

REMOÇÃO DE POLUENTES LÍQUIDOS EM REATOR DE LEITO FLUIDIZADO COM BIOFILME

Heloisa de Lima Brandão

Universidade Federal de Santa Catarina
Departamento de Engenharia Química e Engenharia de Alimentos
Caixa Postal 476 – Campus Universitário, CEP 88.040-900, Florianópolis, SC, Brasil.
E-mail: heloisa@labsin.ufsc.br

Antônio Augusto Ulson de Souza

Universidade Federal de Santa Catarina
Departamento de Engenharia Química e Engenharia de Alimentos
Caixa Postal 476 – Campus Universitário, CEP 88.040-900, Florianópolis, SC, Brasil.
E-mail : augusto@enq.ufsc.br

Selene Maria Arruda Guelli Ulson de Souza

Universidade Federal de Santa Catarina
Departamento de Engenharia Química e Engenharia de Alimentos
Caixa Postal 476 – Campus Universitário, CEP 88.040-900, Florianópolis, SC, Brasil.
E-mail: selene@enq.ufsc.br

Resumo. Neste trabalho é desenvolvido um modelo de uma única equação que descreve o perfil de concentração de substrato em um biorreator de leito fluidizado, considerando-se os efeitos de dispersão, convecção e reação na fase líquida, bem como difusão e reação dentro do biofilme. O modelo leva em consideração as diferentes escalas de heterogeneidade: a primeira escala, o reator, constituído de biopartículas e fluido; e, a segunda – biofilme - constituída pelos microrganismos e matriz extracelular. Aplicando-se o método da média no volume para as diferentes escalas sucessivamente, é possível obter uma única equação diferencial para descrever a concentração no reator desde que a condição de equilíbrio mássico local seja válida. No modelo, em seus coeficientes, tem-se informações das escalas anteriores. A modelagem é aplicada ao processo de desnitrificação em um biorreator de leito fluidizado com suporte de areia e fonte de carbono etanol, a fim de obter o perfil de concentração de nitrato e nitrito no interior do biorreator, para diferentes vazões de recirculação. Os resultados numéricos são comparados aos resultados experimentais apresentados na literatura apresentando boa concordância.

Palavras chave: biofilme, biorreator de leito fluidizado, desnitrificação, método da média no volume, transferência de massa.

1. Introdução

Na área de tratamento de efluentes domésticos e industriais, vários fatores têm levado a que os pesquisadores busquem novas tecnologias. Entre estes fatores, pode-se apontar: a busca por processos mais eficientes, atendimento das exigências por parte dos órgãos ambientais; a necessidade de processos menos onerosos; menor espaço físico a ser ocupado; e menor custo de instalação e manutenção.

A aplicação de processos com biomassa aderida (biofilme), na área de tratamento de efluentes, está se tornando cada vez mais popular devido às suas vantagens com relação aos processos tradicionais: alta concentração de biomassa, que possibilita operar com maior carga; a redução de dimensões das instalações de tratamento; e a eliminação das etapas de separação e reciclo de sólidos (Lazarova e Manem, 1994).

O biofilme pode ser definido como um conjunto de microrganismos e de produtos extracelulares que se aderem sobre um suporte sólido, formando uma camada volumosa e espessa, com uma estrutura externa não totalmente regular e uniforme. Sua composição química, tanto inorgânica, quanto orgânica, é função da composição do substrato.

O grande interesse em entender a formação de biofilmes, tanto no que diz respeito a sua utilização, como a sua destruição, deve-se ao fato de que, em geral, a biomassa, quando aderida, pode apresentar maior atividade, ou seja, apresentar maior taxa de crescimento e de utilização do substrato, em relação à biomassa livre (Costa, 1989). Este fenômeno é, em algumas vezes, atribuído a modificações fisiológicas sofridas pelas células aderidas; em outras, ao favorecimento de trocas no ambiente celular, em razão do aumento da concentração local de nutrientes e enzimas; ou, ao efeito seletivo da matriz polimérica extracelular do biofilme em relação a substâncias inibidoras ou tóxicas (Barthel, 1998). Pesquisas demonstraram que as culturas aderidas são menos afetadas, que as culturas suspensas, pelas variações ambientais: temperatura, pH, concentração de nutrientes, produtos metabólitos e substâncias tóxicas.

Outro aspecto importante é que o biofilme é um ecossistema, no qual coabitam muitas espécies de microrganismos as quais são sujeitas a interações, tais como simbiose ou competição por espaço e nutrientes. Isto é devido às constantes

variações ambientais dentro do biofilme, como concentração de substâncias, de aceptores de elétrons e de produtos intermediários (Bishop et al., 1995; Bishop, 1997 e Wanner e Gujer, 1986).

A fixação de microrganismos sobre uma superfície é resultante de fenômenos físicos, químicos e biológicos, sendo que os principais fatores que afetam sua formação e manutenção são: características do suporte, espécie de microrganismos, características da fase líquida, condições fluidodinâmicas. Estes mesmos fatores também afetam a estrutura do biofilme: densidade, porosidade e forma da superfície (Bergamasco, 1996; Van Loosdrecht et al., 1995; Snape et al., 1995).

Os reatores com biomassa aderida caracterizam-se por apresentar distintas fases: uma líquida, contínua, e outra sólida, formada por microrganismos aderidos ao suporte. Diversos são os tipos de reatores que utilizam biomassa aderida: filtro biológico de percolação (“trickling filters”); biofiltros ou filtros submersos; discos biológicos (“rotating biological contactor”); reatores de leito expandido, fluidizado e “airlift”.

Os reatores de leito fluidizado para tratamento de efluentes surgiram na década de setenta. A partir daí, eles vêm sendo empregados em processos anaeróbios, aeróbios, de nitrificação e desnitrificação. As vantagens que eles apresentam são a grande área de transferência de massa entre as fases e a não colmatação do leito (Lazarova e Manem, 1994). Um processo que tem sido largamente estudado utilizando biorreatores de leito fluidizado é o processo de desnitrificação (Boaventura e Rodrigues, 1988; Coelho et al., 1992 e Green et al., 1995).

A desnitrificação é o processo biológico no qual microrganismos (bactérias facultativas), em condições anaeróbias, utilizam matéria orgânica como doadoras de elétrons e como fonte de carbono para o crescimento celular e os íons nitrato e nitrito como aceptor de elétrons, reduzindo numa primeira etapa nitrato a nitrito e numa segunda etapa este para óxido nítrico, óxido nitroso e nitrogênio gasoso (Shrimali e Singh, 2001).



A contaminação de águas pelo nitrato e nitrito é devida ao uso indiscriminado e sem controle de fertilizantes, o que tem contaminado as reservas de águas subterrâneas e a descarga de águas residuárias industriais (acabamento de metais, produção de fertilizantes, papel e produtos de origem animal) e domésticas brutas ou não bem tratadas em rios ou sobre solos.

Esses íons são prejudiciais ao ambiente e em águas para consumo humano sendo que concentração maior que 50mgNO₃/L é um risco à saúde pública. Portanto, a eliminação desses íons não se restringe apenas a processos de tratamento de águas residuárias industriais e domésticas, mas também, em processos de tratamento de águas para consumo humano, pois esses têm aparecido em concentrações elevadas em águas superficiais e subterrâneas (percolação desses contaminantes através do solo).

Visando conhecer o processo utilizando biomassa aderida, muitos pesquisadores vêm desenvolvendo modelos para descrever a transferência de massa com reação bioquímica e o crescimento do biofilme (Wanner e Gujer, 1986; Wanner e Reichert, 1996; Wood e Whitaker, 1998 e 1999), bem como para prever o desempenho dos diferentes tipos de reatores com biofilmes (Rittmann, 1982; Coelho e Rodrigues, 1995; Sun et al., 1998; Shahalam et al., 1996).

Na maioria dos modelos, a principal hipótese assumida é de que o biofilme pode ser tratado como contínuo, o que leva, segundo Wood e Whitaker (1998 e 1999), à perda de importantes informações sobre o fenômeno que ocorre na microescala e sua influência na descrição do comportamento do biofilme na macroescala. Portanto, assumindo o biofilme como um sistema multifásico, é possível demonstrar o papel importante que a estrutura do biofilme tem na determinação dos coeficientes efetivos que descrevem o processo de difusão e reação em uma escala macroscópica.

Um reator com biomassa fixa é caracterizado por diversas escalas de heterogeneidade, apresentadas na Fig.1: a primeira escala, considerada macroescala ou escala de projeto, é formada por sólidos - denominada biopartícula - e fluido, que compõem o reator. A microescala envolve o biofilme propriamente dito, cuja espessura é grande em relação ao microrganismo. O biofilme é considerado como um sistema de duas fases: as células microbianas e a matriz líquida que envolve estas células. Desta forma, ao considerar os microrganismos e matriz extracelular como fases contínuas, é possível obter a equação governante para o biofilme utilizando o método da média no volume. Aplicando-se a média no volume para as diferentes escalas sucessivamente, é possível obter um modelo que descreve a concentração ao longo do reator, no qual, em seus coeficientes, tem-se informações das escalas anteriores.

2. Formulação proposta

2.1. Formulação da microescala.

Para o propósito deste trabalho, a microescala - escala biofilme- é composta de uma fase fluida, e uma sólida (células microbianas), a qual é “rígida” e “impermeável”. Um volume de controle representativo desta escala está ilustrado na Fig. 1, onde a fase líquida é denominada fase- γ e o sólido (células microbianas) de fase- k ; a interface $\gamma-k$ é a superfície da célula onde ocorre a reação. É importante salientar que a dimensão da escala do biofilme - dada pela espessura do biofilme - é muito maior que a dimensão do microrganismo.

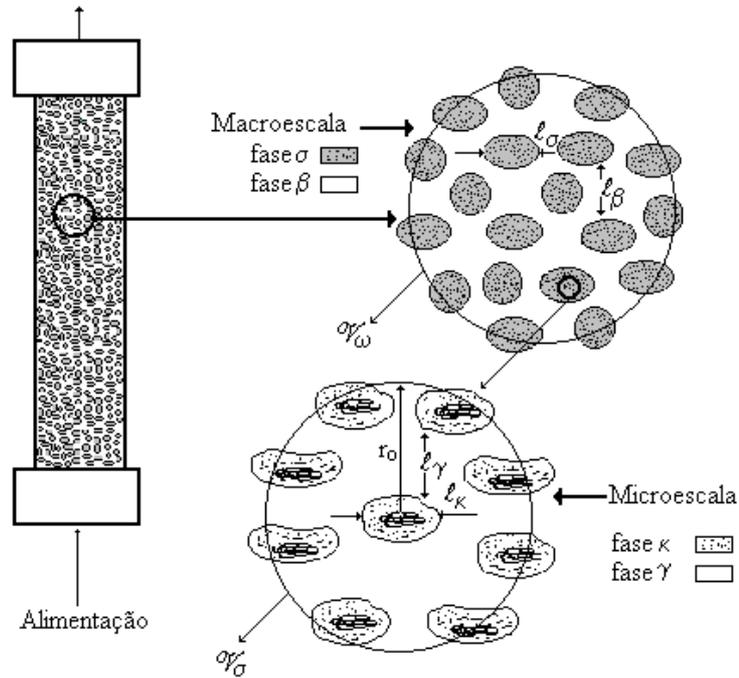


Figura 1. Esquema representativo de um reator com biofilme – apresentação das diferentes escalas.

A equação governante e as condições de contorno e inicial para este problema podem ser escritas como:

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

$$\text{C.C.1 } -\mathbf{n}_{\gamma\kappa} \cdot \mathcal{D}_\gamma \nabla C_i = -r_i'' \quad \text{em } A_{\gamma\kappa} \quad (2)$$

$$\text{C.C.2 } C_i = \mathcal{F}(r, t), \quad \text{em } A_{\gamma e} \quad (3)$$

$$\text{C.I } C_i = \mathcal{G}(r), \quad \text{em } t = 0 \quad (4)$$

A equação diferencial governante para uma dada espécie química i é dada pela Eq. (1), isto porque é assumido que a reação ocorre apenas na superfície celular e nesta fase não há processo convectivo. C_i representa a concentração pontual local da espécie química i na fase- γ , \mathcal{D}_γ a difusividade molecular da espécie i na fase γ ; $\mathbf{n}_{\gamma\kappa}$ é o vetor unitário normal à área $A_{\gamma\kappa}$; $A_{\gamma e}$ representa a área interfacial da fase- γ com o exterior do domínio (a superfície de contorno de entrada e saída da fase- γ) ilustrado na Fig. 1 e $A_{\gamma\kappa}$ representa a área da interface entre as duas fases γ - κ .

Na condição de contorno referente ao fluxo, Eq. (2), assume-se que todo o fluxo que chega à superfície da célula reage seguindo a cinética de reação de Monod modificada pois, considera-se que não ocorre variação na concentração de biomassa no interior do biorreator. No caso de reações consecutivas $A \rightarrow B \rightarrow C$, r_i'' é dada pelas seguintes equações:

$$\text{Para espécie A} \quad r_A'' = -\frac{R_{mA} C_A}{K_A + C_A} \quad (5)$$

$$\text{Para espécie B} \quad r_B'' = +\frac{R_{mA} C_A}{K_A + C_A} - \frac{R_{mB} C_B}{K_B + C_B} \quad (6)$$

onde R_{mi} é a velocidade máxima de reação por unidade de área e K_i é a constante de meia saturação.

No entanto, este conjunto de equações não permite que se chegue à solução do problema, pois não se conhece, verdadeiramente, as informações dadas pelas Eq. (3) e Eq. (4). Assim o que se deve buscar não é uma concentração pontual e sim uma concentração média, utilizando-se uma taxa de reação média no volume médio local \mathcal{V}_σ , representado na Fig. 1 e expresso por: $\mathcal{V}_\sigma = V_\gamma + V_\kappa$, onde V_γ e V_κ são os volumes das fases γ e κ , respectivamente.

Para tanto se deve integrar a Eq. (1) sobre o volume da fase- γ contido em \mathcal{V}_σ , este volume representado por V_γ , e dividir por \mathcal{V}_σ .

Visando escrever a equação de transporte para a concentração média intrínseca na fase γ , $\langle C_i \rangle^\gamma$, é aplicado o teorema da média superficial (Howes e Whitaker, 1985) e a decomposição espacial definida por Gray (1975) - $C_i = \langle C_i \rangle^\gamma + \tilde{C}_i$, onde \tilde{C}_i corresponde ao desvio espacial da concentração, ou seja, a diferença existente entre a concentração real em cada ponto e a concentração média intrínseca.

Portanto a equação na forma fechada do modelo que envolve o transporte de massa e reação no interior do biofilme é dada por:

$$\varepsilon_\gamma \frac{\partial \langle C_i \rangle^\gamma}{\partial t} = \nabla \cdot \left(\varepsilon_\gamma \mathbf{Deff}|_{\gamma\kappa} \cdot \nabla \langle C_i \rangle^\gamma \right) + r_i^m \quad (7)$$

onde a porosidade da fase γ é definida por:

$$\varepsilon_\gamma = \frac{V_\gamma}{V_\sigma} \quad (8)$$

O tensor difusividade efetiva é definido por:

$$\mathbf{Deff}|_{\gamma\kappa} = \mathcal{D}_\gamma \left(\mathbf{I} + \frac{1}{V_\gamma} \int_{A_{\gamma\kappa}} \mathbf{n}_{\gamma\kappa} \mathbf{b} dA \right) \quad (9)$$

e

$$\text{Para espécie A} \quad r_A^m = - \frac{a_v|_{\gamma\kappa} R_{mA} C_A}{K_A + C_A} \quad (10a)$$

$$\text{Para espécie B} \quad r_B^m = + \frac{a_v|_{\gamma\kappa} R_{mA} C_A}{K_A + C_A} - \frac{a_v|_{\gamma\kappa} R_{mB} C_B}{K_B + C_B} \quad (10b)$$

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

Detalhes do desenvolvimento da formulação para a microescala está disponível em Whitaker (1999), Brandão et al. (2001) e Brandão (2002).

Durante o desenvolvimento da formulação, algumas condições restritivas específicas são obtidas e estas devem ser satisfeitas. Tais condições restritivas específicas são:

$$\left(\frac{r_o^2}{L^2} \right) \ll 1, \quad \ell_\gamma \ll r_o, \quad \frac{r_o}{L} \ll 1, \quad \frac{\ell_\gamma R_{mi}}{\mathcal{D}_\gamma \langle C_A \rangle^\gamma} = \frac{\ell_\gamma^2}{L_c^2} \phi_0 \ll 1 \quad \text{e} \quad \frac{\ell_\gamma R_{mi}}{\mathcal{D}_\gamma K_i} = \frac{\ell_\gamma^2}{L_c^2} \phi_1 \ll 1$$

onde ℓ_γ , r_o estão representados na Fig.1, L é a espessura do biofilme e ϕ_0 e ϕ_1 são o módulo de *Thiele* para cinética de ordem zero e cinética de ordem 1, respectivamente.

Segundo Whitaker (1999), para a maioria dos problemas práticos, quando o módulo de *Thiele* for menor que 10 e ℓ_γ for algumas ordens de grandeza menor que L_c as condições restritivas são satisfeitas, ou seja, são menores que um.

Portanto as condições restritivas específicas para os casos limites são:

$$\phi_0 = L_c \sqrt{\frac{a_v|_{\gamma\kappa} R_{mi}}{\mathcal{D}_\gamma \langle C_i \rangle^\gamma}} \ll 10 \quad (11a) \quad \phi_1 = L_c \sqrt{\frac{a_v|_{\gamma\kappa} R_{mi}}{\mathcal{D}_\gamma K_i}} \ll 10 \quad (11b)$$

2.2 Formulação da macroescala

Nesta secção é apresentado o modelo matemático para descrever a transferência de massa dentro do reator com biopartículas. Diferentemente da microescala, tem-se o processo de transferência de massa ocorrendo nas duas fases.

O sistema é constituído de duas fases distintas: a fase sólida - biopartículas (suporte revestido com o biofilme) e a fase líquida. Portanto é necessário ter-se equações que descrevam as duas fases.

A fase sólida, denominada de fase σ , é descrita pela Eq. (7), a qual tem seus parâmetros efetivos definidos em termos dos parâmetros da microescala e da estrutura do biofilme.

Na fase líquida, denominada de fase β , a equação de transporte da espécie química de interesse é dada pelos termos de transiente, convecção e difusão.

As equações governantes em ambas as fases e as condições de contorno e iniciais são apresentadas a seguir:

$$\text{Fase Líquida} \quad \frac{\partial C_{i\beta}}{\partial t} + \nabla \cdot (\mathbf{v}_\beta C_{i\beta}) = \nabla \cdot (\mathcal{D}_\beta \nabla C_{i\beta}), \quad \text{na fase } \beta \quad (12)$$

$$\text{Fase Sólida} \quad \varepsilon_\gamma \frac{\partial C_{i\sigma}}{\partial t} = \nabla \cdot (\varepsilon_\gamma \mathbf{Deff}|_{\gamma\kappa} \cdot \nabla C_{i\sigma}) + r_i^m, \quad \text{na fase } \sigma \quad (13)$$

$$\text{C.C.1} \quad C_{i\beta} = C_{i\sigma}, \quad \text{na interface } \beta\text{-}\sigma \quad (14)$$

$$\text{C.C.2} \quad -\mathbf{n}_{\beta\sigma} \cdot \mathcal{D}_\beta \nabla C_{i\beta} = \mathbf{n}_{\sigma\beta} \cdot \mathcal{D}_\sigma \nabla C_{i\sigma} = \mathbf{n}_{\sigma\beta} \cdot \varepsilon_\gamma \mathbf{Deff}|_{\gamma\kappa} \cdot \nabla C_{i\sigma}, \quad \text{na interface } \beta\text{-}\sigma \quad (15)$$

$$\text{C.C.3} \quad C_{i\beta} = \mathcal{F}(\mathbf{r}, t), \quad \text{em } A_{\beta e} \quad (16)$$

$$\text{C.C.4} \quad C_{i\sigma} = \mathcal{G}(\mathbf{r}, t), \quad \text{em } A_{\sigma e} \quad (17)$$

$$\text{C.I.1} \quad C_{i\beta} = \mathcal{H}(\mathbf{r}), \quad t=0 \quad (18)$$

$$\text{C.I.2} \quad C_{i\sigma} = \mathcal{I}(\mathbf{r}), \quad t=0 \quad (19)$$

onde $C_{i\beta}$ e $C_{i\sigma}$ são as concentrações pontuais nas fases β e σ , respectivamente, \mathbf{v}_β é a velocidade do fluido e \mathcal{D}_β é a difusividade molecular da espécie química na fase β . É conveniente salientar que a concentração média intrínseca encontrada na formulação da microescala, $\langle C_i \rangle^\gamma$, passa a ser igual a uma concentração pontual na fase σ , $\langle C_i \rangle^\gamma = C_{i\sigma}$. O termo de reação para cada espécie é dado pela Eq. (10a e b).

Da mesma forma como se procede para a formulação da microescala, deve-se buscar uma equação para a concentração média para ambas as fases. O desenvolvimento das equações de transporte representativas de ambas as fases, mediante a aplicação do teorema da média no volume, sucessivas vezes, pode ser encontrado em Whitaker (1999) e Brandão (2002).

Quando a concentração na fase σ está em equilíbrio com a concentração da fase β , pode-se escrever a seguinte igualdade:

$$\{C_i\} = \langle C_{i\sigma} \rangle^\sigma = \langle C_{i\beta} \rangle^\beta \quad (20)$$

Desta forma, é possível obter o modelo de uma equação, que está baseado na hipótese de que o processo de transferência de massa possa ser caracterizado por uma única concentração.

Esta hipótese é válida quando o sistema está no estado de equilíbrio mássico local, sendo este estabelecido por uma igualdade entre as concentrações da espécie em ambas as fases.

Quando esta situação é válida, as equações da cada fase podem ser somadas para obter o modelo de uma única equação, permitindo que os termos de fluxo interfacial sejam eliminados, utilizando-se a condição de contorno dada pela Eq. (15).

A equação 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:

$$(\varepsilon_\beta + \varepsilon_\gamma \varepsilon_\sigma) \frac{\partial \{C_i\}}{\partial t} + \nabla \cdot (\varepsilon_\beta \langle \mathbf{v}_\beta \rangle^\beta \{C_i\}) = \nabla \cdot (\varepsilon_\beta \mathbf{D}^* \cdot \nabla \{C_i\}) + r_i^m \quad (21)$$

onde:

$$\mathbf{D}^* = \mathbf{Deff}|_{\beta\sigma} + \mathbf{D} \quad (22)$$

$$\begin{aligned} \varepsilon_\beta \mathbf{Deff}|_{\beta\sigma} &= \left(\varepsilon_\beta \mathcal{D}_\beta \mathbf{I} + \varepsilon_\sigma \varepsilon_\gamma \mathbf{Deff}|_{\gamma\kappa} \right) + \\ &+ \frac{\mathcal{D}_\beta \mathbf{I}}{\mathcal{V}_\omega} \cdot \int_{A_{\beta\sigma}} \mathbf{n}_{\beta\sigma} \mathbf{b}_{i\beta} dA + \frac{\varepsilon_\gamma \mathbf{Deff}|_{\gamma\kappa}}{\mathcal{V}_\omega} \cdot \int_{A_{\sigma\beta}} \mathbf{n}_{\sigma\beta} \mathbf{b}_{i\sigma} dA \end{aligned} \quad (23)$$

$$\mathbf{D} = -\langle \tilde{\mathbf{v}}_\beta \mathbf{b}_{i\beta} \rangle^\beta \quad (24)$$

A variável $\langle \mathbf{v}_\beta \rangle^\beta$ é a velocidade média intrínseca do escoamento no interior do biorreator, as variáveis \mathbf{D} , $\mathbf{Deff}|_{\beta\sigma}$ e \mathbf{D}^* representam o tensor dispersão hidrodinâmico, tensor difusividade efetiva para o sistema β - σ e o tensor dispersão total, respectivamente. As variáveis $\mathbf{b}_{i\beta}$ e $\mathbf{b}_{i\sigma}$ 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 β e σ , respectivamente.

As condições de contorno e inicial são dadas por:

Condição Inicial

$$t = 0 : \{C_i\} = 0 \quad (25)$$

Condições de Contorno

$$z = 0, t > 0 : \{C_i\} = C_{i,0} \quad (\text{condição de entrada}) \quad (26)$$

$$z = L_c, t > 0 : \left. \frac{\partial \{C_i\}}{\partial z} \right|_{z=L_c} = 0 \quad (\text{condição de saída}) \quad (27)$$

$$r = 0 (t > 0) : \left. \frac{\partial \{C_i\}}{\partial r} \right|_{r=0} = 0 \quad (\text{condição de simetria}) \quad (28)$$

$$r = r_c (t > 0) : \left. \frac{\partial \{C_i\}}{\partial r} \right|_{r=r_c} = 0 \quad (\text{condição de parede impermeável}) \quad (29)$$

onde L_c e r_c são o comprimento e o raio do biorreator, respectivamente.

Para que o equilíbrio mássico local seja válido, algumas condições restritivas devem ser satisfeitas. Estas condições são apresentadas a seguir:

$$\left\{ \frac{\varepsilon_\beta \varepsilon_\sigma^2 (1 - \varepsilon_\gamma) \mathcal{D}_{\beta\sigma}}{\mathbf{Deff}|_{\beta\sigma} t^* a_v|_{\beta\sigma} h} \right\} \ll 1 \quad (30)$$

$$\left\{ \frac{\varepsilon_\beta \varepsilon_\sigma^2 \langle \mathbf{v}_\beta \rangle^\beta \mathcal{D}_{\beta\sigma}}{\mathbf{Deff}|_{\beta\sigma} a_v|_{\beta\sigma} h \mathcal{L}} \right\} \ll 1 \quad (31)$$

$$\left\{ \frac{\varepsilon_\beta \varepsilon_\sigma^2 (\mathcal{D}_\beta - \varepsilon_\gamma \mathbf{Deff}|_{\gamma\kappa}) \mathcal{D}_{\beta\sigma}}{\mathbf{Deff}|_{\beta\sigma} a_v|_{\beta\sigma} h \mathcal{L}^2} \right\} \ll 1 \quad (32)$$

$$\left\{ \frac{\varepsilon_\beta \varepsilon_\sigma^2 K_{i\sigma} a_v|_{\gamma\kappa} R_{mi} \mathcal{D}_{\beta\sigma}}{(\{C_i\} + K_{i\sigma}) (\{C_i\} + K_{i\sigma}) \mathbf{Deff}|_{\beta\sigma} a_v|_{\beta\sigma} h} \right\} \ll 1 \quad (33)$$

onde $\mathcal{D}_{\beta\sigma}$, $a_v|_{\beta\sigma}$, h , \mathcal{L} e t^* são: difusividade molecular mista dada por: $(= \varepsilon_\sigma \mathcal{D}_\beta \mathbf{I} + \varepsilon_\beta \varepsilon_\gamma \mathbf{Deff}|_{\gamma\kappa})$; área por unidade de volume na macroescala, $(= A_{\beta\sigma}/V_\omega)$; coeficiente convectivo de transferência de massa; diâmetro do biorreator; tempo característico do processo, respectivamente.

3. Formulação numérica

O sistema de equações diferenciais parciais que governam o problema de transferência de massa multicomponente, com reações consecutivas de cinética de Monod modificada, em um biorreator com biofilme, foi numericamente resolvido, no espaço e no tempo, pelo método de Volumes Finitos (Patankar, 1980 e Maliska, 1995) através de um algoritmo computacional desenvolvido em linguagem FORTRAN 90.

Com o intuito de desenvolver um algoritmo com maior flexibilidade, é escolhido o sistema de coordenadas generalizadas as quais se adaptam às fronteiras do domínio. E, com objetivo de torná-lo de fácil implementação, é utilizada malha estruturada fixa; para a disposição das variáveis na malha computacional, utiliza-se o arranjo de variáveis co-localizadas.

4. Resultados e discussão

É aplicada a metodologia proposta na resolução do processo desnitrificação em um reator de leito fluidizado com suporte de areia e fonte de carbono etanol (Grenn et al., 1995), sendo os resultados numéricos comparados com os resultados experimentais apresentados na literatura. Grenn et al. (1995) apresentam os resultados obtidos em um reator biológico de leito fluidizado que opera com volume de $8,9 \times 10^{-3} \text{ m}^3$ e possui um diâmetro interno de $9 \times 10^{-2} \text{ m}$.

O material suporte utilizado é a areia e suas características físicas são : diâmetro médio = $8,6 \times 10^{-4} \text{ m}$ e massa específica = $2,65 \text{ kg/m}^3$.

A solução de alimentação possui $1 \times 10^{-1} \text{ kg/m}^3$ de nitrato e $7 \times 10^{-2} \text{ kg/m}^3$ de etanol, o que garante, segundo os autores, que o único substrato limitante seja o nitrato. A vazão de alimentação é de $5,8 \times 10^{-5} \text{ m}^3/\text{s}$.

O regime de operação assumido para o reator é o regime empistonado (“plug flow”). Esse regime é verificado em um experimento com traçador. Os autores apresentam os perfis de concentração de nitrato e nitrito ao longo do reator sob diferentes condições de tempo de retenção ($3 \times 10^{-2} \text{ s}$ a $9 \times 10^{-1} \text{ s}$), ou seja, diferentes taxas de recirculação: nenhuma, $8,6 \times 10^{-6} \text{ m}^3/\text{s}$ e $2,8 \times 10^{-5} \text{ m}^3/\text{s}$.

Os parâmetros do processo necessários para a determinação do perfil axial de nitrato e nitrito ao longo do reator, para diferentes experimentos, são apresentados na Tab.1. Também são apresentados os parâmetros necessários para avaliar as condições restritivas específicas da microescala e macroescala associadas ao modelo.

Tabela 1. Parâmetros necessários para a determinação dos perfis de concentração e das condições restritivas específicas.

Parâmetros			Referência
NO ₃ na alimentação	[kg/m ³]	$1,00 \times 10^{-1}$	Grenn et al., 1995
NO ₂ na alimentação	[kg/m ³]	0,0	Grenn et al., 1995
Conc. biomassa	[kg/m ³] Vss	16,0	Grenn et al., 1995
$\varepsilon_{\beta} \langle v_{\beta} \rangle^{\beta}$	[m/s]	$9,1 \times 10^{-3}$	Grenn et al., 1995
$Deff _{\gamma\kappa} NO_3$	[m ² /s]	$8,15 \times 10^{-10}$	Grenn et al., 1995
$Deff _{\gamma\kappa} NO_2$	[m ² /s]	$8,15 \times 10^{-10}$	Grenn et al., 1995
K_{NO_3}	[kg/m ³]	$1,67 \times 10^{-2}$	Brandão, 2002
K_{NO_2}	[kg/m ³]	$3,2 \times 10^{-4}$	Brandão, 2002
$R_{mNO_3} a_v _{\gamma\kappa}$	[kg/m ³ s]	$2,70 \times 10^{-3}$	Brandão, 2002
$R_{mNO_2} a_v _{\gamma\kappa}$	[kg/m ³ s]	$1,77 \times 10^{-3}$	Brandão, 2002
Espessura do biofilme	[m]	$1,6 \times 10^{-4}$	Grenn et al., 1995
d_s	[m]	$8,6 \times 10^{-4}$	Grenn et al., 1995
ε_{β}		0,50	Ngian e Martin, 1980
h	[m/s]	$5,3 \times 10^{-5}$	Wakao e Funazkri, 1978
$\varepsilon_{\beta} D^*$	[m ² /s]	$5,0 \times 10^{-5}$	Whitaker, 1999

Para a determinação da constante da taxa de degradação bioquímica por volume de biopartícula para a espécie química (NO₃⁻) - $R_{mNO_3} a_v|_{\gamma\kappa}$ - admite-se que no início do reator, onde a concentração da espécie química A é elevada, a cinética é de ordem zero pois $\{C_A\} \gg K_A$. Para a determinação da constante da taxa de degradação bioquímica por volume de biopartícula para a espécie química (NO₂⁻) - $R_{mNO_2} a_v|_{\gamma\kappa}$ e das constantes de meia saturação - K_{NO_3} , K_{NO_2} -, utiliza-se o método de Lineweaver – Burk (Price e Stevens, 1989).

Os valores de concentração e os parâmetros cinéticos são apresentados em concentração de nitrato (NO_3^-) e nitrito (NO_2^-); no entanto a resolução do problema é feita em concentração de nitrogênio de nitrato (N-NO_3) e nitrito (N-NO_2). Dessa forma, são analisadas as condições restritivas específicas e obtidos os perfis de concentração.

As condições restritivas específicas da microescala, para o nitrato, são totalmente garantidas. Para o nitrito, a condição restritiva específica dada pela Eq. (11a) só é garantida para valores de concentração de nitrito acima de $5 \times 10^{-4} \text{ kg/m}^3 \text{ NO}_2$, valor esse que é maior que K_{NO_2} . A condição restritiva específica dada pela Equação (11b) para o nitrito é de $1,6 \times 10^1$ (Brandão, 2002).

Quando essas condições restritivas específicas da microescala ultrapassam 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 que a concentração média intrínseca na fase fluida, em todos os pontos do biorreator.

O perfil de concentração de nitrato e nitrito ao longo do biorreator é obtido para diferentes condições de recirculação. Os resultados estão apresentados nas Fig. (2) a Fig. (4)

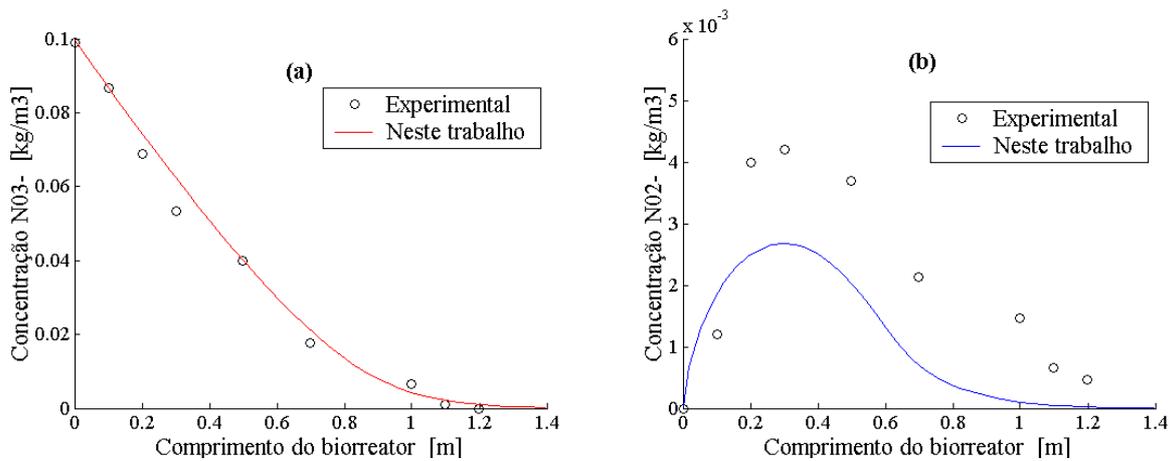


Figura 2. Perfil de concentração de nitrato (NO_3^-) (a) e nitrito (NO_2^-) (b) ao longo do biorreator, sem recirculação.

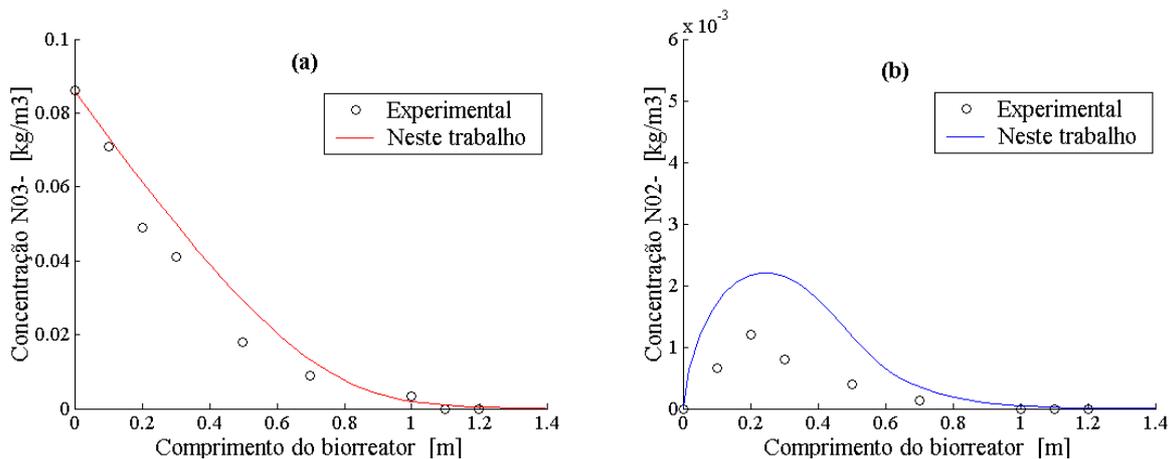


Figura 3. Perfil de concentração de nitrato (NO_3^-) (a) e nitrito (NO_2^-) (b) ao longo do biorreator, com recirculação de $8,6 \times 10^{-6} \text{ m}^3/\text{s}$.

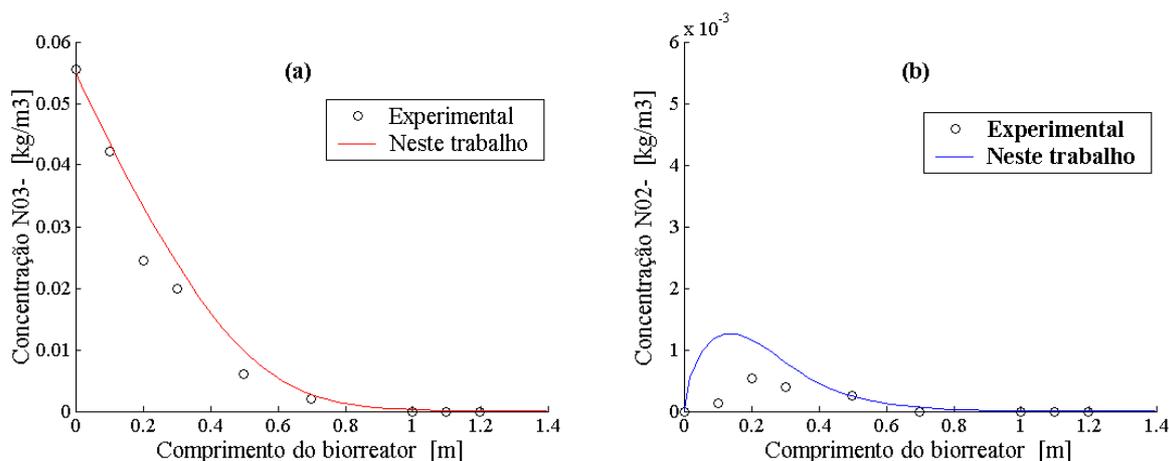


Figura 4. Perfil de concentração de nitrato (NO_3^-) (a) e nitrito (NO_2^-) (b) ao longo do biorreator, com recirculação de $2,8 \times 10^{-5} \text{ m}^3/\text{s}$.

Nas Figuras 2a, 3a e 4a são apresentados os perfis da concentração de nitrato, para os três casos estudados.

É possível observar que o modelo representa com precisão os perfis de concentração ao longo do reator. Os desvios máximos da concentração de nitrato obtidos numericamente em relação aos dados experimentais são: sem recirculação, 8,9%; recirculação de $8,6 \times 10^{-6} \text{ m}^3/\text{s}$, 32,0%; recirculação de $2,8 \times 10^{-5} \text{ m}^3/\text{s}$, 9,2%. Estes desvios são calculados em relação à concentração de alimentação. Para o NO_2^- o modelo desenvolvido apresentou desvios superiores a 100%.

Nas Figuras 2b, 3b e 4b são apresentados os perfis da concentração de nitrito para os três casos estudados. Nestas figuras, verifica-se uma boa predição do comportamento da produção/biodegradação do nitrito. A diferença encontrada entre os resultados numéricos e os encontrados experimentalmente pode ser justificada em função de as condições restritivas específicas da microescala ultrapassarem o limite estabelecido na Equação (11b), conforme discutido anteriormente, e em função da dificuldade de determinação precisa dos parâmetros cinéticos do nitrito.

A boa predição do comportamento dos perfis de produção/biodegradação do nitrito indica que a ordem de grandeza destes parâmetros está correta. Nas condições estudadas, as velocidades de degradação do nitrato ($2,70 \times 10^{-3} \text{ kg NO}_3/\text{m}^3\text{s} = 6,10 \times 10^{-4} \text{ kg N-NO}_3/\text{m}^3\text{s}$) e nitrito ($1,77 \times 10^{-3} \text{ kg NO}_2/\text{m}^3\text{s} = 5,40 \times 10^{-4} \text{ kg N-NO}_2/\text{m}^3\text{s}$) são semelhantes, mas a afinidade desse biofilme é maior pelo nitrito pois o valor da constante de meia saturação do nitrito (K_{NO_2}) é menor que a do nitrato (K_{NO_3}). A concentração máxima de nitrito no interior do biorreator é baixa em relação à concentração de nitrato na alimentação e esta concentração máxima ocorre quando ainda existe concentração significativa de nitrato no biorreator.

5. Conclusões

Neste trabalho é desenvolvido o modelo de uma única equação que descreve o transporte de massa e reação bioquímica em um biorreator fluidizado com biomassa aderida. Esta equação contempla, em seus coeficientes, informações das escalas anteriores. Para tanto é aplicado o Método da Média do Volume sucessivamente, nas diferentes escalas de heterogeneidade: o reator, constituído de biopartículas e fluido, e o biofilme constituído de microrganismos e matriz extracelular. Este modelo descreve a concentração ao longo do reator, desde que a condição de equilíbrio mássico local seja válida; para isto algumas condições restritivas específicas devem ser satisfeitas.

Para o sistema estudado, leito fluidizado com areia como suporte e fonte de carbono etanol, as condições restritivas para o nitrato são garantidas e, para o nitrito, ultrapassam um pouco o limite estabelecido.

Os perfis de concentração de nitrato para as diferentes taxas de recirculação representam com boa concordância os dados experimentais, sendo que o desvio máximo para o nitrato, em relação à concentração de alimentação, é de 32%. Para o nitrito, os perfis predizem o comportamento da produção/biodegradação no nitrito.

Através desses resultados, é possível observar que a concentração máxima de nitrito no interior do biorreator é bastante baixa em relação à concentração de nitrato da alimentação e que esta concentração máxima ocorre quando ainda existe concentração significativa de nitrato no biorreator. Isso é devido à semelhança das constantes cinéticas de biodegradação das duas espécies químicas.

Analisando-se os resultados, pode-se concluir que o modelo desenvolvido permite prever com boa precisão o perfil de concentração no interior de um biorreator de leito fluidizado, apresentando muito boa concordância com os dados experimentais. Dessa forma, é possível se determinar as condições restritivas específicas para garantir a validade do modelo de uma equação e utilizar o modelo desenvolvido para prever o desempenho do biorreator para diferentes condições operacionais.

6. Referências

- Barthel, L., 1998, "Estudo de biofilme desenvolvido em reator de leito fluidizado trifásico aeróbio no tratamento de efluentes têxteis", Dissertação (Mestre em Engenharia Ambiental), Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis.
- Bergamasco, R., 1996, "O uso de partículas poliméricas para adesão microbiana em tratamento biológico de resíduos", Tese (Doutor em Engenharia Química), Universidade Estadual de Campinas, Campinas, São Paulo,.
- Bishop, P. L., 1997, "Biofilm structure and kinetics", *Water Science Technology*, V.36, pp. 287-294.
- Bishop, P.L., Zhang, T.C. and Fu, Y., 1995, "Effects of biofilm structure, microbial distributions and mass transport on biodegradation processes", *Water Science Technology*, V. 31, No. 1, pp. 143-152.
- Boaventura, R. A. and Rodrigues, A. E., 1988, "Consecutive reactions in Fluidized-bed biological reactors: modeling and experimental study of wastewater denitrification", *Chemical Engineering Science*, Vol. 143, No.10, pp. 2715-2728.
- Brandão, H. L., Ulson de Souza A. A. and Guelli U.Souza, S. M. A., 2001, "Transferência de massa em um reator com biofilmes", 8º Congresso Latinoamericano de Transferencia de Calor Y Matéria, Anais em CD, Veracruz, México.
- Brandão, H. L., 2002, "Transferência de massa no processo de biodegradação de efluentes líquidos em reatores com biofilme", Tese (Doutor em Engenharia Química), Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis.
- Coelhoso, I. and Rodrigues, A., 1995, "Modeling of biofilm reactors consecutive reactions", *Bioprocess Engineering*, Vol. 12, pp.187-192.
- Coelhoso, I., Boaventura and R.; Rodrigues, A., 1992, "Biofilm reactors: an experimental and modeling study of wastewater denitrification in fluidized-bed reactors of activated carbon particles", *Biotechnology and Bioengineering*, Vol. 40, No. 5, pp. 625-633.
- Costa, R.H.R., 1989, "Etude du controle du biofilm developpé dans un lit fluidisé triphasique em epuration carboneé aérobie". Tese (Doutorado), Institut National des Sciences Appliquées (INSA), Toulouse.
- Gray, W.G., 1975, "A derivation of equations for multiphase transport", *Chemical Engineering Science*, V. 30, pp. 229-233.
- Green, M., Schnitzer, M. and Tarre, S., 1995, "Kinetics of a fluidized-bed reactor for ground-water denitrification", *Applied Microbiology Biotechnology*, V43, pp. 188-193.
- Howes, F. A. and Whitaker, S., 1985, "The spatial averaging theorem revisited", *Chemical Engineering Science*, Vol. 40, pp.1387-1392.
- Lazarova V. and Manem J., 1994, "Advances in biofilm aerobic reactors ensuring effective biofilm activity control", *Water Science Technology*, Vol. 29, No. 10-11, pp. 319-327.
- Maliska, C. R., 1995, "Transferência de Calor e Mecânica dos Fluidos Computacional - Fundamentos e Coordenadas Generalizadas", Ed. LTC, Rio de Janeiro, Brazil, 424p.
- Ngian, K.F.; Martin, W.R.B., 1980, "Bed Expansion characteristics of liquid fluidized particles with attached microbial growth". *Biotechnology and Bioengineering*, Vol.12, pp.1843-1856.
- Patankar, S. V., 1980, "Numerical heat transfer and fluid flow", Hemisphere Publishing Washington.
- Price, M.C. e Stevens L., 1989, "Fundamentals of enzymology", 1ed., Ed Oxford University Press, New York, 526p.
- Rittmann, B. E., 1982, "Comparative performance of biofilm reactor types", *Biotechnology and Bioengineering*. Vol. 24, pp. 1341-1370.
- Shahalam, A. B., EL-Samra, R, Ayoub, G. M. and Acra, A. 1996, "Parametric Sensitivity of comprehensive model of aerobic fluidized-bed biofilm process", *Journal of environmental engineering*, pp. 1085-1093.
- Shrimali, M. and Singh, K. P., 2001, "New methods of nitrate removal from water", *Environmental Pollution*, V.112, pp. 351-359.
- Snape, J.B., Dunn, I. J., Ingham, J. and Prenosil, J.E., 1995, "Dynamics of Environmental Bioprocesses: Modelling and Simulation", Weinheim: VCH, 492 p.
- Sun, A. K., Hohg, J. and Wood, T. K., 1998, "Modeling trichloroethylene degradation by a recombinant pseudomonad expressing toluene ortho-monooxygenase in a fixed-film bioreactor", *Biotechnology and Bioengineering*, Vol. 59, No. 1, pp. 40-50.
- Van Loosdrecht, M. C. M., Eikelboom, D., Gjaltema, A.; Mulder, A. e Tjihuis L.; Heijnen, J. J., 1995, "Biofilm structures", *Water Science Technology*, Vol. 32, No. 8, pp. 35-43.
- Wakao, N. e Funazkri, T., 1978, "Chemical Engineering Science," Vol. 33, pp. 1375.
- Wanner, O. and Gujer, W., 1986, "A multispecies biofilm model", *Biotechnology and Bioengineering*, Vol. 28, pp. 314-328.
- Wanner, O. and Reichert, P., 1996, "Mathematical modeling of mixed-culture biofilms", *Biotechnology and Bioengineering*, Vol. 49, No. 2, pp. 172-184.
- Whitaker, S., 1999, "Theory and applications of transport in porous media: the method of volume averaging", Ed. Kluwer Academic, London, 219 p.
- Wood, B. D. and Whitaker, S., 1999, "Cellular growth in biofilms", *Biotechnology and Bioengineering*, Vol. 64, No. 6, pp. 656-670.

Wood, B. D. and Whitaker, S., 1998, "Diffusion and reaction in biofilms", Chemical Engineering Science, Vol. 53, No. 3, pp. 397-425.

REMOVAL OF LIQUID POLLUTANTS IN FLUIDIZED BED REACTOR WITH BIOFILM

Heloisa de Lima Brandão

Universidade Federal de Santa Catarina

Departamento de Engenharia Química e Engenharia de Alimentos

Caixa Postal 476 – Campus Universitário, CEP 88.040-900, Florianópolis, SC, Brasil.

E-mail: heloisa@labsin.ufsc.br

Antônio Augusto Ulson de Souza

Universidade Federal de Santa Catarina

Departamento de Engenharia Química e Engenharia de Alimentos

Caixa Postal 476 – Campus Universitário, CEP 88.040-900, Florianópolis, SC, Brasil.

E-mail : augusto@enq.ufsc.br

Selene Maria Arruda Guelli Ulson de Souza

Universidade Federal de Santa Catarina

Departamento de Engenharia Química e Engenharia de Alimentos

Caixa Postal 476 – Campus Universitário, CEP 88.040-900, Florianópolis, SC, Brasil.

E-mail: selene@enq.ufsc.br

***Abstract.** In this work it is developed a model of one equation that describes the profile of substrate concentration in a fluidized bed reactor, being considered the effects of dispersion, convection and reaction in the liquid phase, as well as diffusion and reaction inside the biofilm. The model takes into account the different heterogeneity scales: the first one, the reactor, constituted of bioparticles and fluid; and, the second one - biofilm - constituted by the microorganisms and polysaccharide matrix. The volume averaging method is applied to different scales successively to obtain one differential equation to describe the concentration in the reactor since the condition of local mass equilibrium is valid. In the coefficients of the model, there is the information of the previous scales. The modeling is applied to the denitrification process in a fluidized bed bioreactor, with sand as the support and ethanol as the carbon source, in order to get the nitrate and nitrite concentration profiles inside the bioreactor, for different recirculation rates. The numerical results are compared with the experimental results from literature presenting a good concordance.*

***Keywords.** Biofilm, fluidized-bed bioreactor, Denitrification, Volume averaging method, Mass transfer.*