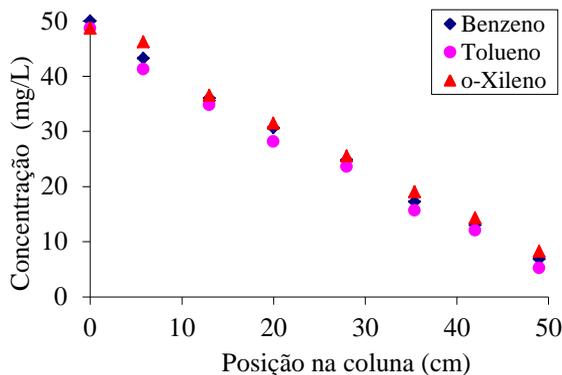
Figura 6.1-24 – Perfil de concentração dos compostos BTX, mistura ternária, com vazão de alimentação de $1,0 \text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$ e concentração inicial de $50 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$.



Observa-se, através da Figura 6.1-24, que os compostos BTX foram completamente consumidos quando a vazão de alimentação foi igual a $1,0 \text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$, e para a concentração inicial de $50 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$, o que prova que o biofilme, previamente adaptado, é capaz de biodegradar os compostos BTX também quando todos estão presentes. Observa-se também, através desta figura, que os perfis de concentração são muito próximos, sendo o tolueno o composto que apresenta o menor perfil de concentração, demonstrando maior facilidade em ser biodegradado quando comparado ao benzeno e *o*-xileno. E que o *o*-xileno é o composto que apresentou maior dificuldade de ser biodegradado pelos micro-organismos. O mesmo comportamento foi obtido para a biodegradação em batelada.

A Figura 6.1-25 apresenta o perfil de concentração do benzeno, tolueno e *o*-xileno, biodegradados simultaneamente, para a concentração inicial de $50 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ e vazão de alimentação igual a $10,0 \text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$.

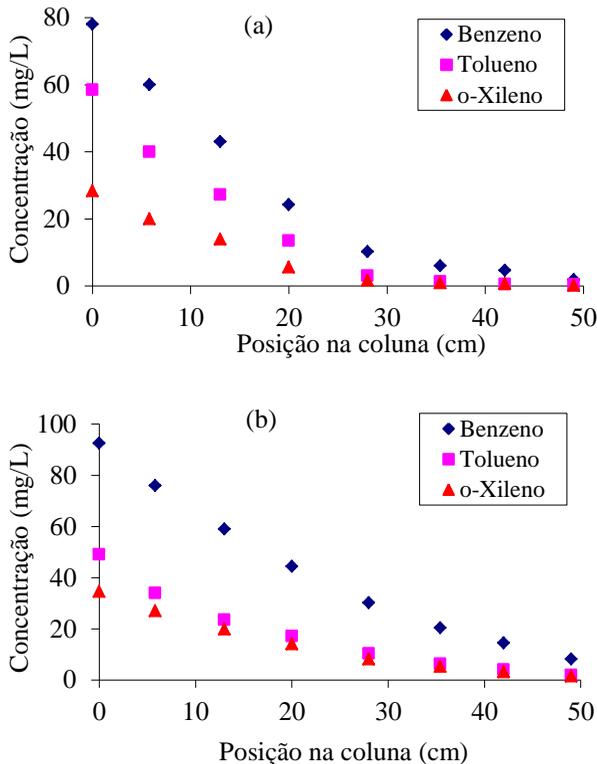
Figura 6.1-25 – Perfil de concentração dos compostos BTX, mistura ternária, com vazão de alimentação de $10,0 \text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$ e concentração inicial de $50 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$.



Conforme pode ser visualizado na Figura 6.1-25, a concentração dos BTX, na saída do biorreator, está muito acima da concentração de descarte permitida pelos órgãos ambientais fiscalizadores. Isso porque a vazão de alimentação dos compostos BTX é elevada. Neste caso, o processo de biodegradação não é completo, sendo necessário um biorreator de maior comprimento, ou que a concentração inicial (na entrada do biorreator) seja menor (não perturbando as demais condições e parâmetros do processo).

A Figura 6.1-26 (a) apresenta o perfil de concentração dos compostos BTX ao longo da coluna para uma concentração inicial de $78 \text{ mg}_B\cdot\text{L}^{-1}$, $58 \text{ mg}_T\cdot\text{L}^{-1}$ e $29 \text{ mg}_X\cdot\text{L}^{-1}$, e a vazão de entrada de $3,0 \text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$. E a Figura 6.1-24 (b) apresenta o perfil de concentração dos compostos BTX ao longo da coluna para uma concentração inicial de $93 \text{ mg}_B\cdot\text{L}^{-1}$, $49 \text{ mg}_T\cdot\text{L}^{-1}$ e $35 \text{ mg}_X\cdot\text{L}^{-1}$, e a vazão de entrada de $4,0 \text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$.

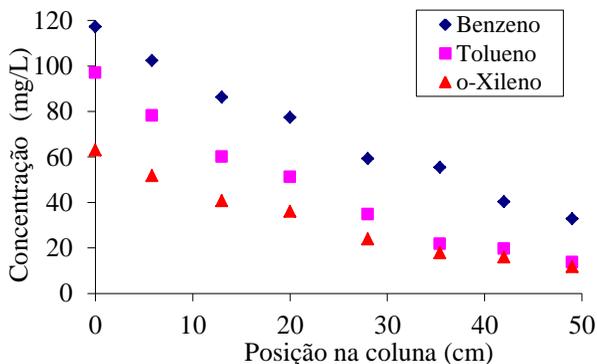
Figura 6.1-26 – Perfil de concentração dos compostos BTX ao longo da coluna: (a) com vazão de alimentação de $3,0 \text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$ e concentração inicial de $78 \text{ mg}_B\cdot\text{L}^{-1}$, $58 \text{ mg}_T\cdot\text{L}^{-1}$ e $29 \text{ mg}_X\cdot\text{L}^{-1}$; (b) vazão de alimentação de $4,0 \text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$ e concentração inicial de $93 \text{ mg}_B\cdot\text{L}^{-1}$, $49 \text{ mg}_T\cdot\text{L}^{-1}$ e $35 \text{ mg}_X\cdot\text{L}^{-1}$.



Através da análise dos resultados apresentados na Figura 6.1-26(a), verifica-se que a vazão de $3,0 \text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$ foi suficiente para biodegradar todos os compostos BTX. Já a Figura 6.1-26 (b) mostra que para uma concentração inicial de $93 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ do benzeno, a vazão de $4 \text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$ não é suficiente para biodegradar todo o composto. Para o tolueno e *o*-xileno, cujas concentrações iniciais são menores, $49,0 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ e $35,0 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$, respectivamente, a concentração se aproxima de zero na saída da coluna. Mesmo para uma concentração inicial do tolueno maior que a do *o*-xileno, nos quatro últimos pontos da coluna, a concentração do tolueno se aproxima da concentração do *o*-xileno, mostrando que o tolueno é mais facilmente biodegradado pelo biofilme, que o *o*-xileno.

A Figura 6.1-27 apresenta o perfil de concentração dos compostos BTX, mistura ternária, ao longo da coluna para uma concentração inicial de $117,0 \text{ mg}_B \cdot \text{L}^{-1}$, $97,0 \text{ mg}_T \cdot \text{L}^{-1}$ e $63,0 \text{ mg}_X \cdot \text{L}^{-1}$, e a vazão de entrada de $10,24 \text{ mL} \cdot \text{min}^{-1}$.

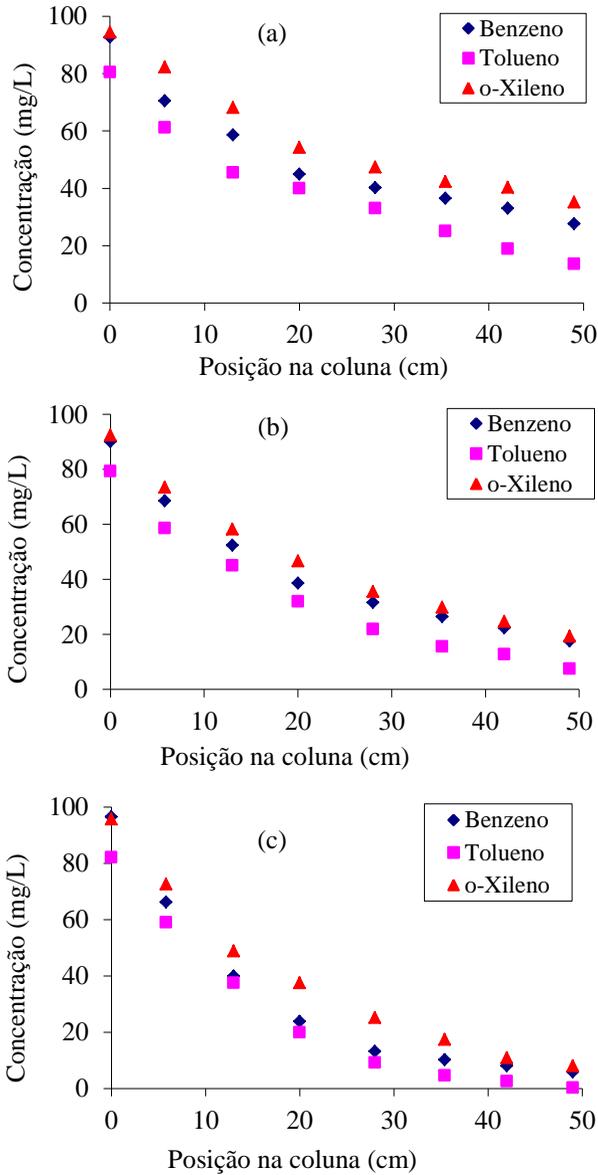
Figura 6.1-27 – Perfil de concentração dos compostos BTX, com vazão de alimentação de $10,24 \text{ mL} \cdot \text{min}^{-1}$.



Na Figura 6.1-27, a vazão de alimentação é muito alta, pois a concentração na saída da coluna está muito acima do limite máximo permitido pelos órgãos ambientais fiscalizadores, sendo aproximadamente $33 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$, $14 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ e $12 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ do benzeno, tolueno e *o*-xileno, respectivamente. Neste caso seria necessário um biorreator de maior comprimento para biodegradar completamente os compostos BTX. Mais uma vez é possível verificar que o *o*-xileno apresenta maior dificuldade de ser biodegradado, pois sua concentração inicial é menor que o tolueno, mas nos últimos 3 pontos elas são muito próximas, mostrando que o biofilme tem preferência em consumir o tolueno que o *o*-xileno, quando as concentrações são mais elevadas.

Os perfis de concentração dos compostos BTX para diferentes vazões de alimentação são apresentados na Figura 6.1-28, sendo que: Figura 6.1-28 (a) a vazão é de $6,45 \text{ mL} \cdot \text{min}^{-1}$ e concentração inicial de $92,8 \text{ mg}_B \cdot \text{L}^{-1}$, $80,5 \text{ mg}_T \cdot \text{L}^{-1}$ e $94,5 \text{ mg}_X \cdot \text{L}^{-1}$; Figura 6.1-28 (b) a vazão de $3,15 \text{ mL} \cdot \text{min}^{-1}$ e concentração inicial de $90 \text{ mg}_B \cdot \text{L}^{-1}$, $79 \text{ mg}_T \cdot \text{L}^{-1}$ e $92,5 \text{ mg}_X \cdot \text{L}^{-1}$; e Figura 6.1-28 (c) a vazão de $1,60 \text{ mL} \cdot \text{min}^{-1}$ e concentração inicial de $96,5 \text{ mg}_B \cdot \text{L}^{-1}$, $82,15 \text{ mg}_T \cdot \text{L}^{-1}$ e $95,74 \text{ mg}_X \cdot \text{L}^{-1}$.

Figura 6.1-28 – Perfil de concentração dos compostos BTX, com vazão de alimentação de: (a) 6,45 mL.min⁻¹; (b) 3,15 mL.min⁻¹ e; (c) 1,60 mL.min⁻¹.



Através da análise dos resultados apresentados na Figura 6.1-28 (c), verifica-se que, para a condição onde as concentrações iniciais do benzeno e do *o*-xileno são praticamente iguais, o *o*-xileno apresenta maior dificuldade de ser biodegradado quando comparado com o benzeno e o tolueno, e suas concentrações na saída do biorreator estão acima das concentrações permitidas pelos órgãos ambientais fiscalizadores, enquanto que o tolueno foi completamente biodegradado para a vazão de $1,60 \text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$. De uma maneira geral os resultados mostrados na Figura 6.1-28, apresentam um comportamento semelhante nos perfis de concentração dos compostos BTX, ou seja, o *o*-xileno é o composto consumido mais lentamente, seguido do benzeno. Verifica-se também que quanto maior for a vazão de entrada, maior é a concentração dos compostos na saída do biorreator, necessitando um biorreator de maior comprimento para vazões maiores, para garantir o consumo completo dos BTX.

Através dos resultados obtidos para o processo contínuo, verifica-se que o biofilme foi capaz de biodegradar todos os compostos simultaneamente, apresentando preferência em biodegradar o tolueno, seguido do benzeno e por último o *o*-xileno.

Tendo em vista que uma única espécie microbiana dificilmente será capaz de realizar a mineralização de uma variedade de compostos tóxicos, metabolizando apenas frações restritas de substratos, a biodegradação de misturas complexas de hidrocarbonetos torna-se mais efetiva quando envolve a ação de culturas mistas capazes de catabolizar uma variedade de reações.

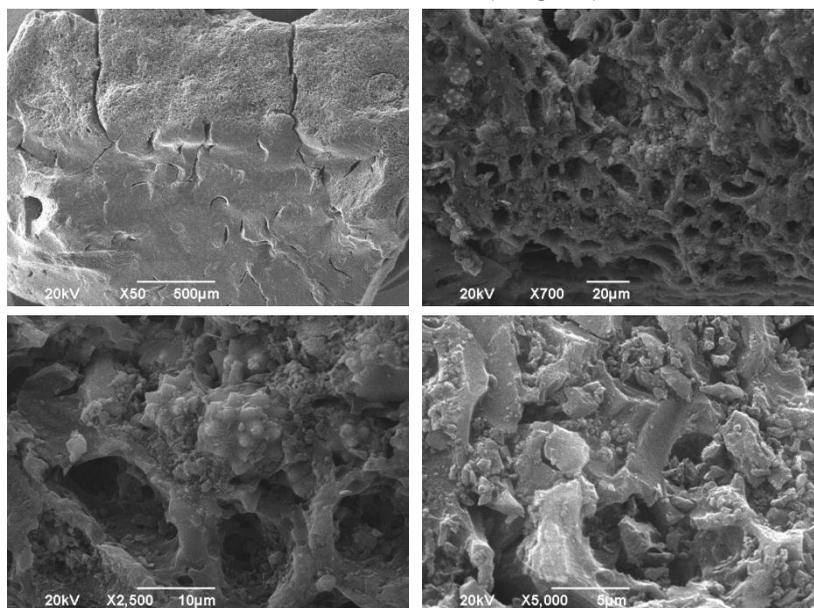
Deeb e Alvarez-Cohen (2000), em seus estudos com três culturas (duas puras e uma mistura de cultura), mostraram que todas foram capazes de biotransformar completamente os compostos BTEX individualmente e em misturas, e que a biodegradação de cada composto, individualmente, seguiu a seguinte ordem: tolueno, benzeno, etilbenzeno, orto-para-meta-xileno. Os autores comentam que culturas puras não podem biodegradar, simultaneamente e eficientemente, todos os compostos BTEX; logo concluíram que a mistura de culturas é mais eficiente do que as culturas puras na mineralização dos compostos BTEX, e isto pode ser atribuído à presença de diferentes espécies microbianas, possibilitando a utilização de diversos caminhos metabólicos, e aos efeitos de interações entre as espécies.

6.1.5 Análise Microbiológica

As imagens da superfície do carvão ativado “virgem” e da formação do biofilme na superfície das partículas do carvão ativado são apresentadas nas Figuras 6.1-29 a 6.1-34, sendo que estas imagens foram obtidas através da análise da partícula e da biopartícula, utilizando um Microscópio Eletrônica de Varredura (MEV).

Na Figura 6.1-29 são apresentadas as micrografias para o carvão *in natura*, na ampliação de 50, 700, 2500 e 5000 vezes.

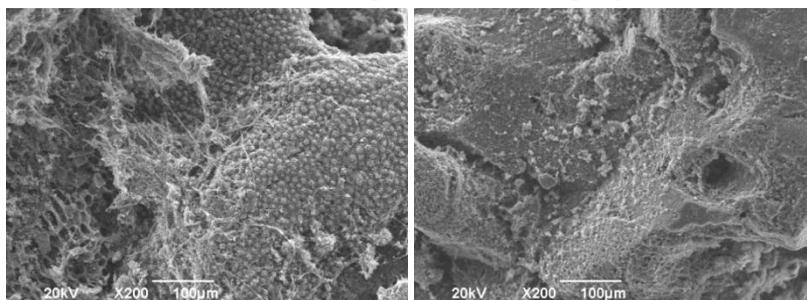
Figura 6.1-29 – Micrografias da superfície externa de uma partícula de carvão ativado *in natura* (“virgem”).



É possível verificar através das micrografias apresentadas na Figura 6.1-29 que o carvão ativado apresenta boa característica morfológica, apresentando grande quantidade de macro e micro poros, tornando-o um ótimo adsorvente por apresentar uma elevada área superficial. A elevada área superficial contribui também para a formação do biofilme, fazendo com que a concentração de biomassa presente no mesmo seja maior.

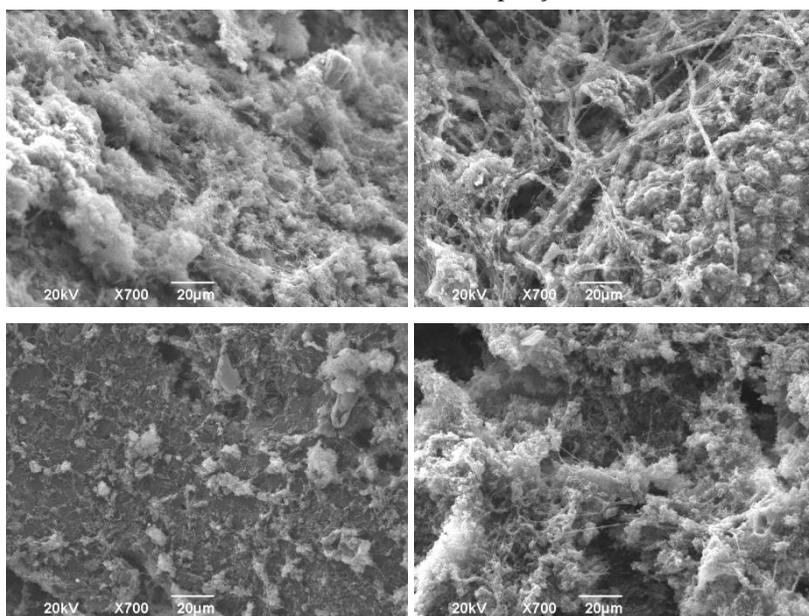
Os resultados do MEV para as biopartículas (suporte + biofilme), nas ampliações de 200 vezes, são apresentados na Figura 6.1-30.

Figura 6.1-30 – Micrografias da superfície externa de uma partícula de carvão ativado com biofilme (biopartícula), com ampliação de 200 vezes.



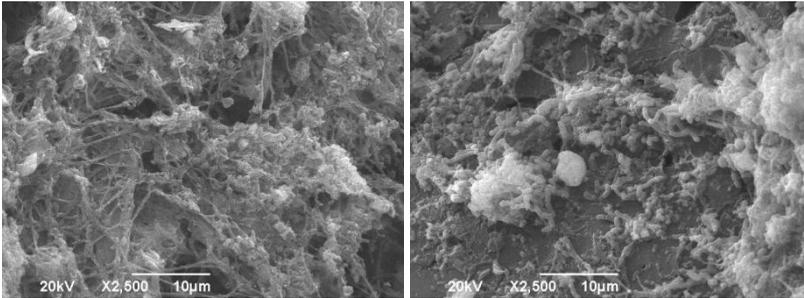
As micrografias com ampliação de 700 vezes podem ser visualizadas na Figura 6.1-31.

Figura 6.1-31 – Micrografias da superfície externa de uma partícula de carvão ativado com biofilme, com ampliação de 700 vezes.



As micrografias com ampliação de 2500 vezes podem ser visualizadas na Figura 6.1-32.

Figura 6.1-32 – Micrografias da superfície externa de uma partícula de carvão ativado com biofilme, com ampliação de 2500 vezes.



As micrografias com ampliação de 5000 vezes podem ser visualizadas na Figura 6.1-33. E as micrografias com ampliação de 10000 e 20000 são apresentadas na Figura 6.1-34.

Figura 6.1-33 – Micrografias da superfície externa de uma partícula de carvão ativado com biofilme, com ampliação de 5000 vezes.

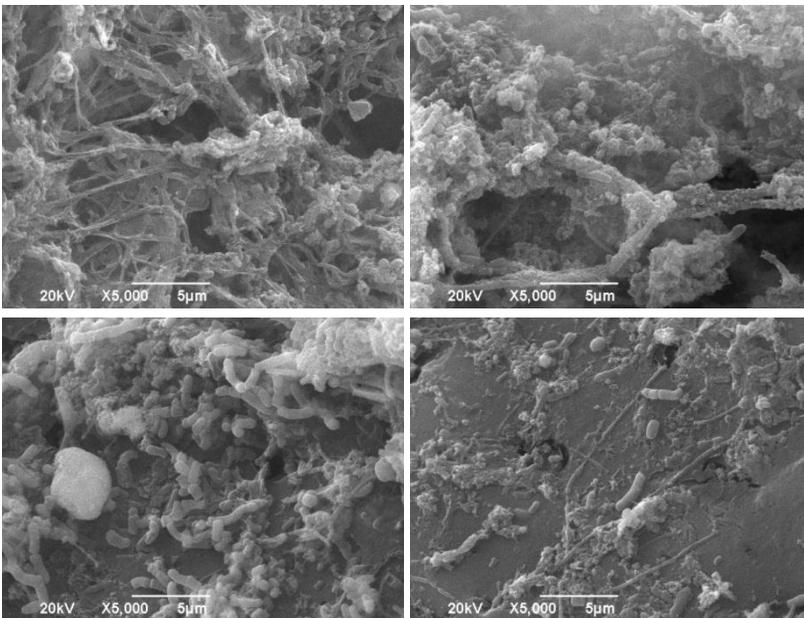
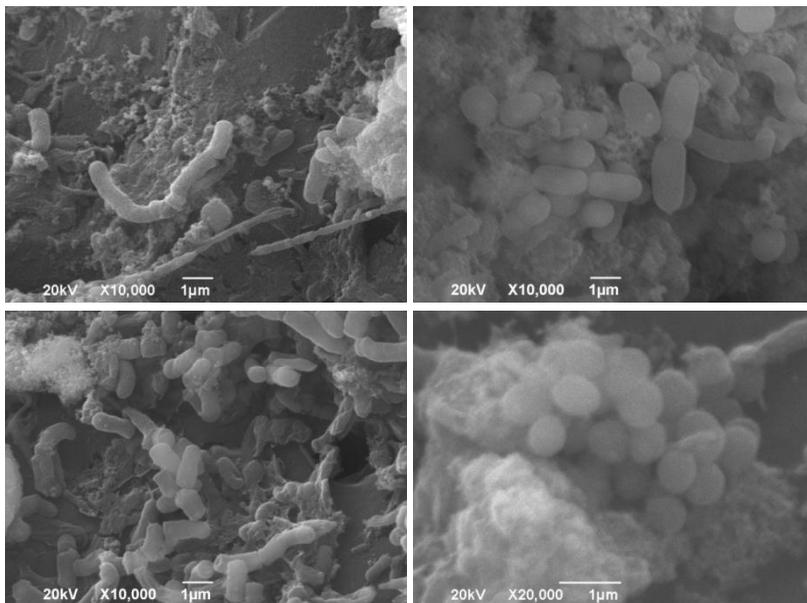


Figura 6.1-34 – Micrografias da superfície externa de uma partícula de carvão ativado com biofilme, com ampliação de 10000 e 20000 vezes.



Conforme pode ser observado nas Figuras 6.1-30 a 6.1-34, houve o crescimento e imobilização dos micro-organismos sobre a superfície do suporte, formando um biofilme de espessura fina com morfologia bacteriana similar na superfície externa dessas partículas. Possivelmente, a aderência dos micro-organismos nas partículas de carvão pode ser explicada por essas partículas apresentarem elevada porosidade interna, bem como grande rugosidade da superfície externa. Observou-se também que, ao longo da superfície externa das partículas, a distribuição dos micro-organismos não se apresentou de forma homogênea, existindo regiões com grande aglomerados de bactérias e regiões com baixa concentração de micro-organismo.

Características como porosidade e área total de poros são bons indicativos para a escolha de materiais suportes (HARENDRANATH et al., 1996). Os resultados apresentados na literatura também atribuem, a essas características, a boa formação dos biofilmes, pois, quanto maior for à área disponível para a colonização microbiana, maior será a capacidade de retenção da biomassa e, conseqüentemente, pode-se esperar que o desempenho do reator seja melhor.

6.1.6 Identificação dos Micro-organismos Presentes no Biofilme

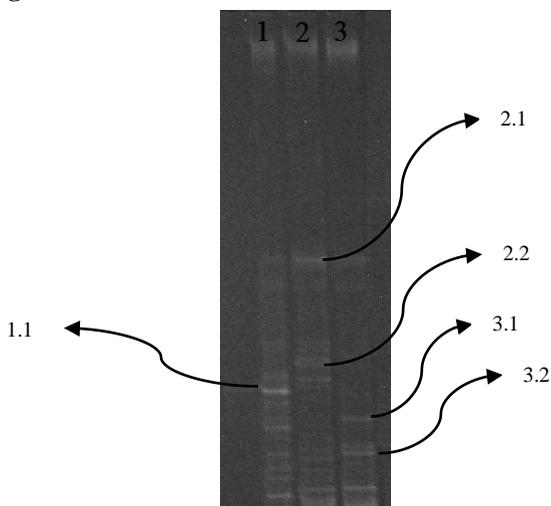
A diversidade microbiana foi monitorada por técnicas de biologia molecular (PCR-DGGE), onde se efetuou a extração de DNA de três amostras, sendo elas:

- Amostra 1: Lodo da Casan *in natura*;
- Amostra 2: Biofilme do biorreator operando em processo contínuo; e
- Amostra 3: Biofilme do biorreator em batelada.

A Figura 6.1-35 apresenta o gel do DGGE para o Domínio *Bacteria*, para as três amostras, sendo que a Banda 1 corresponde a Amostra 1; Banda 2: Amostra 2 e; Banda 3: Amostra 3

Pela fotografia do gel, Figura 6.1-35, com bandas visíveis para as amostras 1, 2 e 3, pôde-se observar que a extração do DNA bacteriano foi efetuada com sucesso. Embora as amostras tenham apresentado boa visibilidade, elas demonstram uma pequena quantidade de DNA. Isto pode ter ocorrido devido à presença de uma menor quantidade de células destes micro-organismos na amostra no momento da extração ou de uma parede celular mais rígida (bactérias Gram-positivas), dificultando a sua ruptura no momento durante a extração do DNA. O Gel de DGGE para o Domínio *Bacteria*, Figura 6.1-35, mostra que as amostras 2 e 3 modificaram sua composição microbiana, diferenciando-se do inóculo, amostra 1, pois a banda 1.1, que estava presente no inóculo, não foi mais encontrada nos biorreatores, indicando que esta população de micro-organismos desapareceu ou diminuíram, após o processo de adaptação com os compostos BTX. Com relação às bandas 2.1 e 2.2 da amostra 2, e 3.1 e 3.2 da amostra 3 (e as demais não enumeradas), foi observado que estas bandas surgiram nos biorreatores, ou seja, não estavam presentes no inóculo, ou estavam presentes em uma quantidade muito pequena, mostrando que os compostos BTX modificaram a composição dos micro-organismos.

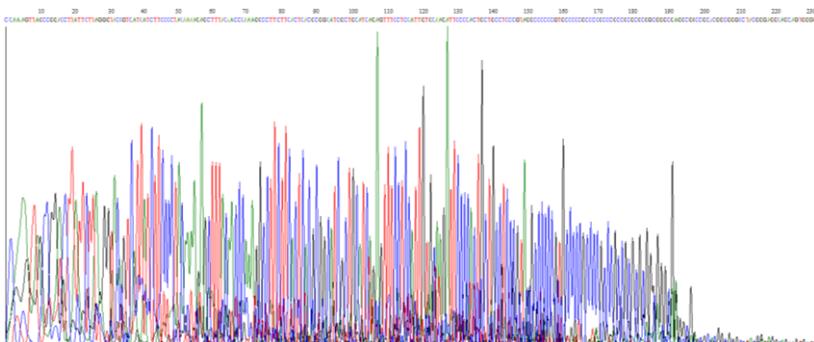
Figura 6.1-35 – Gel de DGGE das três amostras analisadas.



Para a identificação das bactérias detectadas nas bandas, após o isolamento do DNA genômico, as amostras foram amplificadas e encaminhadas para o sequenciamento. Para a identificação das bactérias presentes através do método DGGE, todas as bandas selecionadas que apresentaram amplificação foram sequenciadas. Os cromatogramas obtidos foram examinados, para verificação da qualidade das sequências (o cromatograma de uma amostra, é apresentado na Figura 6.1-36), utilizando o programa BioEdit Sequence Alignment Editor, e então comparadas com as sequências depositadas no banco de dados público GeneBank do NCBI. Durante as comparações procurou-se observar o histórico de cada bactéria apresentada, e verificou-se que muitas também haviam sido identificadas em ambientes aquáticos.

A Figura 6.1-36 apresenta um cromatograma de um DNA de uma bactéria presente na Amostra 1.

Figura 6.1-36 – Cromatograma obtido no sequenciamento de uma bactéria.



É possível observar na Figura 6.1-36 que os picos apresentam-se bem definidos, conseqüentemente a amostra apresenta o sequenciamento com pouca possibilidade de erros dos códigos genéticos (ACDG). Os cromatogramas para as demais bactérias (não apresentados) apresentaram-se com qualidade semelhante ao apresentado pela Figura 6.1-36.

As Tabelas 6.1-23 a 6.1-25, mostram os resultados obtidos a partir do sequenciamento das bandas do gel de DGGE do Domínio *Bacteria*, para a amostra 1, amostra 2 e amostra 3, respectivamente. Para cada seqüência identificou-se o organismo cuja seqüência do rRNA 16S é mais próximo no GenBank. Para se obter uma maior segurança quanto ao grau de similaridade na comparação de seqüências com as depositadas em bancos de dados observou-se o histórico das mesmas para associar-se ao ambiente do isolamento comparado e também se considerou somente amostras com similaridade $\geq 90\%$.

Para a amostra coletada da Casan, que foi a biomassa adaptada para biodegradar os compostos BTX, foram identificadas um total de 6 espécies (com similaridade maior ou igual a 90%). Através da Tabela 6.1-23 é possível verificar a presença de bactérias do gênero *Soehngenia saccharolytica*. Estas são bactérias gram-positivas, anaeróbias, mesofílicas, capazes de fixar nitrogênio em sua forma molecular. *Soehngenia saccharolytica* formam endosporos em meios sem suplementação de nitrogênio, apresentam metabolismo fermentativo, usam sulfeto e tiosulfato como receptores de elétrons, com formação de H₂S. Este gênero apresentou 91% de identidade com a amostra.

Tabela 6.1-23 – Percentual de similaridade baseado no alinhamento do gene RNAr 16S do Domínio *Bacteria* do lodo obtido da Casan – Inóculo.

Nº de acesso	Micro-organismo	Similaridade (%)	Referência
025761.1	<i>Soehngenia saccharolytica</i> strain BOR-Y	91	Parshina et al., 2003
044365.1	<i>Micrococcus endophyticus</i> strain YIM 56238	90	Chen et al., 2009
044624.1	<i>Clostridium cellulosi</i>	91	Rainey et al., 1993
043766.1	<i>Runella defluvii</i> strain EMB13	90	Lu et al., 2007
024735.1	<i>Tetrasphaera elongata</i> strain Lp2	93	Hanada et al., 2002
024975.1	<i>Tetrasphaera australiensis</i> strain 109	93	Maszenan et al., 2000

De acordo com Keyser et al. (2005), a hidrólise da matéria orgânica particulada complexa (carboidratos, proteínas, lipídios) em materiais mais simples como açúcares, aminoácidos e ácidos graxos de cadeias longas, ocorre através de enzimas extracelulares (celulases, amilases, proteases e lípases), produzidas por bactérias pertencentes a gêneros como *Clostridium*, o qual foi identificado no inóculo.

No processo de digestão anaeróbia tem-se a fase acidogênese, na qual açúcares, aminoácidos e ácidos graxos de cadeia longa são utilizados como substrato pelos micro-organismos fermentativos para produzir ácidos de cadeia curta, álcoois, H₂ e CO₂ (KALYUZHNYI et al., 2000). Várias bactérias acidogênicas têm sido encontradas em reatores anaeróbicos como as pertencentes ao gênero *Bacillus*, *Clostridium*, *Micrococcus*, *Pseudomonas* e *Streptococcus* (KEYSER et al., 2005; LAPARA et al., 2000).

Runella defluvii strain EMB13 16S ribosomal RNA, pertence ao gênero *Runella* e família Flexibacteraceae. Bactéria gram-negativa, em forma de bastonete, foi isolada a partir de uma estação de tratamento de águas residuais domésticas (LU et al., 2007).

Tetrasphaera elongata strain Lp2 é uma bactéria gram-positiva da família Intrasporangiaceae, e foi isolada a partir de um reator de lodo ativado aeróbico, mostrando atividade biológica aprimorada durante remoção de fósforo. A bactéria foi capaz de utilizar vários açúcares, álcoois de açúcar e ácidos orgânicos (HANADA et al., 2002).

De acordo com Bugg e Winfield (1998), muitos componentes aromáticos simples, como os BTX, ácido benzoico, ácido fenilacético e ácido fenilpropionico, são degradados por bactérias aeróbias, como *Pseudomonas*, *Acinetobacter* (Gram negativas), *Rhodococcus* (Gram positiva), e também por *Escherichia coli* (Gram negativa). As vias catabólicas usadas por estas bactérias são oxidativas, pela hidroxilação do anel para gerar o catecol, que é o intermediário das vias subsequentes.

Tabela 6.1-24 – Percentual de similaridade baseado no alinhamento do gene RNAr 16S do Domínio *Bacteria* da amostra do biofilme presente na coluna.

Nº de acesso	Micro-organismo	Similaridade (%)	Referência
024570.1	<i>Escherichia coli</i> strain U 5/41	90	Cilia et al., 1996
036794.1	<i>Klebsiella pneumoniae</i> strain DSM 30104	92	Ludwig et al., 1995
GU329916.1	<i>Pseudomonas aeruginosa</i> strain OSBH4	100	Maity et al., 2010
041715.1	<i>Pseudomonas stutzeri</i> ATCC 17588 = LMG 11199 strain ATCC 17588	91	Galdzicka et al., 2011

A bactéria *Klebsiella pneumoniae* strain DSM 30104, identificada no biofilme presente no biorreator, pertence à família das Enterobactérias, é uma bactéria gram-negativa, anaeróbia facultativa em forma de bastonete. Esta foi isolada em um trabalho que utilizou lodo ativado aeróbio para degradar o composto piridina (substância orgânica com algumas características semelhantes ao benzeno) na presença de fenol (SUNIL et al., 2007).

Através da Tabela 6.1-24, pode-se observar a existência de bactérias pertencentes ao gênero *Pseudomonas*. Este gênero normalmente está presente em processo de lodos ativados convencionais. As bactérias do gênero *Pseudomonas* (gram negativas) utilizam um número elevado de compostos orgânicos como fontes de carbono, por isso, desempenham um papel importante tanto na degradação de compostos orgânicos solúveis derivados da decomposição de plantas e animais, como de xenobióticos (exemplos, pesticidas, derivados do petróleo, inseticidas, etc.).

Arengi et al. (2001), registraram o mecanismo de regulação da meta clivagem por *Pseudomonas Stutzeri* OX1 para biodegradar tolueno, *o*-xileno e fenol. Alvarez e Vogel (1991) avaliaram a biodegradação dos compostos benzeno, tolueno e *p*-xileno, individualmente e em misturas binária e ternária, utilizando duas culturas puras de bactérias (*Pseudomonas sp.* cepa CFS-215 e *Arthrobacter sp.* cepa HCB) e uma mistura de culturas. Lin et al. (2007) utilizaram *Pseudomonas aeruginosa* para biodegradar os compostos BTEX e MTBE, e verificaram os efeitos e inibição de um composto sobre o outro. Chang et al. (1993) utilizaram duas culturas puras de *Pseudomonas* B1 e X1 na biodegradação do benzeno, tolueno e *p*-xileno. Sendo que a cultura B1 foi capaz de biodegradar o benzeno e o tolueno e não o *p*-xileno, enquanto que a X1 é capaz de degradar o tolueno e o *p*-xileno, mas não o benzeno. Diversos pesquisadores tem estudado a habilidade de espécies *Pseudomonas* na biodegradação dos compostos BTEX (CAVALCA et al., 2000; REARDON et al., 2002; HAMED et al., 2003; SHIM et al., 2005; JEONG et al., 2006).

Tabela 6.1-25 – Percentual de similaridade baseado no alinhamento do gene RNAr 16S do Domínio *Bacteria* da amostra do biofilme presente no biorreator.

Nº de acesso	Micro-organismo	Similaridade (%)	Referência
EU744587.1	<i>Streptomyces</i> sp. A00005	95	Wu et al., 2009
JQ336981.1	<i>Pseudomonas veronii</i> strain MML1963	96	Ramprasath et al., 2011
044293.1	<i>Pseudoxanthomonas</i> <i>sacheonensis</i> strain BD- c54	90	Lee et al., 2008

Yoon et al. (2006) isolaram *Pseudoxanthomonas sacheonensis* de um solo contaminado com BTEX.

Segundo Crapez et al. (2002), *Streptomyces*, *Pseudomonas*, *Micrococcus*, *Arthrobacter* entre outros, são os principais gêneros capaz de degradar componentes do petróleo. Os autores comentam também que devido à complexidade dos processos metabólicos necessários a essa degradação leva à formação de consórcios, com bactérias de diferentes gêneros e espécies, cada uma especializada em degradar uma ou várias frações do petróleo.

Gusmão et al. (2006) realizaram o sequenciamento dos micro-organismos presentes no biofilme que degradou os compostos BTEX, e este revelou que o biofilme RAHLF foi formado, principalmente, por espécies de *Paracoccus*, *Pseudomonas* e *Bacteroides*.

De acordo com Palleroni (1995), as bactérias não somente apresentam a capacidade de sobreviver em ambientes extremos, mas também a rapidez com a qual os micro-organismos são capazes de se adaptar e modificar seu aparato enzimático face às novas mudanças ambientais, produzindo uma larga variedade de tipos fisiológicos conhecidos hoje.

A literatura apresenta que as bactérias do gênero *Pseudomonas* também são encontradas em sistemas de tratamento de esgotos domésticos. São as espécies bacterianas mais predominantes e a sua prevalência pode ser atribuída à sua versatilidade metabólica e à sua distribuição ubíqua na natureza (AKINDE e OBIRE, 2008). No inóculo (amostra 1 – lodo ativado Casan deste trabalho) não foi identificado este gênero, possivelmente dele se apresentar em baixas quantidades, porém nas amostras de bactérias dos biorreatores (após o processo de adaptação da biomassa), apresentaram este gênero, sugerindo que houve um crescimento deste devido maior afinidade com os compostos BTX que os demais gêneros apresentados na Tabela 6.1-23.

Na literatura, encontram-se descritos vários processos de degradação utilizando bactérias em culturas puras ou em consórcios. Os consórcios bacterianos têm especial importância na degradação de compostos aromáticos considerados recalcitrantes, na desintoxicação de sítios contaminados por vários compostos diferentes (misturas) e na degradação de contaminantes em ambientes adversos (ZHANG e BENNETT, 2005). Isso porque, muitas vezes, uma única espécie não possui todo o aparato enzimático capaz de promover a degradação completa do composto orgânico, gerando intermediários que são metabolizados por outras espécies.

Os micro-organismos identificados na amostra 1 (biomassa coletada da Casan, em que foi adaptada para biodegradar os compostos BTX) não foram identificados nas amostras 2 e 3 (após processo de adaptação). Possivelmente isto se deve ao fato destas bactérias se apresentarem numa quantidade pequena de modo que foi desconsiderando na hora de pegar as bandas no gel do DGGE, ou mesmo, elas podem não ter sobrevivido ao processo de adaptação, devido aos compostos BTX apresentarem elevada toxicidade para alguns tipos de micro-organismos.

6.1.7 Teste de Toxicidade

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 de origem de atividade química e subcategoria de atividade petroquímicos, o fator de diluição deve ser 2 para que não seja evidenciado nenhum efeito tóxico (imobilidade), nos organismos expostos.

Os ensaios foram realizados com o tempo de 48 h de exposição. E os resultados obtidos dos testes de toxicidade utilizando o microcrustáceo *Daphnia magna*, para as amostras analisadas, são apresentados na Tabela 6.1-26.

Tabela 6.1-26 – Resultados do teste de toxicidade aguda

Amostra	pH	FD*	FD (Limite máximo Portaria 017/02)
Amostra 1 – Benzeno	6,23	2	2
Amostra 2 – Tolueno	6,31	2	2
Amostra 3 – <i>o</i> -xileno	6,32	8	2
Amostra 4 – BTX (batelada)	6,53	4	2
Amostra 5 – BTX (contínuo)	7,34	1	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.

Os resultados apresentados na Tabela 6.1-26 mostram que, as amostras da solução após a biodegradação individual do benzeno e do tolueno, para o processo em batelada, e da amostra 5, para a biodegradação dos compostos BTX no biorreator contínuo, atendem ao limite da Portaria 017/02 FATMA a qual estabelece um FD limite máximo igual a 2. Enquanto que as amostras 3 e 4 não atendem o limite da portaria 017/02 FATMA, ou seja, apresentaram toxicidade aguda acima do limite máximo permitido (LMP), sendo que o produto formado da biodegradação do *o*-xileno é o que apresentou maior toxicidade após seu tratamento. Este resultado é coerente, visto que este composto foi o

que apresentou maior dificuldade em ser biodegradado, possivelmente ao fato de estar formando compostos intermediários, que apresentam toxicidade. Para a mistura BTX em batelada, sugere-se a mesma situação, em função o *o*-xileno estar presente, este apresentou FD superior ao permitido.

No entanto estes valores, 8 e 4 de FD, apesar de estar acima do LMP, apresentaram baixa toxicidade aguda se forem consideradas as diluições necessárias para enquadrá-los nos limites impostos pela Resolução 357 de 17 de março de 2005 do CONAMA, caso não estivesse sido tratado, mostrando que houve redução da toxicidade após o tratamento microbiológico.

6.1.8 Quantificação da biomassa

A quantificação da biomassa foi obtida através da análise de proteínas, após a degradação completa dos BTX. Para converter a quantidade de proteínas em quantidade de células microbianas, assumiu-se que os micro-organismos presentes no biofilme eram da mesma espécie que os micro-organismos que estavam em suspensão. Com uma amostra, retirada do biorreator em batelada, contendo biomassa em suspensão, fez-se a análise de proteínas e de Sólidos Suspensos Voláteis, obtendo-se a seguinte relação: para cada $321,79 \text{ mg}_{\text{proteínas}} \cdot \text{L}^{-1}$, tem-se $1475,0 \text{ mg}_{\text{células}} \cdot \text{L}^{-1}$. Desta forma, é possível obter a quantidade de biomassa em SSV por grama de suporte (os cálculos são apresentados no Apêndice A).

Os resultados da média da concentração de biomassa em termos de sólidos suspensos voláteis, por grama de suporte, estão apresentados na Tabela 6.1-27.

Tabela 6.1-27 – Quantidade de biomassa por grama de suporte ($\text{mg}_{\text{SSV}} \cdot \text{g}_{\text{suporte}}^{-1}$).

Amostra	Batelada	Topo da coluna	Meio da coluna	Base da coluna
Média	132,071	69,285	65,591	37,199

Pode-se verificar que o processo em batelada apresentou maior quantidade de biomassa fixa no suporte frente ao processo contínuo, sugerindo que no processo contínuo, parte do biofilme que se desprende do suporte é arrastado para fora da coluna, enquanto que em batelada,

essa parcela é bem menor, devido ao atrito ser menor comparativamente à coluna de leito fixo.

Rabah e Dabah (2004) realizaram um perfil para avaliar a concentração da biomassa do leito ao longo da altura de um reator de leito fluidizado. Os autores observaram que a maior concentração de micro-organismos estava localizada no fundo do reator e que esta decrescia conforme as partículas se afastavam da base em direção ao topo.

Para o processo em coluna, é possível observar, através da Tabela 6.1-27, que no topo da coluna a concentração de biomassa é maior que no meio e na base da coluna. O fato da concentração ser menor na base da coluna se deve a elevada concentração dos compostos BTX nesta região de entrada do efluente. À medida que o efluente vai passando pelos pontos da coluna, sua concentração de compostos BTX vai diminuindo devido ao consumo pelo biofilme; logo quando o efluente chega ao topo da coluna, a concentração é menor, causando menos danos ao biofilme.

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 superior aos encontrados por Bertin et al. (2004) e Massol-Deyá et al. (1995). Isso se deve possivelmente ao fato de que os experimentos já estejam sendo conduzidos há aproximadamente 1 anos, tornando o biofilme bastante colonizado.

Mohammed e Allayla (1997) estudaram a biodegradação dos compostos BTX em um tanque com partículas de areia. A quantidade celular encontrada pelos autores ficou entre 10^7 e 10^9 células, e para converter o número de células em biomassa, assumiram que a massa de uma célula é de aproximadamente 10^{-9} mg.

Como pode ser observado, o carvão ativado apresentou uma maior quantidade de biomassa em relação à areia. Isto pode ser devido

ao fato do carvão ativado apresentar uma maior área superficial específica ($1012 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ para partículas com diâmetro médio de 5,8 mm, de acordo com Guelli U. de Souza et al. (2008)) quando comparado com a areia (menor que $0,1 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ para partículas com diâmetro médio de 2 mm, de acordo com So et al. (2004)). Amanullah et al. (1999) afirmam que quanto maior for a área de superfície específica do material suporte, maior será a remoção dos compostos, pois para uma determinada espessura de biofilme, o aumento da área superficial proporcionará um aumento na velocidade de reação e na taxa de transferência de massa.

6.2 RESULTADOS NUMÉRICOS

O algoritmo numérico desenvolvido simula o processo de biodegradação de compostos químicos, presentes em efluentes industriais, em uma coluna de leito fixo. Tal simulação se dá através da solução numérica dos dois modelos matemáticos propostos no capítulo 3, utilizando o Método de Volumes Finitos. Para o composto tolueno e *o*-xileno, o comportamento do perfil de concentração é o mesmo, o que altera é a velocidade de degradação destes dois compostos frente à velocidade de degradação do benzeno.

Através do algoritmo numérico, 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 biorreator.

Primeiramente serão apresentados os testes com a malha computacional e o passo de tempo e na sequência, a validação dos dois modelos matemáticos utilizando-se dados experimentais, juntamente com uma análise variando-se alguns parâmetros do processo, que tem como objetivo prever algumas condições de operação adequadas para melhorar o desempenho do processo de biodegradação do benzeno utilizando um biorreator de leito fixo com biofilme.

6.2.1 Teste da Malha Computacional e do Passo de Tempo

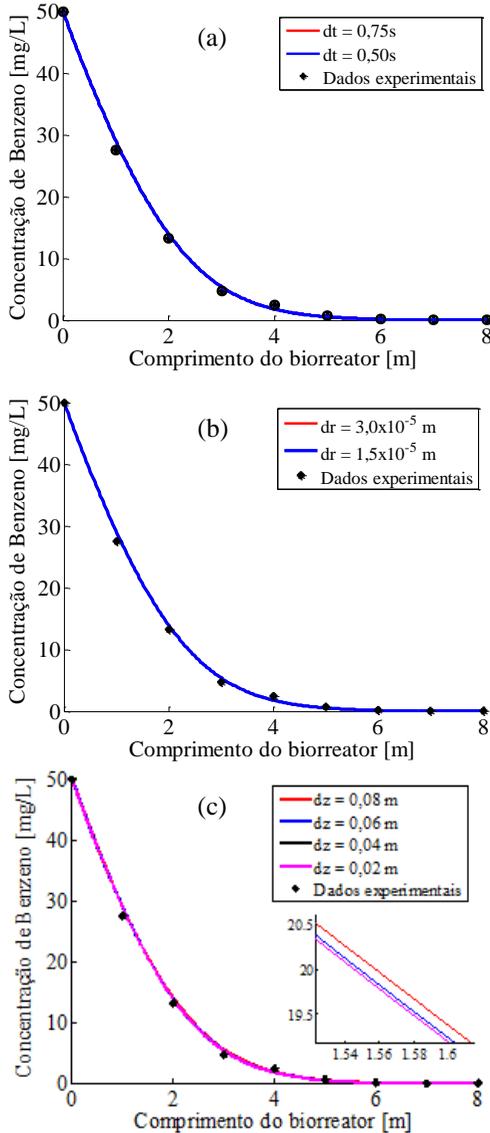
Numa solução numérica, os resultados devem ser independentes do número de divisões feitas na malha computacional empregada (neste caso Δz para a coluna e Δr para a partícula) e, independentes também do passo de tempo empregado para o avanço da solução ao longo do tempo (Δt).

Para este trabalho, foram realizados testes, com relação ao refino da malha na coluna e na partícula, nas situações simuladas, com o objetivo de encontrar os perfis de concentração, os quais fossem independentes dos valores de Δz e Δr , ou seja, que estes parâmetros não alterassem o comportamento da curva do composto analisado.

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, utilizou-se passo de tempo na ordem de 0,5 a 1 s. Com esses valores, os coeficientes das equações apresentaram valores positivos, e não alteraram o comportamento dos perfis de concentração.

Para exemplificar uma situação de refino de malha e de tempo, o gráfico da Figura 6.2-1 é utilizado. Onde é realizado um refino no valor de Δz (razão do comprimento do biorreator pelo número de divisões que é realizado na coluna), Δr (razão entre o raio do biofilme e o número de divisões feitas na biopartícula) e Δt (passo de tempo que o programa avança na solução do problema). Os parâmetros utilizados são apresentados na Tabela 6.2-1.

Figura 6.2-1 – Perfil de concentração do benzeno ao longo do biorreator: (a) diferentes passos de tempo (dt), com $dz = 0,04\text{m}$ e $dr = 3,0 \times 10^{-5}\text{m}$; (b) diferentes volumes de controle na partícula (dr), com $dt = 0,75\text{s}$ e $dz = 0,04\text{m}$; (c) diferentes volumes de controle na coluna (dz), com $dt = 0,75\text{s}$ e $dr = 3,0 \times 10^{-5}\text{m}$.



É possível verificar através Figura 6.2-1 (a) e (b), que o refino realizado no passo de tempo e na biopartícula, para os valores de 0,50 e 0,75 s no tempo e, $3,0 \times 10^{-5}$ e $1,5 \times 10^{-5}$ m na malha da biopartícula, não apresentaram variação no perfil de concentração do benzeno. Com relação ao refino da malha na coluna, Figura 6.2-1 (c), os valores de 0,08 e 0,06 m apresentaram uma pequena diferença no perfil de concentração, sendo possível sua visualização somente com uma ampliação na figura. Para $dz = 0,04$ e $0,02$ m os perfis ficaram iguais, mostrando que a solução do problema é independente de dz , ou seja, a malha está refinada.

6.2.2 Validação da Modelagem Matemática e da Metodologia Numérica e Análise de Sensibilidade Paramétrica

Com o objetivo de validar a modelagem proposta e a metodologia numérica, são resolvidas as equações que descrevem o processo de biodegradação de compostos tóxicos em um biorreator de leito fixo com biofilme, sendo os resultados obtidos pela simulação numérica comparados com os resultados experimentais apresentados por Mohammed e Allayla (1997) – Caso 1 –, Grenn et al. (1995) – Caso 2 – e obtidos experimentalmente neste trabalho – Caso 3.

6.2.2.1 Validação dos modelos propostos para o Caso 1 e análises

Mohammed e Allayla (1997) estudaram a biodegradação dos compostos BTX em um biorreator de leito fixo. Os resultados experimentais apresentados pelos autores foram obtidos em um reator biológico 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). Areia foi utilizada como suporte para fixação dos micro-organismos. Uma descrição mais detalhada do experimento pode ser encontrada em Mohammed e Allayla (1997).

A solução numérica é obtida neste trabalho utilizando-se uma malha de 100 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 parâmetros de entrada dos modelos utilizados, para o benzeno, são apresentados na Tabela 6.2-1. Esta tabela também apresenta os parâmetros necessários para avaliar as condições restritivas específicas

da microescala e da macroescala associadas ao modelo de uma única equação.

Tabela 6.2-1 – Parâmetros utilizados para o cálculo das condições restritivas específicas e para obtenção dos perfis de concentração.

Parâmetro		Benzeno
C_A na alimentação [mg.L ⁻¹]	(1)	50,0
ε_β [adimensional]	(1)	0,22
$\langle v_\beta \rangle^\beta$ [m.s ⁻¹]	(1)	1,16x10 ⁻⁵
ε_γ [adimensional]	(2)	0,70
D_β [m ² .s ⁻¹]	(4)	1,272x10 ⁻⁹
d_s [m]	(1)	6,5x10 ⁻⁴
K_A [mg.L ⁻¹]	(1)	30,0
$R_{mA} a_v _{\gamma^k}$ [mg.L ⁻¹ . s ⁻¹]	(1)	1,21x10 ⁻⁴
h [m.s ⁻¹]	(4)	3,043x10 ⁻⁶
D^* [m ² .s ⁻¹]	(4)	2,428x10 ⁻⁸
X [mg _{ssv} .L ⁻¹]	(1)	1,0x10 ⁰
δ [m]	(3)	1,50x10 ⁻⁴
t^* [s]	(2)	10
z [m]	(1)	8,0

(1) Mohammed e Allayla (1997), (2) Brandão (2002), (3) Voice et al.(1992), (4) Obtido pelas correlações apresentadas no Capítulo 4.

Na Tabela 6.2-2 são apresentados os valores de cada uma das condições restritivas específicas ao modelo de uma única equação.

Tabela 6.2-2 – Valores das condições restritivas específicas do modelo de uma equação.

Equação	Caso 1
3.3-11	7,45x10 ⁻⁰³
3.3-12	9,62x10 ⁻⁰³
3.3-13	1,44x10 ⁻⁰¹
3.3-14	6,95x10 ⁻⁰⁶
3.3-14	5,07x10 ⁻¹¹
3.3-16	2,72x10 ⁻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 3.3-3) pode ser empregado.

Com relação ao modelo de duas equações, é necessário conhecer o valor da variável, r_0 , que é o raio do volume de controle da microescala. Wood e Whitaker (1999) comentam que a ordem de grandeza deste parâmetro é 10^{-10} m. O valor de L_c e L_{c1} , comprimento característico associado à primeira e segunda derivada, respectivamente, sendo estes comprimentos considerados iguais ao diâmetro do biofilme, é geralmente superior a 10^{-5} m (WOOD e WHITAKER, 1999), logo as restrições apresentadas pelas Equações (3.2-268) e (3.2-269) são facilmente satisfeitas, uma vez que o máximo valor de l_γ é o próprio valor de r_0 .

A Tabela 6.2-3 apresenta os valores dos parâmetros relacionados às restrições dadas pelas Equações (3.2-268) à (3.2-275).

Tabela 6.2-3 – Valores dos parâmetros para avaliação das condições restritivas específicas do modelo de duas equações.

Parâmetro	Símbolo	Valor	Unidade
Raio do volume de controle da microescala	r_0	$1,0 \times 10^{-10}$	m
Comprimento característico da microescala	L_c	$1,5 \times 10^{-4}$	m
Comprimento característico da fase γ	l_γ	$1,0 \times 10^{-10}$	m
Comprimento característico da fase β	l_β	$4,75 \times 10^{-4}$	m
Tempo característico	t^*	10	s
Comprimento característico da derivada de $\tilde{C}_{A\beta}$	δ_β	$4,75 \times 10^{-4}$	m
Comprimento característico da macroescala	L	0,015	m
Número de Peclet	Pe	45,42	Adim.

O comprimento característico associado à fase β , l_β , é da ordem do próprio raio da biopartícula. Brandão (2002) utilizou o tempo característico, t^* , como sendo 10 s, já que este tempo representa o tempo suficiente para observar-se um comportamento transiente no processo de biodegradação em estudo. A variável δ_β refere-se ao comprimento característico associado à derivada da flutuação da concentração da fase β . Como a flutuação da concentração ocorre de forma pontual na fase β , o comprimento característico δ_β pode ser estimado como sendo da mesma ordem de l_β . Já o comprimento característico L é associado à primeira derivada da média do termo dispersivo, ficando este comprimento característico da ordem de grandeza do raio do biorreator.

Com os valores dos parâmetros da Tabela 6.2-3, é possível verificar a validade das restrições impostas durante todo o desenvolvimento da modelagem matemática. Esta análise é apresentada na Tabela 6.2-4.

As condições restritivas dadas pelas Equações (3.2-274) e (3.2-275) são calculadas para valores de concentração inicial do benzeno.

Conforme pode ser verificado pela Tabela 6.2-4, as restrições dadas pelas Equações (3.2-272) e (3.2-273) não foram satisfeitas. Estas condições restritivas são aplicadas para possibilitar a simplificação do termo dispersivo e do termo transiente, respectivamente, na equação do problema de fechamento da macroescala. Portanto, estas restrições influenciam somente no cálculo dos tensores dispersão totais, e como serão utilizadas correlações empíricas para representar o tensor dispersão total, estas restrições não afetam a solução do problema. As demais restrições são respeitadas, o que corrobora as hipóteses simplificativas realizadas em função destas restrições.

Neste trabalho não se resolveu o problema de fechamento apresentado no decorrer da modelagem matemática para o modelo de duas equações, Capítulo 3. O problema de fechamento desenvolvido para a micro e macroescala tem como finalidade obter os coeficientes de difusão efetivo e de dispersão. Portanto, as restrições impostas para o modelo de duas equações, neste caso, não precisam ser satisfeitas, uma vez que tais parâmetros são obtidos através de correlações apresentadas na literatura.

Tabela 6.2-4 – Valores das condições restritivas do modelo matemático de duas equações.

Equação	Condição restritiva	Valor
3.2-268	$\left(\frac{r_o^2}{L_\varepsilon L_{C1}}\right) \ll 1$	$1,1 \times 10^{-14}$
3.2-269	$\left(\frac{\mathcal{D}_\gamma t^*}{l_\gamma^2}\right) \gg 1$	$1,2 \times 10^{12}$
3.2-270	$\phi_1 = L_C \sqrt{\frac{a_v _{jk} R_{mA}}{\mathcal{D}_\gamma K_A}} \ll 10$	$1,0 \times 10^{-10}$
3.2-271	$\phi_0 = L_C \sqrt{\frac{a_v _{jk} R_{mA}}{\mathcal{D}_\gamma \langle C_A \rangle^\gamma}} \ll 10$	$8,6 \times 10^{-3}$
3.2-272	$Pe \ll \frac{l_\beta \mathcal{D}}{\delta_\beta^2}$	$3,16 \times 10^1$
3.2-273	$\left(\frac{\mathcal{D}_\beta t^*}{l_\beta^2}\right) \gg 1$	$5,4 \times 10^{-2}$
3.2-274	$\frac{l_\beta^2}{\mathcal{D}_\beta} \frac{R_{mA\beta} K_{A\beta}}{\left(K_{A\beta} + \langle C_{A\beta} \rangle^\beta\right)^2} \ll 1$	$1,1 \times 10^{-4}$
3.2-275	$\frac{l_\sigma^2 R_{mA\sigma}}{\mathcal{D}_\sigma} \frac{a_v _{jk} K_{A\sigma}}{\left(K_{A\sigma} + \langle C_{A\sigma} \rangle^\sigma\right)^2} \ll 1$	$1,08 \times 10^{-1}$

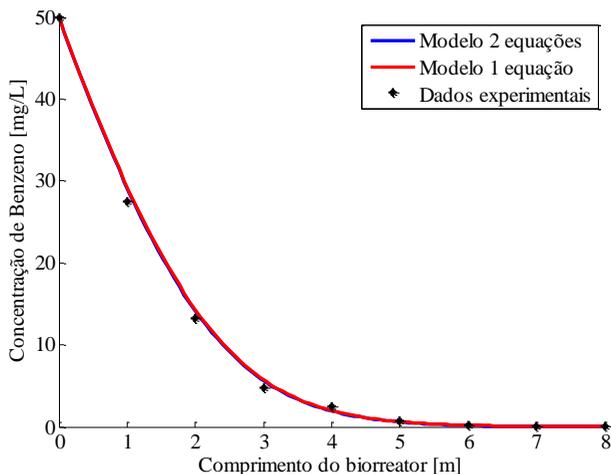
Para este caso, da biodegradação do benzeno, nas condições apresentadas na Tabela 6.2-1, tanto o modelo de uma equação (Equação 3.3-3), quanto o modelo de duas equações (Equações 3.2-260 e 3.2-261), representam satisfatoriamente o processo físico real, como mostra a Figura 6.2-2, que apresenta os resultados dos perfis de concentração do benzeno ao longo do biorreator obtido numericamente pelos dois modelos matemáticos propostos e o obtido experimentalmente por Mohammed e Allayla (1997).

Através da análise dos resultados apresentados na Figura 6.2-2, pode-se observar uma excelente concordância entre os resultados numéricos e os experimentais. Essa concordância valida tanto os

modelos matemáticos propostos, como o procedimento numérico utilizado, demonstrando que estes representam com boa precisão o processo real de biodegradação.

Com relação ao modelo de uma única equação e o modelo de duas equações, não houve uma diferença significativa, isso já era o esperado, visto que todas as restrições impostas pelo modelo de uma única equação foram satisfeitas, o que permite a utilização do mesmo.

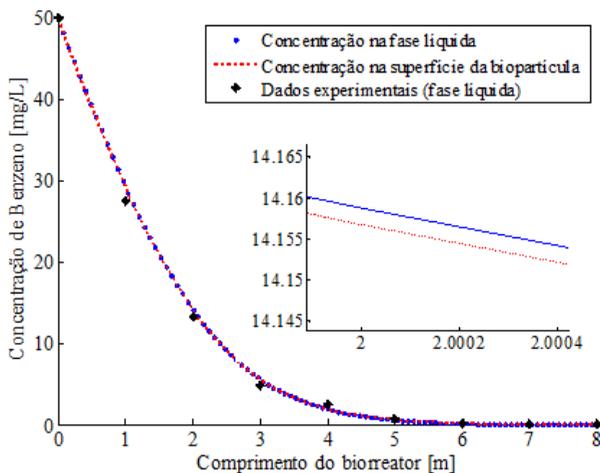
Figura 6.2-2 – Perfil de concentração do benzeno ao longo do biorreator.



A Figura 6.2-3 apresenta os perfis de concentração do benzeno, obtido pelo modelo de duas equações, na fase líquida e na superfície da biopartícula ao longo do biorreator. Esta figura apresenta também os dados experimentais obtidos por Mohammed e Allayla (1997). O gráfico menor, presente na Figura 6.2-3 é uma ampliação de escala em um ponto do gráfico da Figura 6.2-3, que tem como finalidade observar a diferença existente entre os perfis.

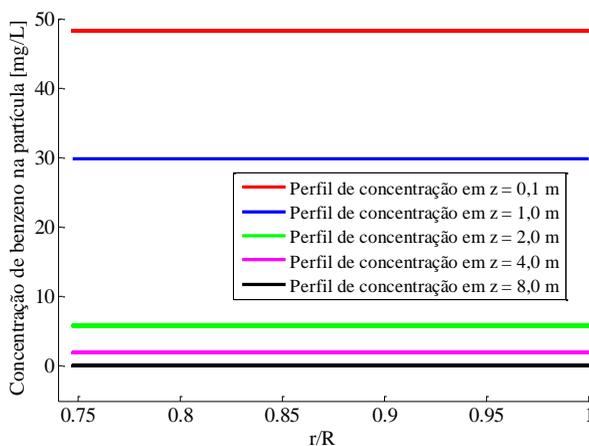
Verifica-se através da Figura 6.2-3, que a concentração do benzeno na fase fluida não é a mesma que na superfície da biopartícula, isso se deve a condição de contorno de igualdade dos fluxos na interface biofilme/líquido (Equação 3.2-266b).

Figura 6.2-3 – Perfil de concentração do benzeno na fase líquida e na superfície da biopartícula, ao longo do biorreator.



Na Figura 6.2-4 são mostrados os perfis de concentração no interior da biopartícula, somente na região do biofilme, que neste caso apresenta uma espessura de 150 μm , para diferentes posições no biorreator.

Figura 6.2-4 – Perfis de concentração no interior da biopartícula (biofilme), para diferentes posições no biorreator.



Analisando a Figura 6.2-4, pode-se observar que a concentração no interior do biofilme é praticamente a mesma ao longo de sua

espessura, apresentando uma variação na interface biofilme/fluido até a interface biofilme/suporte de aproximadamente 0,018%, ou seja, pode-se dizer que não há variação de concentração no interior da partícula, gradiente nulo, e está é uma das condições para que o modelo matemático de uma única equação possa ser utilizado, pois para que a condição de equilíbrio mássico local seja válida, a concentração na fase fluida deve ser a mesma que na fase sólida. Então, verifica-se novamente a corroboração deste modelo utilizando o modelo de duas equações que permitiu a construção de tais perfis. Caso houvesse um perfil de concentração no interior do biofilme, a hipótese de equilíbrio mássico local não seria satisfeita, conseqüentemente o modelo de uma única equação não poderia ser utilizado. Verifica-se também através desta figura, que no início do biorreator a concentração do benzeno é maior (em $z = 0,1$ m), e à medida que avança, sua concentração vai diminuindo até atingir zero (em $z = 8$ m).

Após a validação dos modelos matemáticos, realizou-se uma análise para verificar as correlações utilizadas para o cálculo dos parâmetros: coeficiente convectivo de transferência de massa, h , o coeficiente de difusão efetivo de transferência de massa e o coeficiente de dispersão, sobre os perfis de concentração do benzeno. Os resultados destas análises são apresentados nas Figuras 6.2-5, 6.2-6 e 6.2-8.

Os valores do coeficiente convectivo de transferência de massa, h , utilizados na simulação, são os apresentados na Tabela 6.2-5. Esses valores foram obtidos utilizando-se algumas correlações apresentadas no Capítulo 4 deste trabalho. Os demais parâmetros necessários durante a simulação, para ambos os modelos, são os apresentados na Tabela 6.2-1.

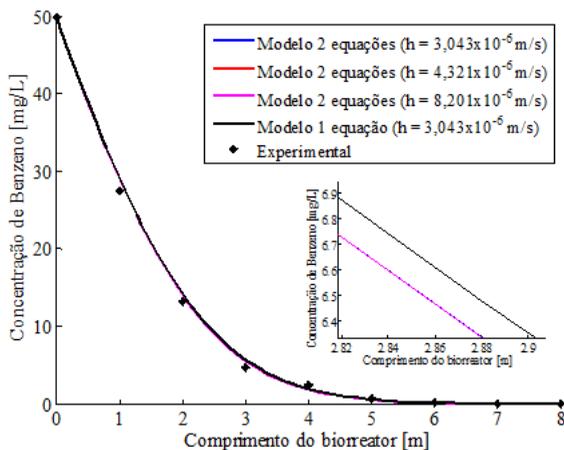
Tabela 6.2-5 – Valores do coeficiente convectivo de transferência de massa.

Parâmetro	Equação	Valor
h [$m.s^{-1}$]	(4.1-29)	$3,043 \times 10^{-6}$
h [$m.s^{-1}$]	(4.1-21)	$4,321 \times 10^{-6}$
h [$m.s^{-1}$]	(4.1-26)	$8,201 \times 10^{-6}$

A Figura 6.2-5 apresenta o perfil de concentração do benzeno para diferentes valores do coeficiente convectivo de transferência de massa, utilizando-se o modelo de duas equações. A figura apresenta ainda um perfil de concentração para o modelo de uma única equação e o perfil de concentração obtido experimentalmente por Mohammed e

Allayla (1997). No interior da figura, é apresentada uma ampliação de escala para melhor visualizar a diferença entre os perfis.

Figura 6.2-5 – Perfil de concentração do benzeno ao longo do biorreator para diferentes valores do coeficiente convectivo de transferência de massa.



A Figura 6.2-5 mostra que as correlações utilizadas para calcular o coeficiente convectivo de transferência de massa, representam bem os dados experimentais, pois apresentaram um bom ajuste quando comparados com o modelo de uma única equação e com os dados experimentais. Sendo a correlação apresentada por Kataoka et al., (1978), apud Green e Perry (1999), Equação (4.1-26), que apresentou maior desvio, em torno de 1,9 %, conforme pode ser visualizado no gráfico ampliado da Figura 6.2-5. Esta diferença pode ser desprezada, visto que os perfis de concentração são praticamente iguais quando visualizados sem a ampliação. O coeficiente convectivo de transferência de massa está relacionado inversamente, com a resistência a transferência de massa, ou seja, quanto maior o valor de h , menor a resistência à transferência de massa, o que facilita seu transporte de um ponto a outro. Isso pode ser visualizado no gráfico ampliado da Figura 6.2-5, onde a curva em rosa apresentou um maior valor de h , então como era o esperando, a concentração de benzeno é menor.

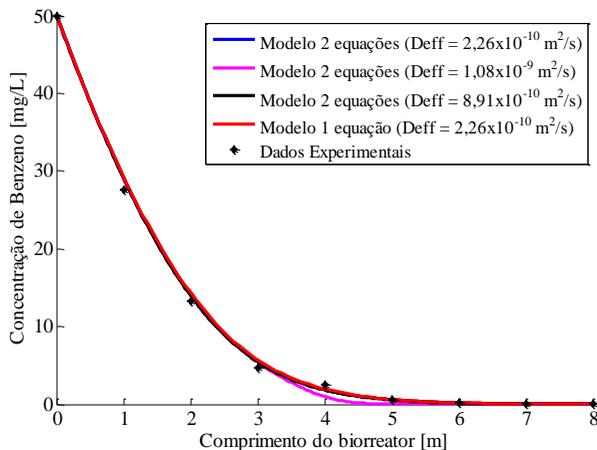
A Tabela 6.2-6 apresenta os valores do coeficiente de difusão efetivo, calculado pelas correlações apresentadas no capítulo 4. Os demais parâmetros necessários para a simulação são apresentados na Tabela 6.2-1.

Tabela 6.2-6 – Valores do coeficiente de difusão efetivo do benzeno no biofilme.

Parâmetro	Equação	Valor
$Deff _{\gamma\kappa}$ [$m^2 \cdot s^{-1}$]	(4.1-12)	$2,26 \times 10^{-10}$
$Deff _{\gamma\kappa}$ [$m^2 \cdot s^{-1}$]	(4.1-15)	$1,08 \times 10^{-9}$
$Deff _{\gamma\kappa}$ [$m^2 \cdot s^{-1}$]	(4.1-16)	$8,91 \times 10^{-10}$

Na Figura 6.2.6 é apresentado o perfil de concentração do benzeno utilizando-se os valores do coeficiente de difusão efetivo, apresentados na Tabela 6.2-6. Apresenta também, o perfil de concentração para o modelo de uma única equação e os dados experimentais obtidos por Mohammed e Allayla (1997).

Figura 6.2-6 – Perfil de concentração do benzeno, para diferentes valores do coeficiente de difusão efetivo no biofilme, para o modelo de duas equações, de uma única equação e os dados experimental.

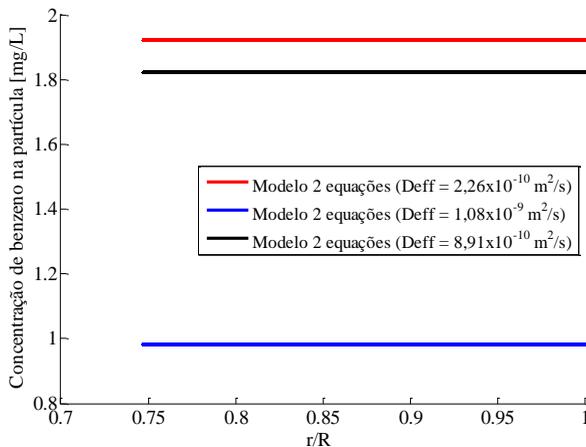


Observa-se através da Figura 6.2-6, que as correlações utilizadas para calcular o coeficiente de difusão efetivo representaram com uma boa precisão os dados experimentais. A correlação que apresentou maior diferença, com relação aos dados experimentais, foi a correlação de Maxwell (1881).

Para melhor visualizar o efeito do coeficiente de difusão efetivo no modelo, construiu-se o gráfico da Figura 6.2-7, que apresenta o perfil

de concentração do benzeno no interior do biofilme, no meio do biorreator, ou seja, em $z = 4$ m, para as três correlações utilizadas no modelo de duas equações.

Figura 6.2-7 – Perfil de concentração no interior da biopartícula, no centro do biorreator ($z = 4$ m), variando-se o coeficiente de difusão efetivo.



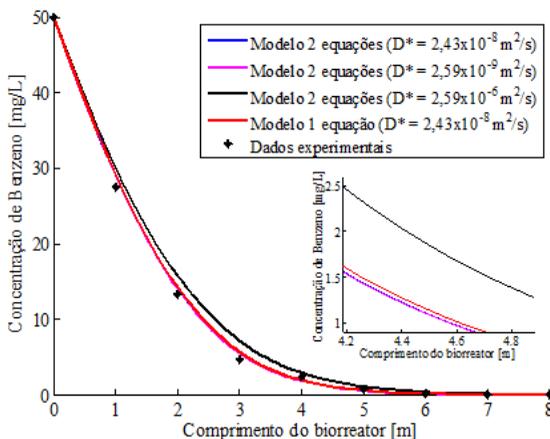
É possível verificar através da Figura 6.2-7, a diferença na concentração do benzeno para as três correlações utilizadas no cálculo do coeficiente de difusão efetivo. A correlação de Maxwell (1881) apresentou um maior valor deste coeficiente, conseqüentemente a concentração do benzeno no biofilme é menor, isto porque, quanto maior for o coeficiente de difusão, menor é resistência à transferência de massa, ou seja, o benzeno tem mais facilidade em se mover no interior do biofilme, facilitando a transferência.

O próximo parâmetro a ser avaliado, é o coeficiente de dispersão total. Este parâmetro foi calculado através de duas correlações, apresentadas no capítulo 4 deste trabalho, e um terceiro valor foi sugerido para verificar a sua influência sobre o processo de biodegradação do benzeno, nas condições apresentadas na Tabela 6.2-1. Estes valores são apresentados na Tabela 6.2-7.

Tabela 6.2-7 – Valores do coeficiente de dispersão total.

Parâmetro	Equação	Valor
D^* [$m^2 \cdot s^{-1}$]	(4.1-09)	$2,59 \times 10^{-9}$
D^* [$m^2 \cdot s^{-1}$]	(4.1-10)	$1,47 \times 10^{-8}$
D^* [$m^2 \cdot s^{-1}$]	-	$2,59 \times 10^{-6}$

A Figura 6.2-8 apresenta o perfil de concentração do benzeno ao longo do biorreator, para diferentes valores do coeficiente de dispersão total utilizado no modelo de duas equações, (Tabela 6.2-7) uma situação utilizada no modelo de uma equação e os dados experimentais obtidos por Mohammed e Allayla (1997). Os demais parâmetros utilizados foram os apresentados na Tabela 6.2-1.

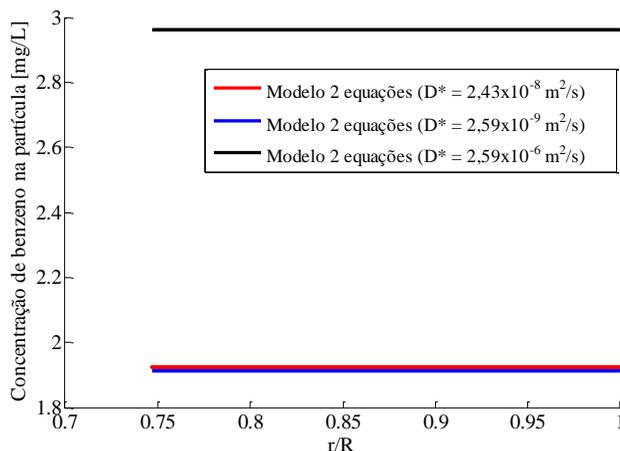
Figura 6.2-8 – Perfil de concentração do benzeno ao longo do biorreator, variando-se o coeficiente de dispersão total, para o modelo de uma e duas equações, e os dados experimentais.

Como pode ser observado na Figura 6.2-8, tanto a correlação proposta por Whitaker (1999) como a por Hiby, apud Rittmann (1982) ajustaram-se bem aos dados experimentais, apresentando uma pequena diferença entre os perfis. Diferença esta, difícil de visualizar sem a ampliação da escala do gráfico, o que a torna desprezível. Já o valor do coeficiente de dispersão estipulado, se distanciou um pouco dos dados experimentais, diferença esta que também pode ser desprezada.

O coeficiente de dispersão está relacionado com o mecanismo de difusão e convecção de transferência de massa, portanto o coeficiente de dispersão tem forte dependência com o número de Peclet (número adimensional definido como sendo a razão da parcela convectiva e a parcela difusiva no processo de transferência de massa). Pode-se dizer que para elevados número de Peclet (maiores que 100), o processo dispersivo é controlado pela convecção, e o contrário, para valores baixos de Peclet (menor que um), o processo dispersivo é controlado pela difusão molecular.

Na Figura 6.2-9 pode-se visualizar o perfil de concentração do benzeno no interior da biopartícula, na posição $z = 4$ m (no centro) do biorreator, para diferentes valores do coeficiente de dispersão total utilizados no modelo de duas equações.

Figura 6.2-9 – Perfil de concentração do benzeno ao longo do biofilme, em $z = 4$ m, para diferentes valores de D^* .



Analisando-se a Figura 6.2-9, é possível observar que o coeficiente de dispersão total não afeta o perfil de concentração no interior do biofilme, visto que ele permanece constante, apresentando gradiente nulo, pois no interior da partícula o mecanismo de convecção é nulo, prevalecendo somente a difusão. Porém, quando comparado à concentração na interface biofilme/líquido, esta sim é diferente e maior para a situação onde D^* é maior. Isso se deve ao fato de que maior o coeficiente de dispersão, maior a parcela convectiva, o que prejudica o

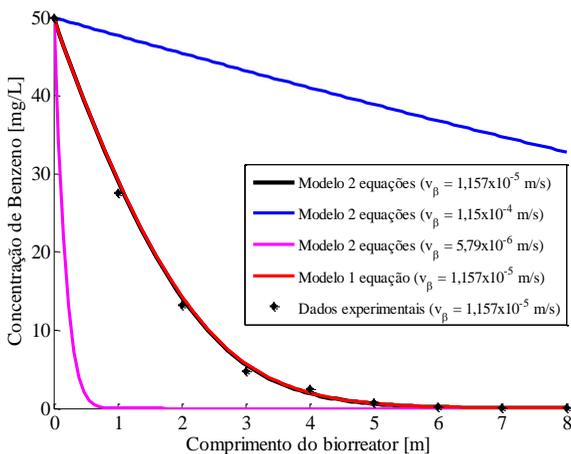
processo de biodegradação, já que o tempo de residência do composto no interior do biorreator se torna menor para uma velocidade maior.

Com o objetivo de avaliar a influência de alguns parâmetros frente ao processo de biodegradação, realizou-se uma análise de sensibilidade paramétrica. Os parâmetros estudados incluem: velocidade do fluido no biorreator, porosidade do leito, velocidade de degradação do benzeno e a espessura do biofilme.

Para cada parâmetro estudado, é apresentada na forma gráfica a concentração do benzeno como função do comprimento do biorreator. Para isto utilizou-se os parâmetros apresentados na Tabela 6.2-1.

Os resultados variando-se a velocidade do fluido na entrada do biorreator são apresentados na Figura 6.2-10.

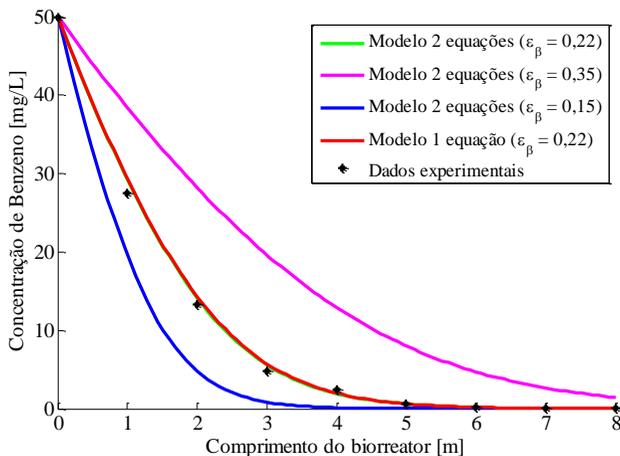
Figura 6.2-10 – Perfil de concentração do benzeno ao longo do biorreator, variando-se a velocidade do fluido.



Através da análise da Figura 6.2-10, verifica-se que, conforme se aumenta a velocidade do fluido no biorreator, a concentração do benzeno em um determinado ponto é maior. Assim, para uma vazão de alimentação elevada, o processo de biodegradação não é completo, que ocorre no caso de $v_{\beta} = 1,15 \times 10^{-4} \text{ m.s}^{-1}$, nestes casos, é necessário um biorreator de maior comprimento para que a concentração do composto na saída do biorreator seja a permitida pelos órgãos ambientais fiscalizadores; o inverso ocorre se a velocidade for diminuída, no caso de $v_{\beta} = 5,79 \times 10^{-6} \text{ m.s}^{-1}$.

A porosidade do leito, ε_β , também foi avaliada, e o resultado das simulações estão apresentados da Figura 6.2-11.

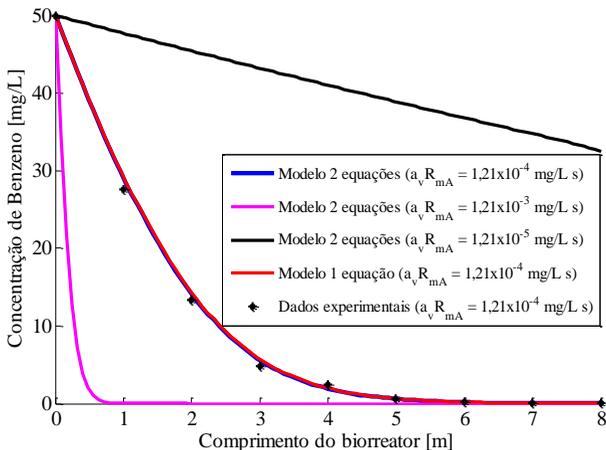
Figura 6.2-11 – Perfil de concentração do benzeno ao longo do biorreator, variando-se a porosidades do leito.



Analisando-se a Figura 6.2-11, verifica-se que, conforme aumenta a porosidade do leito, ε_β , aumenta-se também a concentração na saída do biorreator, ou seja, o processo de biodegradação é prejudicado. Isso se deve ao fato de que quanto maior for a porosidade da fase líquida, menor será a área de superfície de contato com a biopartícula, logo a concentração de biomassa presente no interior do biorreator é menor também, diminuindo a velocidade de degradação.

A Figura 6.2-12 apresenta os resultados da biodegradação do benzeno para diferentes valores de velocidade específica de degradação do benzeno pelo biofilme.

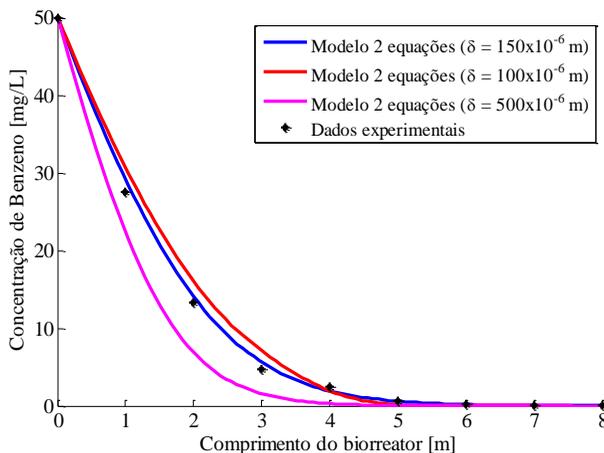
Figura 6.2-12 – Perfil de concentração do benzeno ao longo do biorreator variando-se a velocidade específica máxima de remoção.



Pode-se observar, através dos resultados apresentados na Figura 6.2-12, que quanto maior for a velocidade específica de degradação, menor será a concentração do composto na saída do biorreator, o que é o esperado, pois este parâmetro expressa a velocidade com que o substrato está sendo consumido pelos micro-organismos, e quanto maior seu valor, mais rápido será seu consumo. Para os valores utilizados na simulação, verifica-se que quando a velocidade específica de degradação é $1,21 \times 10^{-3} \text{ mg.L}^{-1} \text{ s}^{-1}$, um biorreator menor que 1 m de comprimento seria o suficiente para biodegradar o benzeno a uma concentração inicial de 50 mg.L^{-1} , enquanto que para o valor de $1,21 \times 10^{-5} \text{ mg.L}^{-1} \text{ s}^{-1}$, seria necessário um biorreator muito maior, visto que a concentração do benzeno na saída é superior a 30 mg.L^{-1} , valor este muito superior ao máximo permitido pelos órgãos fiscalizadores, que é de $0,005 \text{ mg.L}^{-1}$ (CONAMA – Resolução nº 357 de 17 de março de 2005).

Os resultados obtidos com a simulação realizada, variando-se a espessura do biofilme, são apresentados na Figura 6.2-13.

Figura 6.2-13 – Perfil de concentração do benzeno ao longo do biorreator, variando-se a espessura do biofilme.

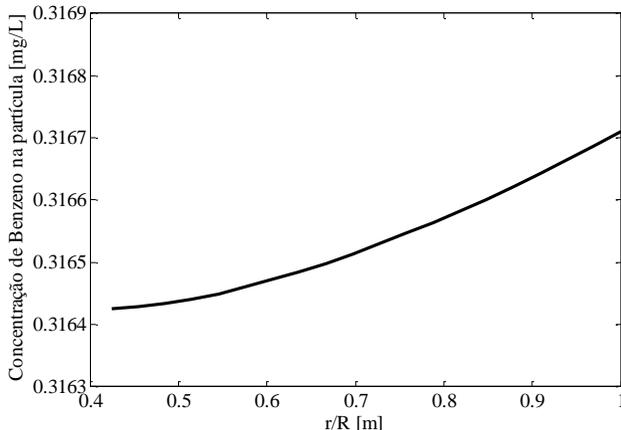


Pela Figura 6.2-13 verifica-se que a espessura do biofilme é um parâmetro importante a ser avaliado, devido ele estar relacionado com a quantidade de biomassa presente no interior do biorreator, pois quanto maior for seu valor, mais micro-organismos estarão presentes, e conseqüentemente menor será a concentração do substrato na saída do biorreator, desde que a difusão do substrato no biofilme seja a mesma.

Quando a espessura do biofilme for muito grande, isso poderá originar um gradiente de concentração do benzeno, neste caso, no interior do mesmo. Com a finalidade de verificar a presença do gradiente de concentração na biopartícula, plotou-se o gráfico da Figura 6.2-14 para o valor de 500 μm , utilizado na simulação.

Observa-se, na Figura 6.2-14, que para uma espessura de biofilme maior, houve a presença de um pequeno gradiente de concentração no interior do biofilme, valor este que poderia ser desprezado, pois a variação foi de aproximadamente $0,0003 \text{ mg.L}^{-1}$ de benzeno. Este resultado mostra que para uma espessura de 500 μm , e para os valores de velocidade específica de degradação apresentados na Tabela 6.2-1, o gradiente de concentração pode ser desprezado.

Figura 6.2-14 – Perfil de concentração do benzeno no interior da biopartícula, em $z = 4$ m, e espessura do biofilme de $500 \mu\text{m}$.



As condições restritivas específicas da microescala e da macroescala, para ambos os modelos matemáticos, também foram verificadas durante as simulações para o Caso 1. Para o modelo de uma única equação, todas as restrições foram satisfeitas; logo este modelo pôde ser empregado durante toda a análise. Para o modelo de duas equações, apenas as restrições dada pelas Equações (3.2-272) e (3.2-273) não foram satisfeitas, mas como já comentado, estas restrições, para este trabalho, não alteram o comportamento dos perfis, o que permitiu a utilização do mesmo para as simulações realizadas neste caso. Tanto as restrições, como os parâmetros dos modelos, 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 as restrições impostas forem válidas.

6.2.2.2 Validação dos modelos propostos para o Caso 2 e análises

Para validar os modelos matemáticos propostos, utilizaram-se também os dados experimentais obtidos por Grenn et al. (1995). Os autores apresentaram resultados de desnitrificação obtidos em um reator biológico de leito fluidizado que opera com volume de $8,9$ L e possui um diâmetro interno de 9 cm. O material suporte utilizado para imobilização dos micro-organismos é areia com diâmetro médio de $860 \mu\text{m}$ e massa específica de $2,65 \text{ g.L}^{-1}$. A solução de alimentação possui

100 mg.L⁻¹ de nitrato e 70 mg.L⁻¹ de etanol, o que garante, segundo os autores, que o único substrato limitante seja o nitrato.

O modelo considera duas reações consecutivas em que as espécies limitantes são apenas o nitrato e o nitrito e que a fonte de carbono está em quantidade adequada, garantindo o processo de desnitrificação:



Para este caso, o termo reacional presente na Equação (3.3-3) – modelo de uma única equação – e na Equação (3.2-261) – equação da fase sólida do modelo de duas equações – será substituído para o termo reacional das duas espécies estudadas – nitrato representada por A e nitrito por B – conforme apresentado nas Equações (6.2-1) e (6.2-2) para o modelo de uma única equação, e as Equações (6.2-3) e (6.2-4) para o modelo de duas equações.

$$\text{Para A: } r_A''' = -a_v|_{\gamma\kappa} R_{mA} \varepsilon_\sigma \frac{\{C_A\}}{K_A + \{C_A\}} \quad (6.2-1)$$

$$\text{Para B: } r_B''' = +a_v|_{\gamma\kappa} R_{mA} \varepsilon_\sigma \frac{\{C_A\}}{K_A + \{C_A\}} - a_v|_{\gamma\kappa} R_{mB} \varepsilon_\sigma \frac{\{C_B\}}{K_B + \{C_B\}} \quad (6.2-2)$$

$$\text{Para A: } r_A''' = -a_v|_{\gamma\kappa} R_{mA\sigma} \varepsilon_\sigma \frac{\langle C_{A\sigma} \rangle^\sigma}{K_{A\sigma} + \langle C_{A\sigma} \rangle^\sigma} \quad (6.2-3)$$

Para B:

$$r_B''' = +a_v|_{\gamma\kappa} R_{mA\sigma} \varepsilon_\sigma \frac{\langle C_{A\sigma} \rangle^\sigma}{K_{A\sigma} + \langle C_{A\sigma} \rangle^\sigma} - a_v|_{\gamma\kappa} R_{mB\sigma} \varepsilon_\sigma \frac{\langle C_{B\sigma} \rangle^\sigma}{K_{B\sigma} + \langle C_{B\sigma} \rangle^\sigma} \quad (6.2-4)$$

A solução numérica é obtida neste trabalho utilizando-se uma malha de 150 volumes de controle na direção z, e 25 volumes de controle para o biofilme. Com relação ao passo de tempo, dt, seu valor foi de 0,020 s. A solução obtida com tais refinamentos está em concordância com a solução obtida com malhas e passos de tempo mais refinados.

Grenn et al. (1995) apresentaram os perfis de concentração de nitrato e nitrito ao longo do reator sob diferentes condições de tempo de retenção. Os parâmetros do processo necessário para a determinação do

perfil axial de nitrato e nitrito ao longo do reator, para um caso, são apresentados na Tabela 6.2-8, juntamente com os parâmetros necessários para avaliar as condições restritivas associadas ao modelo de uma única equação.

Tabela 6.2-8 – Parâmetros necessários para a determinação dos perfis de concentração e das condições restritivas específicas.

Parâmetro		Valor
NO ₃ na alimentação [mg.L ⁻¹]	(1)	100,0
NO ₂ na alimentação [mg.L ⁻¹]	(1)	0,0
ε_β	(1)	0,5
$\varepsilon_\beta \langle v_\beta \rangle^\beta$ [m.s ⁻¹]	(1)	9,1x10 ⁻³
ε_γ	(2)	0,70
$Deff _{\gamma K} NO_3$ [m ² .s ⁻¹]	(1)	8,15x10 ⁻¹⁰
$Deff _{\gamma K} NO_2$ [m ² .s ⁻¹]	(1)	8,15x10 ⁻¹⁰
d _s [m]	(1)	8,6x10 ⁻⁴
K _{NO3} [mg.L ⁻¹]	(1)	16,7
K _{NO2} [mg.L ⁻¹]	(1)	0,32
$R_{mNO_3} a_v _{\gamma K}$ [mg.L ⁻¹ . s ⁻¹]	(1)	2,7
$R_{mNO_2} a_v _{\gamma K}$ [mg.L ⁻¹ . s ⁻¹]	(1)	1,77
h [m.s ⁻¹]	(3)	5,318x10 ⁻⁵
D* [m ² .s ⁻¹]	(3)	4,44x10 ⁻⁵
X [mg _{SSV} .L ⁻¹]	(1)	1,6x10 ⁴
δ [m]	(1)	1,60x10 ⁻⁴
z [m]	(1)	1,4

(1) Grenn et al. (1995), (2) Brandão (2002), (3) Obtido pelas correlações apresentadas no Capítulo 4.

Os valores das condições restritivas específicas do modelo de uma única equação, são apresentados na Tabela 6.2-9.

Tabela 6.2-9 – Valores das condições restritivas específicas do modelo de uma equação.

Equação	Para o NO ₃	Para o NO ₂
3.3-11	1,3	3,8
3.3-12	2,3	16,0
3.3-13	$1,8 \times 10^{-01}$	$1,8 \times 10^{-01}$
3.3-14	$1,2 \times 10^{-01}$	$1,2 \times 10^{-01}$
3.3-15	$6,8 \times 10^{-08}$	$6,8 \times 10^{-08}$
3.3-16	$1,1 \times 10^{-02}$	$1,8 \times 10^{-02}$

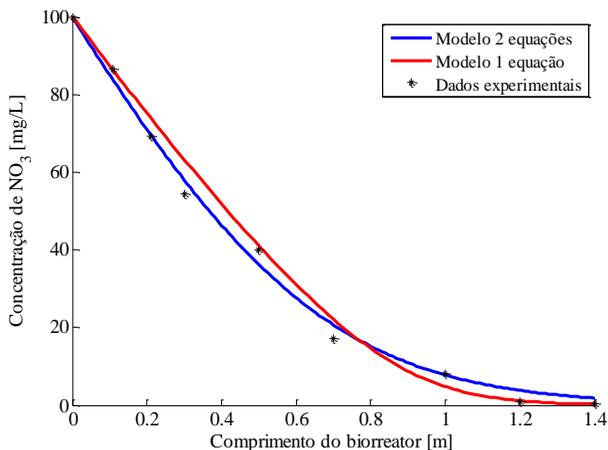
As condições restritivas específicas, dadas pelas Equações (3.3-11) e (3.3-16), são calculadas para valores de concentração inicial de nitrato e concentração máxima de nitrito no experimento. Para o nitrato, todas as restrições são totalmente garantidas, enquanto que para o nitrito, a Equação (3.3-12), tem seu valor superior ao valor estabelecido como limite, ou seja, maior que 10, e a condição restritiva específica dada pela Equação (3.3-11), só é garantida para valores de concentração de nitrito acima de $0,5 \text{ mg.L}^{-1}$.

Quando essas condições restritivas específicas da microescala ultrapassam um pouco o valor limite estabelecido, ou seja, o módulo de Thiele, para os casos limites é maior que 10, o modelo desenvolvido pode não representar com precisão o sistema estudado, já que não se pode garantir que o desvio espacial da concentração é menor comparativamente à média intrínseca na fase fluida, em todos os pontos do biorreator (Brandão, 2002).

Em determinadas situações, o parâmetro K_A , pode ser menor que 1, e isto significa que a restrição dada pela Equação (3.2-270) pode falhar. Consequentemente a desigualdade, $\tilde{C}_A \ll \langle C_A \rangle^y$, não seria satisfeita e a forma proposta do problema de fechamento não seria válida (WOOD e WHITAKER, 1998).

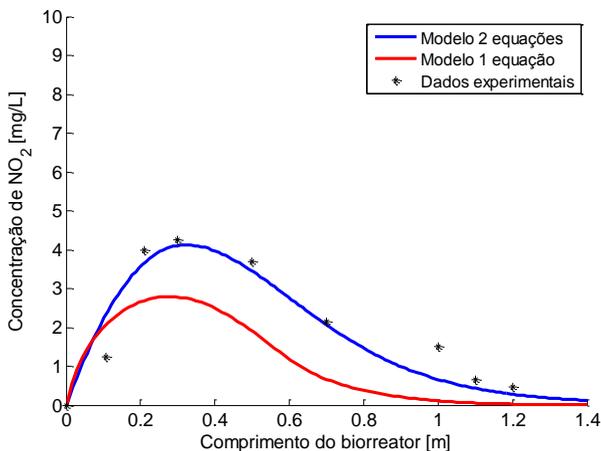
De posse dos parâmetros apresentados na Tabela 6.2-8, obtiveram-se os perfis de concentração do nitrato e nitrito ao longo do biorreator pelos dois modelos matemáticos propostos no capítulo 3. Os resultados estão apresentados nas Figuras 6.2-15 e 6.2-16 para o nitrato e nitrito, respectivamente.

Figura 6.2-15 – Perfil de concentração do nitrato (NO_3^-) ao longo do biorreator, dados experimentais e numéricos pelos modelos de uma única equação e duas equações.



Através dos resultados apresentados na Figura 6.2-15, verifica-se que os dois modelos matemáticos utilizados, estão representando de forma satisfatória os dados experimentais apresentados por Grenn et al. (1995).

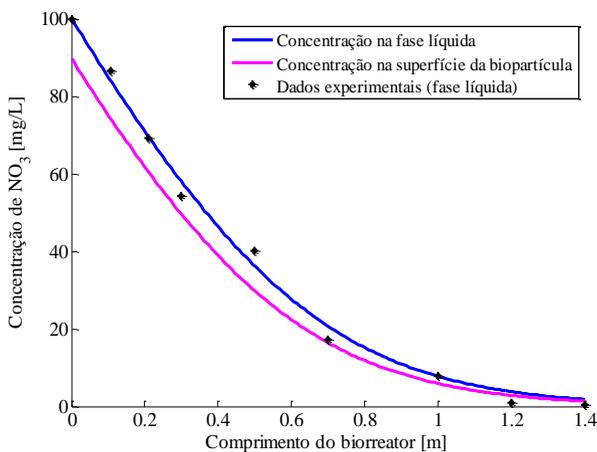
Figura 6.2-16 – Perfil de concentração do nitrito (NO_2^-) ao longo do biorreator, dados experimentais e numéricos pelos modelos de uma única equação e duas equações.



É possível observar através da Figura 6.2-16, que o modelo matemático de uma única equação apresentou uma diferença com relação aos dados experimentais obtidos por Grenn et al. (1995). A diferença encontrada entre os resultados numéricos e os encontrados experimentalmente pode ser justificada em função das condições restritivas específicas da microescala ultrapassarem o limite estabelecido nas Equações (3.3-11) e (3.3-12). Com relação ao modelo de duas equações, os resultados numéricos apresentaram uma excelente concordância com os dados experimentais. Pelas Figuras 6.2-15 e 6.2-16, pode-se corroborar o modelo matemático de duas equações.

A Figura 6.2-17 apresenta o perfil de concentração do nitrato na fase líquida, obtido pelo modelo de duas equações, o perfil de concentração do nitrato na superfície da biopartícula, ou seja, na interface biofilme/líquido e, os dados experimentais apresentados por Grenn et al. (1995), ao longo do biorreator.

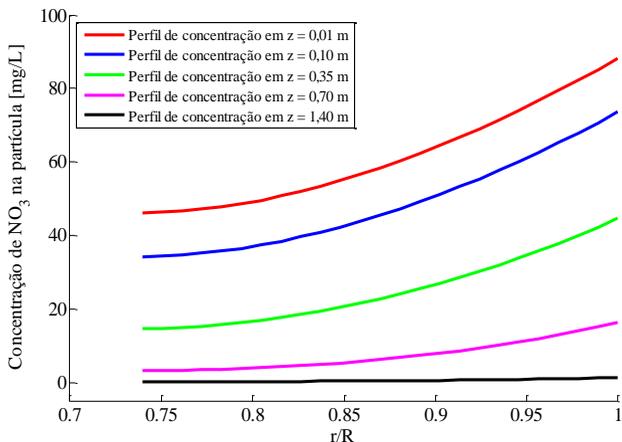
Figura 6.2-17 – Perfil de concentração do nitrato ao longo do biorreator, obtidos numericamente pelo modelo de duas equações, na fase líquida e na superfície da biopartícula.



A diferença existente entre o perfil de concentração da fase líquida e o perfil de concentração na superfície da biopartícula, apresentados na Figura 6.2-17, deve-se principalmente aos valores dos parâmetros cinéticos, ou seja, a velocidade de degradação é grande o suficiente, de forma que o nitrato que está em contato com a superfície

do biofilme já está sendo consumido rapidamente. Esse comportamento também é verificado na Figura 6.2-18, em que é apresentado o perfil de concentração do nitrato ao longo do biofilme, para diferentes posições no biorreator, obtido pela solução numérica do modelo de duas equações.

Figura 6.2-18 – Perfil de concentração do nitrato no interior do biofilme, para diferentes posições dentro do biorreator.



Observando a Figura 6.2-18, é possível verificar que existe um gradiente de concentração do nitrato no interior do biofilme, e quanto maior a concentração na interface biofilme/líquido, maior é o gradiente, por exemplo, logo na entrada do biorreator (em $z = 0,01$ m), a concentração varia aproximadamente 40 mg.L^{-1} nos extremos do biofilme. E o inverso também é observado, ou seja, na saída do biorreator (em $z = 1,4$ m), onde a concentração é baixa (aproximadamente $1,5 \text{ mg.L}^{-1}$), a variação é praticamente zero. O fato de haver um gradiente de concentração no interior do biofilme faz com que o modelo matemático de uma única equação não seja adequado para tal simulação, visto que este modelo considera a hipótese de equilíbrio mássico local válido, e este é estabelecido por uma igualdade entre as concentrações do composto em ambas as fases. Conforme já comentado na Figura 6.2-17, a velocidade de degradação do nitrato é grande, isto faz com que exista um gradiente de concentração elevado também no interior do biofilme.

Assim como para o Caso 1, será realizado também para o Caso 2, uma análise para verificar algumas correlações utilizadas para calcular o

coeficiente convectivo de transferência de massa, o coeficiente de difusão efetivo e o coeficiente de dispersão, sobre a biodegradação do nitrato e nitrito. Os parâmetros necessários para tais simulações são apresentados na Tabela 6.2-8 e nas tabelas abaixo relativa a cada parâmetro.

Tabela 6.2-10 – Valores do coeficiente convectivo de transferência de massa, h.

Parâmetro	Equação	Valor
h [m.s ⁻¹]	(4.1-21)	$5,318 \times 10^{-5}$
h [m.s ⁻¹]	(4.1-27)	$6,022 \times 10^{-5}$
h [m.s ⁻¹]	(4.1-29)	$2,675 \times 10^{-5}$

As Figuras 6.2-19 e 6.2-20 apresentam o perfil de concentração do nitrato e nitrito, respectivamente, ao longo do biorreator para diferentes valores do coeficiente convectivo de transferência de massa, utilizando-se o modelo de duas equações, de uma equação e comparando com os dados experimentais apresentados por Grenn et al. (1995).

Figura 6.2-19 – Perfil de concentração do nitrato ao longo do biorreator para diferentes valores do coeficiente convectivo de transferência de massa.

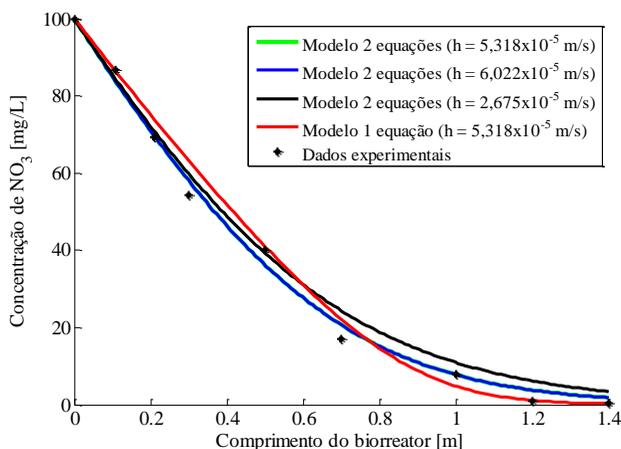
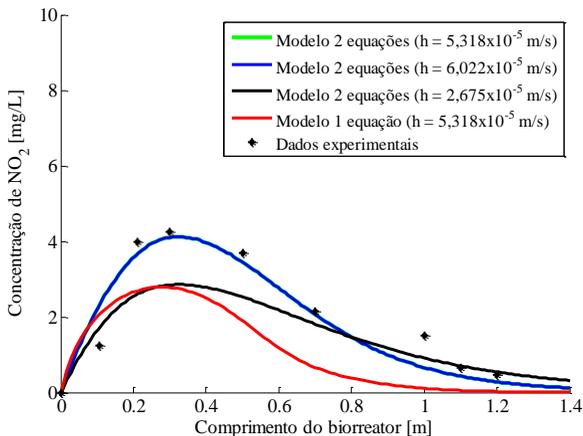


Figura 6.2-20 – Perfil de concentração do nitrito no interior do biorreator, para diferentes valores do coeficiente convectivo de transferência de massa.



Conforme pode ser visualizado nas Figuras 6.2-19 e 6.2-20, houve uma diferença significativa no perfil de concentração dos compostos, quando se utilizou a correlação apresentada por Bird et al., (2004), Equação (4.1-29), para calcular o coeficiente convectivo de transferência de massa, h . Esta diferença já era esperada, visto que esta correlação é válida para sistemas em que o número de Reynolds é próximo a zero, ou seja, leito fixo, e neste caso tem-se leito fluidizado. Portanto esta correlação não é muito precisa para leitos fluidizados.

A Tabela 6.2-11 apresenta os valores do coeficiente de difusão efetivo, calculado pelas correlações apresentadas no capítulo 4, e o valor apresentado por Grenn et al. (1995). Os valores utilizados são os mesmos para o nitrato e nitrito.

Tabela 6.2-11 – Valores do coeficiente de difusão efetivo.

Parâmetro	Equação	Valor
$Deff _{\gamma_K}$ [$m^2 \cdot s^{-1}$]	Grenn et al. (1995)	$8,15 \times 10^{-10}$
$Deff _{\gamma_K}$ [$m^2 \cdot s^{-1}$]	(4.1-12)	$2,705 \times 10^{-10}$
$Deff _{\gamma_K}$ [$m^2 \cdot s^{-1}$]	(4.1-14)	$1,28 \times 10^{-9}$

Nas Figuras 6.2-21 e 6.2-22 é apresentado o perfil de concentração do nitrato e nitrito, respectivamente, ao longo do

biorreator, utilizando-se os valores do coeficiente de difusão efetivo apresentados na Tabela 6.2-12. Os perfis foram obtidos através da solução numérica do modelo de duas equações, entretanto é apresentado também, nestas figuras, o perfil de concentração obtido pelo modelo de uma única equação e obtido experimentalmente.

Figura 6.2-21 – Perfil de concentração do nitrato ao longo do biorreator para diferentes valores do coeficiente de difusão efetivo no biofilme.

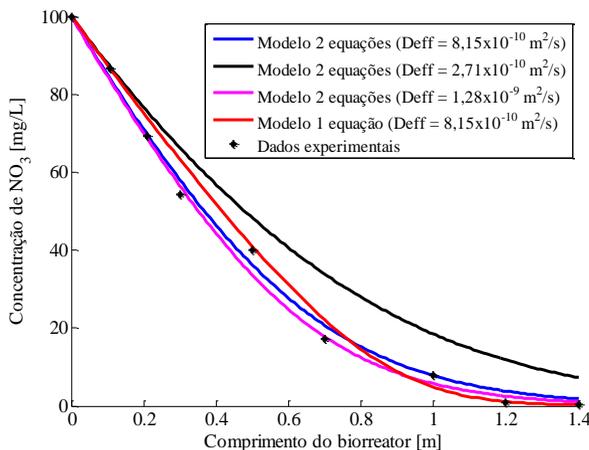
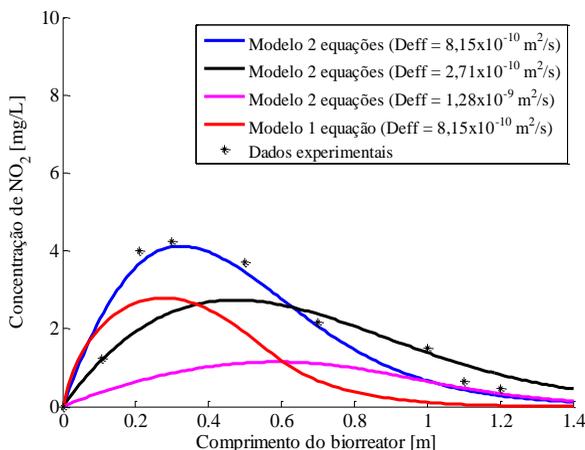


Figura 6.2-22 – Perfil de concentração do nitrito ao longo do biorreator, para diferentes valores do coeficiente de difusão efetivo no biofilme.

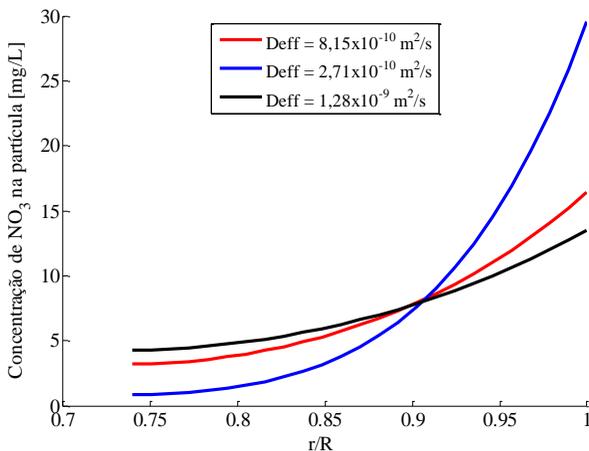


Através da Figura 6.2-21, pode-se verificar que o valor do coeficiente de difusão efetivo obtido pela correlação de Weissberg (1963) ($D_{\text{eff}} = 1,28 \times 10^{-9} \text{ m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$), foi que apresentou melhor ajuste, quando comparado com os dados experimentais, seguido do valor apresentado por Grenn et al. (1995). Já o D_{eff} obtido pela correlação de Fan et al. (1990), apresentou uma grande diferença com o perfil obtido experimentalmente, isto porque, seu valor foi o menor encontrado dentre as correlações estudadas, $D_{\text{eff}} = 2,71 \times 10^{-10} \text{ m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$, e quanto menor o coeficiente de difusão efetivo, maior é a resistência à transferência de massa, e que neste caso desfavoreceu o consumo no nitrato.

Para o nitrato, Figura 6.2-22, pode-se verificar que o valor do coeficiente de difusão efetivo apresentado por Grenn et al. (1995), foi que apresentou melhor ajuste, quando comparado com os dados experimentais.

A Figura 6.2-23 apresenta o perfil de concentração do nitrato no interior do biofilme, para os valores do coeficiente de difusão efetivo apresentados na Tabela 6.2-12, no meio do biorreator, $z = 0,7 \text{ m}$.

Figura 6.2-23 – Perfil de concentração do nitrato no interior do biofilme, para $z = 0,7\text{m}$, variando-se o D_{eff} .



Analisando-se a Figura 6.2-23, observa-se que quanto menor o coeficiente de difusão efetivo, maior é o gradiente de concentração entre as extremidades do biofilme, conforme já comentado, isso se deve ao fato de haver uma maior resistência à passagem do nitrato pelo biofilme.

A Tabela 6.2-12 apresenta os valores do coeficiente de dispersão total na macroescala, D^* , obtido pelas duas correlações apresentadas no capítulo 4.

Tabela 6.2-12 – Valores do coeficiente de dispersão total na macroescala

Parâmetro	Equação	Valor
D^* [$m^2 \cdot s^{-1}$]	(4.1-09)	$4,44 \times 10^{-5}$
D^* [$m^2 \cdot s^{-1}$]	(4.1-10)	$1,47 \times 10^{-5}$

As Figuras 6.2-24 e 6.2-25, apresentam o perfil de concentração do nitrato e nitrito ao longo do biorreator, respectivamente, variando-se o valor do coeficiente de dispersão hidrodinâmico na macroescala. Os perfis foram construídos utilizando-se os parâmetros das Tabelas 6.2-8 e 6.2-12.

Figura 6.2-24 – Perfil de concentração do nitrato ao longo do biorreator, variando-se o coeficiente de dispersão total.

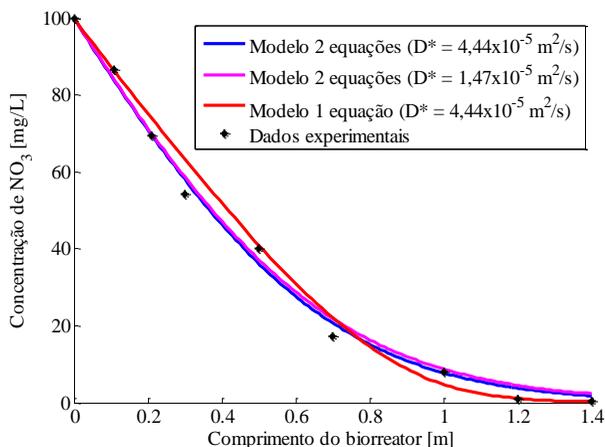
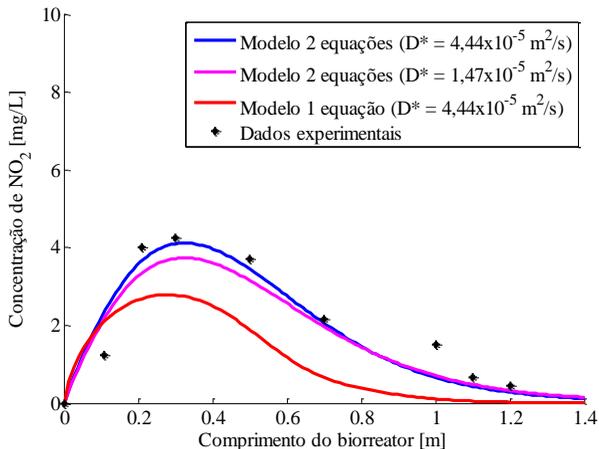


Figura 6.2-25 – Perfil de concentração do nitrito ao longo do biorreator, para diferentes valores do coeficiente de dispersão total.



Pode-se observar pelas Figuras 6.2-24 e 6.2-25, que os valores do coeficiente de dispersão total obtidos pelas correlações propostas por Whitaker (1999) e Hiby, apud Rittmann (1982), apresentaram boa concordância com os dados experimentais, o que permite o seu uso para a simulação da biodegradação do nitrato ou nitrito neste biorreator.

6.2.2.3 Validação dos modelos propostos para o Caso 3 e análises

Os dados experimentais utilizados no Caso 3 foram obtidos neste trabalho, onde se utilizou um biorreator aeróbico de leito fixo com biofilme imobilizado em carvão ativado, conforme desenvolvimento apresentado no capítulo 5. O biorreator, composto de uma coluna de vidro de 0,5 m de comprimento e 0,03 m de diâmetro, operava com fluxo ascendente para biodegradar os compostos BTX.

Para validação dos modelos matemáticos e a metodologia numérica, avaliou-se a biodegradação do composto benzeno para duas concentrações de entrada, designados Caso A e Caso B, em que os parâmetros utilizados são apresentados na Tabela 6.2-13. Esta tabela também apresenta os parâmetros necessários para avaliar as condições restritivas específicas da microescala e da macroescala associadas ao modelo de uma única equação.

Tabela 6.2-13 – Parâmetros necessários para a determinação dos perfis de concentração do benzeno e para o cálculo das condições restritivas.

Parâmetro	Caso A		Caso B	
		Benzeno		Benzeno
C_{A0} na alimentação [mg.L ⁻¹]	(1)	92,0		40,0
ε_β	(1)	0,28		0,28
$\langle v_\beta \rangle^\beta$ [m.s ⁻¹]	(1)	9,62x10 ⁻⁵		9,62x10 ⁻⁵
ε_γ	(2)	0,70		0,70
D_β [m ² .s ⁻¹]	(4)	1,272x10 ⁻⁹		1,272x10 ⁻⁹
d_s [m]	(1)	8,5x10 ⁻⁴		8,5x10 ⁻⁴
K_A [mg.L ⁻¹]	(3)	25,53		25,52
$R_{mA} a_v _{\gamma_K}$ [mg.L ⁻¹ . s ⁻¹]	(3)	8,5x10 ⁻³		8,5x10 ⁻³
h [m]	(4)	5,141x10 ⁻⁶		5,141x10 ⁻⁶
D^* [m]	(4)	1,244x10 ⁻⁷		1,244x10 ⁻⁷
X [mg _{SSV} .L ⁻¹]	(1)	8,03x10 ²		8,03x10 ²
δ [m]	(3)	1,50x10 ⁻⁴		1,50x10 ⁻⁴
z [m]	(1)	0,5		0,5

(1) Neste trabalho, (2) Brandão (2002), (3) Mello (2007), (4) Obtido pelas correlações apresentadas no Capítulo 4.

Na Tabela 6.2-14 são apresentados os valores de cada uma das condições restritivas específica ao modelo de uma única equação para os dois casos estudados.

Tabela 6.2-14 – Valores das condições restritivas específicas do modelo de uma equação.

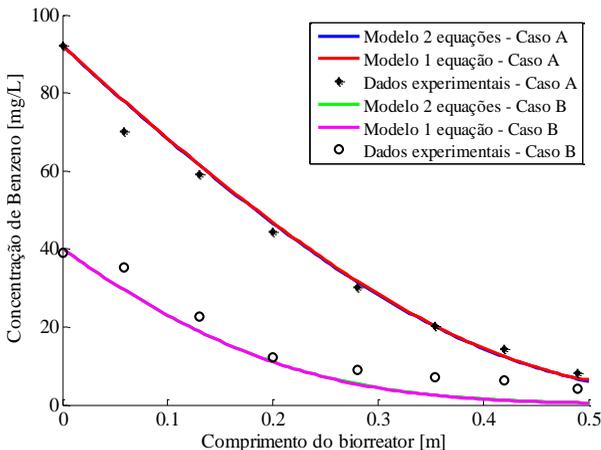
Equação	Caso A	Caso B
3.3-11	4,04x10 ⁻⁰²	6,13x10 ⁻⁰²
3.3-12	7,67x10 ⁻⁰²	7,67x10 ⁻⁰²
3.3-13	7,32x10 ⁻⁰³	7,32x10 ⁻⁰²
3.3-14	4,69x10 ⁻⁰⁴	4,69x10 ⁻⁰⁴
3.3-14	8,55x10 ⁻⁰⁹	8,55x10 ⁻⁰⁹
3.3-16	3,83x10 ⁻⁰⁵	1,23x10 ⁻⁰⁴

Conforme pode ser visualizado na Tabela 6.2-14, todas as condições restritivas específicas do modelo de uma única equação são satisfeitas, portanto, a utilização deste modelo torna-se possível, devido à condição de equilíbrio mássico local ser válida.

As simulações para o Caso 3 serão realizadas utilizando-se os dois modelos matemáticos, ou seja, o modelo de uma única equação, e o modelo de duas equações, com a finalidade de verificar a diferença entre eles.

O perfil de concentração do benzeno para o Caso A e B, obtidos numericamente pelas metodologias propostas, utilizando-se os parâmetros da Tabela 6.2-13, estão apresentados na Figura 6.2-26. Na Figura 6.2-26 também são apresentados os resultados experimentais obtidos neste trabalho.

Figura 6.2-26 – Perfil de concentração do benzeno ao longo do biorreator, para o Caso A e B, obtidos experimentalmente e numericamente.



Através dos resultados mostrados na Figura 6.2-26, é possível verificar que tanto o modelo matemático de uma única equação, quanto o modelo de duas equações apresentam uma excelente concordância com os resultados experimentais obtidos neste trabalho, corroborando novamente, os modelos matemáticos propostos e o desenvolvimento numérico, demonstrando que estes representam com boa precisão o processo real de biodegradação.

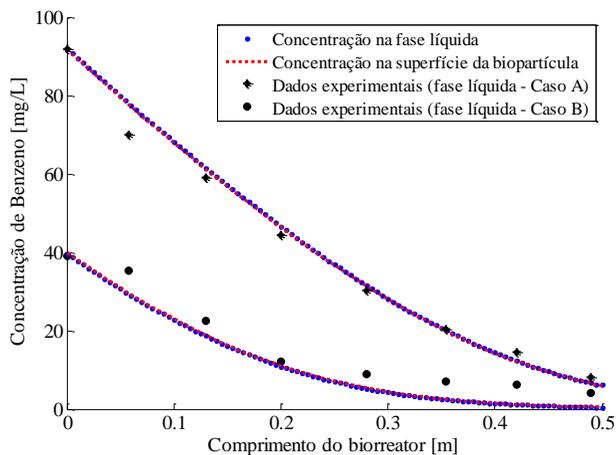
Com relação aos dois modelos matemáticos, os perfis praticamente se sobrepõem, isso porque quando as restrições são

satisfeitas, os dois modelos se tornam iguais, pois é possível afirmar que a concentração na fase sólida está em equilíbrio com a concentração na fase líquida. Este resultado pode ser verificado através da Figura 6.2-27.

A Figura 6.2-27 mostra o perfil de concentração do benzeno ao longo do biorreator, para os Casos A e B, na fase líquida e na superfície do biofilme (interface biofilme/fluido).

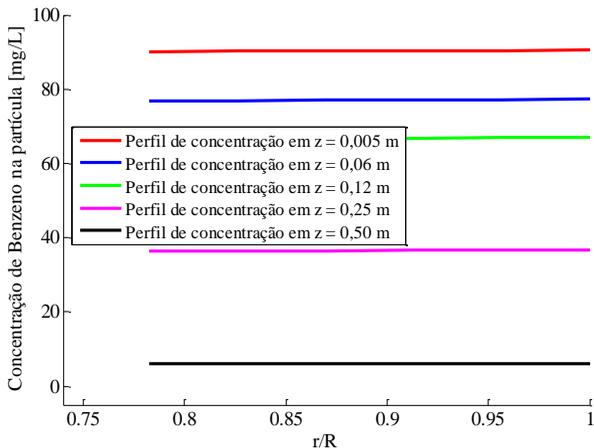
A Figura 6.2-27 apresenta o mesmo comportamento da Figura 6.2-3, ou seja, existe uma pequena diferença na concentração do benzeno na fase líquida quando comparado à superfície do biofilme, devido à condição de contorno de igualdade de fluxos nesta interface, Equação (3.2-266b).

Figura 6.2-27 – Perfil de concentração do benzeno ao longo do biorreator, para o Caso A e o Caso B.



Na Figura 6.2-28 é possível visualizar o perfil de concentração do benzeno no interior do biofilme para diferentes posições no biorreator, para o Caso A.

Figura 6.2-28 – Perfil de concentração do benzeno ao longo do biofilme para diferentes posições no biorreator, para o Caso A.



Observa-se, através da Figura 6.2-28, que a concentração do benzeno ao longo do biofilme é praticamente a mesma, ou seja, não existe um gradiente de concentração interno à biopartícula, logo o modelo de uma única equação está sendo bem empregado, visto que a condição de equilíbrio mássico local está sendo satisfeita.

As Figuras 6.2-29, 6.2-30 e 6.2-31 apresentam o perfil de concentração do benzeno ao longo do biorreator, para o Caso A, variando-se o coeficiente convectivo de transferência de massa, h , o coeficiente de difusão efetivo, D_{eff} , e o coeficiente de dispersão total na macroescala, D^* , respectivamente. Tais parâmetros foram calculados através de correlações apresentadas no Capítulo 4, e são apresentados nas Tabelas 6.2-15, 6.2-16 e 6.2-17.

Tabela 6.2-15 – Valores do coeficiente convectivo de transferência de massa.

Parâmetro	Equação	Valor
h [$\text{m}\cdot\text{s}^{-1}$]	(4.1-29)	$5,141 \times 10^{-6}$
h [$\text{m}\cdot\text{s}^{-1}$]	(4.1-21)	$3,418 \times 10^{-6}$
h [$\text{m}\cdot\text{s}^{-1}$]	(4.1-26)	$8,221 \times 10^{-6}$

Tabela 6.2-16 – Valores do coeficiente de difusão efetivo do benzeno no biofilme.

Parâmetro	Equação	Valor
$Deff _{\gamma\kappa}$ [$m^2 \cdot s^{-1}$]	(4.1-12)	$2,26 \times 10^{-10}$
$Deff _{\gamma\kappa}$ [$m^2 \cdot s^{-1}$]	(4.1-15)	$1,106 \times 10^{-9}$
$Deff _{\gamma\kappa}$ [$m^2 \cdot s^{-1}$]	(4.1-16)	$8,91 \times 10^{-10}$

Figura 6.2-29 – Perfil de concentração do benzeno ao longo do biorreator, variando-se o coeficiente convectivo de transferência de massa.

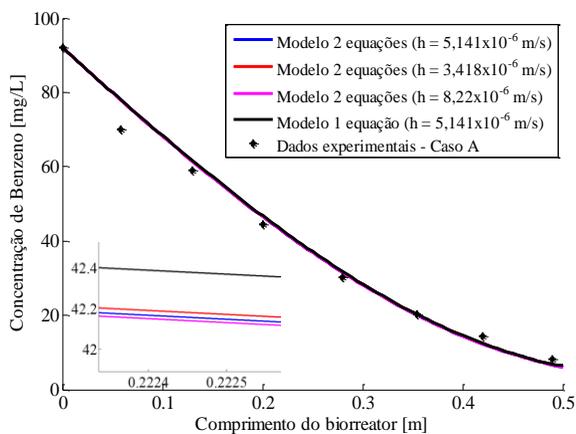


Figura 6.2-30 – Perfil de concentração do benzeno ao longo do biorreator, variando-se o coeficiente de difusão efetivo.

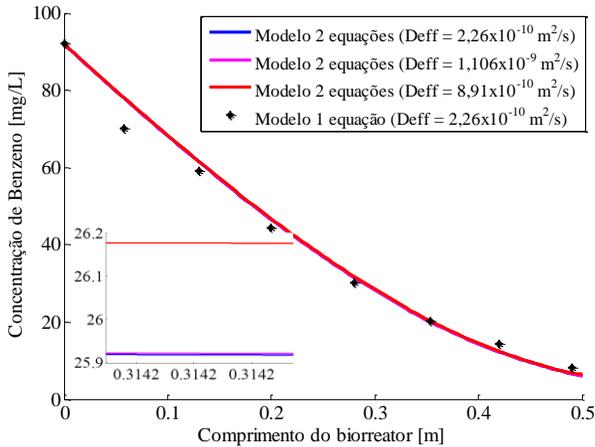
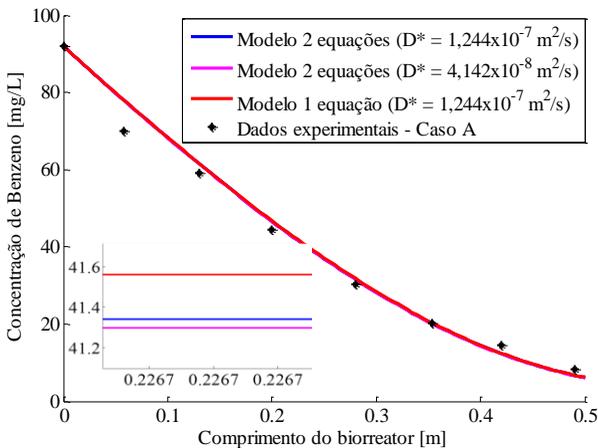


Tabela 6.2-17 – Valores do coeficiente de dispersão total.

Parâmetro	Equação	Valor
$D^* [\text{m}^2 \cdot \text{s}^{-1}]$	(4.1-09)	$4,142 \times 10^{-8}$
$D^* [\text{m}^2 \cdot \text{s}^{-1}]$	(4.1-10)	$1,244 \times 10^{-7}$

Figura 6.2-31 – Perfil de concentração do benzeno ao longo do biorreator, utilizando-se diferentes valores do coeficiente de dispersão total.

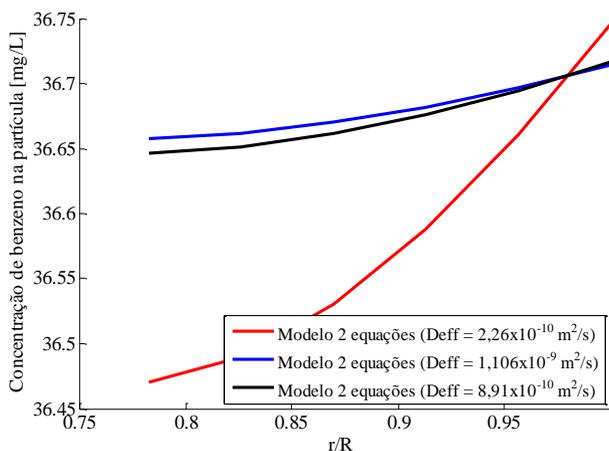


Analisando-se os resultados apresentados nas Figuras 6.2-29, 6.2-30 e 6.2-31, pode-se dizer que as correlações utilizadas para calcular o coeficiente convectivo de transferência de massa, h , o coeficiente de difusão efetivo, D_{eff} , e o coeficiente de dispersão total, D^* , representam com uma boa precisão os resultados experimentais obtidos neste trabalho, podendo ser utilizada qualquer correlação citada para obter tais parâmetros. Em cada uma destas figuras, fez-se uma ampliação na escala da figura, para visualizar as pequenas diferenças existentes entre os perfis.

A Figura 6.2-32 apresenta o perfil de concentração do benzeno ao longo do biofilme, para o meio do biorreator ($z = 0,25\text{m}$), para o Caso A, variando-se o coeficiente de difusão efetivo, D_{eff} . Construiu-se este gráfico para verificar a influência deste parâmetro na concentração no biofilme.

Conforme já comentado, o coeficiente de difusão efetivo, afeta o gradiente de concentração nas extremidades do biofilme (interface biofilme/líquido e interface suporte/biofilme), Figura 6.2-32, sendo que quanto maior seu valor, menor é o gradiente de concentração, o inverso também é observado, devido à resistência que o biofilme oferece a transferência de massa nele.

Figura 6.2-32 – Perfil de concentração do benzeno ao longo do biofilme, variando-se o coeficiente de difusão efetivo.



Os resultados apresentados para os Casos 1, 2 e 3, permitem-nos corroborar o modelo matemático de uma única equação e o modelo

matemático de duas equações, além da metodologia numérica, pois estes representam com boa precisão o processo real de biodegradação, permitindo que outras situações sejam simuladas, possibilitando uma análise de sensibilidade do processo frente a alterações nas condições do processo de biodegradação.

A Tabela 6.2-18 apresenta os dados da biodegradação dos compostos benzeno, tolueno e *o*-xileno, sendo biodegradados no biorreator proposto na parte experimental deste trabalho.

Tabela 6.2-18 – Parâmetros necessários para a determinação dos perfis de concentração do benzeno, tolueno e *o*-xileno e para o cálculo das condições restritivas específicas.

Parâmetro		Benzeno	Tolueno	<i>o</i> -xileno
C_{A0} na alimentação [mg.L ⁻¹]	(1)	100,0	100,0	100,0
ε_{β}	(1)	0,28	0,28	0,28
$\langle v_{\beta} \rangle^{\beta}$ [m.s ⁻¹]	(1)	2,13x10 ⁻³	2,13x10 ⁻³	2,13x10 ⁻³
ε_{γ}	(2)	0,70	0,70	0,70
D_{β} [m ² .s ⁻¹]	(4)	1,272x10 ⁻⁹	1,144x10 ⁻⁹	1,051x10 ⁻⁹
K_A [mg.L ⁻¹]	(1)	100	175	55
$R_{mA} a_v \Big _{\kappa}$ [mg.L ⁻¹ . s ⁻¹]	(1)	0,1998	0,641	0,0066
h [m]	(4)	1,138x10 ⁻⁵	1,05x10 ⁻⁵	0,92x10 ⁻⁵
D^* [m]	(4)	5,98x10 ⁻⁷	5,96x10 ⁻⁷	5,98x10 ⁻⁷
δ [m]	(3)	1,50x10 ⁻⁴	1,50x10 ⁻⁴	1,50x10 ⁻⁴
z [m]	(1)	0,5	0,5	0,5

(1) Neste trabalho, (2) Brandão (2002), (3) Mello (2007), (4) Obtido pelas correlações apresentadas no Capítulo 4.

A Figura 6.2-33 foi construída com o auxílio da Tabela 6.2-18, em que esta apresenta o perfil de concentração dos compostos BTX ao longo do biorreator apresentado neste trabalho. Todas as restrições foram satisfeitas para realização desta simulação, portanto o modelo de uma única equação pode ser utilizado. A Figura 6.2-34 também utilizou os parâmetros apresentados na Tabela 6.2-18, com a diferença na velocidade do fluido na coluna, que foi de 8,31x10⁻³ m.s⁻¹.

Figura 6.2-33 – Perfil de concentração dos compostos benzeno, tolueno e *o*-xileno ao longo do biorreator, para uma velocidade de $2,13 \times 10^{-3} \text{ m.s}^{-1}$.

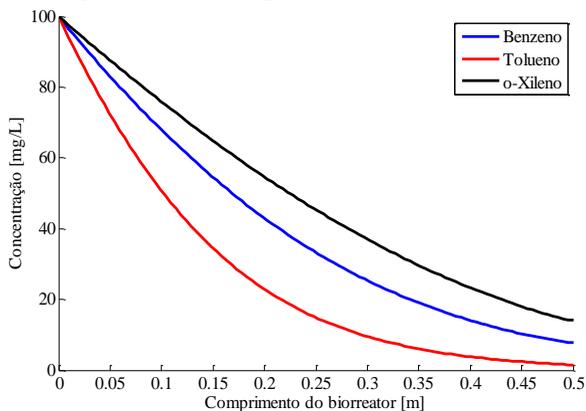
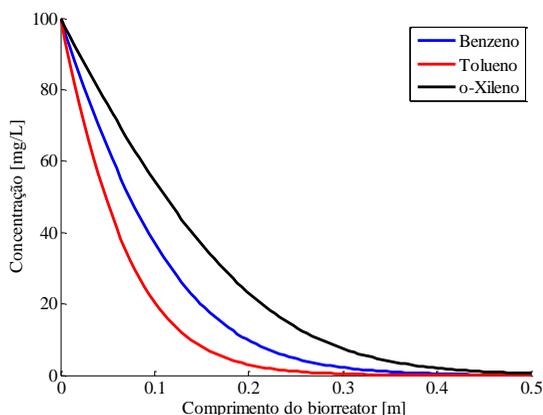


Figura 6.2-34 – Perfil de concentração dos compostos benzeno, tolueno e *o*-xileno ao longo do biorreator, para uma velocidade de $8,31 \times 10^{-3} \text{ m.s}^{-1}$.



Através da análise das Figuras 6.2-33 e 6.2-34 é possível observar que o *o*-xileno é o composto que apresenta maior dificuldade de ser biodegradado, seguindo do benzeno e o tolueno. Pela Figura 6.2-33 verifica-se que a velocidade do fluido é alta, pois não há tempo suficiente para que todo BTX fosse biodegradado. Enquanto que na Figura 6.2-34, a qual a velocidade do fluido é menor, observa-se que os BTX foram completamente biodegradados para a concentração inicial de 100 mg/ de cada composto.

No próximo capítulo serão apresentadas as principais conclusões obtidas no presente trabalho, além de sugestões para trabalhos futuros.

CAPÍTULO VII – CONCLUSÕES

7.1 CONCLUSÕES

Neste trabalho estudou-se a biodegradação dos compostos benzeno, tolueno e *o*-xileno, em um processo que utiliza biofilmes imobilizados em carvão ativado. Os micro-organismos foram coletados de uma estação de tratamento de esgoto doméstico e adaptados a biodegradar os compostos BTX. Pelos resultados alcançados neste trabalho, pode-se concluir que a biomassa, presente no biofilme, estava apta a degradar os compostos BTX, fato este demonstrado pelo consumo completo dos compostos, em um intervalo de concentração de 20 a 180 mg.L⁻¹, tanto individualmente como em mistura binária e ternária.

Antes de iniciar as cinéticas de biodegradação, verificou-se que o consumo dos compostos BTX se dava pelo processo de biodegradação ao invés de adsorção no carvão ativado, utilizado como adsorvente ou suporte para imobilização dos micro-organismos. Através do teste de adsorção realizado, encontrou-se que a capacidade máxima média de adsorção dos compostos BTX é de aproximadamente 70 mg_{BTX}/g_{adsorvente}, portanto, pelo tempo em que os biorreatores foram alimentados com BTX, antes de iniciar as cinéticas, o carvão já estaria saturado. Logo, pode-se concluir que o processo que predomina é a biodegradação, ao invés da adsorção; podendo-se desprezar a contribuição adsortiva.

Os resultados da biodegradação monocomponente mostraram que, o *o*-xileno é o composto que foi consumido mais lentamente, seguido do benzeno e do tolueno. Para os experimentos de biodegradação bicomponente e tricomponente os resultados foram semelhantes. Esse comportamento foi observado para as três concentrações estudadas.

A cinética de biodegradação individual dos compostos benzeno, tolueno e *o*-xileno foi adequadamente descrita pelos modelos de Monod e Andrews. Para as misturas binárias e ternárias, os modelos de inibição competitiva, incompetitiva, não competitiva e o modelo *SKIP*, representaram bem todos os resultados experimentais. O modelo conhecido como modelo *SKIP* apresentou um ótimo desempenho em descrever os dados experimentais da biodegradação da mistura BTX. Contudo, os demais modelos avaliados não puderam ser descartados, pois o valor da função objetivo para cada cinética foi pequeno, demonstrando que qualquer um dos quatro modelos poderia ser utilizado. O modelo *SKIP* sugere a existência de interações não específicas entre os substratos BTX, e inferências sobre o comportamento dos demais

modelos apontam para uma mistura de inibição competitiva, incompetitiva e não competitiva. Isto concorda com o fato de que a mistura de culturas microbianas utilizada na biodegradação pode apresentar múltiplos caminhos metabólicos para a biodegradação dos compostos BTX.

Por meio do modelo *SKIP*, estimaram-se as interações entre os compostos BTX, onde o tolueno apresentou o maior efeito de inibição sobre os *o*-xileno e benzeno. Verifica-se, portanto que as interações entre esses compostos são bastante complexas, pois são compostos que apresentam semelhanças em suas propriedades e sua estrutura, e também devido à complexidade dos sistemas enzimáticos requeridos para metabolização destes compostos.

Avaliando-se a cinética de biodegradação dos compostos BTX (na mistura bicomponente e tricomponente) para algumas poucas combinações, pode-se concluir que a biodegradação foi estimulada pela presença do outro composto. Neste caso sugere-se que o fenômeno de cometabolismo seja o responsável por este efeito positivo na biodegradação. Para as outras cinéticas, a combinação não foi favorável, como foi o caso, da cinética de biodegradação do benzeno na presença do tolueno, o que sugere o fenômeno de inibição, devido à utilização preferencial do tolueno pelos micro-organismos.

Na mistura ternária, o tolueno foi o composto que apresentou maior velocidade máxima de remoção, $473,7 \text{ mg.L}^{-1}.\text{h}^{-1}$ (combinação 60B + 60T + 20X), e o *o*-xileno foi o que apresentou menor velocidade de degradação, $1,43 \text{ mg.L}^{-1}.\text{h}^{-1}$ (combinação 60B + 60T + 60X). Com isso conclui-se que o biofilme possui maior facilidade em consumir o tolueno e menor para o *o*-xileno. Este comportamento também foi observado para a mistura monocomponente e bicomponente.

Comparando-se as velocidades máximas de remoção das cinéticas monocomponentes com as cinéticas tricomponentes, conclui-se que a biodegradação dos compostos BTX foi instigada pela presença do outro composto, pois os valores da velocidade máxima de remoção foram superiores para a biodegradação tricomponente, comparado a monocomponente, com exceção da combinação 60B + 60T + 60X, que apresentaram valores pouco inferiores. Neste caso também se sugere que o fenômeno de cometabolismo seja o responsável por este efeito positivo na velocidade máxima de remoção.

Para o processo contínuo, conclui-se também que a biomassa encontrava-se adaptada às condições de operação, biodegradando os compostos BTX. Para todas as vazões e concentrações de entrada estudadas, a ordem de biodegradação foi: tolueno, benzeno e *o*-xileno.

Portanto conclui-se que o *o*-xileno foi o composto que apresentou maior toxicidade para o biofilme, pois foi o composto que foi consumido mais lentamente, porém as três curvas de biodegradação são muito próximas e o tempo para a degradação ser completa, dos três compostos, é praticamente o mesmo, mostrando que o biofilme no biorreator contínuo apresenta menor efeito de inibição quando comparado aos biorreatores em batelada.

Pode-se concluir também que, para vazões elevadas, o processo de biodegradação não é completo, devido ao tempo de residência dos compostos BTX na coluna ser menor para uma vazão maior. Assim é necessária a utilização de um biorreator de maior comprimento para que a concentração dos BTX na saída do biorreator se enquadre nas concentrações permitidas pelos órgãos ambientais fiscalizadores.

Neste trabalho utilizou-se carvão ativado como suporte para biomassa, e este se mostrou eficiente. A quantidade de biomassa presente no biorreator em batelada e na coluna foram superiores aos encontrados na literatura, o que favorece o processo de biodegradação, pois quanto maior a quantidade de micro-organismos, em atividade, presentes no biorreator, mais rápido o composto será consumido, pelo fato de sua velocidade máxima de remoção ser maior.

Na análise microbiológica, pode-se comprovar a formação do biofilme na superfície do carvão ativado, mostrando o mesmo ser um bom suporte para imobilização da biomassa. Como se pode verificar, a concentração de biomassa presente nas partículas do carvão foi maior que as encontradas na literatura. Para o processo contínuo, a quantidade de biomassa foi maior no topo do biorreator, quando comparada com a encontrada na base do biorreator. Este fato já era esperado, visto que no início do biorreator, há uma concentração elevada de BTX; com isso, ocorre a morte de bactérias menos resistentes presentes no biofilme. À medida que o efluente vai percolando, sua concentração vai diminuindo de maneira a diminuir também a influência que estes compostos tóxicos causam aos micro-organismos.

Pela análise de sequenciamento de DNA, verificou-se que as bactérias presentes no biofilme apresentam capacidade em biodegradar compostos orgânicos, em especial as bactérias do gênero *Pseudomonas* responsáveis por degradar os compostos BTX.

Os resultados obtidos pelo teste de toxicidade aguda realizado com *Daphnia magna* mostraram que os compostos BTX, após o tratamento no biorreator, não apresentaram toxicidade, ou seja, atendem ao limite exigido pela FATMA. Somente o *o*-xileno apresentou

toxicidade, porém seu valor está bem abaixo do valor caso não houvesse o tratamento.

Com base nos resultados obtidos para a remoção dos compostos BTX por biodegradação, pode-se concluir que o biofilme formado no carvão ativado foi capaz de degradar os compostos BTX, demonstrando que o carvão ativado é uma alternativa eficaz para a imobilização de biomassa. Os resultados apresentados apontam para a forte potencialidade da utilização industrial do sistema de biodegradação aqui descrito, composto por biofilme bacteriano, metabolicamente ativo, suportado em carvão ativado, pois houve a reprodução bacteriana no biofilme e o consumo dos compostos BTX por essa biomassa.

A modelagem matemática desenvolvida neste trabalho apresenta um importante diferencial com relação aos modelos clássicos, incorporando todas as informações fenomenológicas relevantes do processo desde a microescala, que é formada pelo biofilme, até a macroescala, que é constituída pela biopartícula e o efluente contido no biorreator. Este modelo final é constituído por duas equações. Neste trabalho utilizou-se também o modelo de uma única equação, proposto por Brandão (2002); este modelo é válido quando a condição de equilíbrio mássico local é respeitada, sendo esta estabelecida por uma igualdade entre as concentrações da espécie em ambas as fases.

Os resultados obtidos através dos dois modelos matemáticos e do procedimento numérico adotado neste trabalho foram validados através da comparação com resultados experimentais obtidos na literatura para três casos específicos. 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 e fluidizado, apresentando uma boa concordância com os dados experimentais, corroborando a modelagem proposta.

No caso 1, os resultados obtidos numericamente foram validados com os resultados experimentais apresentados por Mohammed e Allayla (1997). Os autores estudaram a biodegradação dos compostos BTX em um biorreator de leito fixo. Para este caso, todas as restrições associadas ao modelo de uma equação foram satisfeitas; com isso tanto o modelo de uma única equação quanto o modelo de duas equações, desenvolvido neste trabalho, representaram bem os resultados experimentais.

Para o caso 2, os resultados experimentais foram obtidos por Grenn et al. (1995). Os autores apresentaram resultados de desnitrificação obtidos em um biorreator de leito fixo. Neste caso, duas das restrições impostas pelo modelo de uma única equação não são satisfeitas; portanto este modelo não representa com precisão o real

processo. Porém, quando utilizado o modelo de duas equações, os resultados numéricos apresentam uma excelente concordância com os dados experimentais.

Para o último caso estudado, caso 3, em que os resultados experimentais foram obtidos neste trabalho, todas as restrições foram satisfeitas para o modelo de uma única equação; portanto, ambos os modelos representaram com excelente concordância os dados experimentais, demonstrando que estes representam com boa precisão o real processo de biodegradação.

De uma forma geral, conclui-se que as restrições impostas do modelo de uma única equação devem ser satisfeitas, caso contrário, o modelo poderá não representar o real processo, e neste caso, o modelo de duas equações proposto, supre essa limitação, representando satisfatoriamente o real processo.

Durante as simulações, verificou-se a influência de alguns parâmetros utilizados nos modelos, e através destes conclui-se que a velocidade de entrada do fluido no biorreator, a porosidade do leito, a velocidade máxima de remoção e a espessura do biofilme afetam o processo de biodegradação.

Conclui-se que o modelo matemático proposto, juntamente com o algoritmo numérico desenvolvido, é 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.

7.2 SUGESTÕES

Com o objetivo de prosseguir com o estudo da biodegradação dos compostos BTX encontrados neste trabalho, algumas sugestões são apresentadas para possíveis trabalhos futuros:

- ✓ Realizar ajustes de modelos cinéticos considerando o termo de inibição pela concentração do substrato, conforme modelo proposto por Trigueros et al. (2010);
- ✓ Realizar cinéticas de degradação dos BTX com as culturas puras e comparar com dados de cinéticas existentes na literatura para algumas culturas específicas;

- ✓ Isolar as bactérias encontradas no biofilme, e testar a capacidade destas em biodegradar os compostos BTX individuais e em misturas binárias e ternárias. Os testes de biodegradação podem ser realizados através de métodos qualitativos (observação a olho nu de alteração no meio pelo crescimento microbiano) ou métodos quantitativos (detecção inicial e final das concentrações dos BTX adicionados ao meio através de técnicas de cromatografia);
- ✓ Propor rotas metabólicas da degradação dos compostos BTX utilizando as culturas isoladas. Durante este estudo é necessário à detecção dos produtos intermediários comuns a várias vias catabólicas;
- ✓ Realizar análises estatísticas para assegurar a qualidade dos resultados obtidos, visto que, somente a inspeção visual dos resultados simulados comparados aos dados experimentais e o valor da função objetivo podem não ser suficientes;
- ✓ Utilizar o método das velocidades iniciais para verificar o comportamento dos micro-organismos e ajudaria a selecionar o melhor modelo;
- ✓ Testar com efluente real de uma refinaria de petróleo, contendo os BTX;
- ✓ Realizar análise para identificar os produtos gerados durante a biodegradação dos compostos BTX;
- ✓ Trabalhar com o termo de reação do modelo matemático proposto, substituindo-se a cinética de reação de Michaelis-Menten, por modelos que consideram parâmetros de inibição, como por exemplo, modelo de inibição competitiva;
- ✓ Resolver o problema de fechamento da microescala e da macroescala para obter a difusividade efetiva, o coeficiente convectivo de transferência de massa e a dispersão hidrodinâmica, sem a necessidade de se utilizar correlações empíricas.

REFERÊNCIAS

- ABUHAMED, T.A.; BAYRAKTAR, E.; MEHMETOGLU, T.; MEHMETOGLU, U. Kinetics model for growth of *Pseudomonas putida* F1 during benzene, toluene and phenol biodegradation. **Process Biochemistry**, v.39, n.8, p.983-988, 2004.
- AELION, C.M.; BRADLEY, P.M. Aerobic biodegradation potential of subsurface microorganisms from a jet fuel-contaminated aquifer. **Applied and Environmental Microbiology**, v.57, n.1, p.57-63, 1991.
- AKINDE, S.B.; OBIRE, O. Aerobic heterotrophic bacteria and petroleum-utilizing bacteria from cow dung and poultry manure. **World Journal of Microbiology and Biotechnology**, v.24, n.9, p.1999–2002, 2008.
- ALEXANDER, M. **Biodegradation and bioremediation**. Academic Press, San Diego, California, 1994. 302 p.
- ALEXANDER, M. Biodegradation: problems of molecular recalcitrance and microbial fallibility. **Advances in Applied Microbiology**, v.7, p.35-80, 1965.
- ALVAREZ, P.J.J.; VOGEL, T.M. Degradation of BTEX and their aerobic metabolites by indigenous microorganisms under nitrate reducing conditions. **Water Science and Technology**, v.31, n.1, p.15-28, 1995.
- ALVAREZ, P.J.J.; VOGEL, T.M. Substrate interactions of benzene, toluene, and para-xylene during microbial degradation by pure cultures and mixed culture aquifer slurries. **Applied and Environmental Microbiology**, v.57, n.10, p.2981-2985, 1991.
- AMANULLAH, M.; FAROOQ, S.; VISWANATHAN, S. Modeling and simulation of a biofilter. **Industrial and Engineering Chemical Research**, v.38, n.7, p.2765–2774, 1999.
- AMERICAN PUBLIC HEALTH ASSOCIATION (APHA); AMERICAN WATER WORKS ASSOCIATION (AWWA); WATER ENVIRONMENTAL FEDERATION (WEF). **Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater**. 19. ed. Washington, APHA/AWWA/WEF, 1995.

API – AMERICAN PETROLEUM INSTITUTE Field study of enhanced subsurface biodegradation of hydrocarbons using hydrogen peroxide as an oxygen source. **American Petroleum Institute**, Pub.4448, Washington, DC, 1987.

ARAUJO, J.C.; TÉRAN, F.C.; OLIVEIRA, R.A.; NOUR, E.A.A.; MONTENEGRO, M.A.P.; CAMPOS, J.R.; VAZOLLER, R.F. Comparison of hexamethyldisilazane and critical point drying treatments for SEM analysis of anaerobic biofilms and granular sludge. **Journal Electron Microscopy**, v.52, n.4, p.429–433, 2003.

ARCANGELI J.P.; ARVIN, E. Cometabolic transformation of *o*-xylene in a biofilm system under denitrifying conditions. **Biodegradation**, v.6, n.1, p.17-25, 1995.

ARENGHI, F.L.G.; BERLANDA, D.; GALLI, E.; SELLO, G.; BARBIERI, P. Organization and Regulation of *meta* Cleavage Pathway Genes for Toluene and *o*-Xylene Derivative Degradation in *Pseudomonas stutzeri* OX1. **Applied and Environmental Microbiology**, v.67, n.7, p.3304–3308, 2001.

ARVIN, E.; JENSEN, B.K.; GUNDERSEN, A.T. Substrate interactions during aerobic biodegradation of benzene. **Applied and Environmental Microbiology**, v.55, p.3221-3225, 1989.

ATSDR. 2009. **Minimal Risk Levels (MRLs) for Hazardous Substances**. Disponível em: <http://www.atsdr.cdc.gov/mrls/>, acesso em: 05 mar. 2009.

ATTAWAY, H.H.; SCHMIDT, M.G. Tandem biodegradation of BTEX components by two *Pseudomonas* sp. **Current Microbiology**, v.45, p.30–36, 2002.

BAILEY, J.E.; OLLIS, D.F. **Biochemical Engineering Fundamentals**. 2.ed. New York, McGraw-Hill, 1986. 928p.

BARRY, D.A.; PROMMER, H.; MILLER, C.T.; ENGESGAARD, P.; BRUN, A.; ZHENG, C. Modelling the fate of oxidisable organic contaminants in groundwater. **Advances in Water Resources**, v.25, p.945-983, 2002.

BELLI FILHO, P.; WOLFF, D.; CARVALHO, C.; RIBEIRO, L.; COSTA, R. Controle de odores e biodesodorização em um reator

anaeróbio. **PROSAB. Pós-Tratamento de efluentes de reatores anaeróbios coletânea de trabalhos técnicos**, v.1, 2000.

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.

BERGAMASCO, R.; LAPOLI, F.R.; GRANHEN, C.R.; GRASMICK, A. The use of bioreactors coupled with membranes for the treatment of effluents. **Brazilian Journal of Chemical Engineering**. v.14, n.3, p.243-248, 1997.

BERGAMASCO, R.; TAVARES, C.R.G. Biologic treatment of residues-microbial adhesion in polymeric supports. **Latin American Applied Research**. v.28, n.49, p.247-249, 1998.

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, n.3, p.413-423, 2004.

BERTIN, L.; DI GIOIA, D.; BARBERIO, C.; SALVADORI, L.; MARCHETTI, L.; FAVA, F. Biodegradation of polyethoxylated nonylphenols in packed-bed biofilm reactors. **Industrial and Engineering Chemistry Research**. v.46, n.21, p.6681-6687, 2007.

BERWANGER, D.J.; BARKER, J.F. Aerobic biodegradation of aromatic and chlorinated hydrocarbons commonly detected in landfill leachate. **Water Pollution Research Journal of Canada**, v.23, p. 460-475, 1988.

BEYENAL, H.; LEWANDOWSKI, Z. Internal and external mass transfer in biofilms grown at various flow velocities. **Biotechnology Progress**, v.18, n.1, p.55-61, 2002.

BEYENAL, H.; TANYOLAC, A.; LEWANDOWSKI, Z. Measurement of local effective diffusivity in heterogeneous biofilms. **Water Science and Technology**, v.38, n.8-9, p.171-178, 1998.

BIELEFELDT, A.R.; STENSEL, H.D. Modeling competitive inhibition effects during biodegradation of BTEX mixtures. **Water Research**, v.33, n.3, p.707-714, 1999.

BILSTAD, T.; ESPEDAL, E. Membrane separation of produced water. **Water Science and Technology**, v.34, n.9, p.239-246, 1996.

BIRD, R.B.; STEWART, W.E.; LIGHTFOOT, E.N. **Fenômenos de Transporte**, 2ª edição, Editora LTC. 2004.

BOAVENTURA, R.A.; RODRIGUES, A.E. Consecutive reactions in Fluidized- bed biological reactors: modeling and experimental study of wastewater denitrification. **Chemical Engineering Science**, v.143, n.10, p.2715-2728, 1988.

BOLDÚ, F.X.P.; VERVOORT, J.; GROTENHUIS, J.T.C.; VAN GROENESTIJN, J.W. Substrate interactions during the biodegradation of benzene, toluene, ethylbenzene, and xylene (BTEX) hydrocarbons by the fungus *Cladophialophora* sp. strain T1. **Applied and Environmental Microbiology**, v.68, n.6, p.2660-2665, 2002.

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.

BRASIL. Ministério da Saúde. Portaria N° 2914, de 12 de dezembro de 2011. **Dispõe sobre os procedimentos de controle e de vigilância da qualidade da água para consumo humano e seu padrão de potabilidade**. Diário Oficial da União, Brasília, DF. 14/12/2011

BROCK, R.; HINK, M.A.; JOVIN, T.M. Fluorescence correlation microscopy of cells in the presence of autofluorescence. **Biophysical Journal**, v.75, n.5, p.2547-2557, 1998.

BROWN, R.A.; HICKS, R.J.; HICKS, P.M. Use of Air Sparging for In-Situ Bioremediation. Em: **Air Sparging for Site Remediation**: Lewis Publishers, Boca Raton, p.38-55, 1994.

BROWN, R.A.; NORRIS, R.D.; BRUBAKER, G.R. Aquifer restoration with enhanced bioreclamation. **Pollution Engineering**, v.17, n.11, p. 25-28, 1985.

BUGG, T.D.H.; WINFIELD, C.J. Enzymatic cleavage of aromatic rings: mechanistic aspects of the catechol dioxygenases and later enzymes of bacterial oxidative cleavage pathways. **Natural Product Reports**, 1998. v.15, p.513-530.

BURKERT C.A.V.; BARBOSA, G.N.O.; MAZUTTI, M.A.; MAUGERI, F. Mathematical modeling and experimental breakthrough curves of cephalosporin C adsorption in a fixed-bed column. **Process Biochemistry**, v.46, p.1270-1277, 2011.

CAMPOS, J.R. Biomassa fixa: reatores anaeróbios. **TALLER Y SEMINÁRIO LATINO AMERICANO “Tratamiento Anaerobio de Aguas Residuales”**, 3, Montevideo. Anais. Uruguai, p.184-196, 1994.

CAVALCA, L.; GENNARO, P; COLOMBO, M.; ANDREONI, V.; BERNASCONI, S.; RONCO, I.; BESTETTI, G. Distribution of catabolic pathways in some hydrocarbon-degrading bacteria from a subsurface polluted soil. **Research in Microbiology**, v.151, n.10, p.877-887, 2000.

CHAKRABORTY, R.; COATES, J.D. Anaerobic degradation of mono aromatic hydrocarbons. **Applied Microbiology and Biotechnology**, v.64, n.4, p.437-446, 2004.

CHANG, M.-K.; VOICE, T.C.; CRIDDLE, C.S. Kinetics of competitive inhibition and cometabolism in the biodegradation of benzene, toluene, and p-xylene by two *Pseudomonas* isolates. **Biotechnology and Bioengineering**, v.41, p.1057-1065, 1993.

CHANG, S.W.; LA, H.J.; LEE, S.J. Microbial degradation of benzene, toluene, ethylbenzene and xylene isomers (BTEX) contaminated groundwater in Korea. **Water Science and Technology**, v.44, p.165-171, 2001.

CHAPELLE, F.H. **Groud-water microbiology and geochemistry**. USA: John Wiley & Sons, 1992. 424 p.

CHEN, H.H.; ZHAO, G.Z.; PARK, D.J.; ZHANG, Y.Q.; XU, L.H.; LEE, J.C.; KIM, C.J.; LI, W.J. *Micrococcus Endophyticus* sp. nov., Isolated from Surface-Sterilized *Aquilaria Sinensis* Roots. **International Journal of Systematic and Evolutionary Microbiology**, v.59, n.5, p.1070-1075, 2009.

CHIANG, C.Y.; SALANITRO, J.P.; CHAI, E.Y.; COLTHART, J.D.; KLEIN, C.L. Aerobic Biodegradation of Benzene, Toluene, and Xylene in a Sandy Aquifer - Data Analysis and Computer Modeling. **Ground Water**, v.27, n.6, p.823-834, 1989.

CILIA, V; LAFAY, B; CHRISTEN, R. Sequence Heterogeneities Among 16S Ribosomal RNA Sequences, and their Effect on Phylogenetic Analyses at the Species Level. **Molecular Biology and Evolution**, v.13, v.3, p.451-461, 1996.

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.

COHEN, Y. Biofiltration: the treatment of fluids by microorganisms immobilized into the filter bedding material: a review. **Bioresource Technology**, v.77, n.3, p.257-274, 2001.

CORSEUIL, H.X.; ALVAREZ, P.J.J. Natural bioremediation of aquifer material contaminated with gasoline-ethanol mixtures. **Revista de Microbiologia**, v.27, n.1, p.19-26, 1996.

CORSEUIL, H.X.; HUNT, C.; FERREIRA, R.S.; ALVAREZ, P. The influence of the gasoline oxygenate ethanol on aerobic and anaerobic BTX biodegradation. **Water Research**, v.32, n.7, p.2065-2072, 1998.

COSTA, R.H.R.; CAMPOS, R.H.; WOLFF, D.B.; HOFFMANN, H.; LAVINA, C.; BELLI FILHO, P. Pós-Tratamento de Efluente Anaeróbio Utilizando Leito Fluidizado Trifásico. In: **PROSAB (Org.) Pós-Tratamento de Efluentes de Reatores Anaeróbios**. 1 ed. Belo Horizonte, MG: Segrac Editora e Gráfica, v.2, 2001.

COSTERTON, J.W.; LEWANDOWSKI, Z.; CALDWELL, D.E.; KORBER, D.R.; LAPPIN-SCOTT, H.M. Microbial biofilms. **Annual Reviews in Microbiology**, v.49, p.711-745, 1995.

CRAPEZ, M.A.C.; BORGES, A.L.N.; BISPO, M.G.S.; PEREIRA, D.C. Biorremediação: Tratamento para Derrames de Petróleo. **Ciência hoje**, v.30, n.179, 2002

CREMASCO, M. A. **Fundamentos de Transferência de Massa**. São Paulo. Ed. UNICAMP, 2002. 475p.

DAIFULLAH, A.A.M.; GIRGIS, B.S. Impact of Surface Characteristics of Activated Carbon on Adsorption of BTEX. **Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects**, v.214, n.1-3, p.181-193, 2003.

DALTON, H.; STIRLING, D.I.; QUAYLE, J.R. Co-metabolism. **Philosophical Transactions of the Royal Society of London**, v.297, n.1088, p. 481-496, 1982.

DAMASCENO, E.P.; PINHEIRO, Z.B.; ARAÚJO, R.S.; SILVA, G.M.M.; RODRIGUES, K.; SAMPAIO, G.M.M.S. Tratamento biológico de efluentes de indústria petroquímica em reatores em batelada com biomassa dispersa e imobilizada de *Aspergillus niger* AN 400. In: **II Congresso de Pesquisa e Inovação da Rede Norte Nordeste de Educação Tecnológica**, João Pessoa – PB, 2007.

DEEB, R.A.; ALVAREZ-COHEN, L. Aerobic Biotransformation of Gasoline Aromatics in Multicomponent Mixtures. **Bioremediation Journal**, v.4, n.1, p.1-9, 2000.

DEEB, R.A.; ALVAREZ-COHEN, L. Temperature effects and substrate Interactions during the aerobic biotransformation of BTEX mixtures by toluene-enriched consortia and *Rhodococcus rhodochrous*. **Biotechnology and Bioengineering**, v.62, n.5, p.526-536, 1999.

DEEB, R.A.; HU, H.-Y.; HANSON, J.R.; SCOW, K.M.; ALVAREZ-COHEN, L. Substrate Interactions in BTEX and MTBE Mixtures by an MTBE-degrading Isolate. **Environmental Science and Technology**, v.35, n.2, p.312-317, 2001.

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 Abwasser gegenüber über Verdunstungsstufen, 1989.

DOU, J.; LIU, X.; HU, Z. Substrate Interactions during Anaerobic Biodegradation of BTEX by the Mixed Cultures under Nitrate Reducing 115 Conditions. **Journal of Hazardous Materials**, v.158, p.264-272, 2008.

DUETZ, W.A.; JONG, C.; WILLIAMS, P.A.; VAN ANDEL, J.G. Competition in Chemostat Culture between *Pseudomonas* Strains That

Use Different Pathways for the Degradation of Toluene. **Applied and Environmental Microbiology**, v.60, n.8, p.2858-2863, 1994.

DUETZ, W.A.; MARQUES, S.; WIND, B.; RAMOS, J.L.; VAN ANDER, J.G. Catabolite repression of toluene degradation pathway in *Pseudomonas putida* harboring pWWO under various conditions of nutrient limitation in chemostat culture. **Applied and Environmental Microbiology**, v.62, p.601-606, 1996.

EICHNER, C.A.; ERB, R.W.; TIMMIS, K.N.; WAGNER-DOBLER, I. Thermal gradient gel electrophoresis analysis of bioprotection from pollutant shocks in the activated sludge microbial community. **Applied Microbiology and Biotechnology**, v.65, n.1, p.102-109, 1999.

EMANUELSSON, E.A.C.; LIVINGSTON, A.G. Overcoming oxygen limitations in membrane-attached biofilms – an investigation of flux and diffusivity in an anoxic biofilm. **Water Research**, v.38, n.6, p.1530–1541, 2004.

ESPINOZA-QUIÑONES, F.R.; MÓDENES, A.N.; THOMÉ, L.P.; PALÁCIO, S.M.; TRIGUEROS, D.E.G.; OLIVEIRA, A.P.; SZYMANSKI, N. Study of the bioaccumulation kinetic of lead by living aquatic macrophyte *Salvinia Auriculata*. **Chemical Engineering Journal**, v.150, n.2-3 p.316–322, 2009.

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.

FAN, L.-S.; LEYVA-RAMOS, R.; WISECARVER, K.D.; AND ZEHNER, B.J. Diffusion of phenol through a biofilm grown on activated carbon particles in a draft-tube three-phase fluidized bed bioreactor. **Biotechnology and Bioengineering**, v.35, n.3, p.279–286, 1990.

FARRELL, A.; QUILTY, B. Degradation of mono-chlorophenols by a mixed microbial community via a meta-cleavage pathway. **Biodegradation**, v.10, p.269-299, 1999.

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

FÉLIX, J.P.L.; FREITAS NETO, M.A.; OLIVEIRA, E.C.; LEITÃO, R.C.; SANTAELLA, S.T. Remoção de DQO e Fenóis Totais presentes em efluentes de indústria petrolífera utilizando reatores de leito fixo e fluxo contínuo, inoculados com *Aspergillus Niger*. In: **Mario Takayuki Kato. (Org.). Gestão e tratamento de resíduos líquidos gerados na cadeia produtiva do petróleo**. Recife: Editora Universitária da UFPE, v.1, p.183-198, 2006.

FERNANDES, H. A **dinâmica da biota em um sistema de lagoas de estabilização para Tratamento de lixiviado de aterro sanitário**. 2009. 186p. Dissertação (Mestrado em Engenharia Ambiental). Programa de Pós- graduação em Engenharia Ambiental, Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis. 2009

FIORENTIN, L.D.; TRIGUEROS, D.E.G.; MÓDENES, A.N.; ESPINOZA-QUIÑONES, F.R.; PEREIRA, N.C.; BARROS, S.T.D.; SANTOS, O.A.A. Biosorption of reactive blue 5G dye onto drying orange bagasse in batch system: Kinetic and equilibrium modeling. **Chemical Engineering Journal**, v.163, n.1-2, p.68–77, 2010.

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

FONTANA, E. **Utilização de técnicas de CFD na Simulação do Desempenho de colunas de adsorção e biorreatores no tratamento de efluentes contendo BTEX**. Trabalho de Conclusão de Curso de Engenharia Química – UNOCHAPECÓ, 2009.

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.

GALDZICKA M.; PLASSMEYER M.L.; BLAINE L.D.; PIENTA P.A.; GILLEVET P.M. **Comparison of Phenetic and Phylogenetic Classification Systems for the Fluorescent Pseudomonas**, não publicado (<http://www.ncbi.nlm.nih.gov>), 2009.

GEORGIU, D.; AIVASIDIS, A. Decoloration of textile wastewater by means of a fluidized-bed loop reactor and immobilized anaerobic bacteria. **Journal of Hazardous Materials**, v.135, n.1-3, p.372-377, 2006.

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

GRAY, W.G. A derivation of the Equations for Multiphase Transport. **Chemical Engineering Science**, v.30, n.2, p.229-233, 1975.

GREEN, D.W.; PERRY, R.H. **Perry's chemical engineers' handbook**. United States of America: McGraw-Hill, 1999. 2640p.

GREEN, M.; SCHNITZER, M.; TARRE, S. Kinetics of a fluidized-bed reactor for ground-water denitrification. **Applied Microbiology and Biotechnology**, v.43, n.1, p.188-193, 1995.

GUELLI U. de SOUZA, S.M.A.; DERVANOSKI, A.; MELLO, J.M.M.; SOUZA, A.A.U. **Removal of Toxic Contaminants from Petrochemical Effluents using Adsorption and Biodegradation Processes**. Sustainable water management in the tropics and subtropics.: University of Kassel, v.1, p.1-20, 2010.

GUELLI U. de SOUZA, S.M.A.; PERUZZO, L.C.; ULSON de SOUZA, A.A. Numerical study of the adsorption of dyes from textile effluents. **Applied Mathematical Modelling**, v.32, n.9, p.1711-1718, 2008.

GUELLI U. 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.

GÜLENSOY, N.; ALVAREZ, P.J.J. Diversity and correlation of specific aromatic hydrocarbon biodegradation capabilities. **Biodegradation**, v. 10, n.5, p.331-340, 1999.

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.

HAIGLER, B.E.; PETTIGREW, C.A.; SPAIN, J.C. Biodegradation of mixtures of substituted benzene by *Pseudomonas* sp. strain JS150. **Applied and Environmental Microbiology**, v.58, p.2237-2244, 1992.

HAMED, T.A.; BAYRAKTAR, E.; MEHMETOĞLU, T.; MEHMETOĞLU, U. Substrate interactions during the biodegradation of

benzene, toluene and phenol mixtures. **Process Biochemistry**, v.39, p.27-35, 2003.

HANADA, S.; LIU, W.T.; SHINTANI, T.; KAMAGATA, Y.; NAKAMURA, K. *Tetrasphaera elongata* sp. nov., a polyphosphate-accumulating bacterium isolated from activated sludge. **International Journal of Systematic and Evolutionary Microbiology**, v.52, n.3, p.883-887, 2002.

HARENDRANATH, C.S.; ANUJA, K.; SINGH, A.; GUNASEELAN, A.; SATISH, K.; LALA, K. Immobilization in fixed film reactors: an ultrastructural approach. **Water Science and Technology**, v.33, n.8, p.7-15, 1996.

HARPER, S.R.; POHLAND, F.G. Recent developments in hydrogen management during anaerobic biological wastewater treatment. **Biotechnology and Bioengineering**, v.28, n.2, p.585-602, 1986.

HARWOOD, C.S.; GIBSON, J. Shedding light on anaerobic benzene ring degradation: a process unique to prokaryotes? **Journal of Bacteriology**, v.179, n.2, p.301-309, 1997.

HENDRICKX, B.; JUNCA, H.; VOSAHLOVA, J.; LINDNER, A.; RÜEGG, I.; WITSCHEL, M.B.; FABER, F.; EGLI, T.; MAU, M.; SCHLÖMANN, M.; BRENNEROVA, M.; BRENNER, V.; PIEPER, D. H.; TOP, E.M.; DEJONGHE, W.; BASTIAENS, L.; SPRINGAEL, D. Alternative primer sets for PCR detection of genotypes involved in bacterial aerobic BTEX degradation: Distribution of the genes in BTEX degrading isolates and in subsurface soils of a BTEX contaminated industrial site. **Journal of Microbiological Methods**, v.64, n.2, p.250-265, 2006.

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

HINSON, R.K.; KOCHER, W.M. Model for effective diffusivities in aerobic biofilms. **Journal of Environmental Engineering**, v.122, n.11, p.1023-1030, 1996.

HOMES, F.A.; WHITAKER, S. The Spatial Averaging Theorem Revisited. **Chemical Engineering Science**, v.40, n.8, p.1387-1392, 1985.

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

ILIUTA I.; LARACHI F. Dynamics of cells attachment, aggregation, growth and detachment in trickle-bed bioreactors, **Chemical Engineering Science**, v.61, n.15, p.4893-4908, 2006.

JAMISON V.W.; RAYMOND R.L.; HUDSON J.O. MICROBIAL HYDROCARBON COOXIDATION. III. Isolation and Characterization of an alpha, alpha'-Dimethyl-cis, cis-Muconic Acid-producing Strain of *Nocardia corallina*. **Applied Microbiology**, v.17, n.6, p.853-856, 1969.

JENKINSON, H.J.; LAPPIN-SCOTT, H.M. Biofilms a here to stay. **Trends in Microbiology**, v.9, n.1, p.9-10, 2001.

JEONG E; HIRAI M; SHODA M. Removal of p-xylene with *Pseudomonas* sp. NBM21 in biofilter. **Journal of Bioscience and Bioengineering**, v.102, n.4, p.281-287, 2006.

JO, M.S.; RENE, E.R.; KIM, S.H.; PARK, H.S. An analysis of synergistic and antagonistic behavior during BTEX removal in batch system using response surface methodology. **Journal of Hazardous Materials**, v.152, n.3, p.1276-1284, 2008.

JONES, S.H.; ALEXANDER, M. Kinetics of mineralization of phenols in lake water. **Applied and Environmental Microbiology**, v.51, n.5, p.891-897, 1986.

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, n.2, p.463-469, 2003.

KALYUZHNYI, S.; VEEKEN, A.; HAMELERS, B. Two-particle model of anaerobic solid-state fermentation. **Water Science Technology**, v.41, n.3, p.43-50, 2000.

KAMPBEL, D.H.; WILSON, J.T.; READ, H.W.; THOMAS, T.; STOCKDALE, T.T. Removal of volatile aliphatic hydrocarbons in a soil bioreactor. **Journal of Air Pollution Control Association**, v.37, n.10, p.1236-1240, 1997.

KELLY, W.R.; HORNBERGER, G.M.; HERMAN, J.S.; MILLS, A.L. Kinetics of BTX biodegradation and mineralization in batch and column

systems. **Journal of Contaminant Hydrology**, v.23, n.1-2, p.113-132, 1996.

KENNEDY, J.; EBERHART, R. Particle Swarm Optimization". *In: Proc. IEEE International Conference on Neural Networks, Perth, Australia*, p.1942-1948, 1995.

KEYSER, M.; WITTHUHM, R.C.; LAMPRECHT, C.; COETZEE, M.P.; BRITZ, T.J. PCR-Based DGGE Fingerprinting and Identification of Methanogens Detected in Three Different Types of UASB Granules. **Systematic and Applied Microbiology**, v.29, n.1, p.77-84, 2005.

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.

KLECKA, G.M.; MAIER, W.J. Kinetics of microbial growth on pentachlorophenol. **Applied and Environmental Microbiology**, v.49, p.46-53, 1985.

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.

KRYST, K.; KARAMANEV, D.G. Aerobic phenol biodegradation in an inverse fluidized-bed biofilm reactor. **Industrial and Engineering Chemistry Research**, v.40, n.23, p.5436-5439, 2001.

KUKOR, J.J.; OLSEN, R.H. Genetic organization and regulation of a *meta* cleavage pathway for catechol produced from catabolism of toluene, benzene, phenol, and cresol by *Pseudomonas pickettii* PKO1. **Journal of Bacteriology**, v.173, n.15, p.4587-4594, 1991.

KULIK, N.; GOI, A.; TRAPIDO, M.; TUHKANEN, T. Degradation of polycyclic aromatic hydrocarbons by combined chemical preoxidation and bioremediation in creosote contaminated soil. **Journal of Environmental Management**, v.78, n.4, p.382-391, 2006.

KUMAR, A.; KUMAR, S.; KUMAR, S. Biodegradation kinetics of phenol and catechol using *Pseudomonas putida* MTCC 1194. **Biochemical Engineering Journal**, v.22, n.2, p.151-159, 2005.

LA MOTTA, E.; CASCANTE, P. Substrate consumption kinetics in anaerobic biofilm fluidized bed reactor. **Journal of Environmental Engineering**, v.122, n.3, p.198-204, 1996.

LAGREGA, M.D.; BUCKINGHAM, P.L.; EVANS, J.C. **Growth kinetics**. In: Hazardous Waste Management. McGraw Hill Inc. Publishers, 1994. 581p.

LANDIS, W.G.; YU, M.H. **Introduction to environmental toxicology – Impacts of chemical upon ecological systems**. Lewis Publishers, 1995.

LAPARA, T.M.; NAKUTSU, C.H.; PANTEA, L.; ALLEMAN, J.E. Phylogenetic Analysis of Bacterial Communities in Mesophilic and Thermophilic Bioreactors Treating Pharmaceutical Wastewater. **Applied and Environmental Microbiology**, v.66, n.9, p.3951-3959, 2000.

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

LEE E.Y.; JUN Y. S.; HEE K.S.C; RYU W. Degradation Characteristics of Toluene, Benzene, Ethylbenzene, and Xylene by *Stenotrophomonas maltophilia* T3-c. **Air & Waste Management Association**, v.52, n.4, p.174-185, 2002.

LEE, D.S.; RYU, S.H.; HWANG, H.W.; KIM, Y.J.; PARK, M.; LEE, J.R.; LEE, S.S.; JEON, C.O. *Pseudoxanthomonas sacheonensis* sp. nov., isolated from BTEX-contaminated soil in Korea, transfer of *Stenotrophomonas dokdonensis* Yoon et al. 2006 to the genus *Pseudoxanthomonas* as *Pseudoxanthomonas dokdonensis* comb. nov. and emended description of the genus *Pseudoxanthomonas*. **International Journal of Systematic and Evolutionary Microbiology**, v.58, n.9, p.2235-2240, 2008.

LEE, E.H.; RYU, H.W.; CHO, K.S. Removal of benzene and toluene in polyurethane biofilter immobilized with *Rhodococcus* sp. EH831 under transient loading. **Bioresource Technology**, v.100, n.23, p.5656-5663, 2009.

LEVENSPIEL, O. **Engenharia das Reações Químicas**, 3ª Edição, Ed. Blücher, São Paulo, 2000. 584p.

- LIN, C.-W.; CHENG, Y.-W.; TSAI, S.-L. Multisubstrate biodegradation kinetics of MTBE and BTEX mixtures by *Pseudomonas aeruginosa*. **Process Biochemistry**, v.42, n.8, p.1211-1217, 2007.
- LITTLEJOHNS, J.V.; DAUGULIS, A.J. Kinetics and Interactions of BTEX Compounds During Degradation by a Bacterial Consortium. **Process Biochemistry**, v.43, p.1068-1076, 2008.
- LOVANH, N.; HUNT, C. S.; ALVAREZ, P. J. J. Effect of ethanol on BTEX biodegradation kinetics: aerobic continuous culture experiments. **Water Research**, v.36, p.3739-3746, 2002.
- 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, n.1, p.265-275, 1951.
- LU, S.; LEE, J.R.; RYU, S.H.; CHUNG, B.S.; CHOE, W.S.; JEON, C.O. *Runella defluvii* sp. nov., isolated from a domestic wastewater treatment plant. **International Journal of Systematic and Evolutionary Microbiology**, v.57, n.11, p.2600-2603, 2007.
- LUDWIG, W.; ROSSELLO-MORA, R.; AZNAR, R.; KLUGBAUER, S.; SPRING, S.; REETZ, K.; BEIMFOHR, C.; BROCKMANN, E.; KIRCHHOF, G.; DORN, S.; BACHLEITNER, M.; KLUGBAUER, N.; SPRINGER, N.; LANE, D.; NIETUPSKY, R.; WEIZENEGGER, M.; SCHLEIFER, K.H. Comparative sequence analysis of 23S rRNA from proteobacteria. **Systematic and Applied Microbiology**, v.18, n.2, p.164-188, 1995.
- MAITY, J.P.; LIU, C.-C.; JEAN, J.-S. **Geochemical Characterization of mud volcano and hot spring Taiwan**, não publicado (<http://www.ncbi.nlm.nih.gov>), 2010.
- MALISKA, C. R. **Transferência de calor e mecânica dos fluidos computacional - fundamentos e coordenadas generalizadas**. Rio de Janeiro, Ed. LTC, 1995. 125p.
- MALIYEKKAL, S. M.; RENE, E. R.; PHILIP, L.; SWAMINATHAN, T. Performance of BTX degraders under substrate versatility conditions. **Journal of Hazardous Materials**, v.109, n.1-3, p.201-211, 2004.
- MARGESIN, R.; SCHINNER, F. Bioremediation of diesel-oil-contaminated alpine soils at low temperatures. **Applied Microbiology and Biotechnology**, v.47, p.462-468, 1997.

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

MASON, C.A.; WARD, G.; ABU-SALAH, K.; KAREN, O.; DOSORETZ C.G. Biodegradation of BTEX by bacteria on powdered activated carbon. **Bioprocess Engineering**, v.23, p.331–336, 2000.

MASSALHA, N.; BASHERR, S.; SABBAH, I. Effect of Adsorption and Bead Size of Immobilized Biomass on the Rate of Biodegradation of Phenol at High Concentration Levels. **Industrial and Engineering Chemical Research**, v.46, n.21, p.6820-6824, 2007.

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.

MASZENAN, A.M.; SEVIOUR, R.J.; PATEL, B.K.; SCHUMANN, P.; BURGHARDT, J.; TOKIWA, Y.; STRATTON, H.M. Three isolates of novel polyphosphate-accumulating gram-positive cocci, obtained from activated sludge, belong to a new genus, *Tetrasphaera* gen. nov., and description of two new species, *Tetrasphaera japonica* sp. nov. and *Tetrasphaera australiensis* sp. nov. **International Journal of Systematic and Evolutionary Microbiology**, v.50, v.2, p.593-603, 2000.

MATHUR, A.K.; MAJUMDER, C.B.; CHATTERJEE, S. Combined removal of BTEX in air stream by using mixture of sugar cane bagasse, compost and GAC as biofilter media. **Journal of Hazardous Materials**, v.148, n.1-2, p.64-74, 2007.

MATTSON, J. S., MARK, H. B., MALBIN, M. D.; Surface Chemistry of Active Carbon: Specific Adsorption of Phenols **Journal of Colloid and Interface Science**, v.31, n.1, p.116-130, 1969.

MAZUTTI, M.A.; ZABOT, G.; BONI, G.; SKOVRONSKI, A.; OLIVEIRA A.; DI LUCCIO, M.; OLIVEIRA, J.V.; RODRIGUES, M.I.; TREICHEL, H.; MAUGERI, F. Mathematical modeling of thin-layer drying of fermented and non-fermented sugarcane bagasse. **Biomass and Bioenergy**, v.34, n.5, p.780-786, 2010.

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.

MELLO, J.M.M.; BRANDÃO, H.L.; SOUZA, A.A.U.; SILVA, A.; SOUZA, S.M.A.G.U. Biodegradation of BTEX compounds in a biofilm reactor Modeling and simulation. **Journal of Petroleum Science & Engineering**, v.70, p.131-139, 2010.

MELO, L.F. Biofilm physical structure, internal diffusivity and tortuosity. **Water Science and Technology**, v.52, n.7, p77-84, 2005.

MENDONÇA, N.M. **Caracterização do material suporte e estudo da partida de um reator anaeróbio de leito expandido utilizado no tratamento de esgoto sanitário**. São Carlos, 191p. Dissertação (mestrado) – Escola de Engenharia de São Carlos, Universidade de São Paulo, 1999.

MILITÃO, A.G.; RAFAELI, E.A. **Neuropatias por intoxicação ocupacional**. Disponível em: <http://www.eps.ufsc.br/ergon/revista/artigos/Angeliete.PDF>, acessado em: 22 jan. 2010.

MITTELMAN, M.W. Structure and functional characteristics of bacterial biofilms in fluid processing operations. **Journal of Dairy Science**, v.81, n.10, p.2760-2764, 1998.

MOCE, S.; MATA-ALVAREZ, J.R. Utilization of SBR technology for wastewater treatment: an overview. **Industrial and Engineering Chemistry Research**, v.41, n.23, p.5539–5553, 2002.

MÓDENES, A.N.; ESPINOZA-QUIÑONES, F.R.; TRIGUEROS, D.E.G.; LAVARDA, F.L.; COLOMBO, A.; MORA, N.D. Kinetic and equilibrium adsorption of Cu(II) and Cd(II) ions on *Eichhornia crassipes* in single and binary systems. **Chemical Engineering Journal**, v.168, n.1, p.44–51, 2011.

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.

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

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

MURATA M.; TSUJIKAWA, M.; KAWANISHI, S. Oxidative DNA Damage by Minor Metabolites of Toluene May Lead to Carcinogenesis and Reproductive Dysfunction. **Biochemical and Biophysical Research Communications**, v.261, p.478-483, 1999

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.; RIBEIRO, R.; ZAIAT, M.; FORESTI, E. Anaerobic packed-bed reactor for bioremediation of gasoline-contaminated aquifers. **Process Biochemistry**, v.40, n.2, p.587-592, 2005.

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.

NATION, J.L. A new method using hexamethyldisilazane for preparation of softtissues for scanning electron microscopy. **Stain Technology**, v.58, p.347-351, 1983.

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. 2008.

NETO, A.B.; HIRATA, D.B.; CASSIANO FILHO, L C.M.; BELLÃO, C.; BADINO JÚNIOR, A.C.; HOKKA, C.O. A study on clavulanic acid production by *Streptomyces clavuligerus* in batch, fedbatch and continuous processes. **Brazilian Journal Chemical Engineering**, v.22, n.4, p.557-563, 2005.

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

NOCENTINI, M.; PINELLI, D.; FAVA, F. Bioremediation of a soil contaminated by hydrocarbon mixture: the residual concentration problem. **Chemosphere**, v.41, n.8, p.1115-1123, 2000.

NUHOGLU, A.; YALCIN, B. Modelling of phenol removal in a batch reactor. **Process Biochemistry**, v.40, p.1233-1239, 2005.

NUNES, C.C.; CORSEUIL, H.X. A importância da biodegradação anaeróbica em aquíferos impactados por gasolina e etanol. In: **Congresso Brasileiro de Engenharia Sanitária e Ambiental**, 23. Rio de Janeiro: ABES, 2005.

ODEGAARD, H.; RUSTEN, B.; WESTRUM, T. A new moving bed biofilm reactor- Applications and results. **Water Science and Technology**, v.29, n.10-11, p.157-165, 1994.

OH, Y.-S.; SHAREEFDEEN, Z.; BALTZIS, B. C.; BARTHA R. Interactions between benzene, toluene and p-xylene (BTX) during their biodegradation. **Biotechnology and Bioengineering**, v.44, n.4, p.533-538, 1994.

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

ORTIZ, I.; REVAH, S.; AURIA, R. Effects of packing material on the biofiltration of benzene, toluene and xylene vapours. **Environmental Technology**, v.24, n.3, p.264-275, 2003.

OTÊNIO, M.H.; SILVA, M.L.T.; MARQUES, M.L.O.; ROSEIRO, J.C.; BIDOIA, E.D. Benzene, toluene and xylene biodegradation by *Pseudomonas putida* CCMI 852. **Brazilian Journal of Microbiology**, v.36, p.258-261, 2005.

PALA, A. The Effect of Benzene, Toluene, and o-Xylene on COD Removal in an Aerobic Fluidized Bed Reactor Utilizing Acetic Acid as the Main Carbon Source. **Environmental Engineering Science**, v.18, n.6, p.337-345, 2001.

PALLERONI, N.J. Microbial Versatility In: **Young, L.Y & Cerniglia, C.E (ed) Microbial Transformation and Degradation of Toxic Organic Chemicals**, editado por: Wiley-Liss Inc., Nova Iorque, p. 3-25, 1995.

PARISELLIA, F.; SACCOA, M. G.; PONTIB, J.; REMBGESA, D. Effects of Toluene and Benzene air Mixtures on Human Lung Cells

(A549). **Experimental and Toxicologic Pathology**, v.61, n.4, p.381-386, 2009.

PARSHINA S.N.; KLEEREBEZEM R; SANZ J.L.; LETTINGA G.; NOZHEVNIKOVA A.N.; KOSTRIKINA N.A.; LYSENKO A.M.; STAMS A.J. *Soehngenia saccharolytica* gen. nov., sp. nov. and *Clostridium amygdalinum* sp. nov., two novel anaerobic, benzaldehyde-converting bacteria. **International Journal of Systematic and Evolutionary Microbiology**, v.53, n.6, p.1791-1799, 2003.

PEDERSEN, A.R.; MOLLER, S.; MOLIN, S.; ARVIN, E. Activity of toluene-degradation *Pseudomonas putida* in the early growth phase of a biofilm for waste gas treatment. **Biotechnology and Bioengineering**, v.54, p.131-141, 1997.

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.

PELCZAR JR, M.J.; CHAN, E.C.S.; KRIEG, N.R. **Microbiologia: conceitos e aplicações**. 2ª edição, v.02. São Paulo: McGraw-Hill, 1997.

PRPICH, G. P.; DAUGULIS, A.J. Enhanced biodegradation of phenol by a microbial consortium in a solid-liquid two phase partitioning bioreactor. **Biodegradation**, v.16, n.4, p.329-339, 2005.

PRUDEN, A.; SEDRAN, M.; SUIDAN, M.; VENOSA, A. Biodegradation of MTBE and BTEX in an aerobic fluidized bed reactor. **Water Science and Technology**, v.47, n.9, p.123-131, 2003.

QUINTARD, M.; WHITAKER, S. Convection, Dispersion, and Interfacial Transport of Contaminants: Homogeneous Porous Media. **Advances in Water Resources**, v.17, n.4, p.221-239, 1994a.

QUINTARD, M.; WHITAKER, S. One and Two-Equation Models for Transient Diffusion Processes in Two-Phase Systems. **Advances in Heat Transfer**, v.23, p.369-465, 1993.

QUINTARD, M.; WHITAKER, S. Transport in ordered and disordered porous media: volume-averaged equations, closure problems and comparison with experiments. **Chemical Engineering Science**, v.48, n.14, p.2537-2564, 1993a.

QUINTARD, M.; WHITAKER, S. Transport in Ordered and Disordered Porous Media I: The Cellular Average and Use of Weighting Functions. **Transport in Porous Media**, v.14, n.2, p.163-177, 1994.

RABAH, F.K.J.; DAHAB, M.F. Nitrate removal characteristics of high performance fluidized-bed biofilm reactors. **Water Research**, v.38, n.17, p.3719-3728, 2004.

RAINEY F.A.; WARD N.L.; MORGAN H.W.; TOALSTER R.; STACKEBRANDT E. Phylogenetic analysis of anaerobic thermophilic bacteria: aid for their reclassification. **Journal of Bacteriology**, v.175, n.15, p.4772-4779, 1993.

RAMPRASATH, C.; ABIRAMI, G.; MATHIVANA, N. **Molecular diversity of halophilic bacteria isolated from Kelambakkam salpan, tamilnadu, India**, não publicado (<http://www.ncbi.nlm.nih.gov>), 2011.

REARDON, K.F.; MOSTELLER, D.C.; ROGERS, J.B.; DUTEAU, N.M.; KIM, K.H. Biodegradation kinetics of aromatic hydrocarbon mixtures by pure and mixed bacterial cultures. **Environmental Health Perspectives**, v.110, n.6, p.1005-1011, 2002.

REARDON, K.F.; MOSTELLER, D.C.; ROGERS, J.D.B. Biodegradation kinetics of benzene, toluene and phenol as single and mixed substrates for *Pseudomonas putida* F1. **Biotechnology and Bioengineering**, v.69, n.4, p.385-400, 2000.

REVELLO, J.H.P. **Tingimento de Fios em Bobinas**. 2002. Tese (Doutorado em Engenharia Química). Programa de Pós-Graduação Engenharia Química, Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis, 2002.

RITTMANN, B.E. Comparative performance of biofilm reactor types. **Biotechnology and Bioengineering**, v.24, n.6, p.1341-1370, 1982.

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

ROSATO, Y.B. **Biodegradação de petróleo**. In: Microbiologia ambiental. Embrapa, Jaguariúna, SP, 1997. 440p.

RUTHVEN, D.M. **Principles of Adsorption and Adsorption Process**, John Wiley & Sons, New York, 432p., 1984.

RYAN, D. **The theoretical determination of effective diffusivities for reactive, spatially periodic porous media.** 1983. Tese (mestrado), Department of Chemical Engineering, University of California at Davis. 1983.

SAWYER, C.N.; MCCARTY, P.L. **Chemistry for environmental engineering** 3. ed. New York, Mc Graw-Hill, Inc. 1978. 532 p.

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

SCHWAAB, M.; BISCAIA, E.C.; MONTEIRO, J.L.; PINTO, J.C. Nonlinear parameter estimation through particle swarm optimization. **Chemical Engineering Science**, v.63, n.6, p.1542-1552, 2008.

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, p.317-321, 1998.

SEN, S.; DEMIRER, G.N. Anaerobic treatment of real textile wastewater with a fluidized bed reactor. **Water Research**, v.37, n.8, p.1868-1878, 2003.

SHARMA, D.K.; SAINI, H.S.; SINGH, M.; CHIMNI, S.S.; CHADHA, B.S. Biological treatment of textile dye Acid violet-17 by bacterial consortium in an up-flow immobilized cell bioreactor. **Letters in Applied Microbiology**, v.38, n.5, p.345-350, 2004.

SHIELDS, M.S.; MONTGOMERY, S.S.; CHAPMANN, P.J.; CUSKEY, S.M.; PRITCHARD, P.H. Novel pathway of toluene catabolism in the trichloroethylene-degrading bacterium G4. **Applied and Environmental Microbiology**, v.55, n.6, p.1624-1629, 1989.

SHIM, H.; HWANG, B.; LEE, S.-S.; KONG, S.-H. Kinetics of BTEX biodegradation by a coculture of *Pseudomonas putida* and *Pseudomonas fluorescens* under hypoxic conditions Biodegradation. **Biodegradation**, v.16, n.4, p.319-327, 2005.

SHIM, H.; SHIN, E.; YANG, S.T. A continuous fibrous-bed bioreactor for BTEX biodegradation by a co-culture of *Pseudomonas putida* and *Pseudomonas fluorescens*. **Advances in Environmental Research**, v.7, n.1, p.203-216, 2002.

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, n.2-3, p.99-112, 1999.

SHINODA, Y.; SAKAI, Y.; UENISHI, H.; UCHIHASHI, Y.; HIRAISHI, A.; YUKAWA, H.; YURIMOTO, H.; KATO, N. Aerobic and Anaerobic Toluene Degradation by a Newly Isolated Denitrifying Bacterium, *Thauera* sp. Strain DNT-1. **Applied and Environmental Microbiology**, v.70, n.3, p.1385-1392, 2004.

SILVA, C.C.G. **Otimização de uma unidade de air-stripping para remover BTEX de águas residuárias**. 2004. 229p. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química). UNICAMP - Faculdade de Engenharia Química, Universidade Estadual de Campinas, São Paulo, 2004.

SILVA, M.L.B.; ALVAREZ, P.J.J. Enhanced Anaerobic Biodegradation of Benzene-Toluene-Ethylbenzene-Xylene-Ethanol Mixtures in Bioaugmented Aquifer Columns. **Applied and Environmental Microbiology**, v.70, n.8, p.4720-4726, 2004.

SKOV, H.; HANSEN, A.B.; LORENZEN, G.; ANDERSEN, H.V.; LOFSTROM, P.; CHRISTENSEN, C.S. Benzene exposure and the effect of traffic pollution in Copenhagen, Denmark. **Atmospheric Environment**, v.35, n.14, p.2463-2471, 2001.

SO, J.; WEBSTER, D.A.; STARK, B.C.; PAGILLA, K.R. Enhancement of 2,4-dinitrotoluene biodegradation by *Burkholderia* sp. in sand bioreactors using bacterial hemoglobin technology. **Biodegradation**, v.15, n.3, p.161-171, 2004.

SOUZA, A.A.U.; MELLO, J.M.M.; BRANDÃO, H.L.; SILVA, A.; GUELLI U. DE SOUZA, S.M.A. **Application of Biofilm in the Degradation of Contaminants in Industrial Effluents**. Biofilms: Formation, Development and Properties: Nova Science Publishers, Inc., 2010, v. 1, p. 1-20.

SOUZA, D.P. **Aplicação do Método da Média no Volume para Simulação do Tingimento de Fios Empacotados com Corantes Reativos**. 2004. 215p. Tese (Doutorado em Engenharia Química) Pós-Graduação em Engenharia Química do Centro Tecnológico da Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis, 2004.

STERNE, L. **Mathematical modeling of a biofilter for BTEX compounds**. 1998, 139p. Tese (Master of Science), University of Guelph, Canadá, 1998.

STEWART, P. Diffusion in biofilms. **Journal of Bacteriology**, v.185, n.5, p.1485–1491, 2003.

SUNIL, S.A.; LEE, D.J.; REN, N.Q. Biodegradation of Pyridine Using Aerobic Granules in the Presence of Phenol. **Water Research**, v.41, n.13, p.2903–2910, 2007.

SUTTON, P.M.; MISHRA, P.N. Activated carbon based biological fluidized beds for contaminated water and wastewater treatment: a state-of-the-art review. **Water Science and Technology**, v.29, n.10-11, p.309-317, 1994.

SZKLO, A.S.; MAGRINI, A.; NUNES, R.T.S.; MONTEIRO, J.P. Gerenciamento de Água na Indústria de Refino de Petróleo e as Perspectivas de Reúso. In: **1º Congresso Acadêmico sobre Meio Ambiente e Desenvolvimento do Rio de Janeiro (Cadmá-RJ): ADMINISTRAÇÃO PARA UM DESENVOLVIMENTO SUSTENTÁVEL**, v.1, Rio de Janeiro, 2004.

THOMAS, J.M.; LEE, M.D.; BEDIENT, P.B.; BORDEN, R.C.; CARTER, L.W.; WARD, C.H. **Leaking Underground Storage Tanks: Remediation with Emphasis on in situ Bioremediation**. EPA/600/S2–87/008, 1987.

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.

TRIGUEROS, D.E.G. **Avaliação da Cinética de Biodegradação dos Compostos Tóxicos: Benzeno, Tolueno, Etilbenzeno, Xileno (BTEX) e Fenol**. Fev. 2008. 157p. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química). Área Desenvolvimento de Processos Químicos, Universidade Estadual do Oeste do Paraná, Toledo, 2008.

TRIGUEROS, D.E.G.; MÓDENES, A.N.; ESPINOZA-QUIÑONES, F.R.; KROUMOV A.D. The evaluation of benzene and phenol biodegradation kinetics by applying non-structured models. **Water Science and Technology**, v.61, n.5, p.1289–1298, 2010a.

TRIGUEROS, D.E.G.; MÓDENES, A.N.; KROUMOV, A.D.; ESPINOZA-QUIÑONES, F.R. Modeling of biodegradation process of BTEX compounds: kinetic parameters estimation by using particle swarm global optimizer. **Process Biochemistry**, v.45, n.8, p.1355–1361, 2010b.

TRIGUEROS, D.E.G.; MÓDENES, A.N.; RAVAGNANI, M.A.S.S.; ESPINOZA-QUIÑONES, F.R. Reuse water network synthesis by modified PSO approach. **Chemical Engineering Journal**, v.183, n.15, p.198-211, 2012.

TSAI, T.T.; KAO, C.M.; SURAMPALLI, R.Y.; CHIEN, H.Y. Enhanced Bioremediation of Fuel-Oil Contaminated Soils: Laboratory Feasibility Study. **Journal of Environmental Engineering**, v. 35, n.9, p.845-853, 2009.

ULSON DE SOUZA, A.A.; BRANDÃO, H.L.; ZAMPORLINI, I.M.; SOARES, H.M.; GUELLI U. SOUZA, S.M.A. Application of a fluidized bed bioreactor for COD reduction in the textile industry effluents. **Resources, Conservation and Recycling**, v.52, n.3, p.511-521, 2008.

VAN LOOSDRECHT, M.C.M.; EIKELBOOM, D.; GJALTEMA, A.; MULDER, A.; TIJHUIS, L.; HEIJNEN, J.J. Biofilm structures. **Water Science and Technology**, v.32, n.8, p.35-43, 1995.

VAN LOOSDRECHT, M.C.M.; HEIJNEN, S.J. Biofilm bioreactors for waste-water treatment. **Trends in biotechnology**, v.11, n.4, p.117-121, 1993.

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.

XAVIER, J.B.; PICIOREANU, C.; ALMEIDA, J.S.; VAN LOOSDRECHT, M.C.M. Monitorização e modelação da estrutura de biofilmes. **Boletim de Biotecnologia**, v.76, n.1, p.2-13, 2003.

WAKAO, N.; FUNAZKRI, T. Effect of fluid dispersion coefficients on particle-to-fluid mass transfer coefficients in packed beds. **Chemical Engineering Science**, v.33, n.3, p.1375-1384, 1979.

WANG, S.-J.; LOH, K.-C. Growth kinetics of *Pseudomonas putida* in cometabolism of phenol and 4-chlorophenol in the presence of a conventional carbon source. **Biotechnology and Bioengineering**, v.68, n.4, p.437-447, 2000.

WATANABE, K. Microorganisms relevant to bioremediation. **Current Opinion in Biotechnology**, v.12, n.3, p.237-241, 2001.

WELTY, J.W.; WICKS, C.E.; WILSON, R.E. **Fundamentals of Momentum, Heat, and Mass Transfer**, 5a Edition, John Wiley & Sons, 2008, 740p.

WHITAKER, S. A Simple Geometrical Derivation of the Spatial Averaging Theorem, **Chemical Engineering Education**, v.19, n.1, p.18-21, 50-52, 1985.

WHITAKER, S. **Theory and Applications of Transport in Porous Media: The Method of Volume Averaging**, London: Kluwer Academic, p. 219, 1999.

WILLIAMS, P.A.; MURRAY, K. Metabolism of benzoate and methylbenzoates by *Pseudomonas putida (arvilla)* mt-2: evidence for the existence of a TOL plasmid. **Journal of Bacteriology**, v.120, p.416-423, 1974.

WOOD, B.D.; WHITAKER, S. Cellular growth in biofilms. **Biotechnology and Bioengineering**, v.64, n.6, p.656-670, 1999.

WOOD, B.D.; WHITAKER, S. Diffusion and reaction in biofilms. **Chemical Engineering Science**, v.53, n.3, p.397-425, 1998.

WOOD, B.D.; WHITAKER, S. Multi-species diffusion and reaction in biofilms and cellular media. **Chemical Engineering Science**, v.55, p.5231-5245, 2000.

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.

WRENN, A.B. **Biodegradation of aromatic hydrocarbons**. Revisado por SWARD, R.E. em abril, 1998. Disponível em: <<http://www.cee.umd.edu/~eseagren/bioAHC97.htm>> Acesso em 02 de julho de 2011.

WRENN, B.; VENOSA, A.D. Selective enumeration of aromatic and aliphatic hydrocarbon degrading bacteria by a most probable number procedure. **Canadian Journal of Microbiology**, v.42, n.3, p.252-259, 1996.

WU, X.L.; ZHOU, P.; QIAN, Y. Performance of an internal circulating three-phase fluidized bed bioreactor in treating petrochemical wastewater. **Environmental Technology**, v.20, n.3, p.269-275, 1999.

WU, Y.; LU C.; QIAN, X.; HUANG, Y.; SHEN, Y. Diversities within genotypes, bioactivity and biosynthetic genes of endophytic actinomycetes isolated from three pharmaceutical plants. **Current Microbiology**, v.59, n.4, p.475-482, 2009.

YOON, J.-H.; KANG, S.-J.; OH, H. W.; OH, T.-K. *Stenotrophomonas dokdonensis* sp. nov., isolated from soil. **International Journal of Systematic and Evolutionary Microbiology**, v.56, p.1363-1367, 2006.

YU, H.; KIM, B.J.; RITTMANN, B.E. The roles of intermediates in biodegradation of benzene, toluene, and p-xylene by *Pseudomonas putida* F1. **Biodegradation**, v.12, n.6, p.455-463, 2001.

ZHANG, C.; BENNETT, G.N. Biodegradation of xenobiotics by anaerobic bacteria. **Applied Microbiology and Biotechnology**, v.67, n.5, p.600-618, 2005.

APÊNDICE A

DETERMINAÇÃO DA BIOMASSA

A.1 Dosagem de proteínas – Método de *Lowry*

A quantificação da biomassa existente nos biorreatores e na coluna foi realizada 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) $100 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$: 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 ultrassom e recobrir com papel alumínio, deixar em banho maria a 80°C por 30 minutos. Agitar com ultrassom.
- Curva Padrão
Preparar uma série de amostras de 10 a $100 \text{ mL}\cdot\text{L}^{-1}$ de BSA. A partir da solução a $100 \text{ mg}_{\text{de BSA}}\cdot\text{L}^{-1}$, conforme indicado na Tabela A.1.

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

BSA mg.L ⁻¹	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

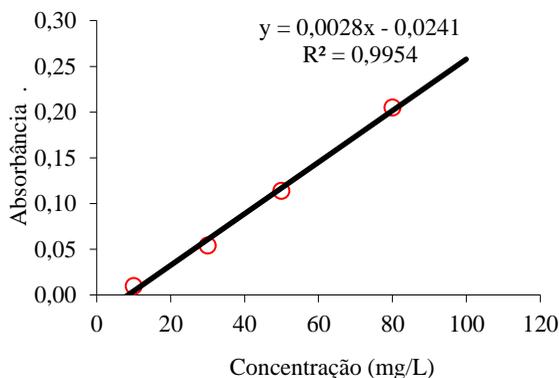
- Dosagem
 - 1 mL de solução de proteína a dosar.
 - 3 mL de solução AB. Cobrir com parafilme.
 - Agitar por 5 minutos no Ultrassom e esperar por 10 minutos precisos ao abrigo da luz.
 - Adicionar 0,3 mL de reativo de Folin 1 N. Cobrir com parafilme.
 - Agitar por 5 minutos no Ultrassom, deixar em repouso 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 ultrassom e recobrir com papel alumínio, deixar em banho Maria a 80°C por 30 minutos. Após agitar novamente com ultrassom 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 para o carvão “virgem”, para o biorreator em batelada, para o processo contínuo e para biomassa em suspensão.

Tabela A.2 – Quantidade de proteína (mg.L^{-1}) presente no carvão “virgem”, nos biorreatores em batelada, contínuo e em suspensão.

Amostra	Carvão “virgem” (mg.L^{-1})	Batelada (mg.L^{-1})	Topo da coluna (mg.L^{-1})	Meio da coluna (mg.L^{-1})	Base da coluna (mg.L^{-1})	Suspensão (mg.L^{-1})
A	9,68	1371,79	786,07	707,50	428,93	328,93
B	8,61	1471,79	689,64	632,50	343,21	314,64
C	8,61	1243,21	668,21	689,64	378,93	321,79
Média	8,96	1362,26	714,64	676,55	383,69	321,79

A massa de biopartículas molhada coletada na da qual se extraiu o biofilme foi de 0,400 g, o que equivale a ter 0,2364 g de biopartícula seca. 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.

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

A Tabela A.3 apresenta a quantidade de proteína por grama de suporte para todas as amostras coletadas.

Tabela A.3 – Quantidade de proteína por grama de suporte
($\text{mg}_{\text{proteína}}/\text{g}_{\text{suporte}}$).

Amostra	Carvão “virgem”	Batelada	Topo da coluna	Meio da coluna	Base da coluna
A	0,2047	29,0141	16,6259	14,9640	9,0721
B	0,1820	31,1291	14,5864	13,3777	7,2592
C	0,1820	26,2947	14,1331	14,5864	8,0146
Média	0,190	28,813	15,115	14,309	8,115

A.4 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)

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

onde: m_1 = massa do cadinho com a amostra (g), m_2 = massa do cadinho vazio seco (g) e V = volume da amostra (mL).

$$SS = \frac{(38,0210 - 37,9885)1000}{20} = 1,625 \text{ g.L}^{-1}$$

Sólidos Suspensos Fixos (SSF)

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

onde: m_3 = massa do cadinho com a amostra (g), m_4 = massa do cadinho vazio seco (g) e V = volume da amostra (mL).

$$SSF = \frac{(37,3542 - 37,3512)1000}{20} = 0,15 \text{ g.L}^{-1}$$

Sólidos Suspensos Voláteis (SSV)

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

$$SSV = 1,625 - 0,15 = 1,475 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1} = 14750 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$$

Para obter a relação proteínas em células, assumiu-se que os micro-organismos presentes no biofilme são os mesmos que estão em suspensão. Com uma amostra da solução contendo biomassa em suspensão, fez-se a análise de proteínas e Sólidos Suspensos Voláteis, obtendo-se a seguinte relação: em cada $321,79 \text{ mg}_{\text{proteínas}} \cdot \text{L}^{-1}$, tem-se $1,475 \text{ g}_{\text{células}} \cdot \text{L}^{-1}$.

Segundo Bertin et al. (2004), pode-se encontrar a quantidade de $\text{SSV} \cdot \text{L}^{-1}$ através da relação a seguir para o reator em batelada:

$$\begin{array}{lcl} 321,79 \text{ mg}_{\text{proteína}} \cdot \text{L}^{-1} & \rightarrow & 1475,0 \text{ mg}_{\text{células}} \cdot \text{L}^{-1} \\ 28,813 \text{ mg}_{\text{proteína}} \cdot \text{g}_{\text{suporte}}^{-1} & \rightarrow & X \text{ mg}_{\text{células}} \cdot \text{g}_{\text{suporte}}^{-1} \end{array}$$

$$\text{Então } X: 132,071 \frac{\text{mg de células}}{\text{g de suporte}}$$

APÊNDICE B

AJUSTES DAS CINÉTICAS DE BIODEGRADAÇÃO DOS COMPOSTOS BTX

Figura B-1 – Curva de concentração do benzeno (a), tolueno (b) e *o*-xileno (c), em relação ao tempo obtidos experimentalmente (monocomponente), para a concentração inicial de 40 mg.L^{-1} e simulações do modelo de Monod e Andrews para cada composto.

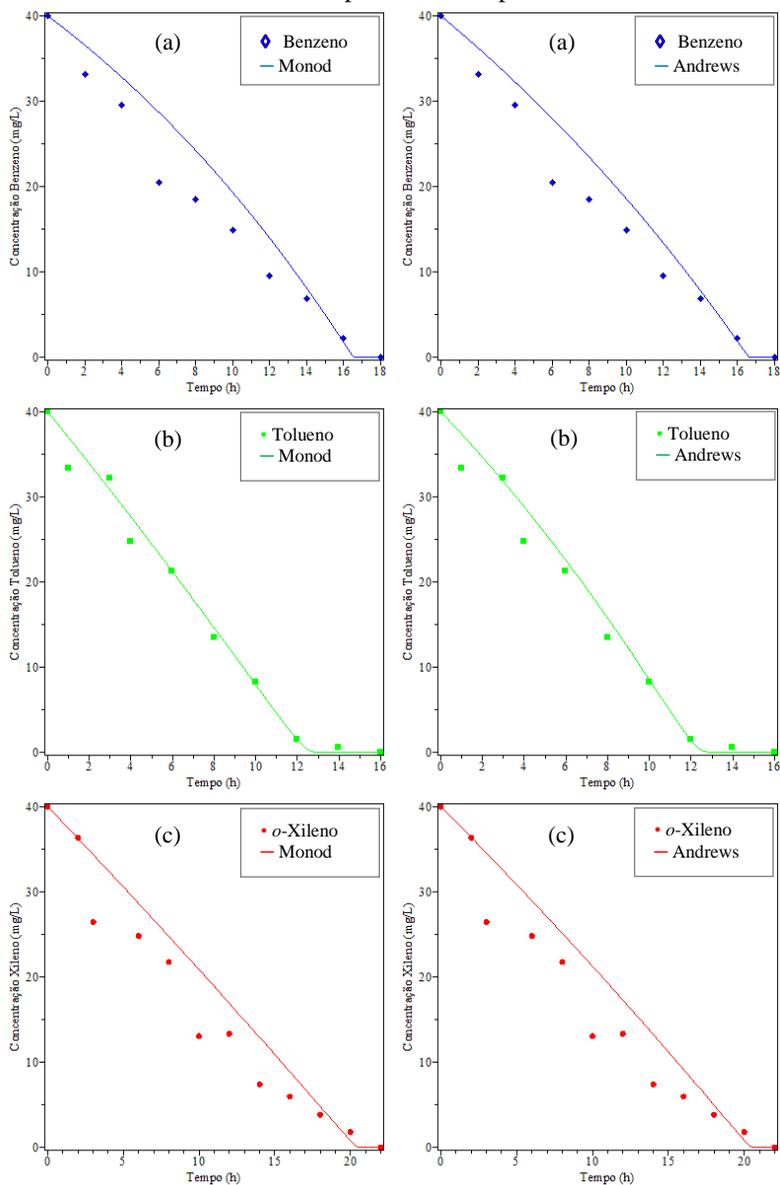
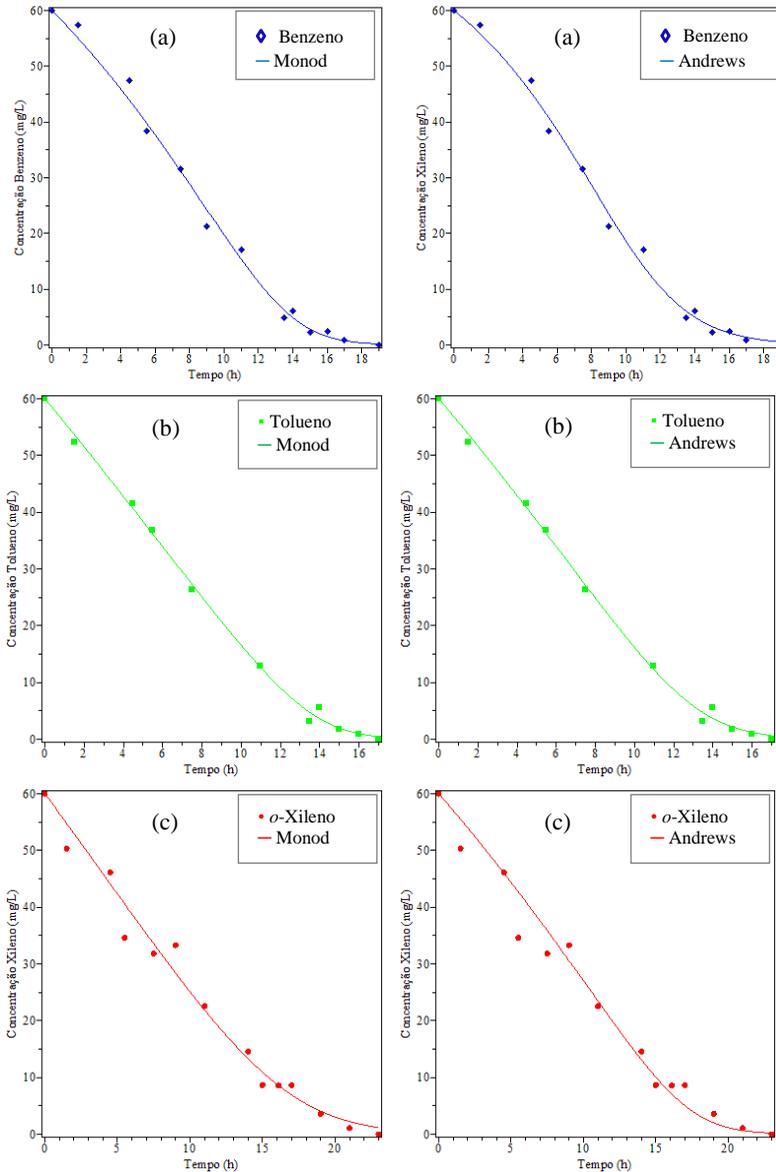


Figura B-2 – Curva de concentração do benzeno (a), tolueno (b) e *o*-xileno (c), em relação ao tempo obtidos experimentalmente (monocomponente), com a concentração inicial de 60 mg.L^{-1} e simulações do modelo de Monod e Andrews para cada composto.



Cinéticas de Biodegradação Bicomponente:

Figura B-3 – Curva de concentração do benzeno e do tolueno, com a concentração inicial de 20 mg.L^{-1} de cada composto, e os ajustes do modelo de inibição competitiva; acompetitiva; não competitiva; e modelo SKIP.

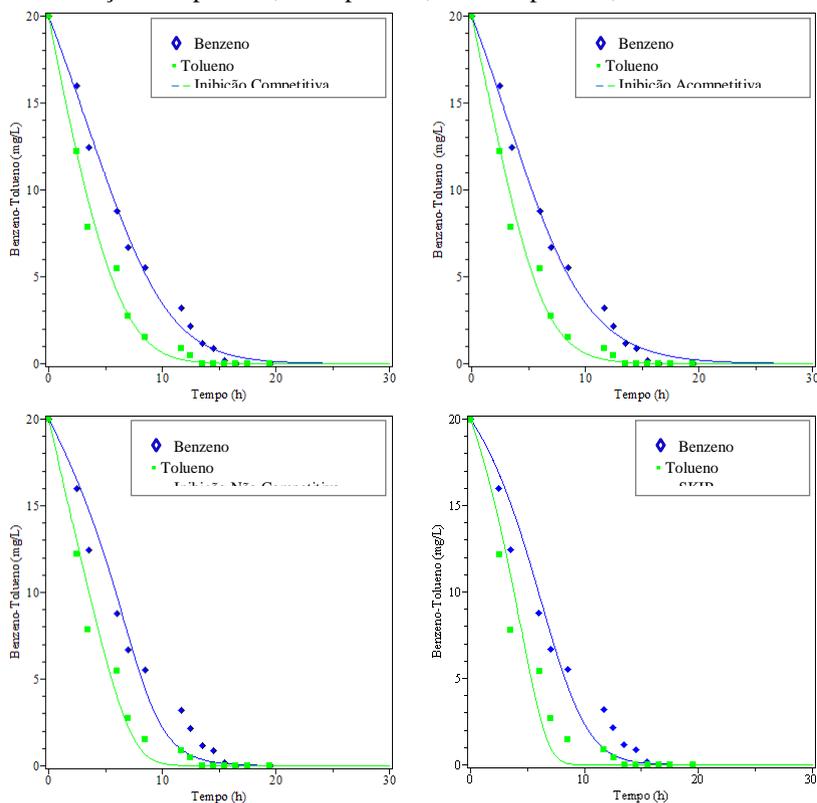


Figura B-4 – Curva de concentração do tolueno e do *o*-xileno, com a concentração inicial de 20 mg.L^{-1} de cada composto, e os ajustes do modelo de inibição competitiva; acompetitiva; não competitiva; e modelo SKIP.

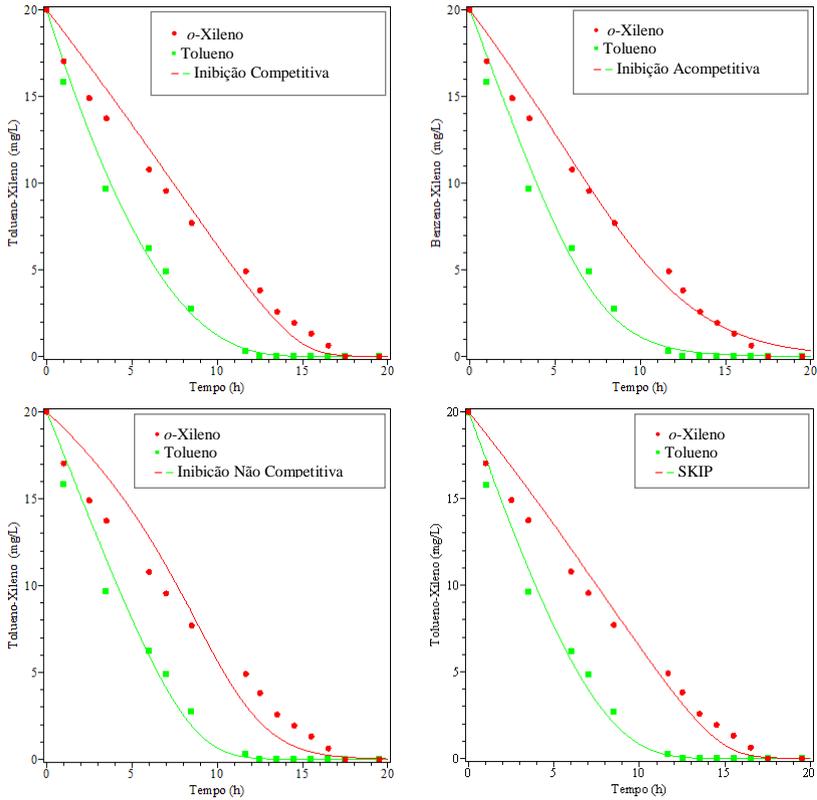


Figura B-5 – Curva de concentração do benzeno e do *o*-xileno, com a concentração inicial de 40 mg.L^{-1} de cada composto, e os ajustes do modelo de inibição competitiva; acompetitiva; não competitiva; e modelo SKIP.

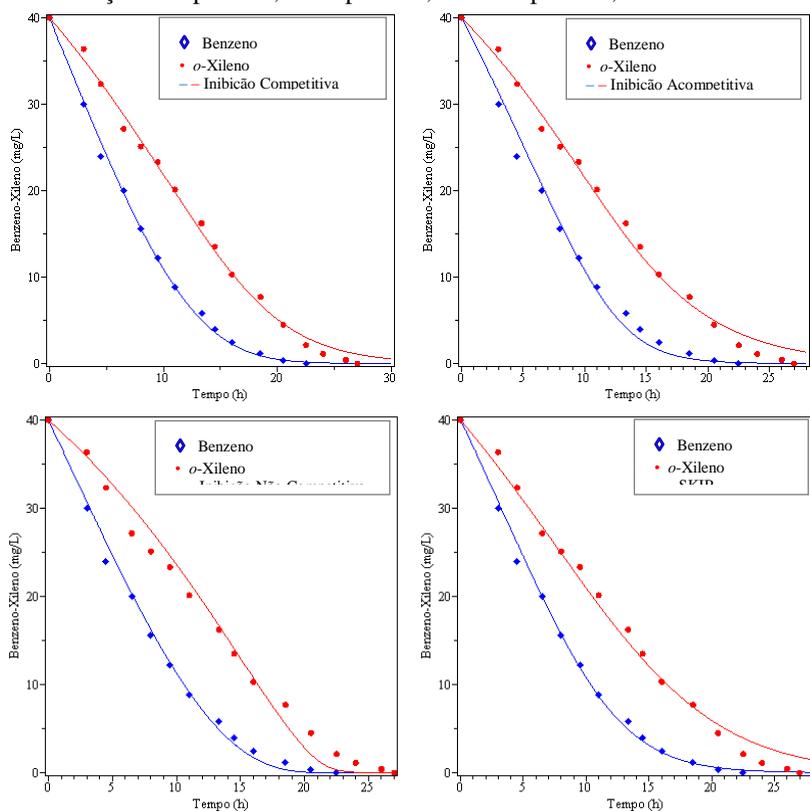


Figura B-6 – Curva de concentração do benzeno e do tolueno, com a concentração inicial de 40 mg.L^{-1} de cada composto, e os ajustes do modelo de inibição competitiva; acompetitiva; não competitiva; e modelo SKIP.

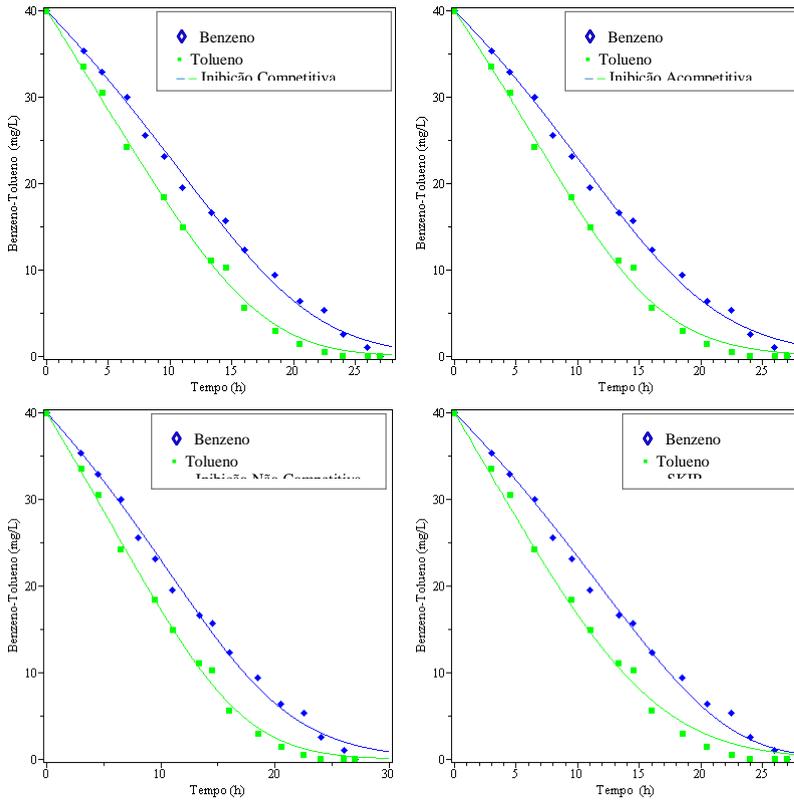


Figura B-7 – Curva de concentração do tolueno e do *o*-xileno, com a concentração inicial de 40 mg.L^{-1} de cada composto, e os ajustes do modelo de inibição competitiva; incompetitiva; não competitiva; e modelo SKIP.

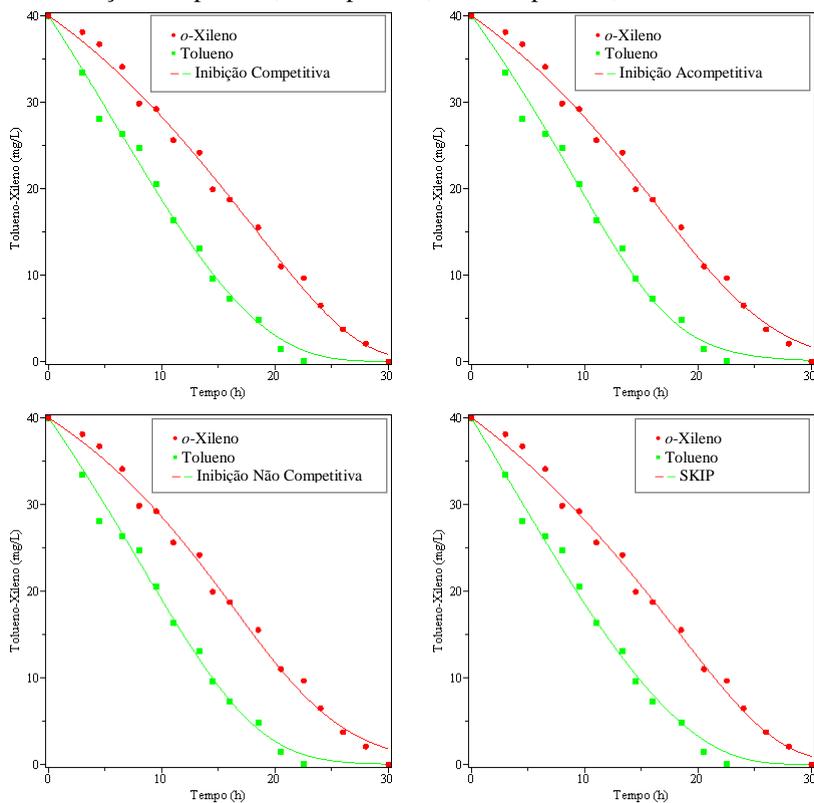


Figura B-8 – Curva de concentração do benzeno e do *o*-xileno, com a concentração inicial de $(40 X + 20 B)$ $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$, e os ajustes do modelo de inibição competitiva; acompetitiva; não competitiva; e modelo SKIP.

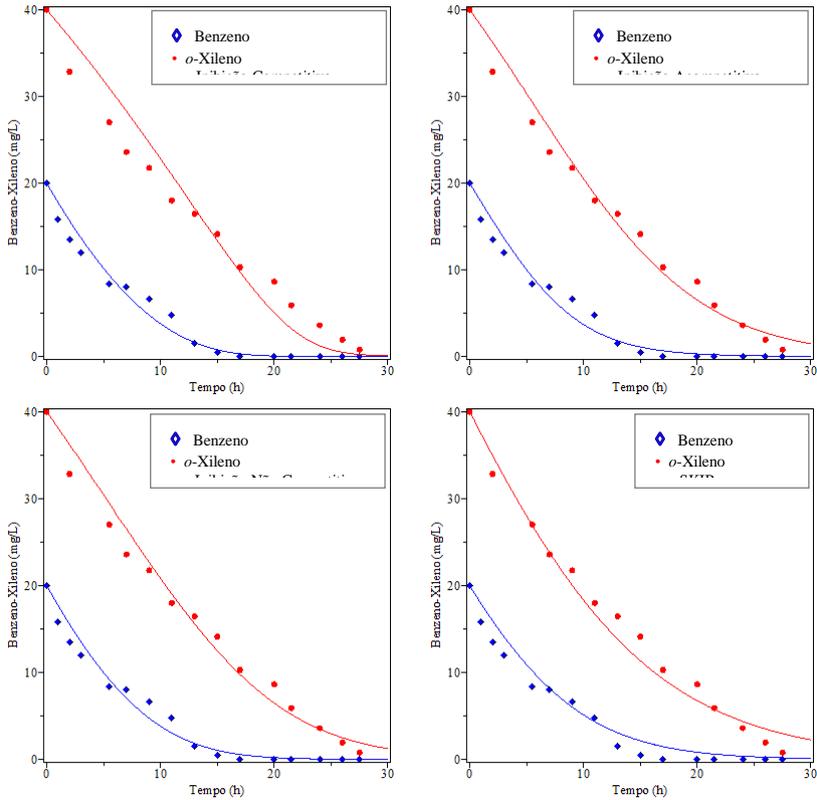


Figura B-9 – Curva de concentração do benzeno e do tolueno, com a concentração inicial de (40 T + 20 B) mg.L^{-1} , e os ajustes do modelo de inibição competitiva; acompetitiva; não competitiva; e modelo SKIP.

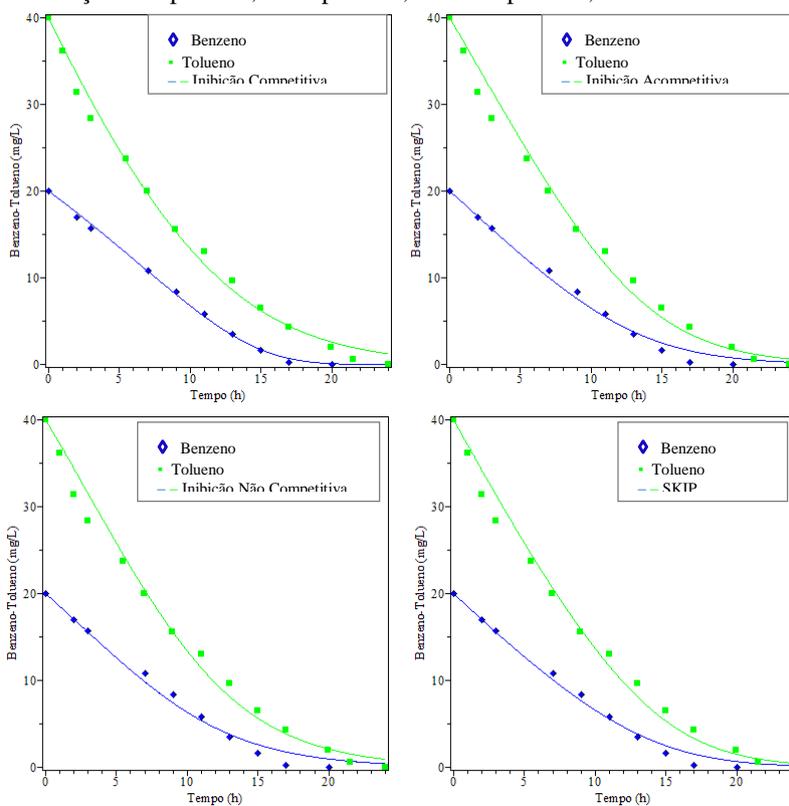


Figura B-10 – Curva de concentração do *o*-xileno e do tolueno, com a concentração inicial de $(40 X + 20 T)$ mg.L^{-1} , e os ajustes do modelo de inibição competitiva; acompetitiva; não competitiva; e modelo SKIP.

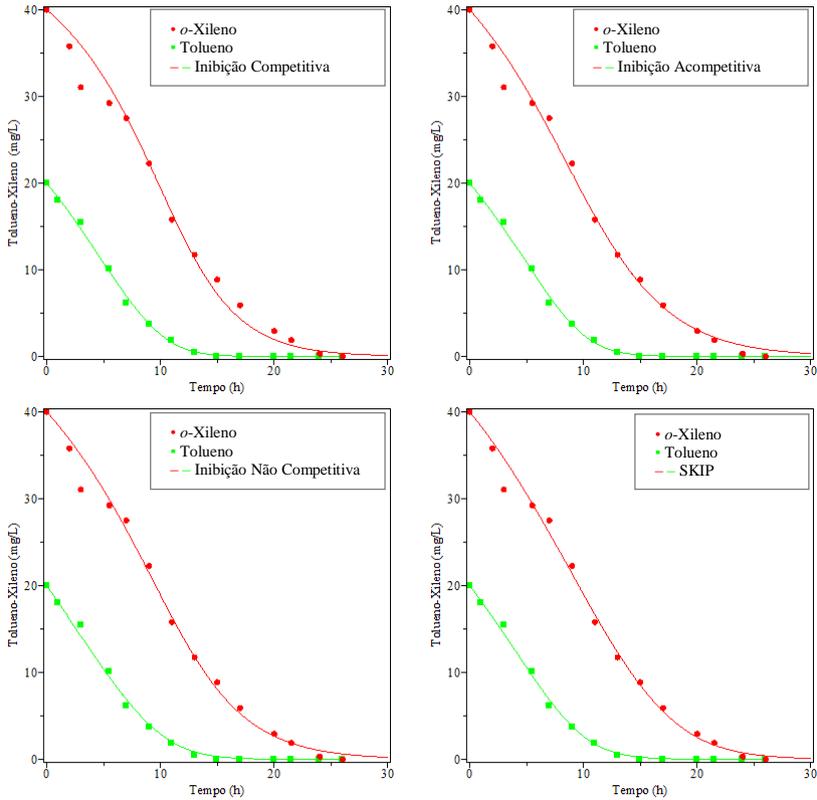


Figura B-11 – Curva de concentração do benzeno e do *o*-xileno, com a concentração inicial de (40 B + 20 X) mg.L⁻¹, e os ajustes do modelo de inibição competitiva; acompetitiva; não competitiva; e modelo SKIP.

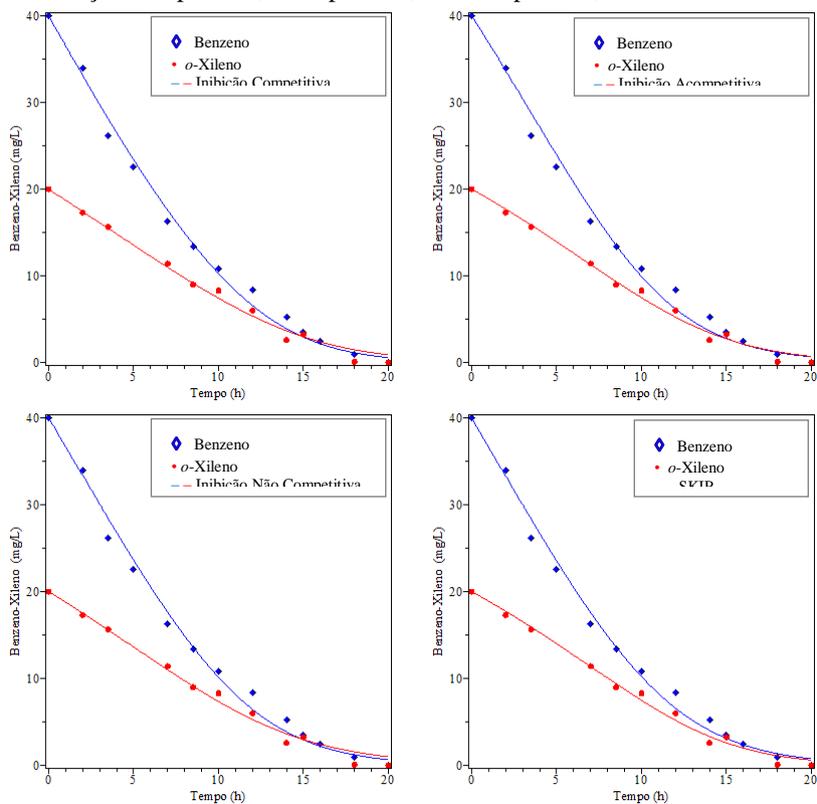


Figura B-12 – Curva de concentração do benzeno e do tolueno, com a concentração inicial de $(40 B + 20 T) \text{ mg.L}^{-1}$, e os ajustes do modelo de inibição competitiva; acompetitiva; não competitiva; e modelo SKIP.

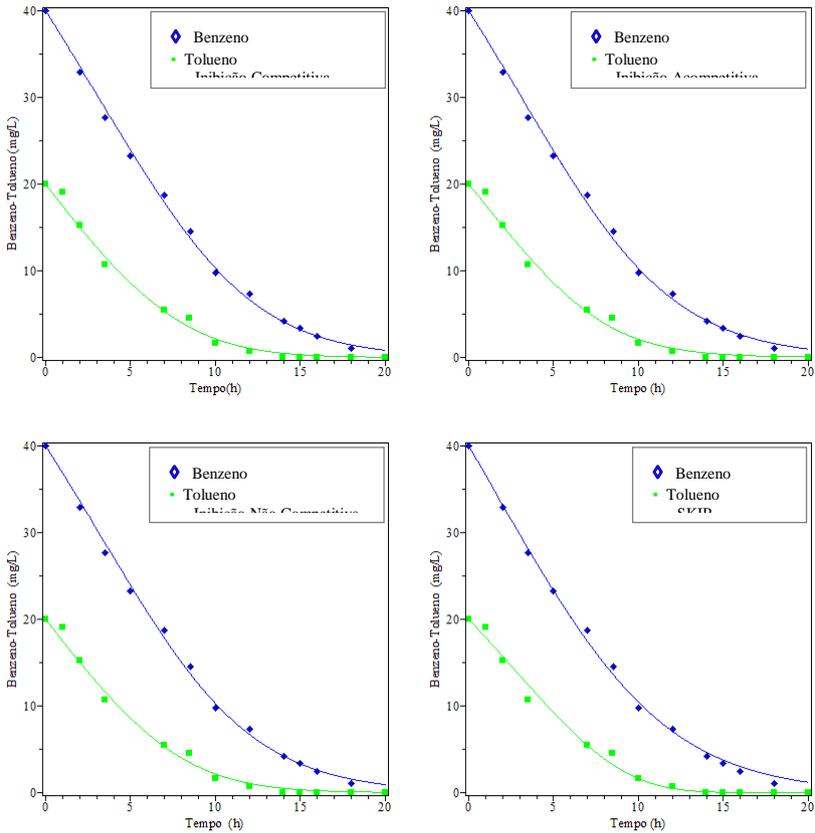


Figura B-13 – Curva de concentração do tolueno e do *o*-xileno, com a concentração inicial de (40 T + 20 X) mg.L⁻¹, e os ajustes do modelo de inibição competitiva; incompetitiva; não competitiva; e modelo SKIP.

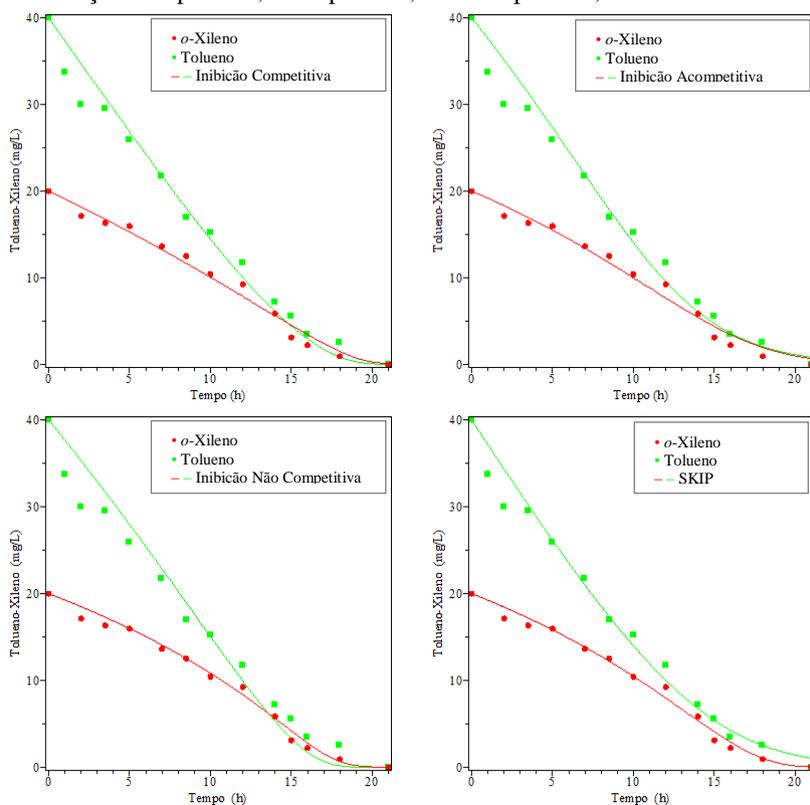


Figura B-14 – Curva de concentração do benzeno e do *o*-xileno, com a concentração inicial de 60 mg.L^{-1} de cada composto, e os ajustes do modelo de inibição competitiva; acompetitiva; não competitiva; e modelo SKIP.

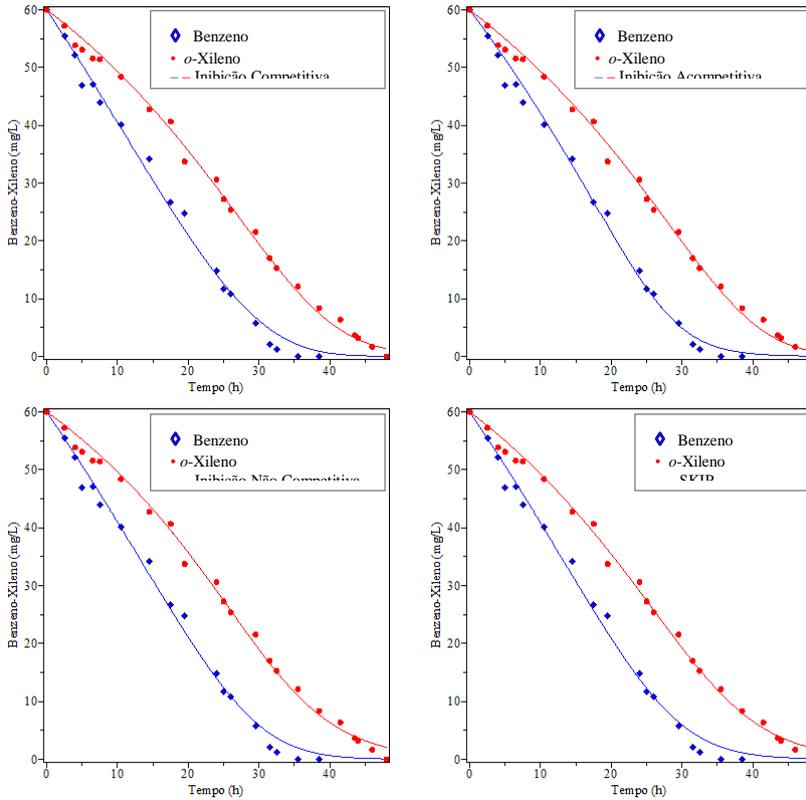


Figura B-15 – Curva de concentração do benzeno e do tolueno, com a concentração inicial de 60 mg.L^{-1} de cada composto, e os ajustes do modelo de inibição competitiva; acompetitiva; não competitiva; e modelo SKIP.

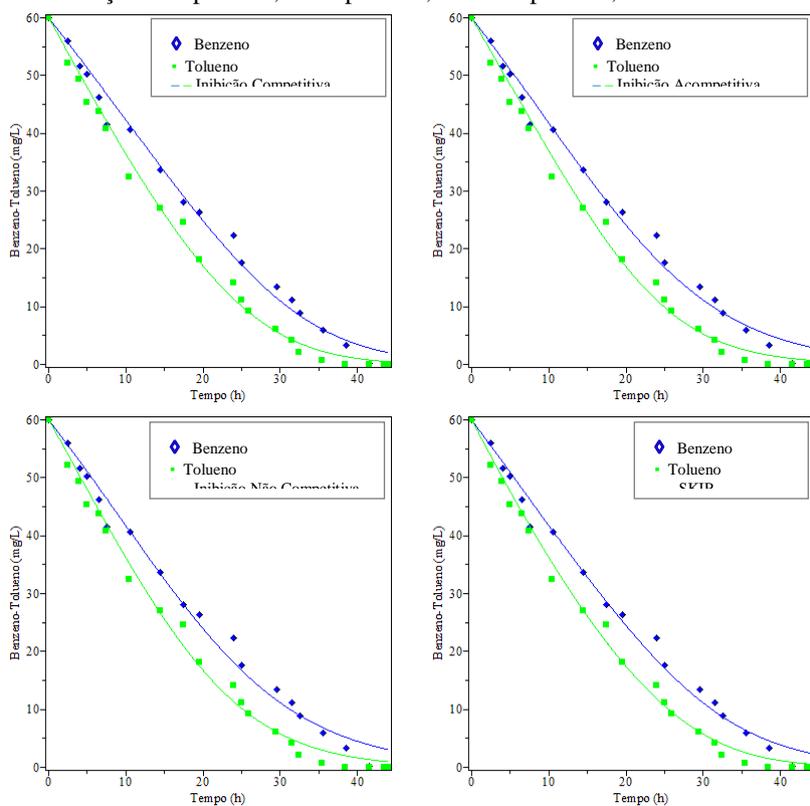


Figura B-16 – Curva de concentração do *o*-xileno e do tolueno, com a concentração inicial de 60 mg.L^{-1} de cada composto, e os ajustes do modelo de inibição competitiva; acompetitiva; não competitiva; e modelo SKIP.

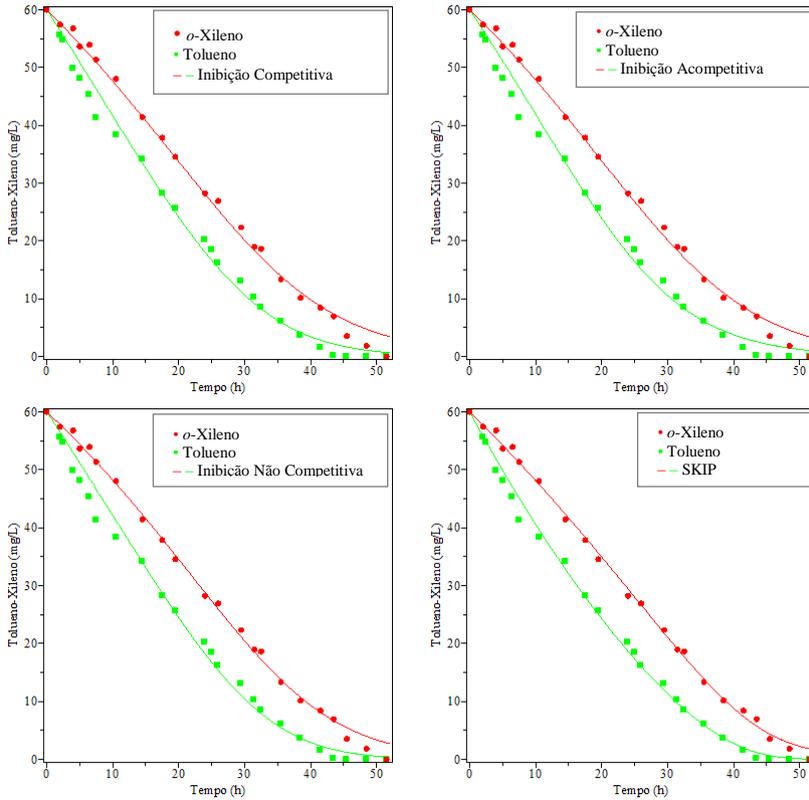


Figura B-17 – Curva de concentração do *o*-xileno e do benzeno, com a concentração inicial de $(60 X + 20 B)$ mg.L^{-1} , e os ajustes do modelo de inibição competitiva; acompetitiva; não competitiva; e modelo SKIP.

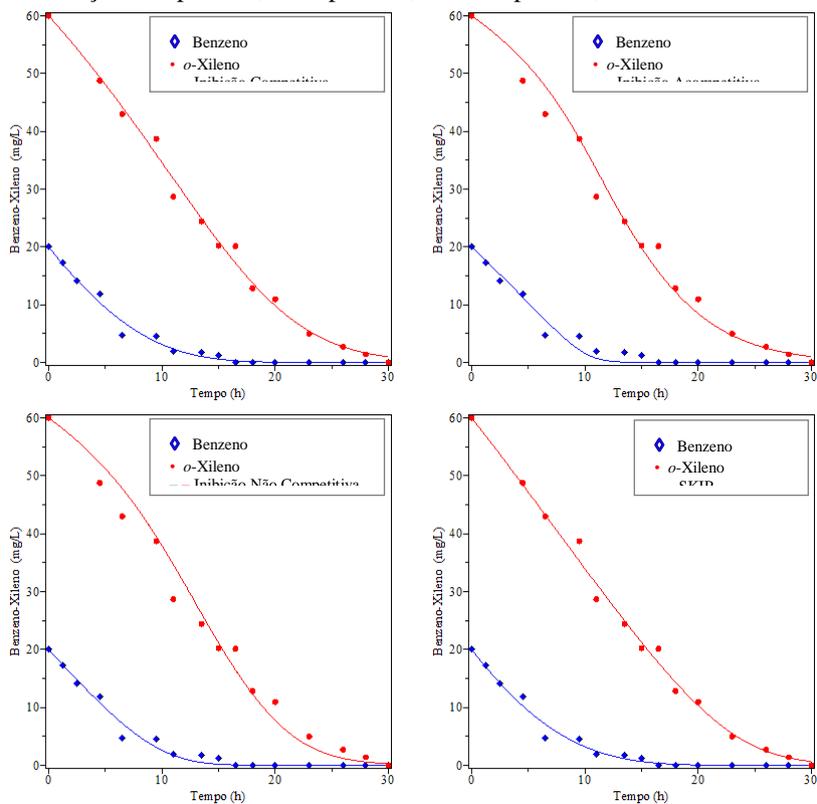


Figura B-18 – Curva de concentração do benzeno e do tolueno, com a concentração inicial de $(60\text{ T} + 20\text{ B})\text{ mg.L}^{-1}$, e os ajustes do modelo de inibição competitiva; acompetitiva; não competitiva; e modelo SKIP.

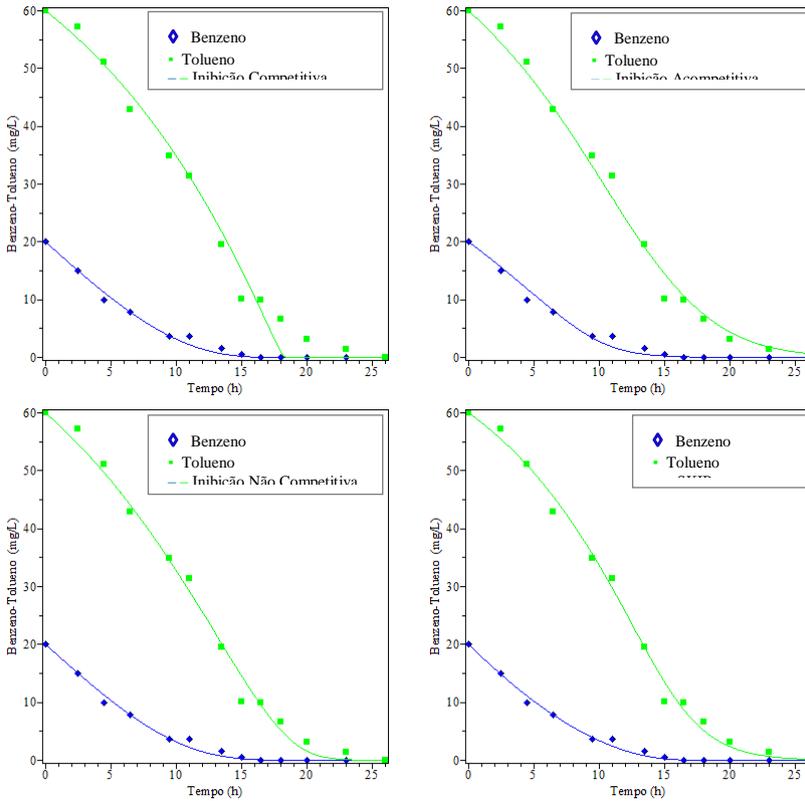


Figura B-19 – Curva de concentração do *o*-xileno e do tolueno, com a concentração inicial de (60 X + 20 T) mg.L⁻¹, e os ajustes do modelo de inibição competitiva; incompetitiva; não competitiva; e modelo SKIP.

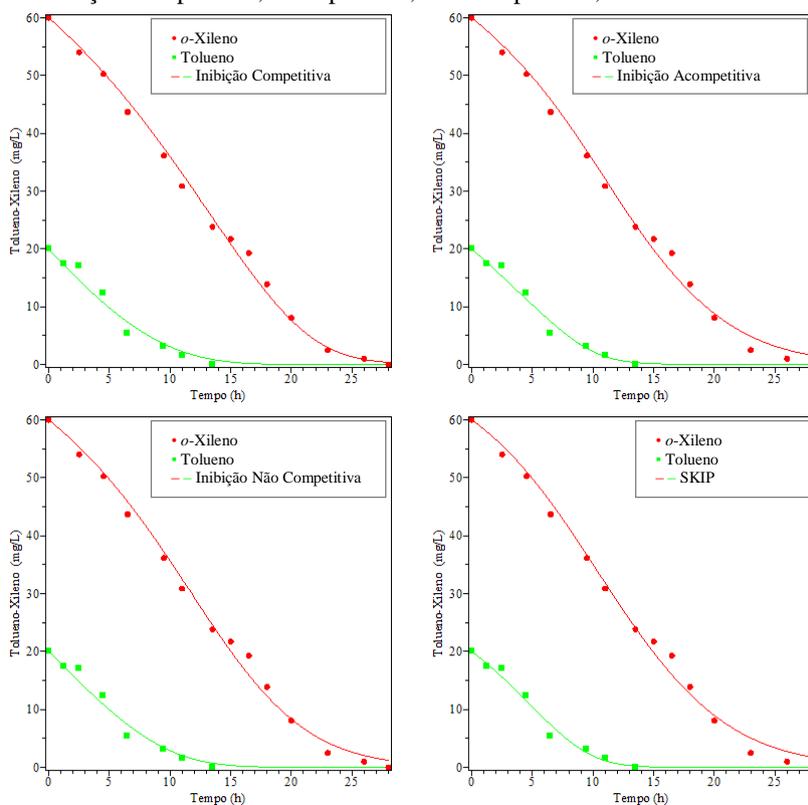


Figura B-20 – Curva de concentração do *o*-xileno e do benzeno, com a concentração inicial de $(60 \text{ B} + 20 \text{ X}) \text{ mg.L}^{-1}$, e os ajustes do modelo de inibição competitiva; acompetitiva; não competitiva; e modelo SKIP.

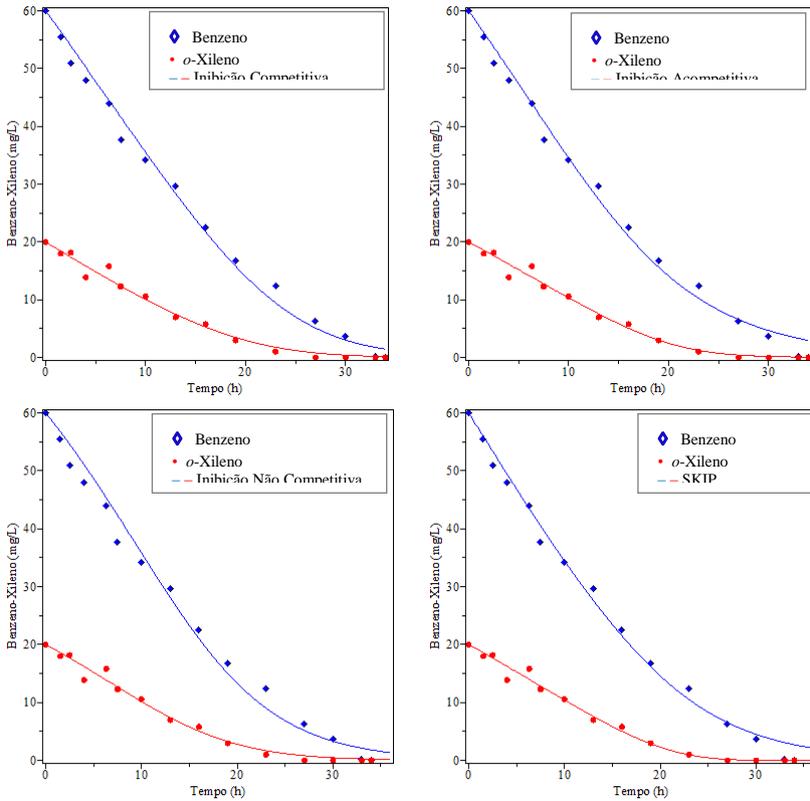


Figura B-21 – Curva de concentração do tolueno e do benzeno, com a concentração inicial de $(60 \text{ B} + 20 \text{ T}) \text{ mg.L}^{-1}$, e os ajustes do modelo de inibição competitiva; acompetitiva; não competitiva; e modelo SKIP.

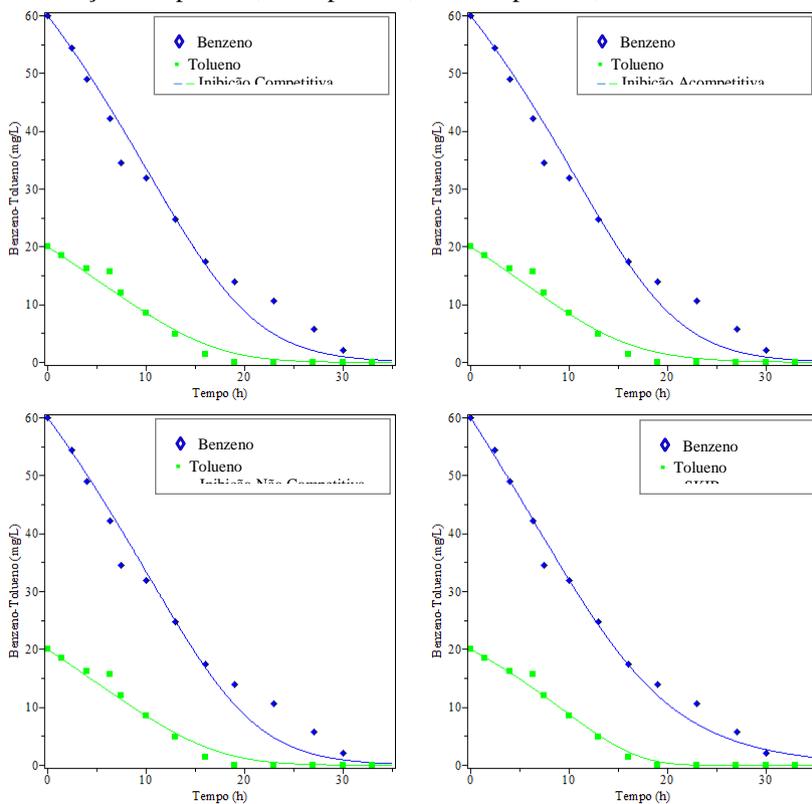


Figura B-22 – Curva de concentração do *o*-xileno e do tolueno, com a concentração inicial de $(60 T + 20 X)$ mg.L^{-1} , e os ajustes do modelo de inibição competitiva; acompetitiva; não competitiva; e modelo SKIP.

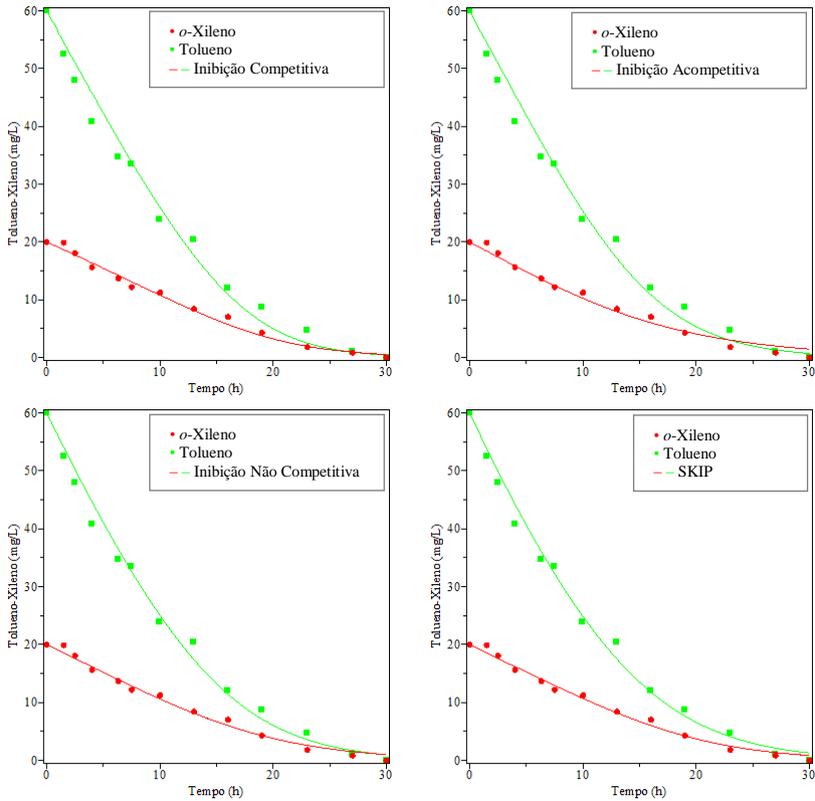


Figura B-23 – Curva de concentração do *o*-xileno e do benzeno, com a concentração inicial de (60 X + 40 B) mg.L⁻¹, e os ajustes do modelo de inibição competitiva; acompetitiva; não competitiva; e modelo SKIP.

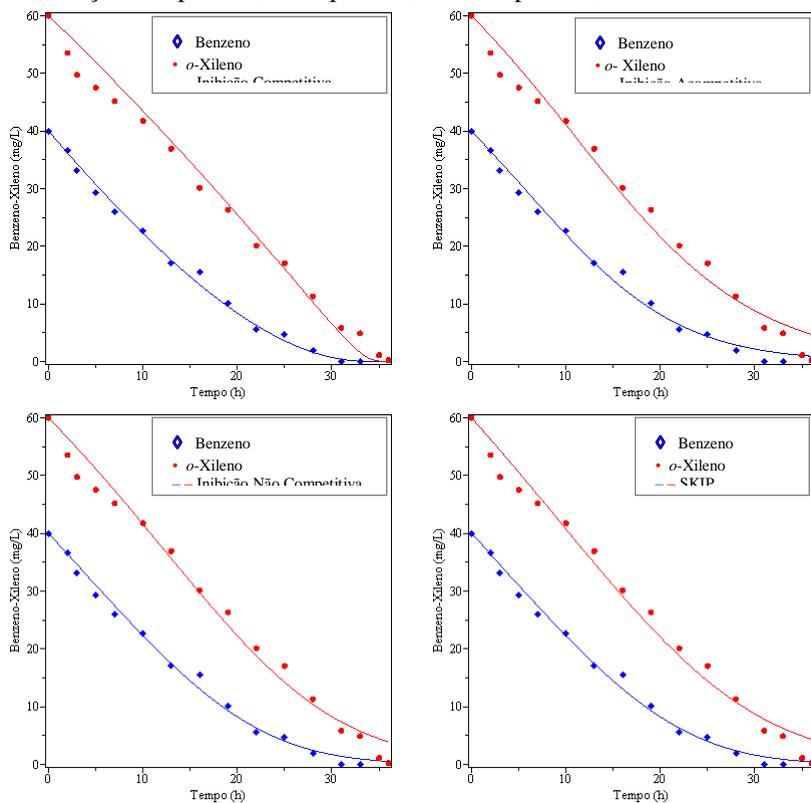


Figura B-24 – Curva de concentração do tolueno e do benzeno, com a concentração inicial de $(60\text{ T} + 40\text{ B})\text{ mg.L}^{-1}$, e os ajustes do modelo de inibição competitiva; acompetitiva; não competitiva; e modelo SKIP.

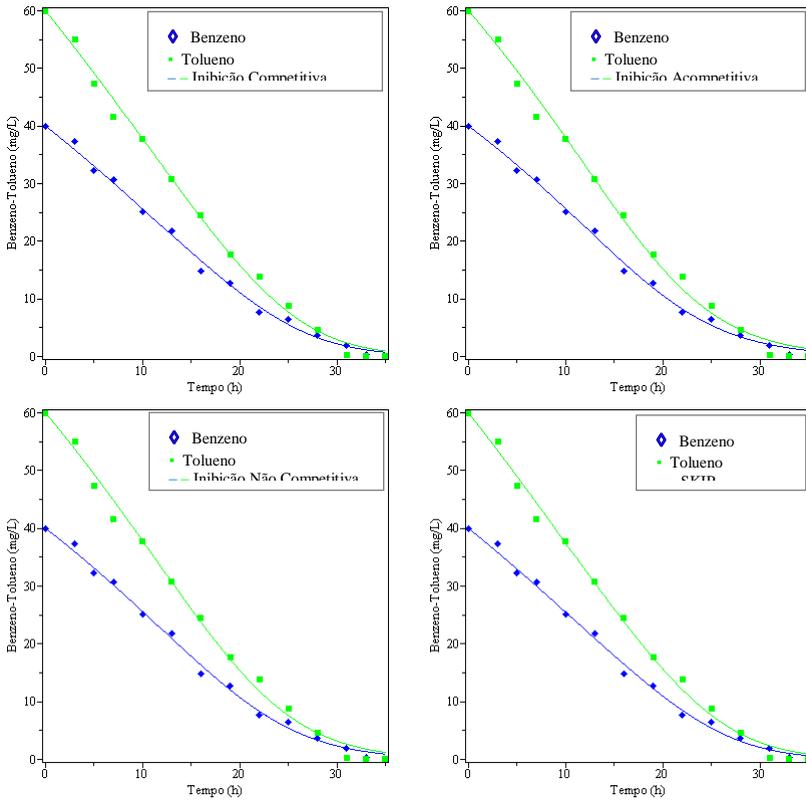


Figura B-25 – Curva de concentração do *o*-xileno e do tolueno, com a concentração inicial de (60 X + 40 T) mg.L⁻¹, e os ajustes do modelo de inibição competitiva; acompetitiva; não competitiva; e modelo SKIP.

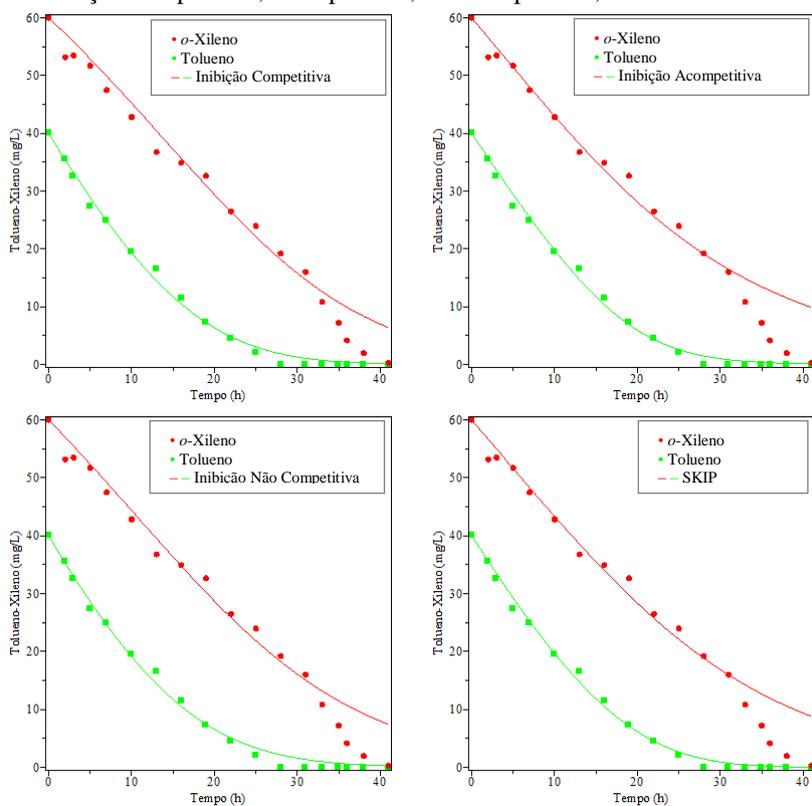


Figura B-26 – Curva de concentração do *o*-xileno e do benzeno, com a concentração inicial de $(60 \text{ B} + 40 \text{ X}) \text{ mg.L}^{-1}$, e os ajustes do modelo de inibição competitiva; acompetitiva; não competitiva; e modelo SKIP.

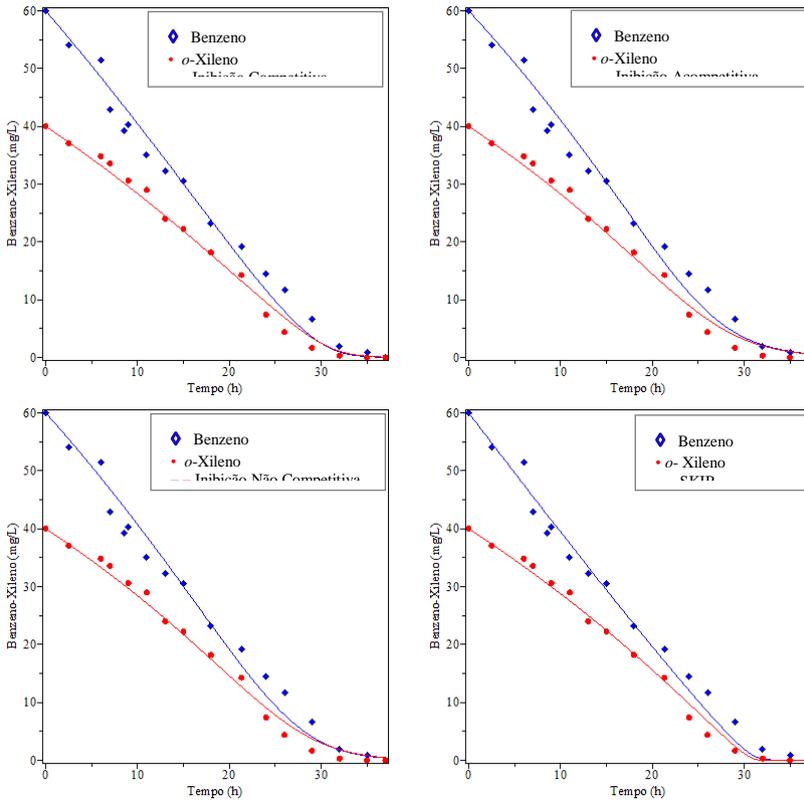


Figura B-27 – Curva de concentração do benzeno e do tolueno, com a concentração inicial de $(60 \text{ B} + 40 \text{ T}) \text{ mg.L}^{-1}$, e os ajustes do modelo de inibição competitiva; acompetitiva; não competitiva; e modelo SKIP.

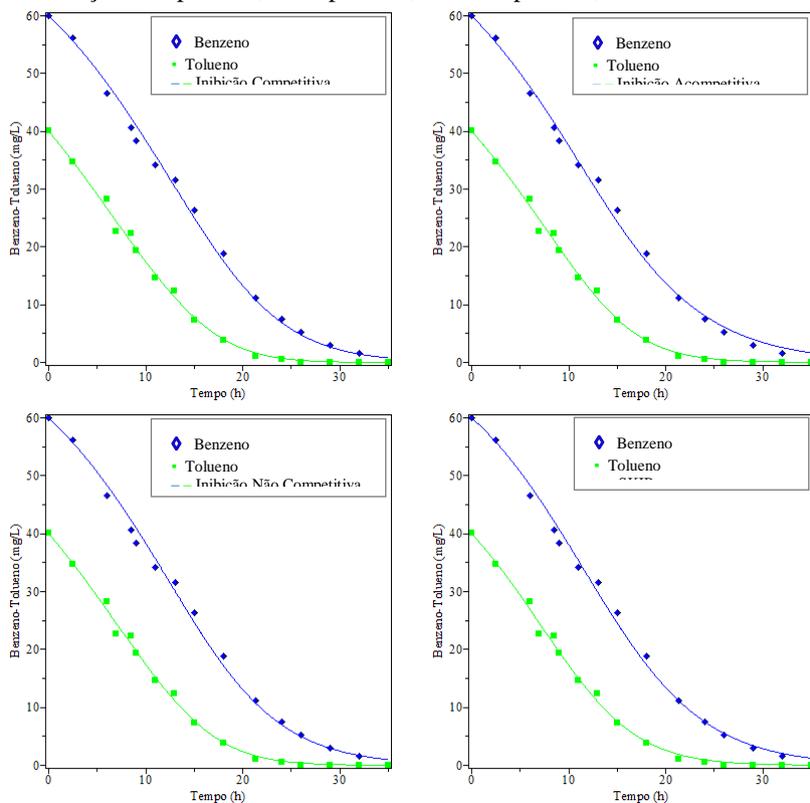
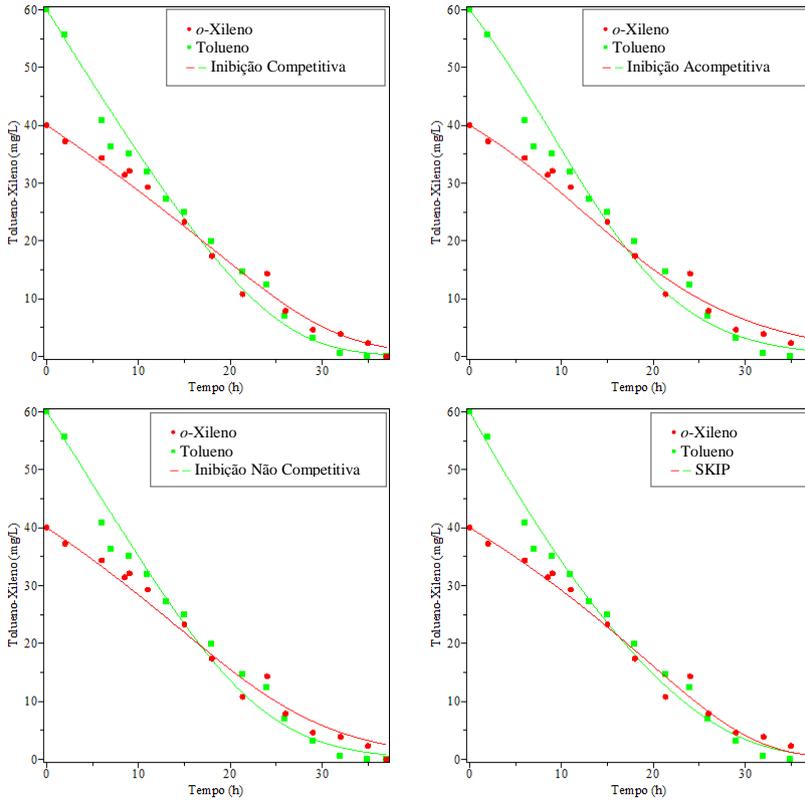


Figura B-28 – Curva de concentração do *o*-xileno e do tolueno, com a concentração inicial de (60 T + 40 X) mg.L⁻¹, e os ajustes do modelo de inibição competitiva; acompetitiva; não competitiva; e modelo SKIP.



Cinéticas de Biodegradação Tricomponente:

Figura B-29 – Curva de concentração dos BTX, com a concentração inicial de 20 mg.L^{-1} de cada composto, e os ajustes do modelo de inibição competitiva; acompetitiva; não competitiva; e modelo SKIP.

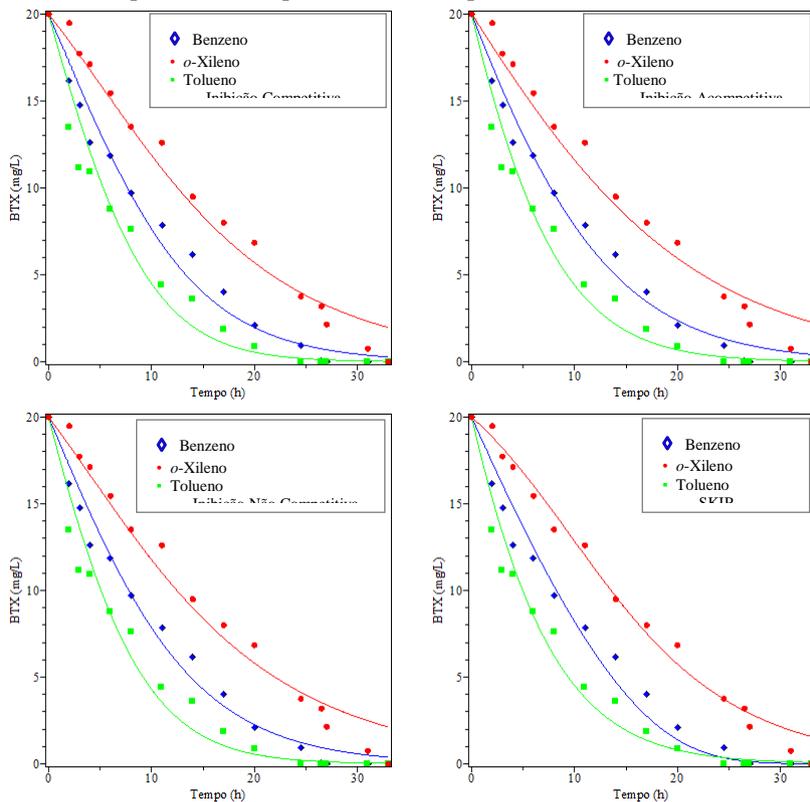


Figura B-30 – Curva de concentração dos BTX, com a concentração inicial de 40 mg.L^{-1} de cada composto, e os ajustes do modelo de inibição competitiva; acompetitiva; não competitiva e modelo SKIP.

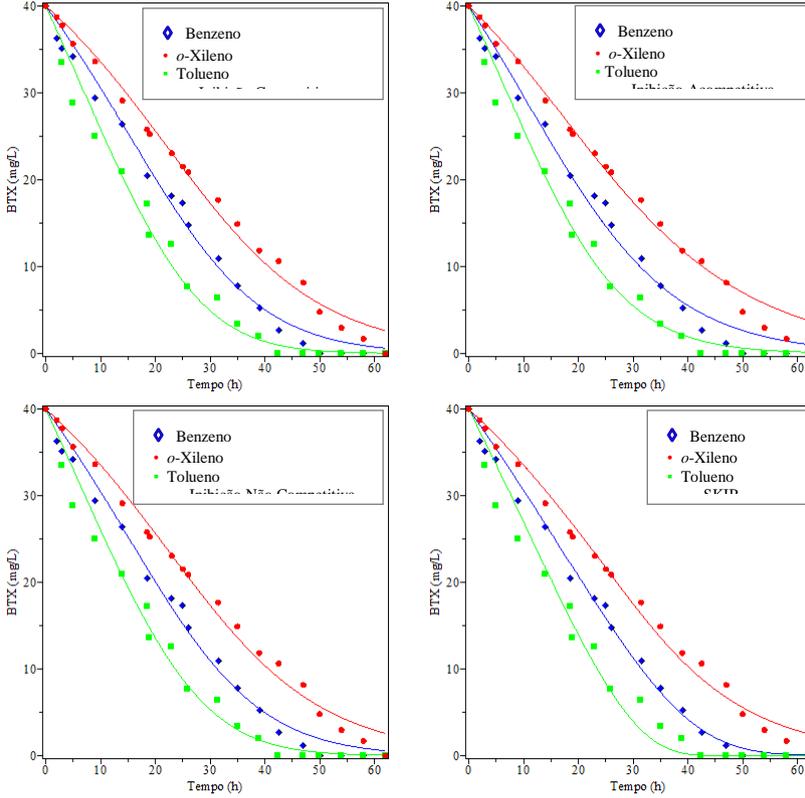


Figura B-31 – Curva de concentração dos BTX, com a concentração inicial de 60 mg.L^{-1} de cada composto, e os ajustes do modelo de inibição competitiva; acompetitiva; não competitiva e modelo SKIP.

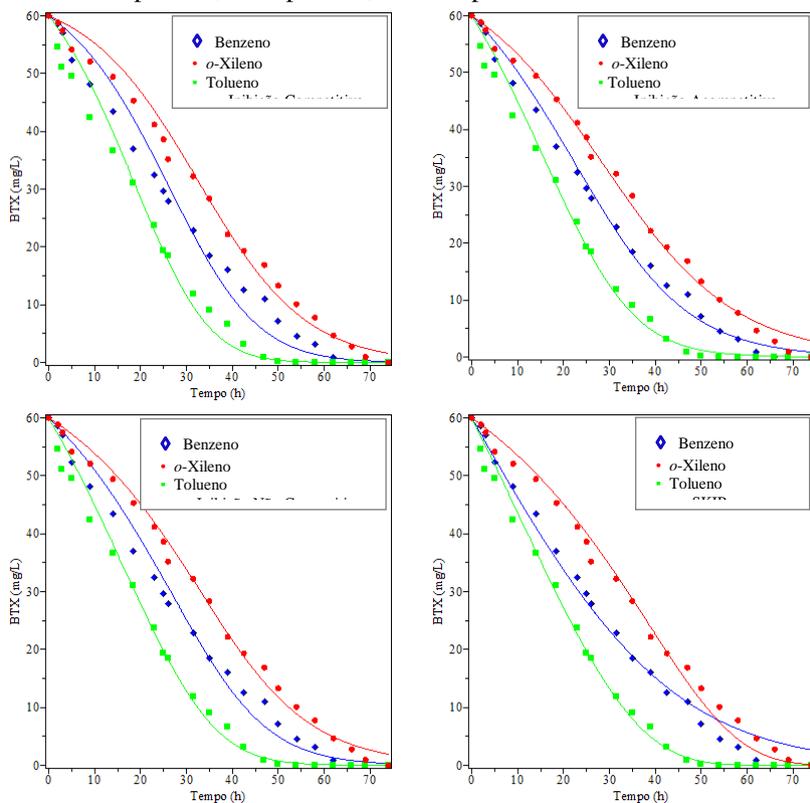


Figura B-32 – Curva de concentração dos BTX, com a concentração inicial de $(20 \text{ B} + 20 \text{ T} + 60 \text{ X}) \text{ mg.L}^{-1}$, e os ajustes do modelo de inibição competitiva; acompetitiva; não competitiva e modelo SKIP.

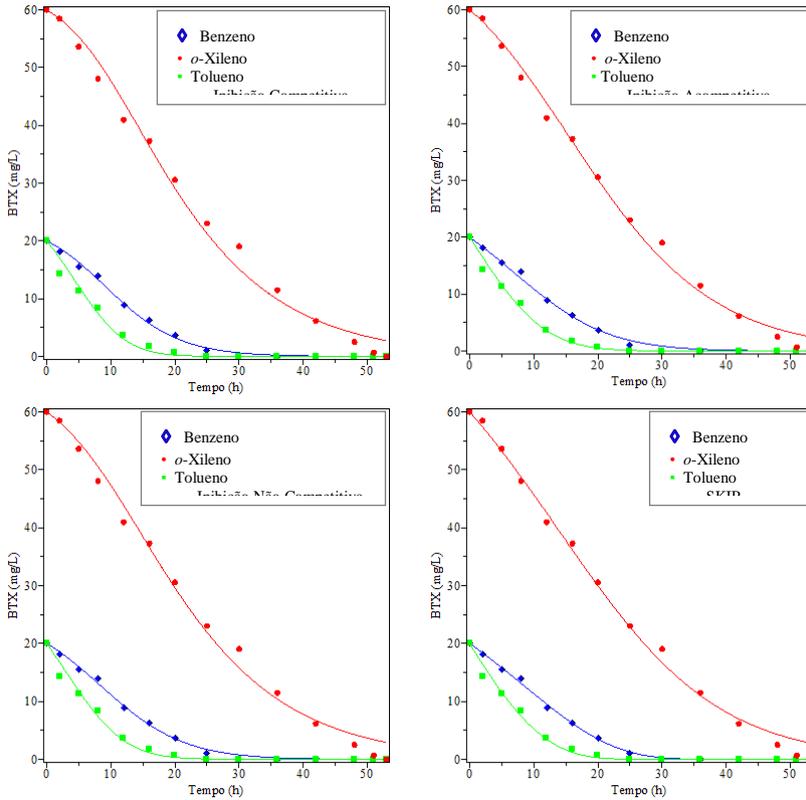


Figura B-33 – Curva de concentração dos BTX, com a concentração inicial de $(60\text{ T} + 20\text{ B} + 20\text{ X})\text{ mg.L}^{-1}$, e os ajustes do modelo de inibição competitiva; acompetitiva; não competitiva e modelo SKIP.

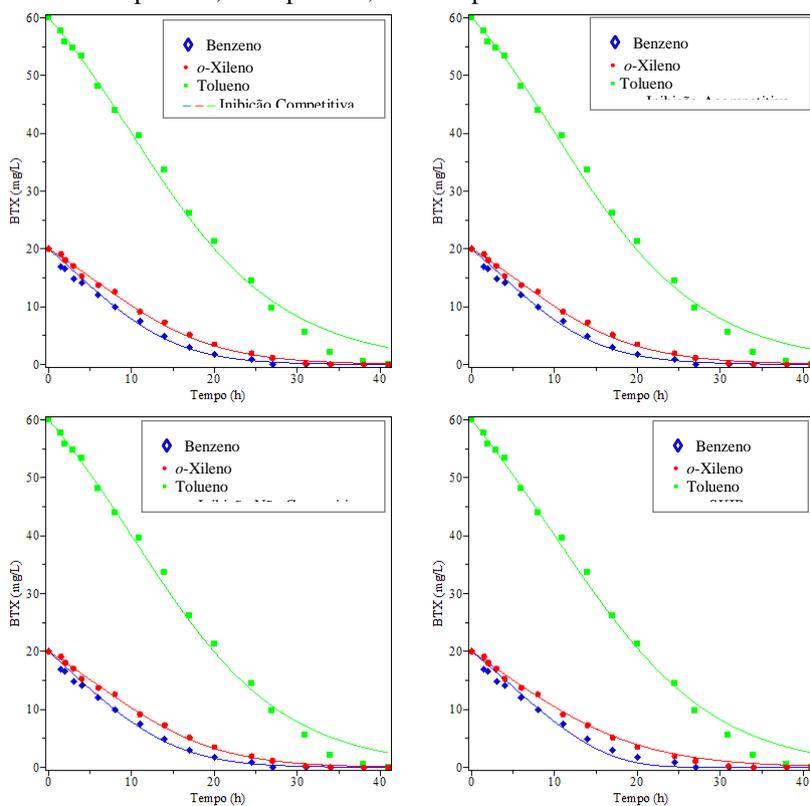


Figura B-34 – Curva de concentração dos BTX, com a concentração inicial de $(60\text{ T} + 60\text{ X} + 20\text{ B})\text{ mg.L}^{-1}$, e os ajustes do modelo de inibição competitiva; acompetitiva; não competitiva e modelo SKIP.

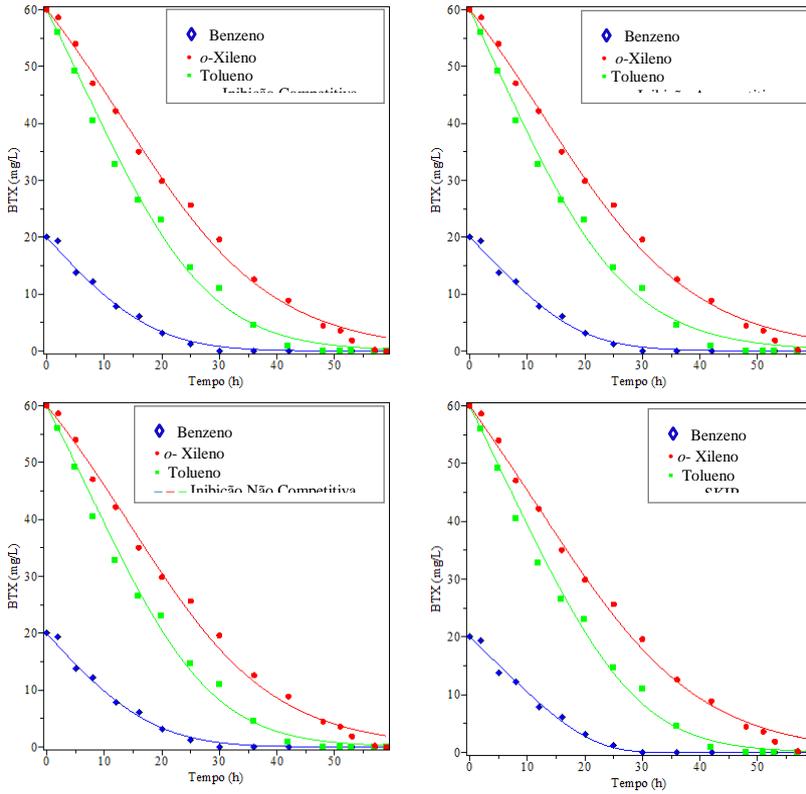


Figura B-35 – Curva de concentração dos BTX, com a concentração inicial de $(60 \text{ B} + 20 \text{ X} + 20 \text{ T}) \text{ mg.L}^{-1}$, e os ajustes do modelo de inibição competitiva; acompetitiva; não competitiva e modelo SKIP.

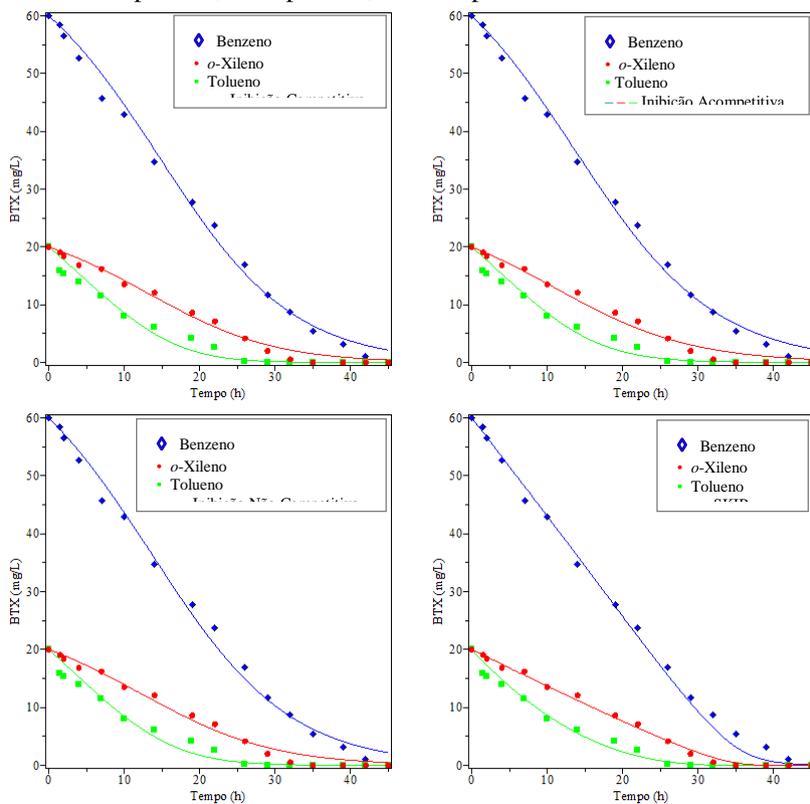


Figura B-36 – Curva de concentração dos BTX, com a concentração inicial de $(60 \text{ B} + 60 \text{ X} + 20 \text{ T}) \text{ mg.L}^{-1}$, e os ajustes do modelo de inibição competitiva; acompetitiva; não competitiva e modelo SKIP.

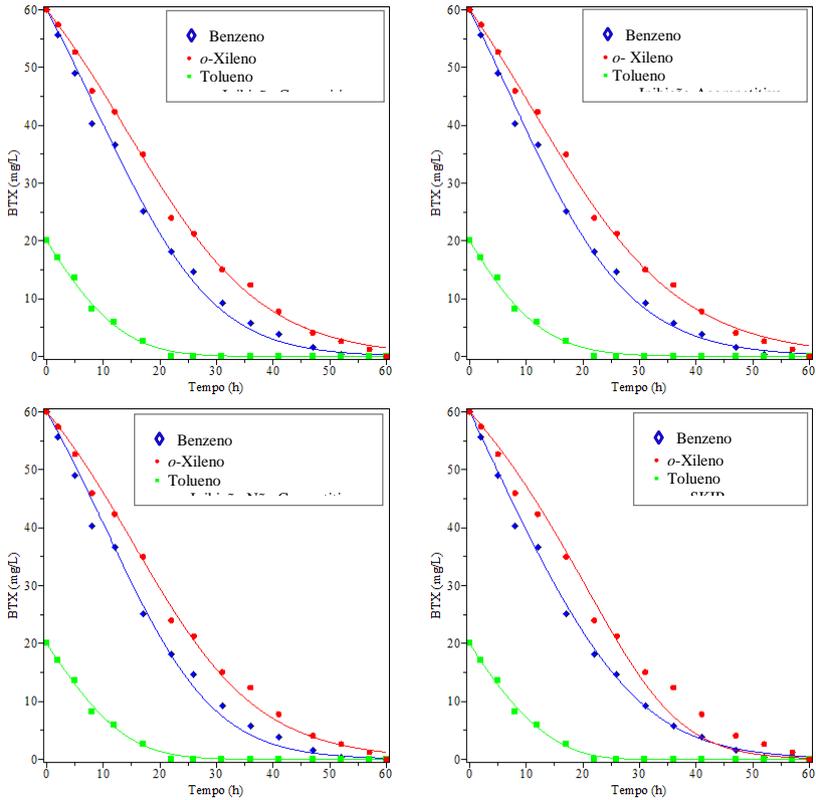
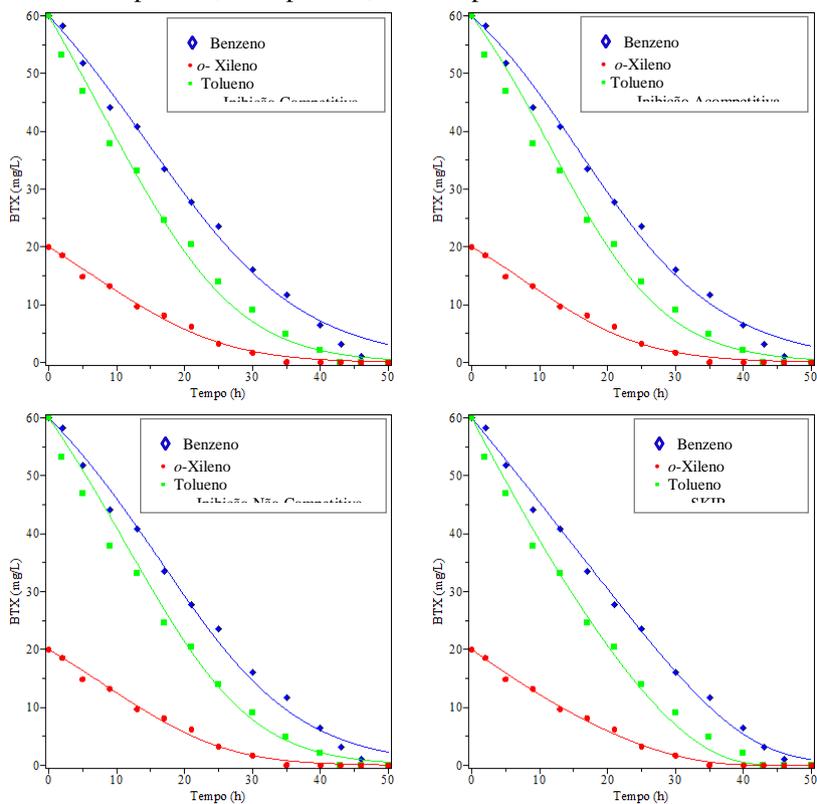


Figura B-37 – Curva de concentração dos BTX, com a concentração inicial de $(60 \text{ B} + 60 \text{ T} + 20 \text{ X}) \text{ mg.L}^{-1}$, e os ajustes do modelo de inibição competitiva; acompetitiva; não competitiva e modelo SKIP.



APÊNDICE C

ANÁLISES DE BIOLOGIA MOLECULAR

O procedimento abaixo, descrito por Fernandes (2009), foi utilizado para identificação das bactérias presentes nas amostras de biofilme.

Extração de DNA

A extração do DNA genômico, foi realizada utilizando-se o Kit de extração QIAamp DNA Stool Mini Kit (QIAGEN), de acordo com o protocolo fornecido pelo fabricante. A técnica de eletroforese em gel de agarose 1% (m.v⁻¹) foi utilizada para avaliar o produto resultante da extração do ácido nucleico.

“Reação em Cadeia da Polimerase” – PCR

A partir do DNA extraído das amostras, foram obtidos fragmentos de DNA do rRNA 16S, utilizando-se a técnica do PCR, a qual é realizada utilizando-se iniciadores (*primers*) específicos para DGGE, a fim de obter fragmentos do rRNA 16S.

Na reação de amplificação são utilizadas as seguintes soluções:

- 25 µL de tampão PCR 1X (contendo 2X PCR Buffer, 2X albumina sérica bovina - BSA, 3 mmol.L⁻¹ MgCl₂ - Invitrogen[®], 2,5 U Taq DNA polimerase - Invitrogen[®] e 0,4 mmol.L⁻¹ desoxiribonucleotídeos trifosfatos – dNTPs);
- 1 µL dos iniciadores (358F - 5' CGCCCGCCGCGCGCGGGCGGGGCGGGGCAC GGGGGCCTACGGGAGGCAGCAG3' e 517R - 5' ATTACCGCGGCTGCTGG 3');
- 1 µL de template (DNA extraído) e,
- 22 µL de água ultrapurificada previamente esterilizada em autoclave (120 °C durante 20 min.), completando um volume final de 50 µL.

As reações de amplificação foram executadas em termociclador (Mastercycler Eppendorf) sob as seguintes condições: 94 °C por 5

minutos; 35 ciclos (desnaturação a 95 °C por 45 segundos, anelamento a 55 °C por 1 minuto, extensão a 72 °C por 1 minuto), extensão final a 72 °C por 10 minutos e resfriamento a 4 °C.

A análise dos produtos amplificados foi realizada por eletroforese em gel de agarose 2% (Invitrogen[®]), corado com brometo de etídio (0.5 µg.mL⁻¹) (Sigma[®]) em tampão TAE 1X (40 mM Tris; 19 mM ácido acético glacial; 1 mM EDTA) e visualizados sob luz UV. O tamanho dos fragmentos amplificados foi determinado por comparação com o marcador molecular 1000 pares de base (1kb) separados a cada 100 pares de base (pb) (Cenbiot[®]).

Eletroforese em gel de gradiente desnaturante (DGGE)

O produto de PCR em gel de agarose foi colocado na cuba de DGGE para a separação dos segmentos amplificados. Após a separação, o DNA contido em cada banda obtida foi recolhido, com o auxílio de uma micropipeta estéril. O conteúdo recolhido foi diluído em 20 µL de água ultrapurificada, previamente esterilizada em autoclave (120 °C por 20 min), e posteriormente utilizado como template no produto de PCR que foi purificado para ser usado nas análises de sequenciamento.

Com a finalidade de separar amostras de 200 a 400 pb, preparou-se um gel de acrilamida/bis acrilamida na concentração de 8% (v.v⁻¹). Utilizou-se um gradiente de 25 e 55%, a partir de soluções estoques, previamente preparadas, de 0 e 100% (de acordo com o protocolo do fabricante), conforme apresentado na Tabela C.1. As soluções foram esterilizadas por filtração em sistema Milipore e membrana de 0,22 µm, previamente esterilizados em autoclave a 120 °C por 20 min, e armazenadas sob refrigeração em frascos âmbar, com validade das soluções de 30 dias.

Tabela C.1 – Reagentes e volumes utilizados na preparação das soluções desnaturantes.

Reagente	Solução 0 % (v.v ⁻¹)	Solução 100 % (v.v ⁻¹)
Acrilamida/bisacrilamida 40%*	20 mL	20 mL
Tampão TAE 50X	2 mL	2 mL
Formamida	-	40 mL
Uréia	-	42 g
Água ultrapurificada	Para 100 mL	Para 100 mL

*(m.v⁻¹)

As soluções desnaturantes de 25 e 55% (v.v⁻¹) foram preparadas, adicionando-se a cada uma das soluções desnaturantes, persulfato de amônia (APS) 10% (m.v⁻¹) e tetrametiletenodiamina (TEMED), ambos na concentração de 0,09% (m.v⁻¹). Após a solidificação do gel (aproximadamente 1 h), as placas eram transferidas para cuba de DGGE. Nesta cuba foram adicionados 7 L de TAE 1X. A temperatura de “corrida” do gel era constante (60 °C), voltagem de 130 V, com duração de 4 h e 30 min. Após o término da “corrida”, o gel foi retirado da cuba e imerso por 20 min. em solução de brometo de etídio a 0,5 µg.mL⁻¹ em tampão TAE 1X e posteriormente observado em transluminador com lâmpada UV.

Para a amplificação do DNA das bandas separadas por DGGE foi utilizada a técnica de PCR nas mesmas condições citadas anteriormente, porém com alteração da concentração do template, uma vez que o mesmo já estava diluído em água ultrapurificada. Nesta reação de amplificação foram utilizados 15 µL de template.

Purificação do produto PCR

O produto obtido por PCR foi purificado utilizando-se isopropanol (75%). Para avaliar o produto resultante da purificação utiliza-se a técnica de eletroforese em gel de agarose 2 % (m.v⁻¹). Após esta etapa de purificação a amostra de DNA purificada é enviada para o sequenciamento, possibilitando desta maneira a identificação da diversidade microbiana presente no consórcio bacteriano. O sequenciamento foi realizado no laboratório ACTGene Análises Moleculares, do Centro de Biotecnologia da Universidade Federal do Rio Grande do Sul (UFRGS) utilizando o equipamento ABI-PRISM 3100 Genetic Analyzer. Todas as sequências de DNA foram comparadas pela similaridade com as espécies presentes no GeneBank pela pesquisa BLAST.

Sequenciamento do produto PCR

Após a purificação do produto PCR, as amostras foram encaminhadas para o sequenciamento. O sequenciamento foi realizado na empresa ACTGene Análises Moleculares Ltda. (Centro de Biotecnologia, UFRGS, Porto Alegre, RS) utilizando o sequenciador automático *ABI-PRISM 3100 Genetic Analyzer* armado com capilares de 50 cm e polímero POP6 (Applied Biosystems). Os DNA-moldes (30 a

45 ng) foram marcados utilizando-se 3,2 pmol do *primer* 358F - 5' CGCCCGCCGCGCGCGGGCGGGGCGGGGGCACGGGGG GCCTACGGGAGGCAGCAG3' e 517R - 5' ATTACCGCGGCTGCTGG 3' e 3 µL do reagente *BigDye Terminator v3.1 Cycle Sequencing RR-100* (Applied Biosystems) em um volume final de 10 µL. As reações de marcação foram realizadas em termociclador *GeneAmp PCR System 9700* (Applied Biosystems) com uma etapa de desnaturação inicial a 96 °C por 3 min seguida de 25 ciclos de 96 °C por 10 seg, 55 °C por 5 seg e 60 °C por 4 min. Uma vez marcadas, as amostras foram purificadas pela precipitação com isopropanol a 75% e lavagem com etanol a 60%. Os produtos precipitados foram diluídos em 10 µL de formamida Hi-Fi (Applied Biosystems), desnaturados a 95 °C por 5 min, resfriados em gelo por 5 min e eletroinjetados no sequenciador automático. Os dados de sequenciamento foram coletados utilizando-se o programa *Data Collection v 1.0.1* (Applied Biosystems) com os parâmetros *Dye Set* "Z"; *Mobility File* "DT3100POP6{BDv3}v1.mob"; *BioLIMS Project* "3100_Project1"; *Run Module 1* "StdSeq50_POP6_50cm_cfv_100"; e *Analysis Module 1* "BC-3100SR_Seq_FASTA.saz" (texto cedido pela ACTGene Análises Moleculares Ltda, maio de 2012).