

Claudio Mendes Cascaes

**ESTUDO FLUIDODINÂMICO DA BIODEGRADAÇÃO DE  
FORMALDEIDO EM REATOR DE LEITO FIXO COM  
BIOMASSA IMOBILIZADA**

Dissertação submetida ao Programa de  
Pós-graduação em Engenharia Química  
da Universidade Federal de Santa  
Catarina para a obtenção do Grau de  
Mestre em Engenharia Química

Orientador: Prof. Dr. Antônio Augusto  
Ulson de Souza

Coorientador: Prof. Dr. Adriano da  
Silva

Coorientadora: Profa. Dra. Selene  
Maria de Arruda Guelli Ulson de Souza

Florianópolis  
2018

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

Cascaes, Claudio Mendes

ESTUDO FLUIDODINÂMICO DA BIODEGRADAÇÃO DE  
POLUENTES ORGÂNICOS EM REATORES DE LEITO FIXO COM  
BIOMASSA IMOBILIZADA / Claudio Mendes Cascaes ;  
orientador, Antônio Augusto Ulson de Souza,  
coorientador, Adriano da Silva, coorientador,  
Selene Maria de Arruda Guelli Ulson de Souza, 2018.  
104 p.

Dissertação (mestrado) - Universidade Federal de  
Santa Catarina, Centro Tecnológico, Programa de Pós  
Graduação em Engenharia Química, Florianópolis, 2018.

Inclui referências.

1. Engenharia Química. 2. Engenharia Química. 3.  
Fluidodinâmica Computacional. 4. Biodegradação de  
Formaldeído. 5. Biorreator leito fixo. I. Souza,  
Antônio Augusto Ulson de . II. Silva, Adriano da.  
III. Souza, Selene Maria de Arruda Guelli Ulson de  
IV. Universidade Federal de Santa Catarina.  
Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química. V.  
Título.

Claudio Mendes Cascaes

**ESTUDO FLUIDODINÂMICO DA BIODEGRADAÇÃO DE  
POLUENTES ORGÂNICOS EM REATORES DE LEITO FIXO  
COM BIOMASSA IMOBILIZADA**

Esta Dissertação foi julgada adequada para obtenção do Título de Mestre em Engenharia Química e aprovada em sua forma final pelo Programa Pós-graduação em Engenharia Química da Universidade Federal de Santa Catarina.

Florianópolis, 22 de junho de 2018.

---

Prof.<sup>a</sup> Cíntia Soares, Dr.<sup>a</sup>  
Coordenadora do Curso

---

Prof. Antônio Augusto Ulson de Souza, Dr.  
Orientador  
Universidade Federal de Santa Catarina

---

Prof. Adriano, da Silva, Dr.  
Coorientador  
Universidade Federal de Santa Catarina

---

Prof.<sup>a</sup> Selene M. A. Guelli Ulson de Souza  
Coorientadora  
Universidade Federal de Santa Catarina

**Banca Examinadora:**

---

Prof. Adriano da Silva, Dr.  
Coorientador  
Universidade Federal de Santa Catarina

---

Prof. Natan Padoin, Dr.  
Universidade Federal de Santa Catarina

---

Prof. José Antônio Ribeiro de Souza, Dr.  
Universidade Federal de Santa Catarina

Este trabalho é dedicado aos meus pais  
Claudemir e Erondina, meus irmãos e  
aos meus queridos amigos.



## **AGRADECIMENTOS**

Agradeço aos meus orientadores, os professores Antônio Augusto Ulson de Souza, Adriano da Silva e Selene Maria de Arruda Guelli Ulson de Souza, pela atenção e paciência em suas orientações, pela confiança em mim depositada e por compartilharem seus conhecimentos.

Aos professores Éliton Fontana e Natan Padoin, pelo apoio, sugestões e contribuições, fundamentais à conclusão deste trabalho.

Ao grupo de pesquisa Labsin/Labmassa, pela estrutura, suporte e aprendizado, através de professores, pesquisadores e alunos que integram esta equipe.

Aos colegas e amigos, pelo incentivo e compreensão, por transmitir suas vivências e experiências acadêmicas, em especial, a Bruna Porto, Elder Correa Leopoldino, Isabeli Mazzon Milani, Luciana Valgas e Roseli Freitas Felipi.

Ao Instituto Federal de Santa Catarina – IFSC, por possibilitar e incentivar a conclusão deste trabalho. Em especial aos colegas e amigos do Campus Jaraguá do Sul – Centro.

Ao Programa de Pós-graduação em Engenharia Química da Universidade Federal de Santa Catarina (UFSC), pela oportunidade outorgada.

E a todos que, embora não citados neste agradecimento, contribuíram com o desenvolvimento deste trabalho.



A ciência nunca resolve um problema sem criar pelo menos outros dez.

(George Bernard Shaw)



## RESUMO

Compostos orgânicos xenobióticos perigosos são lançados no meio ambiente junto a efluentes gerados por atividades humanas, em especial as atividades industriais, oferecendo diversos riscos para o meio ambiente e para os próprios seres humanos. Entre estes compostos, o formaldeído é um dos mais problemáticos, devido aos seus efeitos tóxicos e carcinogênicos para os organismos vivos. Os tratamentos biológicos surgem como uma alternativa muito promissora para a degradação do formaldeído de efluentes industriais por causar baixo impacto ambiental. Devido à complexidade dos processos biológicos a modelagem matemática e a simulação são ferramentas para o aprimoramento e ampliação de escala destes processos. A evolução dos estudos sobre este tema exige a combinação de conhecimentos já existentes em outras áreas da ciência, como a fluidodinâmica e os fenômenos de transferência de massa. O presente trabalho tem como objetivo investigar o processo de biodegradação de formaldeído em reator de leito fixo com a bactéria *Ralstonia eutropha*, imobilizada em suporte mineral poroso. O estudo do desempenho deste processo foi realizado através da análise dos perfis de velocidade e de concentração das espécies químicas sob diferentes condições de operação e de configuração do leito do biorreator. Os resultados obtidos estão em concordância com dados experimentais da literatura para este processo. Com o objetivo de determinar a condição que maximize a eficiência do biorreator para a biodegradação do formaldeído, o comportamento deste processo frente a alterações na geometria do sistema também foi investigado. Os resultados mostraram que a fluidodinâmica do processo tem influência direta sobre a eficiência do tratamento, sendo possível o seu aumento a partir de alterações na geometria do reator sem a necessidade do aumento de material utilizado como suporte para o microrganismo. Como o modelo da cinética de biodegradação considera efeitos inibitórios pelo formaldeído, propôs-se quantificar a biomassa aderida ao suporte como uma função da concentração média de formaldeído ao longo do biorreator. Os resultados obtidos demonstraram que este procedimento para quantificar a biomassa aderida em cada suporte poroso e consequente determinação da taxa de biodegradação resultou em uma melhora na capacidade de previsão do processo de biodegradação do formaldeído pela bactéria *Ralstonia eutropha* imobilizada em suporte mineral kissiris. Logo, a capacidade de previsão desse comportamento, pode gerar melhorias significativas no projeto de reatores biológicos.

**Palavras-chave:** Fluidodinâmica computacional. Biodegradação. Biofilme. Formaldeído.

## ABSTRACT

Hazardous xenobiotic organic compounds are released into the environment from wastewater generated by human activities, especially industrial activities, offering a variety of risks to the environment and to humans themselves. Among these compounds, formaldehyde is one of the most problematic due to its toxic and carcinogenic effects on living organisms. Biological treatments appear as a very promising alternative for formaldehyde degradation from industrial effluents because it is low environmental impact. Due to the complexity of biological processes, mathematical modeling and simulation are necessary tools for the improvement and scaling of these processes. The evolution of studies on this subject requires their combination with existing knowledge in other areas of science, such as fluid dynamics and mass transfer phenomena. The present work aims to investigate the process of formaldehyde biodegradation in a fixed bed reactor with the bacterium *Ralstonia eutropha* immobilized in porous mineral support. The performance study of the process was carried out by analyzing the velocity and concentration profiles of the chemical species under different operation conditions and configurations of the bioreactor. The results obtained are in agreement with experimental data from the literature for this process. In order to determine the condition that maximizes the efficiency of the bioreactor for the formaldehyde biodegradation, the behavior of this process against changes in the system geometry was also investigated. The results showed that the fluid dynamics of the process has a direct influence on the treatment efficiency, being possible to increase it from changes in the reactor geometry, without increasing the material used as support for the microorganism. As the model of biodegradation kinetics considers inhibitory effects by formaldehyde, it was possible to verify that when considering a quantity of biomass adhered to the supports as a function of the formaldehyde concentration in the reactor, the capacity of the model in the prediction and description of the process is improved to the formaldehyde biodegradation by the bacterium *Ralstonia eutropha* immobilized on porous mineral support. Therefore, the predictive capacity of this behavior can generate significant improvements in the design of biological reactors.

**Keywords:** Computational Fluid Dynamics. Biodegradation. Biofilm. Formaldehyde.





## LISTA DE FIGURAS

Figura 1 - Estrutura do formaldeído.....	32
Figura 2 - Exemplo de disposição espacial de biofilme .....	38
Figura 3 - Processo de formação de biofilmes .....	39
Figura 4 - Pedacos do mineral kissiris.....	41
Figura 5 – A) Biorreator experimental, B) Geometria 2D e C) malha 2D axissimétrica, com condições de contorno .....	54
Figura 6 - Curvas cinéticas de consumo do substrato .....	63
Figura 7 - Relação área/volume versus concentração inicial .....	64
Figura 8 - Razão área/volume x concentração de formaldeído .....	65
Figura 9 - Eficiência de remoção em função da concentração de entrada; Vazões de A) 6 mL.min <sup>-1</sup> e B) 18 mL.min <sup>-1</sup> .....	67
Figura 10 - Eficiência de remoção em função da vazão de trabalho .....	68
Figura 11 - Contorno concentração no biorreator completo e detalhe nos suportes 5 e 6; vazão 6 mL.min <sup>-1</sup> (A, C) e 18 mL.min <sup>-1</sup> (B e D).....	70
Figura 12 – Taxa de reação no biorreator completo e detalhe nos suportes 5 e 6; vazão 6 mL.min <sup>-1</sup> (A, C) e 18 mL.min <sup>-1</sup> (B e D) .....	71
Figura 13 - Campo de velocidade no biorreator completo e detalhe nos suportes 5 e 6; vazão 6 mL.min <sup>-1</sup> (A, C) e 18 mL.min <sup>-1</sup> (B e D).....	72
Figura 14 - Eficiência de remoção em função do número de suportes..	73
Figura 15 - Contorno concentração com 12 suportes; Concentração inicial: A) 200 mg.L <sup>-1</sup> , B) 400 mg.L <sup>-1</sup> e C) 1000 mg.L <sup>-1</sup> .....	74
Figura 16 - Contorno de concentração com diferentes espaços entre os suportes: A) 30 mm, B) 20 mm, C) 10 mm e D) 5 mm; S <sub>0</sub> = 400 mg.L <sup>-1</sup> .....	76
Figura 17 – Campo de velocidade com diferentes espaços entre os suportes: A) 30 mm, B) 20 mm, C) 10 mm e D) 5 mm; S <sub>0</sub> = 400 mg.L <sup>-1</sup> .....	77
Figura 18 – Taxa de reação com diferentes espaços entre os suportes: A) 30 mm, B) 20 mm, C) 10 mm e D) 5 mm; S <sub>0</sub> = 400 mg.L <sup>-1</sup> .....	78
Figura 19 – Comparação contorno de concentração e campo de velocidade, com espaçamento de 30 mm .....	79
Figura 20 - Comparação contorno de concentração e campo de velocidade, com espaçamento de 30 mm .....	80
Figura 21 - Contorno de concentração para os diferentes espaçamentos laterais sob a condição de concentração de alimentação igual a 400 mg.L <sup>-1</sup> e vazão 6 mL.min <sup>-1</sup> : A) 4 mm, B) 3 mm, C) 2 mm, D) 1 mm e E) 0,5 mm .....	81

Figura 22 – Campo de velocidade com diferentes espaçamentos laterais sob a condição de concentração de alimentação igual a $400 \text{ mg.L}^{-1}$ e vazão $6 \text{ mL.min}^{-1}$ : A) 4 mm, B) 3 mm, C) 2 mm, D) 1 mm e E) 0,5 mm.....	82
Figura 23 – Taxa de reação com diferentes espaçamentos laterais sob a condição de concentração de alimentação igual a $400 \text{ mg.L}^{-1}$ e vazão $6 \text{ mL.min}^{-1}$ : A) 4 mm, B) 3 mm, C) 2 mm, D) 1 mm e E) 0,5 mm.....	83
Figura 24 – Comparação contorno de concentração e campo de velocidade sob a condição de concentração de alimentação igual a $400 \text{ mg.L}^{-1}$ e vazão $6 \text{ mL.min}^{-1}$ , com espaçamento lateral de 4 mm.....	84
Figura 25 - Comparação contorno de concentração e campo de velocidade sob a condição de concentração de alimentação igual a $400 \text{ mg.L}^{-1}$ e vazão $6 \text{ mL.min}^{-1}$ , com espaçamento lateral de 0,5 mm .....	85
Figura 26 - Contorno de concentração projeto aprimorado, para vazão de alimentação de $6 \text{ mL.min}^{-1}$ e condições de concentração de alimentação: A) $200 \text{ mg.L}^{-1}$ , B) $400 \text{ mg.L}^{-1}$ , C) $600 \text{ mg.L}^{-1}$ e D) $1000 \text{ mg.L}^{-1}$ .....	86
Figura 27 – Comparação projeto aprimorado sob a condição de concentração de alimentação igual a $200 \text{ mg.L}^{-1}$ e vazão $6 \text{ mL.min}^{-1}$ : A) Contorno de concentração B) Velocidade e C) Taxa de reação.....	87

## LISTA DE TABELAS

Tabela 1 - Constantes estimadas para modelo cinético de Luong .....	52
Tabela 2 - Refino de malha .....	61
Tabela 3 - Critério de convergência para equação da continuidade .....	62
Tabela 4 - Quantidade biomassa por grama de suporte ( $m_{g_{SSV}} \cdot g_{suporte}^{-1}$ )	64
Tabela 5 - Concentração de formaldeído incidente por suporte .....	66
Tabela 6 - Eficiência versus vazão .....	69
Tabela 7 - Eficiência de biodegradação para diferentes espaçamentos entre suportes, com vazão de alimentação de $6 \text{ mL} \cdot \text{min}^{-1}$ .....	75
Tabela 8 - Eficiência de biodegradação para diferentes espaçamentos e laterais, com vazão de alimentação de $6 \text{ mL} \cdot \text{min}^{-1}$ .....	81
Tabela 9 - Eficiência de biodegradação para geometria aprimorada, com vazão de alimentação de $6 \text{ mL} \cdot \text{min}^{-1}$ .....	86



## LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

ABNT – Associação brasileira de normas técnicas  
A/V – Razão Área/volume  
BTX – Benzeno, Tolueno e Xileno  
Cel – Células  
CFD – Fluidodinâmica Computacional  
DBO – Demanda Bioquímica de Oxigênio  
 $d_p$  – Diâmetro da partícula  
 $\varepsilon_p$  – porosidade da partícula  
 $E_{FA}$  – Eficiência de biodegradação  
EPS – Substâncias Poliméricas Extracelulares  
FA – Formaldeído  
IUPAC – International Union of Pure and Applied Chemistry  
 $S_0$  – Concentração de entrada de Formaldeído  
 $S_s$  – Concentração de saída de Formaldeído  
SI – Sistema internacional  
UDF - *User-Defined-Function*



## SUMÁRIO

<b>1</b>	<b>INTRODUÇÃO .....</b>	<b>27</b>
1.1	OBJETIVOS .....	30
<b>1.1.1</b>	<b>Objetivos específicos .....</b>	<b>30</b>
<b>2</b>	<b>REVISÃO BIBLIOGRÁFICA.....</b>	<b>31</b>
2.1	EFLUENTES INDUSTRIAIS .....	31
2.2	Formaldeído .....	32
<b>2.2.1</b>	<b>Tratamento do formaldeído .....</b>	<b>33</b>
2.3	TRATAMENTO BIOLÓGICO .....	35
<b>2.3.1</b>	<b>Biorreatores .....</b>	<b>36</b>
<b>2.3.2</b>	<b>Biofilme .....</b>	<b>37</b>
2.3.2.1	Formação de Biofilme.....	39
2.3.2.2	Suportes.....	40
2.3.2.3	Bactérias.....	42
<b>2.3.3</b>	<b>Modelos cinéticos de crescimento microbiano.....</b>	<b>42</b>
2.3.3.1	Modelos cinéticos sem inibição .....	43
2.3.3.2	Modelos cinéticos com inibição .....	44
2.4	MODELAGEM MATEMÁTICA DE BIORREACTORES ...	45
<b>3</b>	<b>MODELAGEM MATEMÁTICA.....</b>	<b>49</b>
3.1	DESCRIÇÃO DO PROCESSO .....	49
3.2	EQUAÇÕES DE CONSERVAÇÃO .....	49
<b>3.2.1</b>	<b>Conservação da massa .....</b>	<b>50</b>
<b>3.2.2</b>	<b>Conservação da quantidade de movimento .....</b>	<b>50</b>
<b>3.2.3</b>	<b>Transporte de espécies.....</b>	<b>51</b>
<b>3.2.4</b>	<b>Transferência de massa na interface fluido/sólido .....</b>	<b>52</b>
3.3	IMPLEMENTAÇÃO NUMÉRICA.....	53
<b>3.3.1</b>	<b>Avaliação da malha .....</b>	<b>54</b>
<b>3.3.2</b>	<b>Avaliação do critério de convergência.....</b>	<b>55</b>
<b>3.3.3</b>	<b>Validação do modelo para variação da concentração de entrada</b>	<b>55</b>

3.3.4	<b>Cobertura de biofilme no suporte poroso.....</b>	<b>56</b>
3.3.5	<b>Validação do modelo para variação na vazão .....</b>	<b>58</b>
3.4	APLICAÇÃO DO MODELO.....	58
<b>4</b>	<b>RESULTADOS E DISCUSSÃO .....</b>	<b>61</b>
4.1	AVALIAÇÃO DA MALHA COMPUTACIONAL E DO CRITÉRIO DE CONVERGÊNCIA .....	61
4.2	ÁREA SUPERFICIAL .....	62
<b>4.2.1</b>	<b>Variação da biomassa ao longo do reator .....</b>	<b>64</b>
4.3	VARIAÇÃO DA CONCENTRAÇÃO DE ENTRADA.....	66
4.4	VARIAÇÃO DA VAZÃO DE ALIMENTAÇÃO .....	68
4.5	AVALIAÇÃO FLUIDODINÂMICA DOS MODELOS.....	69
<b>4.5.1</b>	<b>Concentração e taxa de reação .....</b>	<b>69</b>
<b>4.5.2</b>	<b>Campo de velocidade .....</b>	<b>71</b>
4.6	VARIAÇÕES NA MONTAGEM DO BIORREATOR .....	73
<b>4.6.1</b>	<b>Número de suportes .....</b>	<b>73</b>
<b>4.6.2</b>	<b>Distância entre suportes .....</b>	<b>75</b>
<b>4.6.3</b>	<b>Distância entre suportes e parede.....</b>	<b>80</b>
<b>4.6.4</b>	<b>Projeto aprimorado .....</b>	<b>85</b>
<b>5</b>	<b>CONCLUSÃO.....</b>	<b>89</b>
	<b>REFERÊNCIAS.....</b>	<b>91</b>
	<b>APÊNDICE A – Perfis de concentração .....</b>	<b>99</b>
	<b>APÊNDICE B – UDF taxa de reação .....</b>	<b>101</b>

## 1 INTRODUÇÃO

O aumento do nível de industrialização e o crescimento populacional no mundo acarretam em uma demanda elevada por água potável, principal recurso natural do planeta e, conseqüentemente, aumentam a geração de efluentes urbanos e industriais que, quando não tratados corretamente, ameaçam as fontes hídricas disponíveis devido a sua elevada carga poluidora (TABASSUM et al., 2017; FIRDOUS et al. 2017).

Compostos orgânicos de alta toxicidade, como solventes clorados e aromáticos, resíduos de pesticidas e fenóis, são introduzidos no meio ambiente através de efluentes gerados por atividades humanas, em especial as atividades industriais (MOZO et al., 2012). A presença destes poluentes é causa de grande preocupação devido a sua alta interação com as células dos seres vivos e a sua remoção dos efluentes, antes do seu retorno para os corpos hídricos, é estritamente necessária para reduzir sua toxicidade e preservar o meio ambiente (FIRDOUS et al., 2017). Dentre os poluentes orgânicos mais comuns e perigosos está o formaldeído, que aparece no topo da lista de rankings dos impactos ambientais causados por produtos químicos (EDWARDS et al., 1999, apud OLIVEIRA et al., 2004).

O formaldeído é um composto orgânico da família dos aldeídos, de fórmula química  $\text{CH}_2\text{O}$  e massa molar  $30,026 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$ , que está presente naturalmente no meio ambiente em diversas formas, inclusive no corpo humano. Devido a sua alta reatividade ele possui uma gama extensa de aplicações industriais, sendo utilizado, por exemplo, na produção de resinas sintéticas, papel, tintas e fármacos, também é muito utilizado como desinfetante e conservante (IARC, 2006; NOUR et al. 2014; MARSAL et al., 2017).

Conseqüentemente, o formaldeído pode estar presente no efluente de diversos setores da indústria e, por ser reconhecidamente um poluente ambiental, apresentando alta toxicidade, o estudo e aprimoramento de técnicas para o seu tratamento é de especial interesse para redução dos impactos causados ao meio ambiente (WANG; ZHU; ZHANG, 2008; OLIVEIRA et al., 2004).

Alguns processos físico-químicos de tratamento para a remoção do formaldeído de efluentes industriais são conhecidos e tem boa eficiência, dentre eles estão tecnologias como adsorção em materiais porosos, reações químicas de oxidação e redução, fotodegradação e incineração. Porém esses apresentam dificuldades operacionais, como o alto custo, elevado nível de detalhamento técnico e a possibilidade da degradação

incompleta dos poluentes, o que leva à busca por processos menos custosos e mais efetivos. Neste sentido, as pesquisas têm voltado sua atenção para os processos biológicos utilizando microrganismos livres ou imobilizados, todos ativados ou ainda a combinação de técnicas físico-químicas e biológicas, (HABIBI; VAHABZADEH, 2013; ĹEBKOWSKA et al., 2011; MOUSSAVI; BAGHERI; KHAVANIN, 2012).

Os processos de tratamento biológicos, também conhecidos como biorremediação, são tecnologias aplicadas a efluentes com o objetivo de biodegradar as substâncias tóxicas presentes, através do metabolismo de organismos vivos, em compostos menos tóxicos ou sem toxicidade, convertendo-as em geral a dióxido de carbono, metano, água e biomassa microbiana (DIAS, 2015; MELLO, 2012). Para aplicação desses processos em escala industrial é necessário que os mesmos sejam eficientes e econômicos, nesse sentido o uso de biorreatores mostra-se capaz de suprir estas necessidades.

Biorreatores, ou reatores biológicos, são vasos de reação onde ocorre uma série de transformações químicas causadas por microrganismos uni e pluricelulares, presentes em enzimas ou microrganismos. Esses são considerados os biocatalisadores das reações químicas e podem estar livres ou imobilizadas no meio reacional, característica possibilitada pelos biorreatores empacotados. Os biorreatores permitem ainda o controle das propriedades do sistema, em função das necessidades dos microrganismos, para mantê-los ativos durante todo o tempo de operação (SCHMIDELL et al., 2001; apud ANSONI, 2015)

Diversos estudos desenvolvidos nos últimos anos avaliaram o uso de reatores biológicos aeróbios e anaeróbios na degradação de formaldeído. Dentre eles pode-se citar o estudo realizado por OLIVEIRA et al. (2004) que investigou a degradação em reator anaeróbio de fluxo horizontal com lodo imobilizado e obteve eficiência de remoção maior que 99 %. No estudo foi verificada a formação de ácidos graxos voláteis com até cinco carbonos provenientes da degradação do formaldeído, indicando que a degradação seguiu rotas diferentes das reportadas na literatura, que indica a formação de intermediários como metanol e ácido fórmico.

Pereira e Zaiat (2008) avaliaram a degradação do formaldeído em reator anaeróbio em batelada sequencial, com biomassa imobilizada em matrizes de espuma de poliuretano, obtendo excelente estabilidade do reator e mais de 99% de eficiência na remoção de formaldeído.

Ebrahimi e Borghei (2011) obtiveram eficiência de remoção maior que 90 % na degradação de formaldeído em um biorreator empacotado utilizando pedra pomes como suporte e variando as concentrações de entrada do substrato. Nesse estudo também foi possível visualizar os efeitos inibitórios do formaldeído e determinar a concentração máxima possível para o processo.

Os sistemas aeróbios e anaeróbios têm apresentado boa eficiência e em especial os sistemas anaeróbios têm baixo consumo de energia e baixa produção de lodo. Porém, em ambos os casos, verifica-se que o formaldeído age como inibidor da atividade biológica dos microrganismos, devido à sua alta reatividade com o DNA, RNA e proteínas, causando muitas vezes a mortes das células e reduzindo a eficiência dos processos (ŁEBKOWSKA et al., 2011; OLIVEIRA et al., 2004;).

Além da eficiência do tratamento, é de grande importância o entendimento dos fenômenos que regem os processos e operações presentes. Nesse sentido Habibi e Vahabzadeh (2013) estudaram a capacidade da bactéria *Ralstonia eutropha* em utilizar formaldeído como única fonte de carbono em um biorreator aeróbio empacotado com células imobilizadas em suporte poroso mineral de kissiris, em operação contínua ou em batelada e aplicaram modelos cinéticos com inibição pelo substrato para descrever a taxa de biodegradação do processo. Posteriormente Habibi, Vahabzadeh e Zaiat (2013) aplicaram modelos matemáticos para descrever as equações cinéticas de crescimento levando em conta os efeitos de inibição pelo substrato e estimaram os parâmetros iterativamente, através de análise de regressão não linear. Os autores obtiveram bom ajustes entre os modelos e os dados experimentais, o modelo cinético de Luong se mostrou eficaz na previsão das taxas de biodegradação do formaldeído.

Em complemento aos estudos experimentais, o uso da simulação computacional pode trazer grandes avanços aos processos de biodegradação do formaldeído ou de outros compostos orgânicos presentes em efluentes industriais. A modelagem matemática de processos biológicos requer a resolução de um grande número de equações de estado e cinéticas devido à grande quantidade de variáveis e à não linearidade observada (BARRY et al., 2012), o que torna o processo difícil e computacionalmente custoso.

Neste contexto, combinar a modelagem matemática de reatores, o estudo cinético da biodegradação e a simulação da fluidodinâmica computacional (CFD), ferramentas eficazes de simulação de processos, torna-se uma boa alternativa e pode auxiliar na elucidação dos fenômenos

que regem os processos de biodegradação e tratamento de efluentes e, ainda, proporcionar melhorias significativas nos projetos dos reatores biológicos e sua aplicação industrial.

Neste trabalho foi aplicada a fluidodinâmica computacional por meio do software comercial Ansys Fluent® para investigar o processo de biodegradação de compostos orgânicos em reatores contínuos em escala piloto, utilizando-se como base a biodegradação de formaldeído em biorreator de leito fixo empacotado com células imobilizadas em suporte mineral poroso.

Para a validação do modelo, foram utilizados os dados experimentais obtidos por Habibi e Vahabzadeh (2013), que aplicaram modelos cinéticos com inibição para avaliar a capacidade da bactéria *Ralstonia eutropha* em utilizar formaldeído como única fonte de carbono, em um biorreator aeróbio em operação contínua e empacotado com células imobilizadas, em suporte mineral poroso de kissiris.

Visando propor melhorias no projeto de reatores biológicos, também foi avaliada a influência de modificações nas dimensões e espaçamentos dos suportes, no interior do biorreator, sobre a eficiência do processo de biodegradação do formaldeído, pela bactéria *Ralstonia eutropha*, imobilizada em suporte mineral poroso.

## 1.1 OBJETIVOS

O objetivo do presente trabalho é desenvolver um modelo computacional que represente o processo de biodegradação do formaldeído em reator de leito fixo com a bactéria *Ralstonia eutropha* imobilizada em suporte mineral poroso de kissiris.

### 1.1.1 Objetivos específicos

- Validar os resultados obtidos com a fluidodinâmica computacional, por intermédio de comparações com dados experimentais de Habibi e Vahabzadeh (2013).
- Desenvolver uma equação empírica para representar a cobertura de biofilme sobre a área superficial do suporte.
- Estudar a influência dos efeitos da fluidodinâmica na eficiência do biorreator.
- Avaliar a influência de modificações nas dimensões e espaçamentos dos suportes no interior do biorreator sobre a eficiência do processo e encontrar uma configuração ideal para o reator biológico.

## 2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

### 2.1 EFLUENTES INDUSTRIAIS

O aumento do nível de industrialização e o crescimento populacional no mundo acarretam em uma demanda elevada por água potável, principal recurso natural do planeta, o que, conseqüentemente, aumenta a geração de efluentes urbanos e industriais que, quando não tratados corretamente, ameaçam as fontes hídricas disponíveis devido a sua elevada carga poluidora (TABASSUM et al., 2017; FIRDOUS et al. 2017).

Efluentes urbanos possuem, em sua maioria, carga poluidora orgânica e dispõem de processos de tratamento já bastante estudados e desenvolvidos. Por outro lado, em efluentes de plantas industriais podem ser encontrados diversos elementos poluentes diferentes dos encontrados no efluente urbano, como álcalis, sulfetos, taninos, sólidos, cores, fenóis, metais pesados, nutrientes, sais, óleos, graxas etc. (SAEED et al., 2018). Estes poluentes nem sempre são completamente removidos nas estações de tratamento comuns e podem acumular no meio ambiente em níveis acima dos padrões definidos por lei, causando poluição ambiental (FORNAZARI et al., 2009).

No Brasil, a Resolução CONAMA nº 430 de 2011, resolve que os efluentes de uma fonte poluidora somente poderão ser lançados diretamente nos corpos receptores após o devido tratamento e desde que obedeçam às condições, padrões e exigências dispostos na própria resolução e em outras normas aplicáveis.

Diversas técnicas de tratamento de efluentes industriais vem sendo estudadas e aplicadas, porém muitas delas apresentam alto custo e baixa eficiência. Para Firdous et al. (2017) as tecnologias atuais não são suficientes para atender à crescente necessidade de saneamento de água no mundo, sendo necessário o aperfeiçoamento das técnicas já existentes e o desenvolvimento de novas.

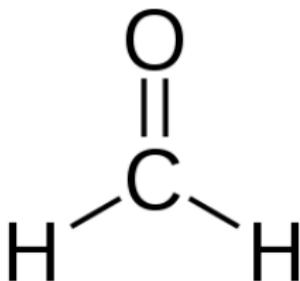
Compostos orgânicos xenobióticos perigosos, como os solventes clorados e aromáticos, resíduos de pesticidas e fenóis, são introduzidos no meio ambiente através de efluentes gerados por atividades humanas, em especial as atividades industriais (MOZO et al., 2012). A presença desses poluentes é causa de grande preocupação devido a sua alta toxicidade aos seres vivos. Logo, é estritamente necessária a remoção desses compostos dos efluentes antes do seu retorno para os corpos hídricos, para reduzir sua toxicidade e preservar o meio ambiente (FIRDOUS et al., 2017).

Dentre os poluentes orgânicos mais comuns e perigosos está o formaldeído, que aparece no topo da lista de rankings dos impactos ambientais causados por produtos químicos (EDWARDS et al., 1999, apud OLIVEIRA et al., 2004).

## 2.2 Formaldeído

O formaldeído é um composto orgânico da família dos aldeídos, denominado metanal pela IUPAC. Possui fórmula química  $\text{CH}_2\text{O}$ , massa molar  $30,026 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$  e estrutura conforme apresenta a Figura 1. Puro é um gás incolor, inflamável, com odor pungente e sufocante e com alta reatividade química. Comercialmente é encontrado na forma líquida, em solução aquosa com 37 a 50% de formaldeído e 6 a 15% de álcool com função estabilizante (IARC, 2006; INCA, 2018).

Figura 1- Estrutura do formaldeído.



Fonte: Adaptado de Pubchem.com (2018)

O formaldeído está presente naturalmente no meio ambiente em águas pluviais e alimentos crus, sendo formado em estágios iniciais da decomposição vegetal ou por reações químicas de certas substâncias secretadas por plantas, como os terpenos. Ademais o formaldeído é considerado um metabólito natural do corpo humano (WHO, 1989; HOHREITER & RIGG, 2001, apud NOUR et al. 2014).

Esse composto possui diversas aplicações industriais, como na produção de etileno glicol, resinas sintéticas, papel, tintas e fármacos, além do seu uso como desinfetante e conservante (MARSAL et al., 2017). Consequentemente, o formaldeído pode estar presente no efluente de diversos setores da indústria e, por ser reconhecidamente um poluente ambiental, apresentando alta toxicidade, o estudo e aprimoramento de

técnicas para o seu tratamento é de especial interesse para redução dos impactos causados ao meio ambiente (WANG; ZHU; ZHANG, 2008; OLIVEIRA et al., 2004).

A presença do formaldeído nos efluentes destinados às estações de tratamento pode causar inibição da atividade biológica dos microrganismos presentes no processo, comprometendo o tratamento. Isso acontece, pois, o formaldeído reage diretamente com o DNA, RNA e proteínas, causando danos as células e morte dos microrganismos (PEREIRA; ZAIAT, 2008; LOTFY & RASHED, 2002; ŁEBKOWSKA et al., 2011).

Essa característica inibitória do formaldeído torna inviável o uso de estações de tratamento convencional para efluentes contendo o poluente e motiva a busca de métodos alternativos para a remoção do poluente de forma eficaz e com baixo custo. Nesse sentido, os processos biológicos em biorreatores, com condições controladas, apresentam bons resultados e se mostram promissores.

### **2.2.1 Tratamento do formaldeído**

Alguns processos físico-químicos de tratamento para a remoção do formaldeído de efluentes industriais são conhecidos e apresentam boa eficiência. Dentre eles pode-se citar tecnologias como a adsorção em materiais porosos, reações químicas de oxidação com permanganato de potássio ou aminação redutiva e ainda a incineração. Apesar de efetivos, estes processos apresentam dificuldades operacionais, como alto custo, elevado nível de detalhamento técnico e possibilidade da degradação incompleta dos poluentes, o que leva à busca por processos menos custosos e mais efetivos. Neste sentido, atualmente muitas pesquisas com foco no uso de processos biológicos utilizando microrganismos isolados, lodos ativados e ainda a combinação de técnicas físico-químicas e biológicas são encontradas na literatura (HABIBI; VAHABZADEH, 2013; ŁEBKOWSKA et al., 2011; MOUSSAVI; BAGHERI; KHAVANIN, 2012).

Diversos estudos relacionados ao tema foram desenvolvidos nos últimos anos, dentre eles pode-se citar estudos combinando técnicas físico-químicas e biológicas, como Łebkowska et al. (2011) que avaliou os efeitos da aplicação de campo magnético estático na biodegradação do formaldeído por lodo ativado e verificou um efeito positivo no crescimento de biomassa e atividade enzimática e Moussavi, Bagheri e Khavanin (2012) que investigaram a degradação e mineralização de altas concentrações de formaldeído em processo eletro-fenton combinado com

biodegradação e demonstrou que a combinação dos métodos é eficiente para o tratamento do poluente.

Porém, a maior parte dos estudos se volta para processos puramente biológicos em sistemas aeróbios e anaeróbios, como no estudo realizado por Ebrahimi e Borghei (2011), que obtiveram eficiência de remoção maior que 90 % na degradação de formaldeído em um biorreator de leito fixo, utilizando pedra pomes como suporte e variando as concentrações de entrada do substrato. No estudo também foi possível visualizar os efeitos inibitórios do formaldeído e determinar a concentração máxima possível para o processo.

Oliveira et al. (2004) investigaram a degradação e os efeitos tóxicos do formaldeído em reator anaeróbio, de fluxo horizontal com lodo imobilizado e obteve eficiência de remoção maior que 99 %. Ainda, no estudo foi verificado a formação de ácidos graxos voláteis, com até cinco carbonos, provenientes da degradação do formaldeído, indicando que a degradação seguiu rotas diferentes das reportadas na literatura, levando a formação de intermediários como metanol e ácido fórmico.

Pereira e Zaiat (2008) avaliaram a degradação do formaldeído em reator anaeróbio batelada sequencial, com biomassa imobilizada em matrizes de espuma de poliuretano, obtendo excelente estabilidade do reator e mais de 99% de eficiência na remoção de formaldeído.

Sistemas aeróbios e anaeróbios têm apresentado boa eficiência e, em especial, os sistemas anaeróbios tem baixo consumo de energia e produção de lodo, porém em ambos os casos o formaldeído pode agir como inibidor da atividade biológica dos microrganismos, devido sua alta reatividade com o DNA, RNA e proteínas, causando muitas vezes a mortes das células (ŁEBKOWSKA et al., 2011; OLIVEIRA et al., 2004). Além da eficiência do tratamento, é de grande importância o entendimento dos fenômenos que regem o processos e operações presentes no processo de degradação do formaldeído.

Habibi e Vahabzadeh (2013) estudaram a capacidade da bactéria *Ralstonia eutropha* em utilizar formaldeído como única fonte de carbono em um biorreator aeróbio de leito fixo, com células imobilizadas em kissiris, em operação contínua ou batelada e aplicaram modelos cinéticos com inibição pelo substrato para descrever a velocidade de biodegradação do processo. Posteriormente, Habibi, Vahabzadeh e Zaiat (2013) aplicaram quatro modelos matemáticos para descrever as equações cinéticas de crescimento com inibição pelo substrato, estimando seus parâmetros interativamente através da análise de regressão não linear. Os autores obtiveram bons ajustes dos modelos aos dados experimentais.

A adequação da cinética de biodegradação aos modelos cinéticos bem estabelecidos é de grande importância, pois descreve a natureza dinâmica do crescimento e a biodegradação do formaldeído, permitindo seu uso em projetos futuros e na simulação computacional, para obter maiores informações sobre os processos e permitir o aumento da escala para projetos em escala industrial.

## 2.3 TRATAMENTO BIOLÓGICO

Os processos de tratamento biológicos, também conhecidos como biorremediação, são tecnologias aplicadas a efluentes com o objetivo de biodegradar as substâncias tóxicas presentes, através do metabolismo de organismos vivos, em compostos menos tóxicos ou sem toxicidade, convertendo-as em geral a dióxido de carbono, metano, água e biomassa microbiana (DIAS, 2015; MELLO, 2012). Este processo de biodegradação está relacionado a reações de oxirredução biológica, por microrganismos, em presença de um acceptor de elétrons e nutrientes, capazes de decompor a matéria orgânica em substâncias mais simples (MINATTI, 2009).

A biorremediação se destaca como uma tecnologia promissora, econômica e ecologicamente correta, devido à sua simplicidade, eficiência e baixo custo, quando comparado a outros processos, como os tratamentos físico-químicos. Sua aplicabilidade depende fortemente do agente microbiano selecionado, das condições de operação e da natureza e estrutura química dos poluentes (MAZZEO; FERNANDES; MARIN-MORALES, 2011; MOSCOSO; SANROMAN; DEIVE, 2012).

Segundo Junior (2013) apud Dias (2015), em processos de biodegradação os poluentes são inicialmente adsorvidos nas superfícies dos biofilmes, etapa de natureza físico-química do processo. Na sequência, as moléculas do poluente poderão sofrer transformações pertinentes catalisadas por enzimas excretadas pelos microrganismos e só então ser absorvido pelas células microbianas para ser metabolizada. Uma vez no interior das células, as moléculas podem participar das rotas de catabolismo, gerando energia para as atividades celulares ou das rotas de anabolismo, responsáveis pela biossíntese das moléculas essenciais ao funcionamento das células, culminando na produção de novas células (biomassa), de CO<sub>2</sub> (CO<sub>2</sub> e metano para processos anaeróbios) e em um pequeno acúmulo de produtos de metabolismo na fase aquosa.

Segundo Mello (2012), a velocidade de biodegradação de um componente poluidor depende da presença, na microbiota, de enzimas capazes de sintetizar o contaminante; das propriedades do contaminante;

das condições físico-químicas do meio; da disponibilidade dos nutrientes necessários aos microrganismos; da presença de receptores de elétrons; da ausência de substâncias tóxicas aos microrganismos e dos produtos gerados. Dessa forma o uso industrial de processos de biodegradação é facilitado quando aplicado em biorreatores que possibilitam o controle dos parâmetros citados.

### **2.3.1 Biorreatores**

Apresentadas as grandes necessidades em otimizar os processos de tratamentos de efluente utilizando microrganismos, torna-se necessário o desenvolvimento de processos eficientes e econômicos para a sua aplicação em escala industrial. Esses objetivos são alcançados sucesso quando se faz uso de biorreatores.

Biorreatores, ou reatores biológicos, são vasos de reação onde ocorre uma série de transformações químicas causadas por microrganismos uni e pluricelulares. Os biocatalisadores dessas reações químicas são as enzimas ou células vivas (SCHMIDELL et al., 2001; apud ANSONI, 2015)

Diversos processos industriais se utilizam de biorreatores, não apenas no tratamento de efluente, mas também na produção de uma vasta gama de produtos. Quando utilizados no tratamento de efluentes, os biorreatores são sistemas compostos por microrganismos e outros agentes catalíticos, que em conjunto ao fornecimento dos nutrientes necessários, proporcionam o ambiente necessário para que, durante o crescimento dos microrganismos, as células consumam os poluentes presentes no meio reacional.

O uso de biorreatores proporciona maior contato entre os microrganismos, nutrientes e compostos tóxicos, reduzindo no tempo gasto no de tratamento de efluentes contaminados. Soma-se a isso a possibilidade do controle de todos os parâmetros do processo, que proporciona condições adequadas para reações, como temperatura, pH, substrato, sais nutricionais, vitaminas e oxigênio (para micro-organismos aeróbios), possibilitando que as células cresçam e produzam os metabólitos e ainda permite a sua otimização do processo, reduzindo ou eliminando as limitações de transferência de massa (TRIGUEIROS, 2008; MAYER, 2016)

Os biorreatores podem ser classificados quanto ao modo de operação (batelada, batelada alimentada ou contínuo) e quanto a mobilidade da biomassa presente, entre reatores com células em

suspensão e reatores com células imobilizadas (MELLO, 2012; ANSONI, 2016)

Nos biorreatores com biomassa em suspensão os microrganismos se encontram dispersos no meio, sendo necessário que, ao final do processo, sejam separados da fase líquida para retornar ou não ao biorreator. Exemplos desse tipo de biorreator são os tanques de lodo ativado e as lagoas aeradas utilizadas nas estações de tratamento de efluentes.

Já os biorreatores com células imobilizadas têm a biomassa aderida a suportes sólidos, ou seja, o conjunto de células microbianas encontra-se fixada a paredes de uma fase sólida, constituindo um biofilme. Os substratos e nutrientes (inclusive o oxigênio) estão presentes na fase líquida do sistema e são transportados por mecanismo difusivo ao longo do biofilme.

O suporte onde os microrganismos ficam aderidos por sua vez pode ser fixo ou móvel: suportes fixos se mantêm imóveis e formam um leito permeável, através do qual o efluente percola ou circula. Os processos com leito móvel são aqueles em que os suportes podem ser movidos mecanicamente ou por ação hidráulica (BRANDÃO, 2002 apud MELLO, 2012).

A biomassa aderida a uma matriz elimina a necessidade da etapa de separação da biomassa da fase líquida, mas torna as reações mais lentas, pois o substrato precisa atingir o interior do biofilme para que os processos metabólicos de conversão aconteçam. Sendo assim, os passos limitantes deste processo são a transferência de substrato por difusão através da interface líquido/biofilme e, em seguida, através do próprio biofilme (MAYER, 2016).

### **2.3.2 Biofilme**

Biofilme são acúmulos de microrganismos ou comunidades de bactérias que desenvolvem aderidas a uma superfície sólida, chamado de substrato. Eles ocorrem naturalmente na superfície de sólidos em contato com água não esterilizada e representam a maior parte da vida microbiana, acima de 90%, tanto em quantidade quanto em atividade. A sua composição básica é tipicamente água (70 a 90%), microrganismos, substâncias poliméricas extracelulares (EPS), partículas retidas e substâncias adsorvidas (RITTMANN, 2017; CARREL et al., 2017; BRITANNICA ACADEMIC, 2015; MAYER, 2016).

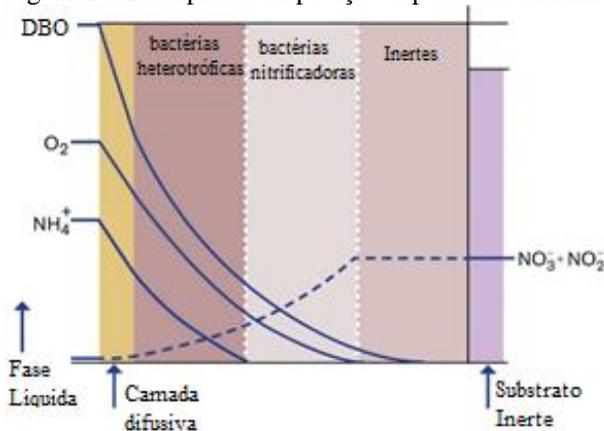
Além da sua ocorrência natural, os biofilmes são empregados em diversas tecnologias em escala industrial, como no tratamento de

efluentes ou na geração de recursos renováveis. Segundo Rittmann (2017), em ambos os casos, a existência do biofilme é benéfica devido a três principais fatores:

O primeiro é o poder de retenção de microrganismos no biofilme, que evita o desprendimento deles e proporciona o tempo de crescimento necessário para microrganismos com crescimento lento. No caso das tecnologias de tratamento de efluentes, as células são expostas a baixas concentrações de poluentes, ou seja, baixa disponibilidade de substrato, e o biofilme permite o tempo e as condições necessárias para o seu metabolismo, mesmo em cinéticas lentas.

O segundo fator é o gradiente de concentração de substrato estável e favorável aos microrganismos presentes no biofilme, que por sua vez se dispõe em uma organização espacial onde as células com crescimento rápido fiquem na parte externa do biofilme e as células com crescimento lento no interior e cada reagente difunde e é metabolizado por uma camada específica do biofilme. A Figura 2, exemplifica um biofilme onde o objetivo é a remoção simultânea de substrato orgânico (demanda bioquímica de oxigênio – DBO) e nitrogênio através de reações combinadas e espacialmente organizadas: oxidação aeróbia de DBO por bactérias heterotróficas, nitrificação de amônio ( $\text{NH}_4^+$ ) a nitrato ( $\text{NO}_3^-$ ) por bactérias nitrificadoras aeróbias, e remoção de N por desnitrificação do gás  $\text{NO}_3^-$  a  $\text{N}_2$  por bactérias heterotróficas que também oxidam DBO.

Figura 2 - Exemplo de disposição espacial de biofilme



Fonte: Rittmann (2017)

Terceiro, o biofilme oferece proteção aos microrganismos sensíveis a mecanismos causadores de perda ou inibição completa da atividade. Quando um de microrganismos sofre inibição por um substrato que pode biodegradar, estar localizado no interior do biofilme oferece proteção a altas concentrações deste substrato, pois essa concentração deve diminuir durante o transporte por difusão para o seu interior. Este mecanismo de proteção é similar para qualquer material hostil presente fora do biofilme e que reaja dentro dele.

### 2.3.2.1 Formação de Biofilme

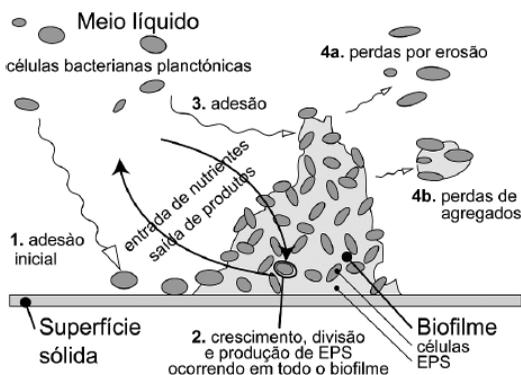
Xavier et al. (2003), citado por Mayer (2016), atribui a formação e acumulação de biofilmes a vários processos de natureza física e biológica, conforme exemplificado na Figura 3, onde é possível observar o transporte de células livres do meio líquido para uma superfície sólida e sua subsequente fixação ocorrendo nas seguintes etapas:

I. Crescimento e divisão de células fixas à custa de nutrientes provenientes do líquido circundante, conjuntamente com a produção e excreção de EPS.

II. Fixação de células bacterianas flutuantes (e outras partículas), contribuindo para a acumulação do biofilme.

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

Figura 3 - Processo de formação de biofilmes



Fonte: Mayer (2016).

A formação do biofilme depende, então, de diversos fatores, sendo um dos principais a capacidade do suporte sólido em reter a biomassa na sua superfície. Entender o desenvolvimento do biofilme em relação à geometria do suporte é de suma importância e conhecimento dos processos de transferência de massa e fluidodinâmica um pré-requisito para o controle ótimo do biofilme. O estudo desses processos passa pelas tensões de cisalhamento de paredes e distribuições de camada limite de concentração baseadas em informações de fluxo e estruturais resolvidas localmente (CARREL et al., 2017).

Nas tecnologias de tratamento de efluentes com biofilmes é comum a utilização de sólidos porosos como suporte, devido a diversas características que facilitam a acumulação de biomassa, como a sua alta área superficial, que permite maior área de biofilme disponível para reações, e também a geometria dos poros, que fornece proteção e evita o desprendimento da biomassa para a fase fluida.

Segundo Carrel et al. (2017), a formação de biofilmes em meios porosos passa por uma ampla gama de escalas, entre micro, meso e macro escala. A fluidodinâmica em microescala pode controlar a fixação inicial de bactérias individuais ou material particulado a superfícies do suporte. A macro escala, por sua vez, é relevante para o entendimento integrado dos projetos de engenharia e de sistemas naturais. Já a meso escala liga a micro e a macro escala, pois é a escala na qual a transferência de massa e fluxo de fluidos interage com e define as estruturas do biofilme.

### 2.3.2.2 Suportes

O uso de biorreatores com biomassa imobilizada proporciona diversas vantagens a projetos de processos de tratamento de efluentes, dentre elas a possibilidade de construção de reatores menores e a reutilização dos microrganismos. A estratégia de construção de um biorreator desse tipo passa pela escolha adequada do suporte que fornecerá as condições necessárias a formação, crescimento e manutenção do biofilme.

Suportes tradicionalmente utilizados são inertes aos poluentes e oferecem área superficial, porosidade e rugosidade necessárias para o acúmulo da biomassa e formação do biofilme. São materiais baratos e de fácil obtenção, como por exemplo rochas, cascalho, areia, cerâmica, materiais poliméricos e carvão ativado (RITTMANN, 2017).

O carvão ativado é definido como um sólido carbonoso com alto volume de microporos, área superficial bem desenvolvida, podendo variar de  $500 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$  a  $3000 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ , e alta capacidade de adsorção. A grande área

superficial interna é gerada durante o seu processo de produção, pela oxidação de matérias voláteis que gera vazios e forma uma rede porosa que propicia a retenção de substância de nos seus poros (MELLO, 2012; AHMED, 2016).

Além do carvão ativado, diversos outros materiais porosos são aplicados como suporte para biomassa em processos biológicos e biorreatores. Dentre eles, encontra-se o mineral Kissiris, que é proveniente de rochas vulcânicas naturais com alta porosidade ( $\sim 0,5$ ) e área superficial específica ( $2,2 \sim 2,4 \text{ m}^2/\text{g}$ ). Pode ser encontrado na Grécia, em regiões como as ilhas do Mar Egeu, em Sandorini, em Milos e em Nissiros, onde é geralmente formado pelo espessamento de espuma de lava vulcânica e caracterizado como uma espuma de vidro natural. Durante a sua formação ocorre a liberação de gases em volumes iguais à massa de vidro formado, sendo essa a causa de sua porosidade e área superficial específica. Sua composição é semelhante a rochas ígneas, como granito alcalino, contendo mais de 70%  $\text{SiO}_2$ , 13%  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , e outros óxidos inorgânicos, como  $\text{TiO}_2$ ,  $\text{FeO}_2$ ,  $\text{FeO}$ ,  $\text{MnO}$ ,  $\text{MgO}$ ,  $\text{CaO}$ ,  $\text{Na}_2\text{O}$ ,  $\text{K}_2\text{O}$  e  $\text{P}_2\text{O}_5$  (TSOUTSAS et al., 1990; HABIBI; VAHABZADEH, 2013; SEDIGHI; ZAMIR; VAHABZADEH, 2015). A Figura 4 demonstra pedaços do mineral kissiris.

Figura 4 - Pedacos do mineral kissiris



Fonte: Koutinas et al., 2015.

O mineral tem grande aplicação como suporte para imobilização de bactérias, devido a sua estrutura e tamanho dos poros, consideravelmente maiores que as dimensões das bactérias, que em

conjunto com a sua grande área superficial garantem proteção para o crescimento das células, quando em um biorreator. Quando comparado a suportes sintéticos comerciais utilizados para o mesmo fim, o mineral apresenta preço consideravelmente menor (HABIBI; VAHABZADEH, 2013; SEDIGHI; ZAMIR; VAHABZADEH, 2015)

Diversos estudos foram desenvolvidos e demonstraram a alta eficiência do uso do mineral como suporte para processos de produção de biocombustíveis e processos de tratamento de compostos orgânicos de difícil remoção, em ambos atuando na imobilização de culturas e permitindo o uso de processamento contínuo (HABIBI; VAHABZADEH, 2013; KOUTINAS et al., 2015).

### 2.3.2.3 Bactérias

Diversos processos de biodegradação utilizam bactérias como biomassa e estão baseados em suas características, como o rápido crescimento, versatilidade metabólica, plasticidade genética e capacidade de adaptação rápida às variações ambientais. As células bacterianas necessitam basicamente de energia, carbono e nutrientes para sintetizar componentes celulares (MELLO, 2012).

*Ralstonia eutropha* é uma bactéria Gram-negativa presente naturalmente no solo, que utiliza uma ampla gama de fontes de carbono para o seu crescimento e pode armazenar carbono intracelularmente na forma de polihidroxialcanoato (PHA). Devido a essa capacidade, a bactéria possui relevante aplicação no setor industrial, sendo empregada na biossíntese do biopolímero PHA para produção em larga escala (BHATIA et al., 2018).

Outra aplicação bastante conhecida da bactéria *Ralstonia eutropha* é sua capacidade de degradar compostos aromáticos e fenólicos, sendo largamente utilizada na degradação de compostos recalcitrantes na presença de fenol como substrato. Estas características direcionam as atenções para seu uso em processos biotecnológicos de preservação ambiental e pesquisas avaliando sua capacidade para degradar outros poluentes, como o formaldeído, vem sendo desenvolvidas (HEIDARI, 2017; HABIBI; VAHABZADEH, 2013).

### 2.3.3 Modelos cinéticos de crescimento microbiano

Além das características físicas dos biorreatores é necessário conhecer os microrganismos que que estão presentes, seu comportamento e em especial os mecanismos e equações que descrevem a cinética das

reações, ou seja, conhecer sua interação com os substratos disponíveis e velocidade de consumo de um poluente ou de produção de um produto (TIJANI et al., 2018). Segundo Mello (2012), a eficiência dos sistemas biológicos de biodegradação é diretamente dependente propriedades cinéticas do crescimento populacional dos microrganismos e das taxas de degradação do substrato.

O estudo da cinética de um processo diz respeito a sua evolução com o tempo e a quantificação das grandezas envolvidas. Em biorreatores com os microrganismos imobilizados em biofilmes diversos fatores influenciam nos parâmetros cinéticos da biodegradação, dentre eles pode-se citar as condições ambientais, as concentrações de substrato e presença ou não de metabólitos tóxicos ou de inibidores do metabolismo dos micro-organismos. Outro fator de grande influência na cinética do processo diz respeito a difusão do substrato através da interface entre a fase líquida e o biofilme e através do próprio biofilme, até que se encontrem disponíveis para serem metabolizados pelos microrganismos (MAYER, 2016; SULIEMAN et al., 2018).

Devido a esse grande número de variáveis, os mecanismos de biodegradação e parâmetros cinéticos são extremamente complexos e difíceis de modelar e simular. A interação das diversas variáveis no processo de biodegradação resultam em relações altamente não-lineares (HUANG et al., 2011).

Diversos autores estudaram a cinética de biodegradação em biorreatores, buscando desenvolver modelos matemáticos que relacionem as taxas de utilização dos substratos e nutrientes, de crescimento microbiano e de formação de produtos às concentrações das substâncias envolvidas na reação, tais como as dos próprios substratos e nutrientes. Esses modelos levam em consideração os diversos fatores envolvidos no processo, como o pH, temperatura e a presença ou não de inibidores, e diferem entre si conforme baseados nesses fatores.

### 2.3.3.1 Modelos cinéticos sem inibição

O modelo cinético desenvolvido por Monod é o mais comumente utilizado nos estudos de biodegradação, pois presume a existência de uma única reação metabólica que segue a cinética de Michaelis-Menten e é responsável pelo consumo do substrato (WANG; QIN; WITARSA, 2018). A Equação 1 demonstra este modelo e foi desenvolvida de forma empírica por meio da dependência hiperbólica observada experimentalmente entre a velocidade de crescimento e a concentração de substrato, a qual expressa a velocidade de crescimento dos micro-

organismo (MONOD, 1949; MELLO, 2012; MAYER, 2016; TSIPA et al., 2018).

$$\mu_X = \mu_m \frac{S}{K_S + S} \quad (1)$$

Onde  $\mu_x$  é a velocidade específica de crescimento [ $T^{-1}$ ];  $\mu_m$  é velocidade máxima de crescimento específica [ $T^{-1}$ ];  $S$  é concentração de substrato [ $M.L^{-3}$ ]; e  $K_S$  é a constante de saturação do substrato [ $M.L^{-3}$ ]. Ainda  $K_S$  representa a concentração de nutrientes em que a taxa de reação é metade da taxa máxima (MONOD, 1949)

### 2.3.3.2 Modelos cinéticos sem inibição

O modelo de Monod apresenta-se adequado para representar sistemas em estado estacionário, porém na sua formulação é considerado que todos os substratos estão em excesso, exceto o limitante, e que nenhum tipo de inibição incide sobre o crescimento. Porém, em muitos sistemas bioquímicos estão presentes efeitos inibitórios ao crescimento, causados por altas concentrações de substrato ou produtos, ou ainda pela presença de outras substâncias inibidoras. Estas atuam como agentes moleculares que interferem na catálise tornando as reações de biodegradação mais lentas e por vezes praticamente nula (MELLO, 2012).

Sendo assim, modelos que levam em conta essa inibição foram desenvolvidos para garantir melhores ajustes e permitir a modelagem matemática desses processos. Um dos modelos cinético com inibição mais conhecidos é o modelo de Haldane, que pode ser usado para estimar a cinética de crescimento microbiano limitada pelo substrato. O modelo de Haldane é representado na Equação 2.

$$\mu_X = \mu_m \frac{S}{K_i + S + \frac{S^2}{K_j}} \quad (2)$$

Onde o parâmetro  $K_i$  representa o quão rápido a taxa máxima  $\mu_m$  é atingida e  $K_j$  é o parâmetro de inibição pelo substrato, sendo que quanto menor o valor de  $K_j$ , maior a influência da inibição do substrato nas células em crescimento (ZHENG et al, 2016; TIJANI et al., 2018).

Diversos outros modelos cinéticos que levam em conta os diferentes efeitos inibitórios podem ser citados, merecendo destaque os modelos de Luong (Equação. 3) e de Edwards (Equação 4) utilizados por

Habibi e Vahabzadeh (2013) para descrever a taxa de biodegradação específica do formaldeído, levando em conta a inibição causada pelo próprio substrato quando em elevadas concentrações.

$$q_s = \left( \frac{q_{max}S}{K_s + S} \right) \left( 1 - \frac{S}{S_m} \right)^n \quad (3)$$

$$q_s = q_{max} \left[ \exp\left(-\frac{S}{K_I}\right) - \exp\left(-\frac{S}{K_s}\right) \right] \quad (4)$$

Onde  $q_s$  é a taxa de degradação específica;  $q_{max}$  taxa de degradação específica máxima;  $K_s$  é a constante de meia saturação;  $K_I$  constante de auto-inibição;  $n$  é o fator forma; e  $S_m$  é a concentração inibitória máxima do substrato (DE PRÁ et al., 2015; HABIBI E VAHABZADEH, 2013; SINGH; BALOMAJUMDER, 2016).

O modelo descrito por Luong (1987) é capaz de demonstrar a inibição do substrato, tendo como principal característica a capacidade de calcular os valores críticos de concentração do substrato inibidor ( $S_m$ ), acima da qual o crescimento da cultura é totalmente inibido e a reação de biodegradação é completamente interrompida (HABIBI E VAHABZADEH, 2013; SINGH; BALOMAJUMDER, 2016).

## 2.4 MODELAGEM MATEMÁTICA DE BIORREATORES

A resolução de modelos matemáticos e o uso da simulação computacional proporciona grandes avanços nos processos industriais como um todo, bem como no tratamento de efluentes destas indústrias, pois permite compreender o comportamento dos sistemas e dos contaminantes. Devido à grande quantidade de variáveis e a não linearidade observada nos processos biológicos a modelagem destes requer a resolução de muitas equações de estado e cinéticas (BARRY et al., 2012).

Para modelagem de um reator com biofilme imobilizado, deve-se buscar obter os diversos parâmetros que influenciam na reação e resolver as equações da conservação da massa, quantidade de movimento e conservação de energia nas fases líquida e sólida. 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 (MELLO, 2012).

Diversas pesquisas desenvolvidas recentemente buscaram resolver modelos matemáticos de processos bioquímicos utilizando CFD em conjunto a equações cinéticas de biodegradação.

Climent et al. (2018) desenvolveram com sucesso um modelo combinando CFD e modelagem biocinética para avaliação da desnitrificação nos tanques anóxicos, bem como a reprodução de nitratos e distribuições de substratos prontamente biodegradáveis.

Sánchez et al. (2018) aplicaram CFD para simular um reator de lodo ativado com aeração intermitente, considerando a fluidodinâmica e os processos biológicos.

Amani, Jalilnejad e Mousavi (2017) obtiveram resultados similares aos experimentais para a biodegradação de fenol pela bactéria *Ralstonia eutropha* imobilizada em biorreator empacotado operando em batelada.

Prades et al. (2017) investigaram o efeito da integração de fluidodinâmica no desenvolvimento de modelos para biorreatores simulando o comportamento fluidodinâmico de um reator de biofilme fixo, através de modelos 2D desenvolvidos usando três diferentes ferramentas para modelagem de biorreatores (AQUASIM, MATLAB e Computational Fluid Dynamics - CFD). Ainda nessa linha de pesquisa Jia et al. (2010), utilizou um modelo 3D combinando escoamento trifásico, transferência de massa entre fases e cinética bioquímica para simular o comportamento dinâmico da biodegradação de fenol por *Candida tropicalis* imobilizada em uma coluna de bolha trifásica gás-líquido-sólido.

Em geral, os modelos desenvolvidos devem representar com precisão todos os mecanismos importantes que influenciam a biodegradação dos poluentes, bem como produzir previsões úteis e elucidar os fenômenos subjacentes que afetam as variáveis do processo. Porém, é necessário otimizar o custo computacional fazendo simplificações plausíveis nos modelos. Após validado, então, o modelo está apto para ser usado na determinação da geometria ideal do reator e as condições ótimas de processo para a aplicação desejada (KLEMMZ, 2016).

Os modelos podem ser classificados como estacionário ou transiente, de acordo a dependência ou não das variáveis com o tempo e classificados segundo as dimensões consideradas (1D, 2D e 3D). Quando os gradientes radiais no reator analisado são negligenciáveis, modelos unidimensionais se enquadram bem, pois permitem investir os recursos computacionais no estudo avançado de outras etapas envolvidas no processo. Já se os gradientes radiais forem significativos, porém homogêneos em relação às coordenadas cilíndricas ou cartesianas,

modelos bidimensionais podem ser utilizados. E, nos casos em que as estruturas tridimensionais devem ser levadas em consideração, modelos tridimensionais devem ser utilizados (KLEMZ, 2016).



### 3 MODELAGEM MATEMÁTICA

Nesta seção serão apresentadas as equações utilizadas na simulação numérica dos processos de transferência de quantidade de movimento e massa em um biorreator de leito fixo com biomassa imobilizada. Inicialmente, será realizada a descrição do problema e a apresentação do mecanismo avaliado. Na sequência, será feita a descrição da modelagem matemática desenvolvida para a obtenção do comportamento fluidodinâmico e cinético do processo.

As simulações foram realizadas no Laboratório de Simulação – LABSIN – do Departamento de Engenharia Química e Engenharia de Alimentos da Universidade Federal de Santa Catarina (UFSC).

#### 3.1 DESCRIÇÃO DO PROCESSO

O processo avaliado tem base no biorreator de leito fixo com células imobilizadas em suportes cilíndricos de um mineral poroso, construído em escala laboratorial por Habibi e Vahabzadeh (2013) para analisar a biodegradação de formaldeído. O reator é composto por um tubo cilíndrico com 4 cm de diâmetro e 30 cm de altura, preenchido por 6 suportes fixos no formato de discos com 3,6 cm de diâmetro e 2,5 cm de altura, colocados 5 cm acima da base do reator e espaçados por 1 cm entre eles. Culturas puras da bactéria *Ralstonia eutropha* foram imobilizadas em suportes construídos do mineral kissiris, que apresenta alta porosidade ( $\sim 0,6$ ) e área superficial específica ( $\sim 2,19 \text{ cm}^2/\text{g}$ ).

A solução de formaldeído é alimentada pela base, com aeração constante e o regime de operação do reator é contínuo. Sendo assim é possível considerar o processo em regime estacionário para todas as variáveis, ou seja, as concentrações de substrato e células não variam com o tempo, apenas variam em relação à posição no interior da coluna.

No procedimento experimental (HABIBI E VAHABZADEH, 2013) foram realizados testes variando a concentração de substrato na entrada ( $S_0$ ) entre  $50 \text{ mg.L}^{-1}$  e  $1600 \text{ mg.L}^{-1}$  e uma vazão entre  $6 \text{ mL.min}^{-1}$  e  $24 \text{ mL.min}^{-1}$ .

#### 3.2 EQUAÇÕES DE CONSERVAÇÃO

Nesta seção serão apresentadas as equações utilizadas na solução numérica do sistema formado pelo biorreator de leito fixo com biomassa imobilizada. Os fenômenos referentes ao transporte das espécies foram

modelados segundo as equações de conservação de massa, conservação da quantidade de movimento e conservação da espécie química. Equações constitutivas foram utilizadas para inserir os efeitos de resistência ao escoamento e perda de carga nas zonas porosas do reator e para relacionar a área coberta pelo biofilme disponível para a reação.

Na elaboração das equações do modelo, as seguintes hipóteses foram assumidas:

1. Fluido incompressível.
2. Coordenadas cilíndricas.
3. Escoamento bidimensional.
4. Escoamento laminar.
5. Estado estacionário.
6. Taxa de crescimento e morte de células iguais.
7. Sistema monofásico.
8. Operação contínua.
9. Reação superficial.

### 3.2.1 Conservação da massa

A equação para a conservação da massa global é aplicada sobre todo o domínio a fim de assegurar a continuidade do escoamento. Para geometrias cilíndricas 2D, a equação da continuidade é simplificada para:

$$\frac{\partial}{\partial x}(\rho v_x) + \frac{\partial}{\partial r}(\rho v_r) + \frac{\rho v_r}{r} = 0 \quad (5)$$

Onde  $x$  é a coordenada axial,  $r$  é a coordenada radial,  $v_x$  é a velocidade axial e  $v_r$  é a velocidade radial.

### 3.2.2 Conservação da quantidade de movimento

As equações de Navier Stokes foram utilizadas para a obtenção dos campos de velocidade:

$$\nabla(\rho \vec{v}) = -\nabla p + \nabla(\bar{\tau}) + \rho \vec{g} + \vec{F} \quad (6)$$

Onde  $p$  é a pressão estática local;  $\vec{g}$  é a aceleração da gravidade;  $\vec{F}$  contém outros termos fontes do modelo, como os efeitos causados por uma zona porosa;  $\bar{\tau}$  é o tensor tensão dado por:

$$\bar{\tau} = \mu[(\nabla\vec{v} + \nabla\vec{v}^T)] \quad (7)$$

Onde  $\mu$  é a viscosidade.

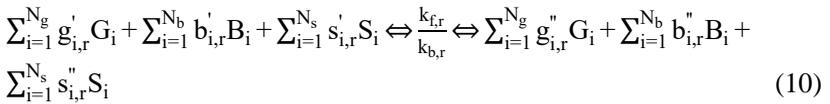
Para a geometria cilíndrica 2D, as equações de conservação da quantidade de movimento são dispostas em termos axial e radial, como segue:

$$\frac{1}{r} \frac{\partial}{\partial x} (r\rho v_x v_x) + \frac{1}{r} \frac{\partial}{\partial r} (r\rho v_r v_x) = -\frac{\partial p}{\partial r} + \frac{1}{r} \frac{\partial}{\partial x} [r\mu(2 \frac{\partial v_x}{\partial x} - \frac{2}{3} (\frac{\partial v_x}{\partial x} + \frac{\partial v_r}{\partial r} + \frac{v_r}{r}))] + \frac{1}{r} \frac{\partial}{\partial r} [r\mu(\frac{\partial v_x}{\partial r} + \frac{\partial v_r}{\partial x})] \quad (8)$$

$$\frac{1}{r} \frac{\partial}{\partial x} (r\rho v_x v_r) + \frac{1}{r} \frac{\partial}{\partial r} (r\rho v_r v_r) = -\frac{\partial p}{\partial r} + \frac{1}{r} \frac{\partial}{\partial x} [r\mu(\frac{\partial v_r}{\partial x} + \frac{\partial v_x}{\partial r})] + \frac{1}{r} \frac{\partial}{\partial r} [r\mu(2 \frac{\partial v_r}{\partial r} - \frac{2}{3} (\frac{\partial v_x}{\partial x} + \frac{\partial v_r}{\partial r} + \frac{v_r}{r}))] + 2\mu \frac{v_r}{r^2} + \frac{2}{3} \frac{\mu}{r} (\frac{\partial v_x}{\partial x} + \frac{\partial v_r}{\partial r} + \frac{v_r}{r}) \quad (9)$$

### 3.2.3 Transporte de espécies

Para reações superficiais, a taxa de adsorção e dessorção é regida tanto pela cinética química como pela difusão na interface líquido/sólido. As reações superficiais, portanto, dão origem a termos de geração e consumo de espécies químicas na fase fluida, assim como na superfície onde ocorre a reação. Sendo assim, a reação superficial é escrita de forma geral como segue:



Onde  $G_i$ ,  $B_i$  e  $S_i$  representam as espécies na fase fluida, as espécies na fase sólida e as espécies adsorvidas nos poros, respectivamente;  $N_g$ ,  $N_b$  e  $N_s$  são os números totais dessas espécies;  $g'_{i,r}$ ,  $b'_{i,r}$  e  $s'_{i,r}$  são os coeficientes estequiométricos para cada reagente e  $g''_{i,r}$ ,  $b''_{i,r}$  e  $s''_{i,r}$  são os coeficientes estequiométricos para cada produto da reação;  $k_{f,r}$  e  $k_{b,r}$  são as taxas de reação direta e reversa, respectivamente.

Os somatórios da Equação 10 levam em conta todas as espécies presentes no sistema, mas apenas as que fizerem parte das reações têm o coeficiente estequiométrico diferente de zero e efetivamente farão parte da equação.

Para reações bioquímicas, a cinética da reação ( $R_r$ ) deve ser substituída pela cinética de biodegradação. Nesse modelo foi adotado a equação de Luong e a taxa de reação conforme Equação 11.

$$R_r = q_s = X \cdot \left( \frac{q_{\max} S}{k_s + S} \right) \left( 1 - \frac{S}{S_m} \right)^n \quad (11)$$

Onde  $X$  é a concentração de células ativas presentes no biofilme e os demais parâmetros foram obtidos de forma experimental por Habibi e Vahabzadeh (2013) e são apresentados na Tabela 1.

Tabela 1 - Constantes estimadas para modelo cinético de Luong

Modelo	$q_{\max}$ (g <sub>FA</sub> /g <sub>cel</sub> /h)	$k_s$ (mg.L <sup>-1</sup> )	$S_m$ (mg.L <sup>-1</sup> )	$n$ (-)
Luong	0,178	250,9	1600,0	1,86

Fonte: Adaptado de Habibi e Vahabzadeh (2013).

Por fim, a taxa molar de consumo e produção de cada espécie será calculada por:

$$\dot{R}_{i,\text{sítio}} = \sum_{r=1}^{N_{\text{rxn}}} (S_{i,r} - s) R_r \quad i=1,2,3,\dots,N_s \quad (12)$$

### 3.2.4 Transferência de massa na interface fluido/sólido

As reações superficiais podem alterar as espécies presentes na fase fluida, as adsorvidas nos poros e aquelas da fase sólida. Na superfície reacional, o fluxo mássico de cada espécie da fase fluida é balanceado, devido à difusão e convecção, com a sua taxa de consumo ou reação na superfície, conforme as Equações 13 e 14.

$$\rho_{\text{parede}} D_i \frac{\partial Y_{i,\text{parede}}}{\partial n} - \dot{m}_{\text{depositada}} Y_{i,\text{parede}} = M_{w,i} \hat{R}_{i,\text{fluido}} \quad i=1,2,3,\dots,N_g \quad (13)$$

$$\frac{\partial [S_i]_{\text{parede}}}{\partial t} = \hat{R}_{i,\text{sítio}} \quad i=1,2,3,\dots,N_s \quad (14)$$

A fração mássica nas paredes é relacionada à concentração pela Equação 15.

$$[G_i]_{\text{parede}} = \frac{\rho_{\text{parede}} Y_{i,\text{parede}}}{M_{w,i}} \quad (15)$$

Ao resolver modelos com reações superficiais em meio poroso o software ANSYS Fluent utiliza o inverso da razão área/volume para calcular a distância normal da parede, valor necessário para obter o termo difusivo na Equação 13. Este modelo é apropriado para reatores catalíticos tubulares ou matrizes porosas, onde não é possível resolver equações nas paredes de forma individual.

### 3.3 IMPLEMENTAÇÃO NUMÉRICA

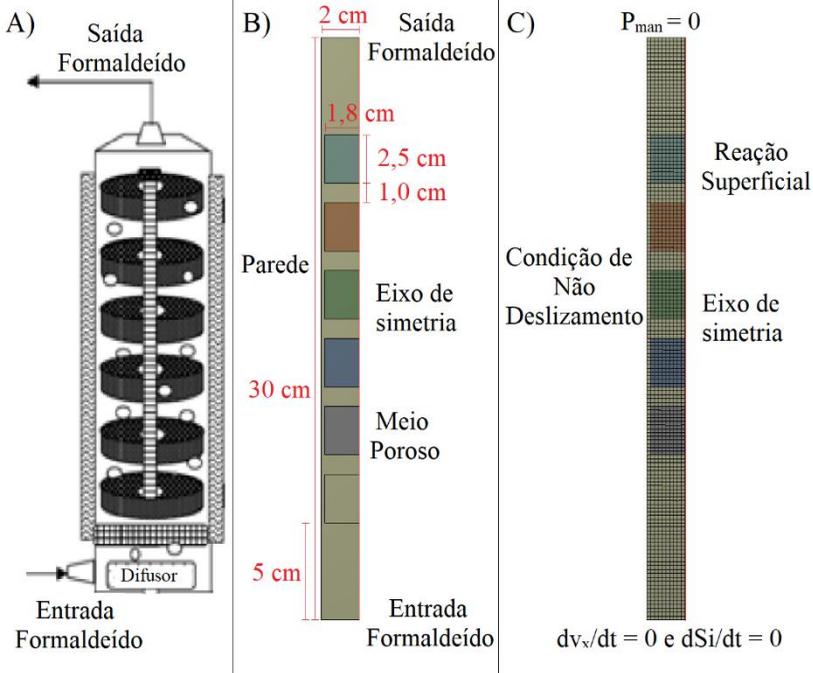
Para implementação numérica foram realizadas simulações utilizando uma malha bidimensional estruturada axissimétrica, composta por 66.819 células, desenvolvida com base no reator experimental utilizado por Habibi e Vahabzadeh (2013), como ilustrado na Figura 5. A geometria e a malha foram desenvolvidas nos softwares Ansys DesignModeler e Ansys Mesh e utilizadas pelo software Ansys Fluent para resolver as equações da conservação, bem como equações de geração e consumo das espécies químicas, seguindo o modelo cinético do microrganismo. As condições de contorno utilizadas estão dispostas na Figura 5C.

A cinética de biodegradação do formaldeído foi inserida nas simulações fazendo-se o uso de uma *User-Defined-Function (UDF)*<sup>1</sup> para inserir a taxa de reação conforme a equação de Luong. A UDF foi escrita em linguagem C utilizando a macro DEFINE\_SR\_RATE disponível no manual do software, que pode ser vista no apêndice B.

---

<sup>1</sup> Código em linguagem C utilizado para inserir ou alterar rotas de cálculo dentro do software.

Figura 5 – A) Biorreator experimental, B) Geometria 2D e C) malha 2D axissimétrica, com condições de contorno



Fonte: autor, 2018.

Após a resolução do modelo é possível visualizar o comportamento do escoamento no interior do reator, a concentração do substrato ao longo do reator e a taxa de reação no interior dos suportes. A concentração média na área de saída do reator é usada para avaliar a eficiência na remoção relacionando-a com a concentração na entrada do reator.

Para validação do modelo foram realizadas simulações variando a concentração de entrada entre  $50 \text{ mg.L}^{-1}$  e  $1600 \text{ mg.L}^{-1}$  e a vazão do substrato entre  $6 \text{ mg.L}^{-1}$  e  $24 \text{ mL.min}^{-1}$ , confrontando os resultados obtidos com os dados experimentais apresentados por Habibi e Vahabzadeh (2013).

### 3.3.1 Avaliação da malha

O nível de refino de uma malha pode interferir diretamente no resultado de uma simulação, porém uma malha muito refinada aumenta a

demanda computacional para a solução do modelo. Sendo assim é importante selecionar uma malha com número suficiente de células que não interfira nos resultados, mas que se adeque ao poder de processamento dos equipamentos disponíveis e não demande tempo excessivo para sua solução. Segundo Amani e Jalilnejad (2017), o número deve ser aumentado até que a variação do resultado seja desprezível para o próximo nível de refino.

Para avaliar o refino ideal da malha foram realizadas simulações com 6.000, 24.000, 66.819, 150.000, 266.557 e 384.016 elementos, mantendo todas as variáveis do processo inalteradas. A concentração média na área de saída do reator, a eficiência de remoção e a variação destes resultados entre as diferentes malhas, juntamente com o tempo de simulação serviram como parâmetros para a seleção da malha mais adequada para ser utilizada nas demais simulações deste trabalho.

### **3.3.2 Avaliação do critério de convergência**

Assim como o nível de refino da malha os critérios de convergência podem influenciar no resultado de uma simulação.

No modelo utilizado o principal critério de convergência testado foi o erro residual da equação da conservação da massa, visto que os demais critérios (velocidade em axial e radial e concentração de formaldeído) se mantiveram constante após um certo número de iterações e menores que o critério para equação da conservação da massa.

Para avaliação da influência do critério de convergência nos resultados foi adotado procedimento similar ao de avaliação da malha. Mantando-se as condições constantes variou-se o erro residual entre os valores de  $1E-3$ ,  $1E-4$ ,  $1E-5$  e  $1E-6$ . A concentração de saída do reator e a variação do resultado entre as malhas, juntamente com o tempo de simulação serviram como parâmetros para seleção do erro residual mais adequado para ser utilizado nas demais simulações.

### **3.3.3 Validação do modelo para variação da concentração de entrada**

Modelos matemáticos desenvolvidos para processos químicos ou bioquímicos, dentro da área da engenharia química precisam ser validados com dados experimentais para garantir que podem simular fielmente processos reais e suportar sua aplicabilidade em novos testes.

Com o intuito de verificar a validade do modelo e a sua resposta às variações da concentração de substrato na entrada do biorreator, foram

realizadas simulações seguindo as condições utilizados por Habibi e Vahabzadeh (2013) em seus experimentos em laboratório. Sendo assim as concentrações iniciais testadas no modelo foram de 50, 100, 200, 400, 500, 600, 800, 1000, 1200 e 1400 mg.L<sup>-1</sup>. Ainda, assim como nos experimentos em bancada, todas estas concentrações foram submetidas a duas vazões de entrada, 6 mL.min<sup>-1</sup> e 18 mL.min<sup>-1</sup>.

Com os valores da concentração de formaldeído na saída do biorreator foi possível calcular a eficiência de remoção do poluente, utilizando a Equação 16, compara-la aos valores expostos por Habibi e Vahabzadeh (2013) e validar o modelo dentro dessa faixa de concentração inicial de poluente.

$$E_{FA} = \frac{S_0 - S_s}{S_0} \quad (16)$$

### 3.3.4 Cobertura de biofilme no suporte poroso

Os casos inicialmente estudados, variando-se a concentração de formaldeído na entrada, demonstraram que, em função do processo de inibição do microrganismo, é necessário a realização de um ajuste que represente a área superficial que está efetivamente coberta pelo biofilme e assim disponível para a reação de biodegradação. Em seus experimentos Habibi e Vahabzadeh (2013) verificaram que a concentração de biomassa aderida ao suporte se altera em diferentes pontos do biorreator, apresentando uma concentração média de 3,8 g/L para os testes em regime contínuo. Já Mello (2012) analisou a concentração de biomassa aderida ao suporte em 3 pontos diferentes de um biorreator de leito poroso utilizando o carvão ( $d_p = 1,651$  mm  $\epsilon_p = 0,37$ ) como suporte para a formação do biofilme, e aplicando este na biodegradação de BTX, e observou a existência de diferentes concentrações de biomassa aderida ao longo do biorreator, obtendo variações nas concentrações entre 37,2 mg<sub>ssv</sub>.g<sub>suporte</sub><sup>-1</sup> a 69,3 mg<sub>ssv</sub>.g<sub>suporte</sub><sup>-1</sup>.

Levando-se em consideração os efeitos nocivos de ambos os substratos aos microrganismos e a variação da concentração de biomassa nos dois casos acima citados (Habibi e Vahabzadeh, 2013; Mello, 2012), verifica-se ser necessário a construção de um modelo matemático (ou metodologia numérica) com capacidade de representar adequadamente esse efeito.

Na resolução de modelos com reação na superfície de um leito poroso pelo Ansys Fluent a razão área/volume (*surface-to-volume ratio*) computa e relaciona a área superficial do material poroso por unidade de

volume ( $A/V$  [ $m^2.m^{-3}$ ,  $l.m^{-1}$ ]). Durante a resolução do modelo emprega-se esse valor em conjunto ao volume de cada célula para contabilizar a área superficial disponível para reação por volume de material poroso e assim calcular a taxa de consumo de reagentes (CHOI et al., 2015; HARRIS; THERIOT, 2018; ANSYS, 2018).

Essa razão pode ser vista como uma medida da cobertura do catalisador no suporte poroso. Considerando o biorreator operando de modo contínuo em estado estacionário, o catalisador no processo de biodegradação é a bactéria imobilizada e o seu carregamento está diretamente ligado ao biofilme formado e a quantidade de células da bactéria disponíveis para a reação. A partir destas considerações propôs-se relacionar a razão área/volume com a quantidade de biomassa aderida ao suporte e que está efetivamente ativa e disponível para a reação.

Como não se dispõe de dados experimentais sobre este parâmetro do modelo, foi desenvolvida uma relação empírica (a partir da concentração média de formaldeído na solução) de modo a fornecer uma aproximação do valor da razão área/volume e que esteja diretamente relacionada com a quantidade de biomassa aderida ao suporte e efetivamente ativa e disponível para a reação.

A seguir é apresentado o procedimento adotado para a obtenção da relação empírica para quantificar a biomassa:

- 1) Com base na concentração inicial de formaldeído avaliada experimentalmente por Habibi e Vahabzadeh (2013), foi estimada uma razão área/volume média para cada um dos seis suportes presentes no biorreator, representando uma relação média para a cobertura de biomassa e consequente área disponível nos suportes para a reação como uma função da concentração de formaldeído. Através de um ajuste polinomial dos dados, foi possível obter uma equação correlacionando a razão área/volume com a concentração de entrada de substrato.
- 2) Com a equação obtida na primeira etapa as simulações foram refeitas aplicando essa equação para calcular área coberta em cada um dos seis suportes, ao longo de todo o biorreator. A primeira concentração de formaldeído inserida na equação é a concentração inicial e resulta na razão área/volume a ser inserida no primeiro suporte e com este valor o modelo é resolvido, permitindo a obtenção da concentração média de substrato no espaço compreendido entre o primeiro e o segundo suporte. Esta concentração média é então adotada como a concentração que irá chegar ao segundo suporte e com ela é calculada a nova razão área/volume para o segundo suporte. O procedimento se repete até

que se obtenha o valor da área coberta por biomassa em todos os suportes.

Em ambas as etapas do ajuste empírico foi tido como parâmetro de avaliação a concentração média de formaldeído na área de saída do biorreator e a eficiência de remoção, sendo estes os valores utilizados para validação deste modelo empírico.

### **3.3.5 Validação do modelo para variação na vazão**

Visando uma avaliação e conseqüente validação do modelo, avaliou-se a resposta deste frente a variações na vazão de entrada do substrato (formaldeído). Foram realizadas simulações para as vazões de  $6 \text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$ ,  $9,6 \text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$ ,  $18 \text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$  e  $24 \text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$ , mantendo a concentração de entrada constante em  $200 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$  e avaliando-se a eficiência de remoção do formaldeído. Experimentos sob estas mesmas condições foram realizados por Habibi e Vahabzadeh (2013), permitindo confrontar com os dados experimentais os resultados deste modelo.

## **3.4 APLICAÇÃO DO MODELO**

Após confrontar os resultados do modelo com os dados experimentais de Habibi e Vahabzadeh (2013), e visando a aplicação deste modelo no desenvolvimento de projetos de reatores bioquímicos, fez-se a avaliação do comportamento do processo de biodegradação de formaldeído frente a modificações geométricas na montagem do biorreator.

Os ensaios computacionais consistiram em modificações geométricas na montagem do biorreator, tais como: alterações na dimensão e disposição dos suportes no interior do biorreator, para avaliar a influência dessas mudanças sobre a eficiência na remoção do formaldeído.

Nestes ensaios computacionais variou-se:

- O número de suportes: entre seis e dose discos, com as mesmas dimensões dos experimentais.
- A distância entre os suportes: entre 5 mm e 30 mm.
- O espaçamento entre as laterais dos suportes e as paredes do reator: entre 0,5 mm e 4 mm.

Para cada caso investigado foi confeccionado uma malha com as dimensões de célula iguais a utilizada no modelo para validação.





## 4 RESULTADOS E DISCUSSÃO

Neste capítulo serão descritos os resultados obtidos, bem como a discussão sobre os mesmos.

Iniciamos com uma análise da malha computacional quanto sua precisão e adequação ao problema. Na sequência será apresentado a correlação encontrada entre a razão área/volume e a cobertura de biomassa sobre os suportes e posterior validação do modelo através da comparação com dados experimentais encontrados na literatura. Por fim, serão apresentados resultados obtidos de modificações geométricas na montagem do biorreator.

### 4.1 AVALIAÇÃO DA MALHA COMPUTACIONAL E DO CRITÉRIO DE CONVERGÊNCIA

Visando encontrar a malha computacional que forneça resultados mais precisos e adequados ao problema aqui investigado, realizou-se simulações com diferentes malhas. Para cada malha computacional analisou-se a mudança na concentração média de formaldeído na saída do biorreator com o aumento do número de células na malha e o erro associado. Também foi avaliado o tempo computacional necessário para a solução de cada caso, sendo os resultados apresentados na Tabela 2.

Tabela 2 - Refino de malha

<b>Caso</b>	<b>N° Células</b>	<b>Conc. saída (mol.m<sup>-3</sup>)</b>	<b>Erro (%)</b>
<b>1</b>	6000	6,534	-
<b>2</b>	24000	6,522	0,187
<b>3</b>	66819	6,517	0,064
<b>4</b>	150000	6,514	0,055
<b>5</b>	266557	6,509	0,078
<b>6</b>	384016	6,505	0,050

Fonte: Autor.

Os resultados demonstram pequenas variações na concentração de saída com o aumento do refino das malhas, as quais fornecem erro associado inferior a 0,20 %. Uma vez que o aumento do número de células influencia diretamente no custo computacional para solução do problema, um parâmetro importante a ser considerado é o tempo gasto nas

simulações e selecionar a malha ideal e que apresenta um erro aceitável, sem interferir nos resultados. Logo, levando-se em consideração o erro associado e o custo computacional para cada caso investigado, optou-se por adotar a malha com 66819 células (caso 3) em todas as simulações realizadas neste trabalho.

Os resultados dos testes para o critério de convergência são apresentados na Tabela 3, onde a concentração média de formaldeído na saída apresentou variação entre  $6,520 \text{ mol.m}^{-3}$  e  $6,522 \text{ mol.m}^{-3}$ . Assim, como para o número de células, um aumento no critério de convergência, ou seja, aplicação de um erro residual menor, influencia diretamente no número de iterações e no tempo gasto em cada simulação. Sendo assim foi selecionado o caso 2, pois a variação entre este e o caso 3 não se mostrou significativa para a resposta do problema (0,007%).

Tabela 3 - Critério de convergência para equação da continuidade

<b>Caso</b>	<b>Resíduo Eq. Continuidade</b>	<b>Conc. saída (mol.m<sup>-3</sup>)</b>	<b>Erro (%)</b>
1	1E-3	6,520	-
2	1E-4	6,522	0,026
<b>3</b>	1E-5	6,522	0,007
4	1E-6	6,522	0,002

Fonte: Autor.

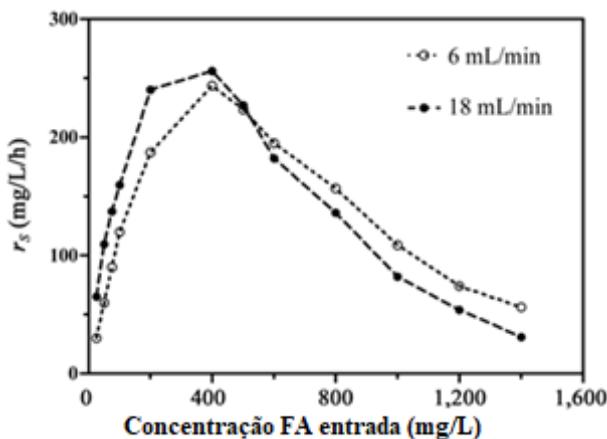
## 4.2 ÁREA SUPERFICIAL

Segundo Habibi e Vahabzadeh (2013), antes da realização dos experimentos os suportes passaram pelo processo de imobilização e adaptação da bactéria ao meio antes da montagem do reator e a concentração média de biomassa aderida ao suporte no início dos experimentos foi determinada igual a  $115,3 \text{ mg.L}^{-1}$ , porém, após a realização dos experimentos em operação contínua, a concentração passou para  $3,8 \text{ g.L}^{-1}$  em média. Essa mudança na concentração demonstra que a cobertura do suporte pelo biocatalisador se altera ao longo do processo e é influenciado pela quantidade de substrato no meio reacional, pois ao consumir o formaldeído como fonte de carbono as células se reproduzem, aumentam sua concentração e conseqüentemente ocorre o crescimento do biofilme.

Porém, a característica inibitória do substrato utilizado faz com que a relação entre cobertura do biofilme e concentração de substrato disponível não seja constante, pois ao difundir para o biofilme e ser

metabolizado pelas células ele causa um aumento significativo no estresse imposto à bactéria, podendo inibir sua atividade. A curva cinética desenvolvida por Habibi e Vahabzadeh (2013), Figura 6, demonstra esse efeito. A baixas concentrações, um aumento na concentração de substrato causa um aumento na taxa de reação, pois a concentração de células ativas estaria aumentando, porém, a partir de 400 mg.L<sup>-1</sup> a taxa de consumo reduz com o aumento da concentração, representando a inativação das células devido ao estresse a qual elas são expostas.

Figura 6 - Curvas cinéticas de consumo do substrato

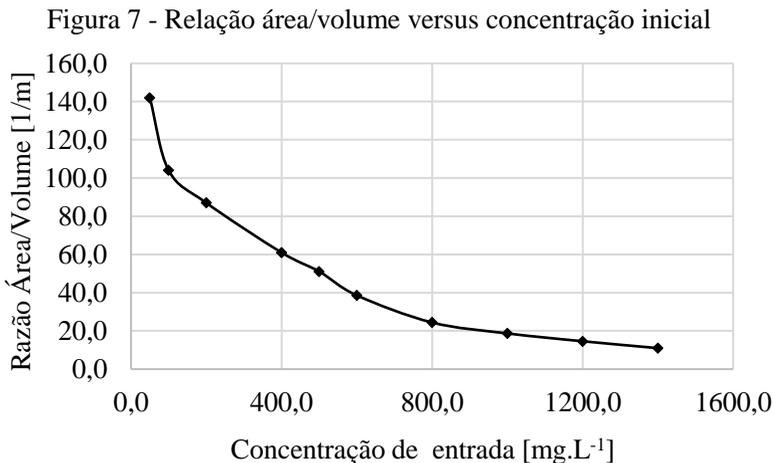


Fonte: Habibi e Vahabzadeh, 2013.

Diante desta constatação, foi necessário buscar uma relação entre a concentração de substrato incidente sobre cada um dos suportes e a área coberta pelas células imobilizadas efetivamente ativas nesses. A expressão obtida foi inserida no modelo computacional de modo a bem representar as células disponíveis para a reação e assim descrever corretamente o processo de biodegradação do formaldeído.

No trabalho de (HABIBI; VAHABZADEH, 2013) foram realizados experimentos variando-se a concentração de entrada de formaldeído e, sabendo-se da característica inibitória do substrato, a cobertura de biomassa (atividade das células imobilizadas) sobre o suporte, quando em estado estacionário, torna-se diferente para cada concentração inicial. Como esse não foi um parâmetro estudado pelos pesquisadores, fez-se necessário neste trabalho emular essa variação através de um ajuste empírico da razão área/volume para cada

concentração inicial, sendo os valores obtidos nesse ajuste apresentados na Figura 7.



Fonte: Autor.

A análise dos dados obtidos para a relação área/volume versus a concentração inicial de formaldeído demonstra que os dois primeiros pontos apresentam valor elevado, indicando uma cobertura maior de biofilme sobre o substrato e corroborando com o modelo cinético de Luong, onde as concentrações menores que 300 mg.L<sup>-1</sup> não há o efeito inibitório.

#### 4.2.1 Variação da biomassa ao longo do reator

Além da variação da cobertura média de biofilme sobre os suportes, estudos mostram que a quantidade de biomassa varia também em pontos diferentes do reator. Em seus experimentos Mello (2012) quantificou a biomassa em diferentes pontos ao longo de um biorreator de leito poroso aplicado na degradação de compostos de BTX como substrato e obteve os resultados apresentados na Tabela 4.

Tabela 4 - Quantidade biomassa por grama de suporte ( $m_{gssv} \cdot g_{suporte}^{-1}$ )

Amostra	Topo da coluna	Meio da coluna	Base da coluna
Média	69,285	65,591	37,199

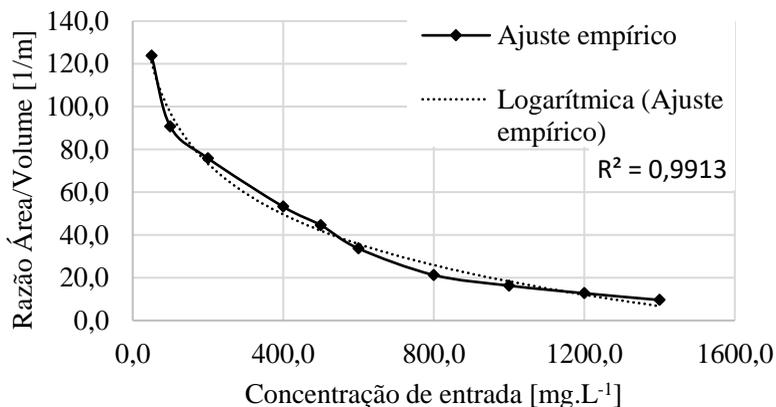
Fonte: Adaptado de Mello (2012).

Estes resultados demonstram que no topo da coluna a concentração de biomassa é maior que no meio e na base da coluna, sendo que este perfil de concentração pode ser explicado pela ação inibitória dos compostos de BTX aos microrganismos e por sua concentração elevada na região de entrada do efluente. À medida que a solução flui ao longo da coluna, a concentração dos compostos BTX diminui, e devido ao consumo destes pelo biofilme, quando chega ao topo da coluna, já com menor concentração, causa menores danos ao microrganismo e consequente formação do biofilme.

A avaliação da concentração de biomassa estimados no trabalho de Habibi e Vahabzadeh (2013) e no trabalho de Mello (2012), demonstram que adotar uma razão área/volume única ao longo de todo o biorreator não seria a estratégia mais adequada na representação da quantidade de células disponíveis para a reação de biodegradação em cada suporte ou mesmo ao longo do biorreator de leito fixo.

Assim, neste trabalho buscou-se obter uma expressão para a representação da variação na cobertura e atividade do biofilme nos diferentes suportes presentes no biorreator como função da concentração de substrato incidente sobre cada suporte. Nesse sentido, a partir de ajustes empíricos na razão área/volume média apresentada na Figura 7, foi desenvolvido a relação entre a razão área/volume e a concentração afluente a cada suporte, conforme os resultados apresentados na Figura 8 e a partir de um ajuste logarítmico dos dados foi possível obter a equação 17.

Figura 8 - Razão área/volume x concentração de formaldeído



Fonte: Autor

$$\frac{A}{V} = -34,24 \ln(Si) + 254,78 \quad (17)$$

Aplicando a Equação 17 foi possível realizar as simulações prevendo a razão área/volume para cada suporte e a obter um perfil de concentração em função da posição no reator. A Tabela 5 apresenta o a concentração de formaldeído incidente em cada suporte e a sua respectiva razão área/volume, para a concentração inicial de 400 mg.L<sup>-1</sup> e vazão de 6 mL.min<sup>-1</sup>.

Tabela 5 - Concentração de formaldeído incidente por suporte

<b>Posição</b>	<b>Conc.</b> <b>[mol.m<sup>-3</sup>]</b>	<b>Conc.</b> <b>[mg.L<sup>-1</sup>]</b>	<b>Razão A/V</b>
<b>Suporte 1</b>	13,32	400,00	49,63
<b>Suporte 2</b>	11,56	347,28	54,47
<b>Suporte 3</b>	10,40	312,33	58,10
<b>Suporte 4</b>	9,24	277,57	62,14
<b>Suporte 5</b>	8,09	242,93	66,71
<b>Suporte 6</b>	6,96	208,95	71,87
<b>Saída</b>	6,52	195,85	

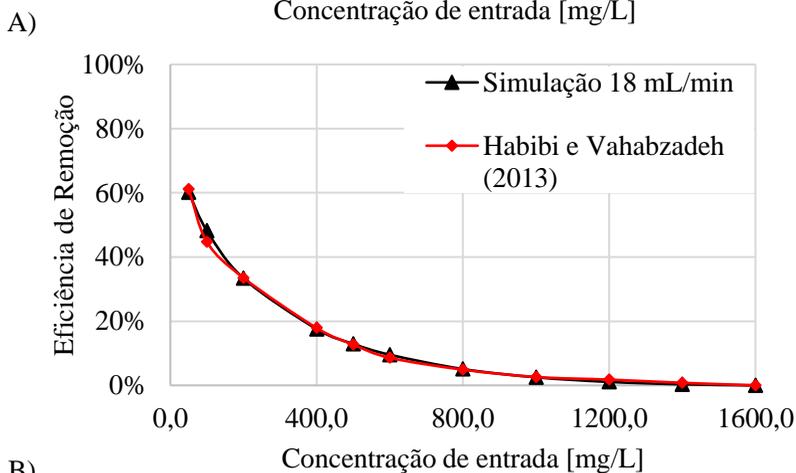
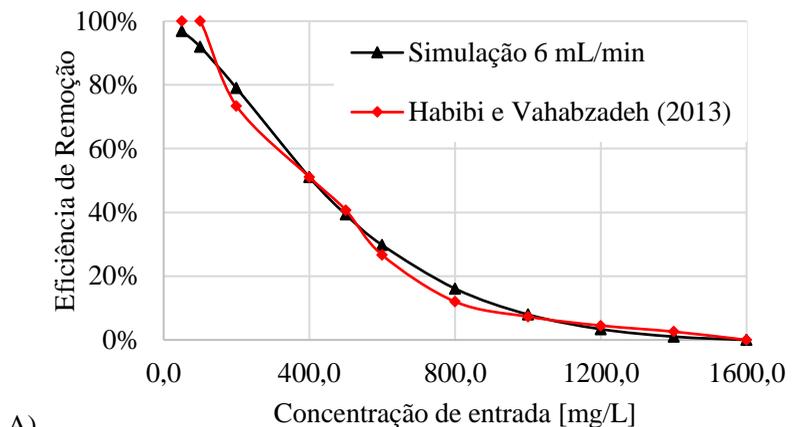
Fonte: Autor.

Os valores obtidos comprovam o aumento da quantidade de biofilme efetivamente disponível para a reação, consequência da redução dos efeitos inibitórios resultante da redução gradativa da concentração de substrato (formaldeído) ao longo do biorreator.

#### 4.3 VARIAÇÃO DA CONCENTRAÇÃO DE ENTRADA

A resposta do modelo proposto neste trabalho frente a mudanças na concentração de substrato na entrada do biorreator foi avaliada sob as mesmas condições experimentais de Habibi e Vahabzadeh (2013), ou seja, foram realizadas simulações para as vazões de 6 e 18 mL.min<sup>-1</sup> variando a concentração entre 50 e 1400 mg.L<sup>-1</sup>. A concentração média de formaldeído na saída do biorreator e a eficiência de remoção foram os parâmetros utilizados para validar o modelo junto aos dados experimentais. Os resultados estão plotados na Figura 9A e Figura 9B juntamente com os resultados experimentais, que demonstram a concordância entre os resultados do modelo e os dados experimentais de Habibi e Vahabzadeh (2013).

Figura 9 - Eficiência de remoção em função da concentração de entrada; Vazões de A) 6 mL.min<sup>-1</sup> e B) 18 mL.min<sup>-1</sup>



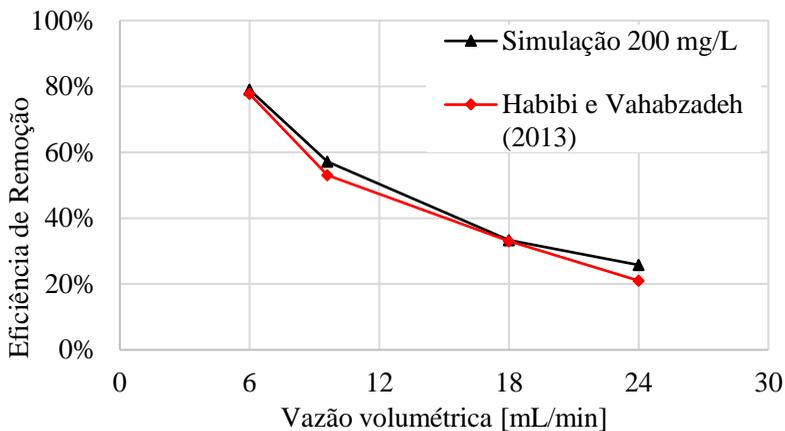
Fonte: Autor.

Os resultados obtidos demonstram que o modelo proposto neste trabalho conseguiu representar os dados experimentais, com boa proximidade para as duas vazões testadas e pode ser aplicado para novas simulações do processo de biodegradação de formaldeído pela bactéria *Ralstonia eutropha* imobilizada em suporte mineral poroso.

#### 4.4 VARIAÇÃO DA VAZÃO DE ALIMENTAÇÃO

Foram ainda realizadas simulações variando-se a vazão de entrada entre 6 e 24 mL.min<sup>-1</sup> e, juntamente com a concentração média obtida na saída do reator, foi calculada a eficiência de remoção de formaldeído para validar o modelo frente a variações na vazão de trabalho. Os resultados obtidos são apresentados na Figura 10 juntamente com os dados experimentais de Habibi e Vahabzadeh (2013), demonstrando a boa representação do modelo proposto.

Figura 10 - Eficiência de remoção em função da vazão de trabalho



Fonte: Autor.

A proximidade entre os resultados demonstra que o modelo descreve adequadamente o consumo de formaldeído pela bactéria *Ralstonia eutropha*, imobilizada em suporte mineral poroso, para os diferentes os tempos de retenção do fluido no interior do biorreator. Porém ao avaliar o erro associado para cada vazão, conforme apresentado na Tabela 6, percebe-se uma divergência significativa para vazão de 24 mL.min<sup>-1</sup>, indicando que o modelo não é suficientemente representativo para vazões elevadas.

Tabela 6 - Eficiência versus vazão

<b>Conc.</b> <b>[mL.min<sup>-1</sup>]</b>	<b>E<sub>FA</sub></b> <b>Simulação</b>	<b>E<sub>FA</sub></b> <b>Experimental</b>	<b>Erro</b>
<b>6</b>	78,99%	77,76%	1,58%
<b>9,6</b>	57,16%	53,00%	7,85%
<b>18</b>	33,35%	33,00%	1,06%
<b>24</b>	25,77%	21,00%	22,70%

Fonte: Autor.

Habibi e Vahabzadeh (2013) relatam que a redução no consumo de formaldeído se deve a uma relação inversamente proporcional entre o tempo de retenção e a vazão de entrada, conforme Equação 18.

$$\text{HRT} = \frac{V}{Q} \quad (18)$$

Onde HRT é o tempo de retenção, V é o volume do reator e Q é a vazão de entrada. Logo, mantendo-se o volume útil do reator constante e aumentando a vazão de trabalho o tempo de retenção é reduzido, o que proporciona menor tempo de contato entre o substrato e a bactéria imobilizada, diminuindo o seu consumo e a eficiência do projeto

Essa redução da eficiência de remoção indica pouca viabilidade para aplicação do processo em altas vazões e, em conjunto ao erro elevado para simulação a vazão de 24 mL.min<sup>-1</sup>, justifica que nas simulações realizadas neste trabalho utilize-se apenas vazões de entrada entre 6 e 18 mL.min<sup>-1</sup>.

#### 4.5 AVALIAÇÃO FLUIDODINÂMICA DOS MODELOS.

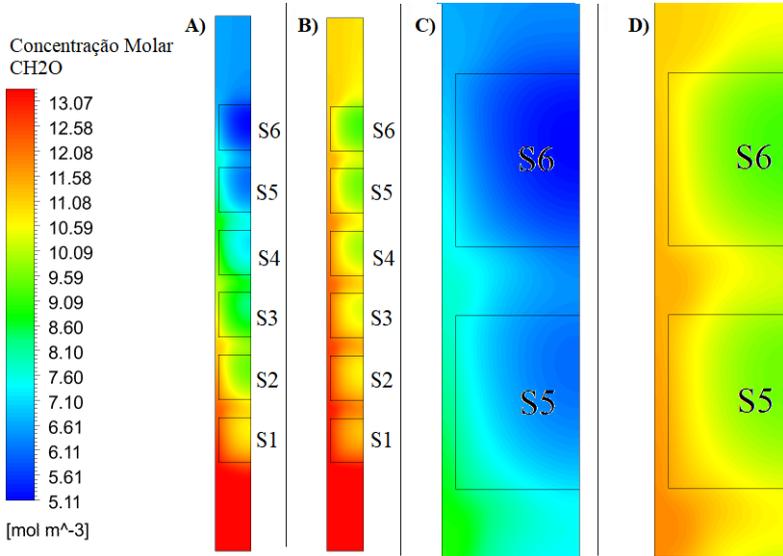
Com o modelo definido foi possível através, das ferramentas de CFD, visualizar o comportamento fluidodinâmico do sistema, através da distribuição no interior do biorreator dos campos de velocidade, da concentração de substrato, bem como da taxa de reação no interior de cada suporte.

##### 4.5.1 Concentração e taxa de reação

A observação dos contornos de concentração para concentração inicial de 400 mg.L<sup>-1</sup>, Figura 11, permite visualizar a mudança gradativa da concentração ao longo do volume útil do reator devido ao consumo do

substrato mediante seu contato com a bactéria na superfície porosa do biorreator. Os contornos de concentração para os demais casos avaliados são apresentados no apêndice A.

Figura 11 - Contorno concentração no biorreator completo e detalhe nos suportes 5 e 6; vazão  $6 \text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$  (A, C) e  $18 \text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$  (B e D)

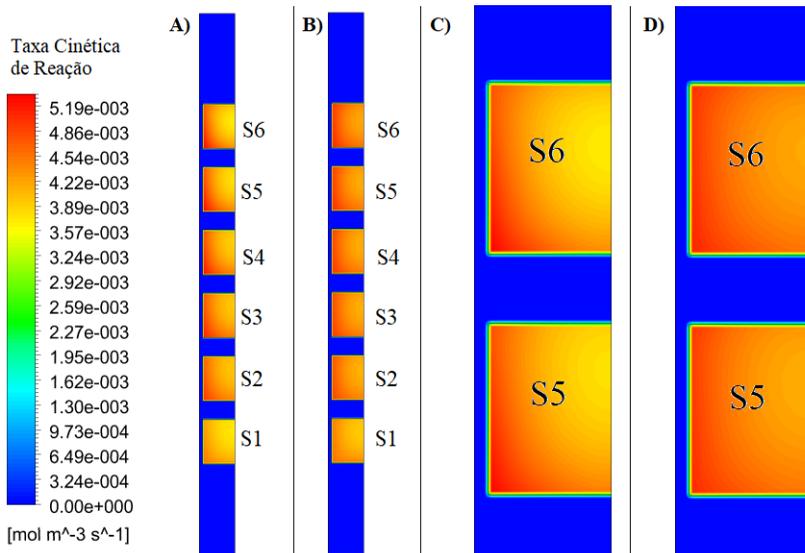


Fonte: Autor, 2018.

A avaliação do contorno de concentração no interior dos suportes demonstra que a concentração de formaldeído é maior nas paredes externas e menor no centro dos suportes. Esse efeito é esperado pois o substrato é consumido ao fluir para o interior do suporte e ao acessar as zonas mais internas do material poroso parte do formaldeído foi consumido pelo biofilme e convertido em células e produtos.

Já a avaliação dos contornos representando a taxa de reação, Figura 12, demonstra que a taxa de reação também é maior nas paredes e zonas externas dos suportes, corroborando com o perfil de concentração, ou seja, como a taxa de reação é função direta da concentração de substrato, a maior concentração nas zonas externas do suporte acarreta em um aumento da taxa de reação nessas áreas.

Figura 12 – Taxa de reação no biorreator completo e detalhe nos suportes 5 e 6; vazão 6 mL.min<sup>-1</sup> (A, C) e 18 mL.min<sup>-1</sup> (B e D)



Fonte: Autor, 2018.

A comparação entre o comportamento de cada suporte para as duas vazões avaliadas demonstra a influência direta da vazão nos processos de transferência de massa e taxa de reação no material poroso. Os contornos da Figura 12B e Figura 12D, onde a vazão é maior, quando comparados aos contornos da Figura 12A e Figura 12C, demonstram que o aumento da vazão acarreta em um aumento da taxa de reação, fenômeno este explicado pela proporcionalidade existente entre a velocidade de escoamento e o coeficiente de difusividade, ou seja, ao aumentar a vazão aumenta-se a velocidade de escoamento e consequentemente a taxa de difusão do substrato para o interior do biofilme.

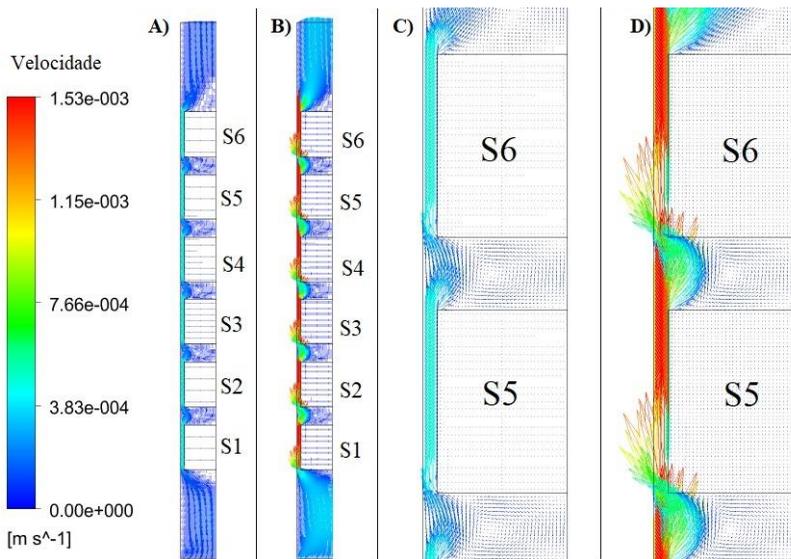
#### 4.5.2 Campo de velocidade

A resolução do modelo forneceu um campo de velocidades bem definido, que pode ser observado na Figura 13**Erro! Fonte de referência não encontrada.** Observa-se um aumento significativo na velocidade de escoamento nos espaços entre as paredes laterais dos suportes e a parede do biorreator, causado pela ausência de material sólido nesta região e consequente redução da área transversal na direção do movimento do

fluido. Esse comportamento tem influência direta na eficiência de biodegradação do formaldeído, pois o aumento na velocidade de parte da solução faz com que não tenha o contato efetivo com o biofilme.

Também é perceptível a resistência ao escoamento presente no interior do suporte, consequência da forma como o escoamento em meio poroso é tratado pelo modelo matemático, inserindo um valor para a resistência viscosa na zona preenchida pelo material poroso.

Figura 13 - Campo de velocidade no biorreator completo e detalhe nos suportes 5 e 6; vazão  $6 \text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$  (A, C) e  $18 \text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$  (B e D)



Fonte: Autor, 2018.

O aumento de velocidade causado pelo aumento de vazão também pode ser demonstrado pela comparação entre as Figura 13A e Figura 13C com as Figura 13B e Figura 13D e permite a ilustração da redução do tempo de retenção.

A análise em conjunto dos contornos de concentração, taxa de reação e campos de velocidade corrobora algumas hipóteses levantadas na pesquisa experimental: ao aumentar a vazão de trabalho ocorre um aumento na taxa de reação, porém a eficiência de biodegradação do processo é reduzida, graças ao menor tempo de retenção e maior desprendimento de biomassa, causados pelo aumento da velocidade de escoamento, ou seja, a concentração de células no biofilme é reduzida,

bem como o contato de substrato com as bactérias e isso tem influência direta na eficiência do processo.

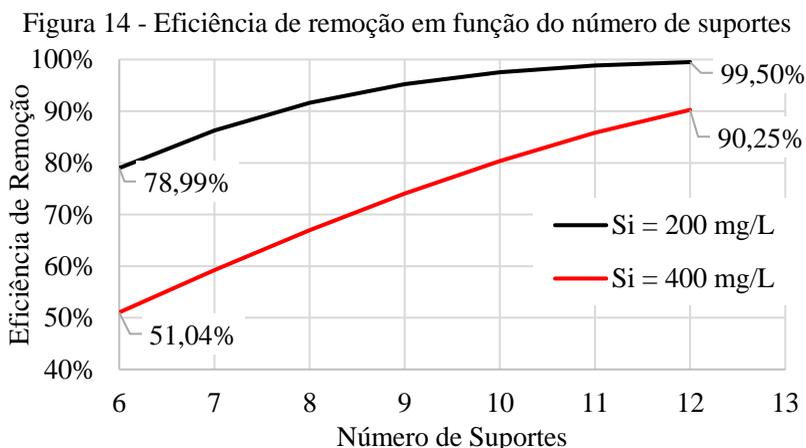
#### 4.6 VARIAÇÕES NA MONTAGEM DO BIORREATOR

Para visualizar a influência do design do biorreator, algumas simulações foram realizadas utilizando montagens diferentes do original, sendo elas a mudança do número de suportes, a mudança da distância entre eles e ainda o espaço livre entre os suportes e a parede do disco. O principal parâmetro avaliado foi a eficiência de remoção.

As mudanças foram aplicadas para as concentrações iniciais de 200 mg/L a 1000 mg.L<sup>-1</sup> e vazão de 6 mL.min<sup>-1</sup>.

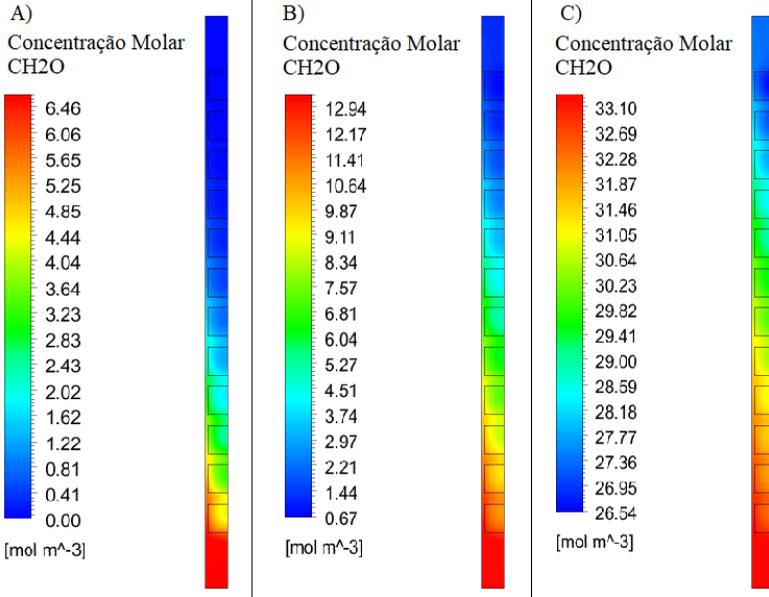
##### 4.6.1 Número de suportes

A resolução dos modelos variando o número de suportes instalados no reator demonstra o efeito esperado. Ao aumentar a quantidade de suportes, sem alterar outras variáveis, aumenta-se a eficiência. A Figura 14 apresenta a eficiência de remoção para o biorreator em função do número de suportes para as concentrações iniciais de 200 mg.L<sup>-1</sup> e 400 mg.L<sup>-1</sup>, a vazão de 6 mL.min<sup>-1</sup> e a Figura 15 apresenta os contornos de concentração para o biorreator preenchido por 12 suportes, nas concentrações: A) 200 mg.L<sup>-1</sup>, B) 400 mg.L<sup>-1</sup> e C) 1000 mg.L<sup>-1</sup>, a vazão de 6 mL.min<sup>-1</sup>.



Fonte: Autor, 2018.

Figura 15 - Contorno concentração com 12 suportes; Concentração inicial: A) 200 mg.L<sup>-1</sup>, B) 400 mg.L<sup>-1</sup> e C) 1000 mg.L<sup>-1</sup>



Fonte: Autor, 2018.

O aumento na quantidade de recheio demonstra que para a concentração inicial de 200 mg.L<sup>-1</sup> é possível se aproximar da completa remoção do poluente com 10 suportes e a partir desse ponto não será obtido ganho significativo com o aumento do número de suportes. Já para concentração inicial de 400 mg.L<sup>-1</sup> pode-se concluir que seriam necessários 12 suportes no biorreator para atingir eficiência de remoção acima de 90% e um aumento ainda maior do número de suportes para obter a completa remoção.

A geometria do biorreator preenchido por 12 suportes foi ainda testada para concentração inicial de 1000 mg.L<sup>-1</sup>, afim de verificar se a quantidade de recheio na coluna poderia superar os efeitos inibitórios do substrato. Os resultados apontam que foi possível obter um ganho na eficiência de remoção, passando de 7,97 % com seis suportes para 16,87 % com 12 suportes. Porém, mesmo com o aumento da eficiência, o processo não foi capaz de reduzir significativamente a concentração de saída do formaldeído, como pode ser visto na Figura 15C.

Reatores empacotados em colunas podem ser considerados reatores tubulares, esse tipo de reator quando aplicado em escala industrial permite seu acoplamento em série, o que viabiliza a aplicação de uma série de colunas contendo, no total, o número de suportes necessário para atingir da eficiência requerida para o processo e aumentar a produtividade e capacidade. A partir dos resultados obtidos nas simulações é possível afirmar ser viável o uso desde processo em escala industrial.

#### 4.6.2 Distância entre suportes

Buscando avaliar e elucidar os efeitos do comportamento fluidodinâmico do escoamento para o biorreator empacotado, foram realizados ensaios mantendo o número de suportes, porém alterando a sua disposição ao longo do reator.

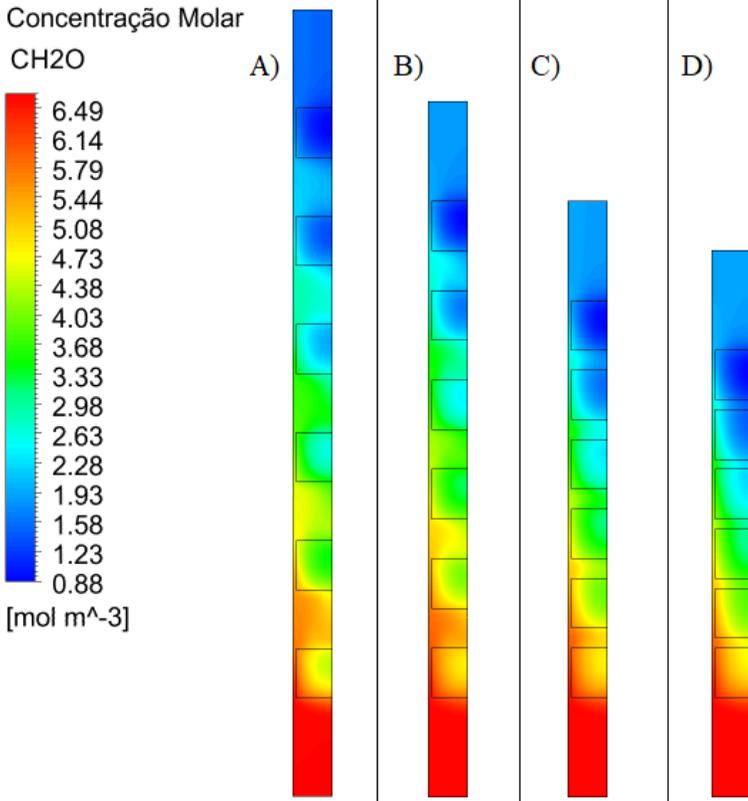
O teste consistiu em simular o processo variando o espaçamento entre os suportes, dos originais 10 mm para 5 mm, 20 mm e 30 mm, com vazão de  $6 \text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$  e concentrações de  $200 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ ,  $400 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ ,  $600 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$  e  $1000 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ . A Tabela 7 apresenta o resumo dos resultados para eficiência de biodegradação do formaldeído em cada modelo testado. As Figura 16, Figura 17 e Figura 18 apresentam, respectivamente, os contornos de concentração, campo de velocidade e taxa de reação para os quatro espaçamentos testados, com concentração inicial de  $400 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ .

Tabela 7 - Eficiência de biodegradação para diferentes espaçamentos entre suportes, com vazão de alimentação de  $6 \text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$

<b>Espaço (mm)</b>	<b>200 mg.L<sup>-1</sup></b>	<b>400 mg.L<sup>-1</sup></b>	<b>600 mg.L<sup>-1</sup></b>	<b>1000 mg.L<sup>-1</sup></b>
<b>30</b>	77,18%	49,49%	28,84%	7,79%
<b>20</b>	77,78%	49,87%	29,07%	7,83%
<b>10</b>	78,99%	51,04%	29,73%	7,97%
<b>5</b>	80,08%	52,29%	30,46%	8,09%

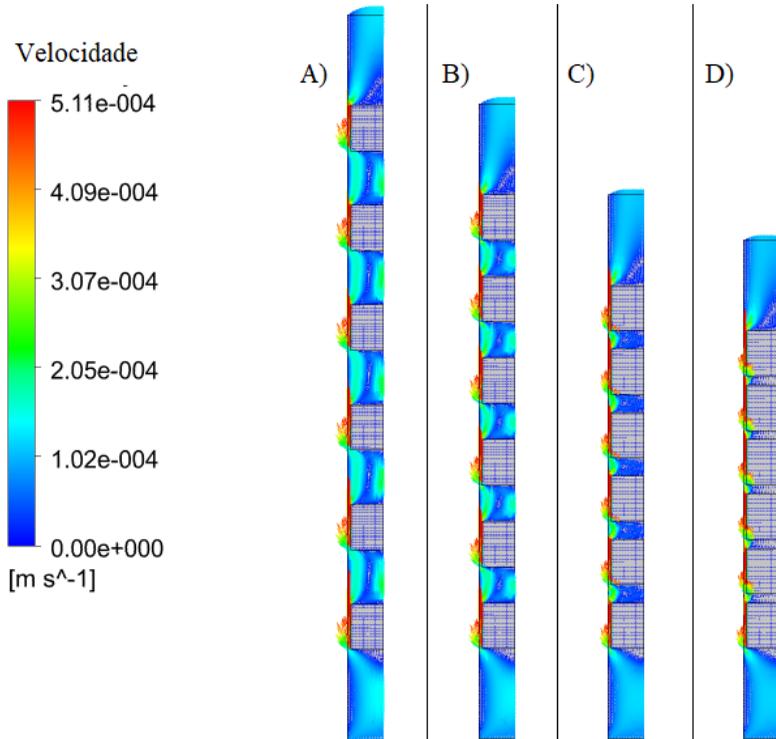
Fonte: Autor.

Figura 16 - Contorno de concentração com diferentes espaços entre os suportes: A) 30 mm, B) 20 mm, C) 10 mm e D) 5 mm;  $S_0 = 400 \text{ mg.L}^{-1}$



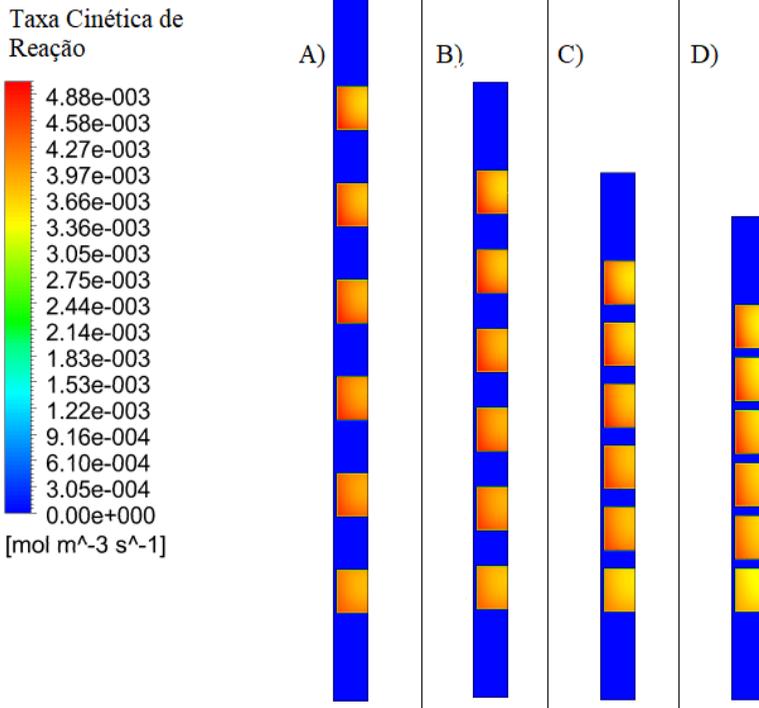
Fonte: Autor, 2018.

Figura 17 – Campo de velocidade com diferentes espaços entre os suportes: A) 30 mm, B) 20 mm, C) 10 mm e D) 5 mm;  $S_0 = 400 \text{ mg.L}^{-1}$



Fonte: Autor, 2018.

Figura 18 – Taxa de reação com diferentes espaçamentos entre os suportes: A) 30 mm, B) 20 mm, C) 10 mm e D) 5 mm;  $S_0 = 400 \text{ mg.L}^{-1}$



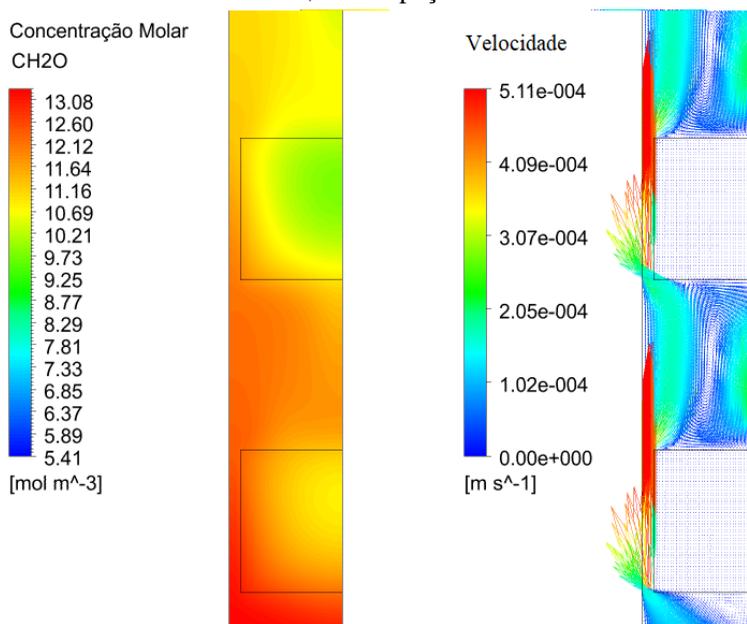
Fonte: Autor, 2018.

Os resultados observados demonstram que alterações na geometria do biorreator alteram o comportamento fluidodinâmico e influenciam diretamente na eficiência do processo.

Para todos os casos estudados se observa um aumento na eficiência de remoção ao reduzir o espaçamento entre os suportes, sendo as maiores eficiências encontradas com espaçamento de 5 mm. O menor espaço livre entre os suportes desfavorece a mistura e homogeneização da solução que deixa o suporte, menor concentração de formaldeído, com aquela que flui pelas laterais, maior concentração, e conseqüentemente a solução incidente sobre o próximo suporte tem menos concentração de substrato e sofre menores efeitos de inibição da atividade bacteriana, proporcionando assim um maior consumo do poluente. Para os casos com aumento do espaço livre entre os suportes ocorre uma maior mistura (Figura 17A) e maior homogeneidade, o que favorece a inibição da

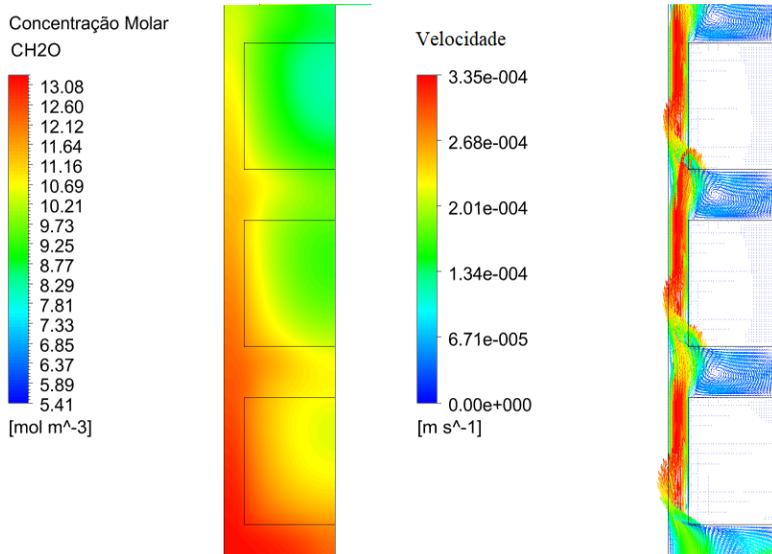
atividade da bactéria, reduzindo sua taxa de degradação e a eficiência do processo. A Figura 19 e Figura 20 apresentam a comparação entre o campo de velocidade e os contornos de concentração na região de mistura dos primeiros suportes do biorreator, para 30 mm e 5 mm de espaço respectivamente. Nota-se que alterações no perfil de escoamento e na região de mistura (entre os suportes), influenciam na distribuição de concentração no meio líquido entre os suportes.

Figura 19 – Comparação contorno de concentração e campo de velocidade, com espaçamento de 30 mm



Fonte: Autor, 2018.

Figura 20 - Comparação contorno de concentração e campo de velocidade, com espaçamento de 30 mm



Fonte: Autor, 2018.

#### 4.6.3 Distância entre suportes e parede

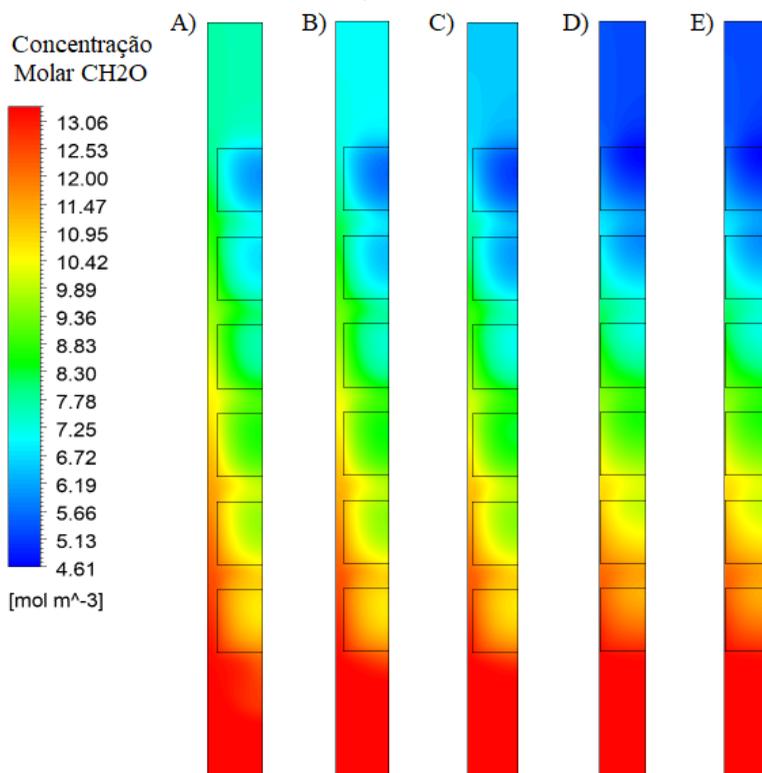
Os resultados obtidos a partir nas simulações alterando o espaçamento entre os suportes e a parede do reator, permitiram avaliar a influência deste parâmetro sobre a eficiência do biorreator na redução da concentração de formaldeído. Nesse caso os testes foram realizados variando o espaçamento entre 0,5 mm e 4 mm, para concentrações iniciais de 200 mg.L<sup>-1</sup>, 400 mg.L<sup>-1</sup> e 600 mg.L<sup>-1</sup>, a vazão de 6 mL.min<sup>-1</sup>. A Tabela 8 apresenta o resumo dos resultados para eficiência de biodegradação do formaldeído em cada caso estudado e as Figura 21, Figura 22 e Figura 23 representam, respectivamente, os contornos de concentração, campo de velocidade e taxa de reação para os quatro espaçamentos avaliados, para uma condição de concentração de alimentação igual a 400 mg.L<sup>-1</sup> e vazão 6 mL.min<sup>-1</sup>.

Tabela 8 - Eficiência de biodegradação para diferentes espaçamentos e laterais, com vazão de alimentação de  $6 \text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$

Espaço (mm)	$S_0 = 200 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$	$S_0 = 400 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$	$S_0 = 600 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$
4	68,64%	42,35%	24,32%
3	73,67%	46,43%	26,84%
2	78,99%	51,04%	29,73%
1	85,18%	60,18%	33,07%
0,5	89,96%	60,24%	35,11%

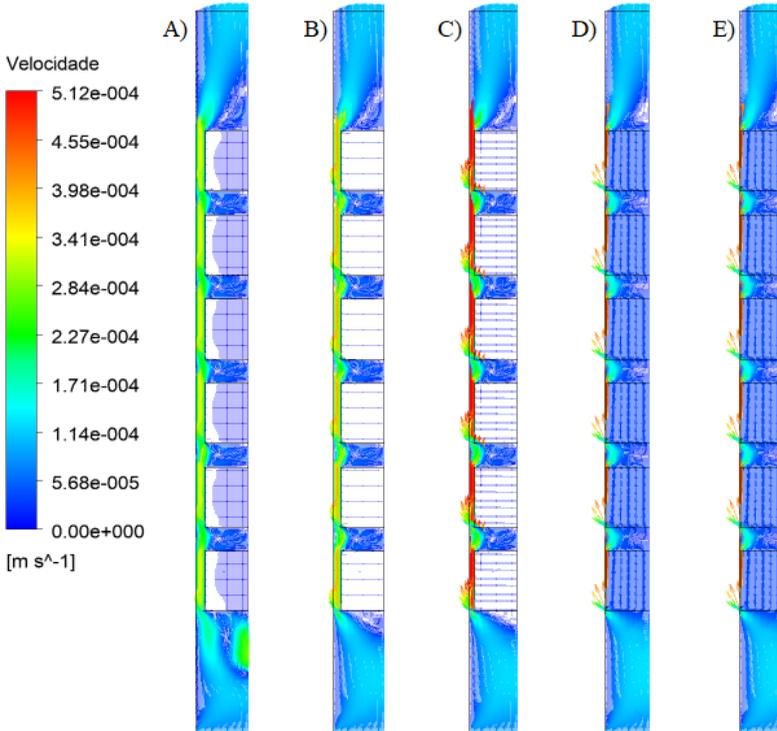
Fonte: Autor.

Figura 21 - Contorno de concentração para os diferentes espaçamentos laterais sob a condição de concentração de alimentação igual a  $400 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$  e vazão  $6 \text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$ : A) 4 mm, B) 3 mm, C) 2 mm, D) 1 mm e E) 0,5 mm



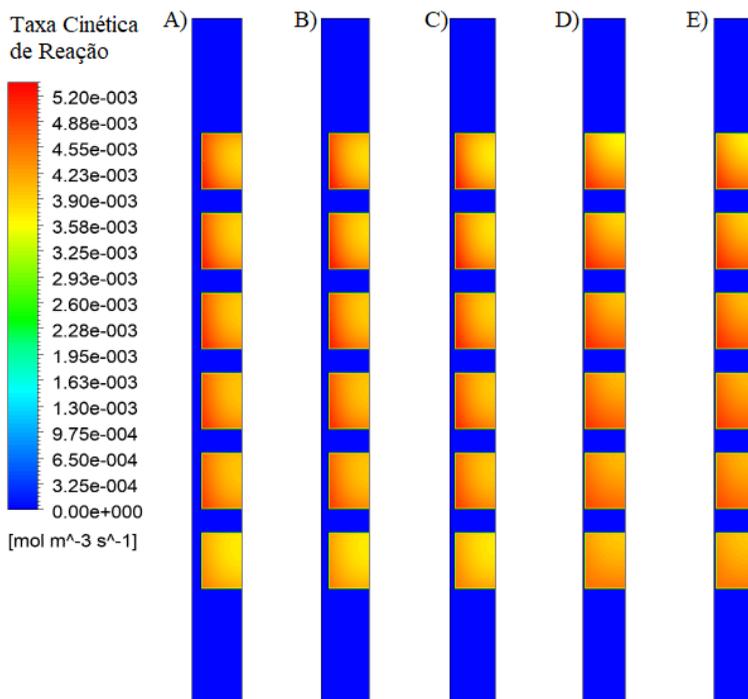
Fonte: Autor, 2018.

Figura 22 – Campo de velocidade com diferentes espaçamentos laterais sob a condição de concentração de alimentação igual a  $400 \text{ mg.L}^{-1}$  e vazão  $6 \text{ mL.min}^{-1}$ : A) 4 mm, B) 3 mm, C) 2 mm, D) 1 mm e E) 0,5 mm



Fonte: Autor, 2018.

Figura 23 – Taxa de reação com diferentes espaçamentos laterais sob a condição de concentração de alimentação igual a  $400 \text{ mg.L}^{-1}$  e vazão  $6 \text{ mL.min}^{-1}$ : A) 4 mm, B) 3 mm, C) 2 mm, D) 1 mm e E) 0,5 mm



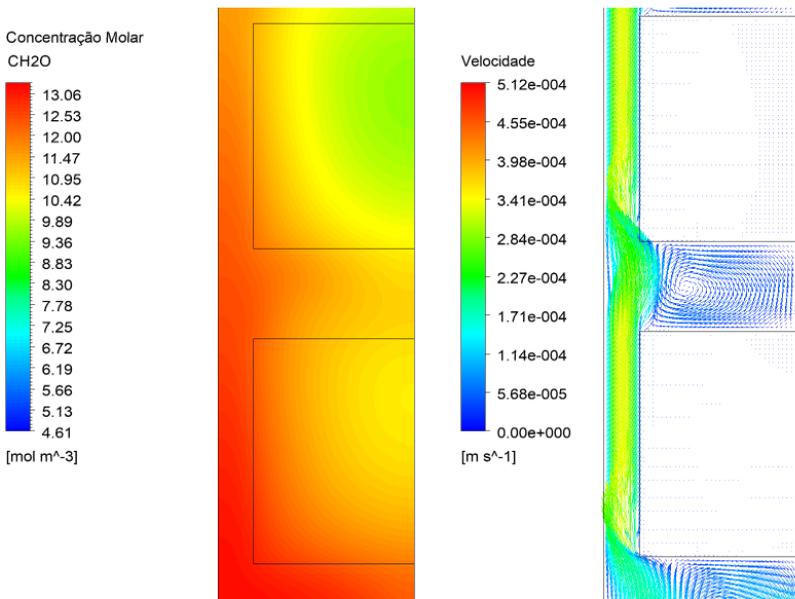
Fonte: Autor, 2018.

Os resultados demonstram que o espaçamento lateral pode influenciar ainda mais na eficiência do biorreator quando comparado com o espaçamento entre os suportes. Neste trabalho observou-se um acréscimo da ordem de 10 % a 20 % na eficiência de remoção ao variar a distância lateral de 4 mm para 0,5 mm para as concentrações iniciais investigadas avaliadas neste trabalho.

O ganho de eficiência neste caso está diretamente ligado ao aumento da perda de carga do escoamento e consequente aumento do tempo de retenção dos poluentes, que proporciona maior tempo de contato entre o formaldeído e a biomassa. Outro fator importante é a redução da existência de um caminho preferencial para o fluido, pois quanto maior o espaço lateral menor é a restrição ao escoamento e uma quantidade menor de fluido efetivamente passa pelo interior do meio

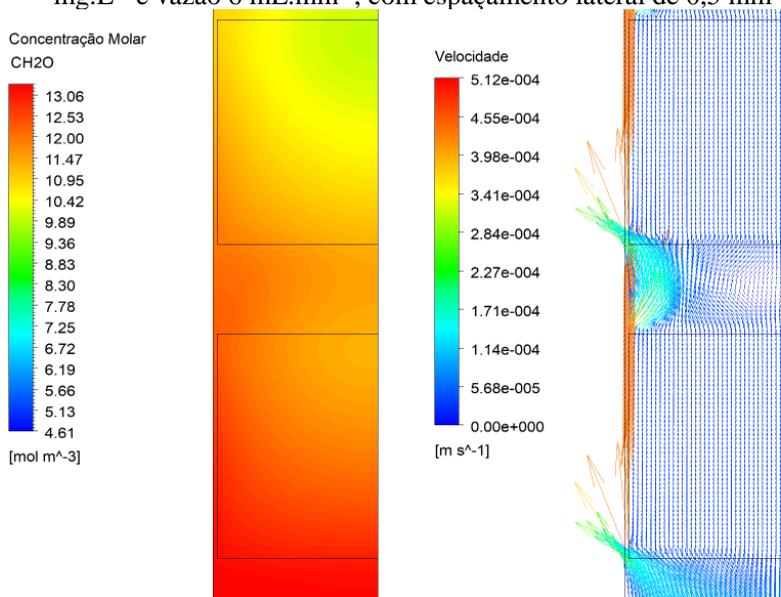
poroso e consequente contato como o biofilme. As Figura 24 Figura 25 representam uma comparação entre o campo de velocidade e os contornos de concentração na região de mistura dos primeiros suportes do biorreator, para 4 mm e 0,5 mm de espaço lateral, respectivamente. Nota-se que alterações no perfil de escoamento e na região de mistura (entre os suportes), influenciam na distribuição de concentração no meio líquido entre os suportes.

Figura 24 – Comparação contorno de concentração e campo de velocidade sob a condição de concentração de alimentação igual a  $400 \text{ mg.L}^{-1}$  e vazão  $6 \text{ mL.min}^{-1}$ , com espaçamento lateral de 4 mm



Fonte: Autor, 2018.

Figura 25 - Comparação contorno de concentração e campo de velocidade sob a condição de concentração de alimentação igual a  $400 \text{ mg.L}^{-1}$  e vazão  $6 \text{ mL.min}^{-1}$ , com espaçamento lateral de  $0,5 \text{ mm}$



Fonte: Autor, 2018.

#### 4.6.4 Projeto aprimorado

Escoamentos em regime laminar apresentam menor taxa de mistura e a transferência de massa no fluido é majoritariamente difusiva, sendo pouco influenciada por efeitos convectivos, fato este que acarreta em menor contato do substrato com a bactéria imobilizada. Uma mudança no regime de escoamento não seria viável neste caso, pois seria necessário um aumento da velocidade de escoamento o que causaria uma redução no tempo de residência. Sendo assim buscar uma construção mais adequada para o biorreator pode aumentar a eficiência sem grandes custos para um projeto.

As variações da geometria anteriores indicaram que uma redução no espaço livre entre os suportes e uma redução no espaço lateral do biorreator aumenta consideravelmente a eficiência do processo. Desta forma, verifica-se que é possível melhorar o projeto do biorreator aplicando as duas alterações simultaneamente.

Nesse sentido um modelo com 5 mm de espaço entre os suportes e 0,5 mm de espaço lateral foi avaliado para as concentrações iniciais de 200 mg.L<sup>-1</sup>, 400 mg.L<sup>-1</sup>, 600 mg.L<sup>-1</sup> e 1000 mg.L<sup>-1</sup>, a vazão de 6 mL.min<sup>-1</sup>.

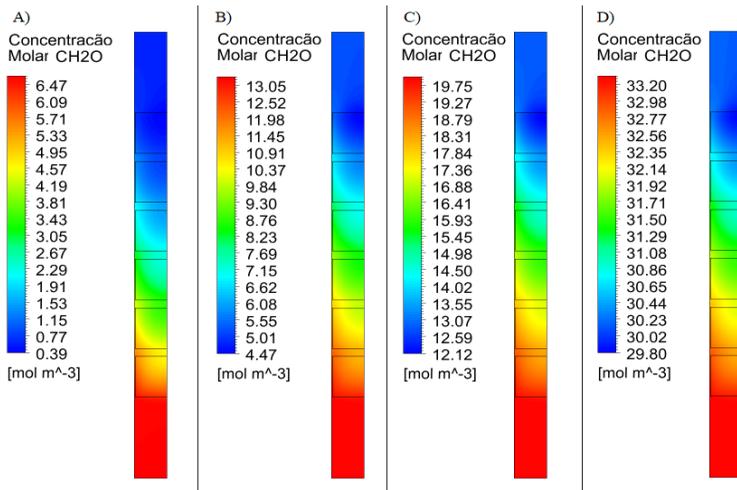
A Tabela 9 apresenta o resumo dos resultados para eficiência de biodegradação de formaldeído no biorreator com geometria aprimorada e as Figura 26 e Figura 27 apresentam, respectivamente, os contornos de concentração para as situações testadas e a comparação entre o contorno de concentração, campo de velocidade e taxa de reação para a concentração inicial de 400 mg.L<sup>-1</sup>.

Tabela 9 - Eficiência de biodegradação para geometria aprimorada, com vazão de alimentação de 6 mL.min<sup>-1</sup>

Conc. Inicial [mg/L]	E <sub>FA</sub> Original	E <sub>FA</sub> Aprimorado	Ganho Abs	Ganho Relativo
200	78,99%	90,51%	11,5%	15%
400	51,04%	60,91%	9,9%	19%
600	29,73%	35,48%	5,7%	19%
1000	7,97%	9,426%	1,5%	18%

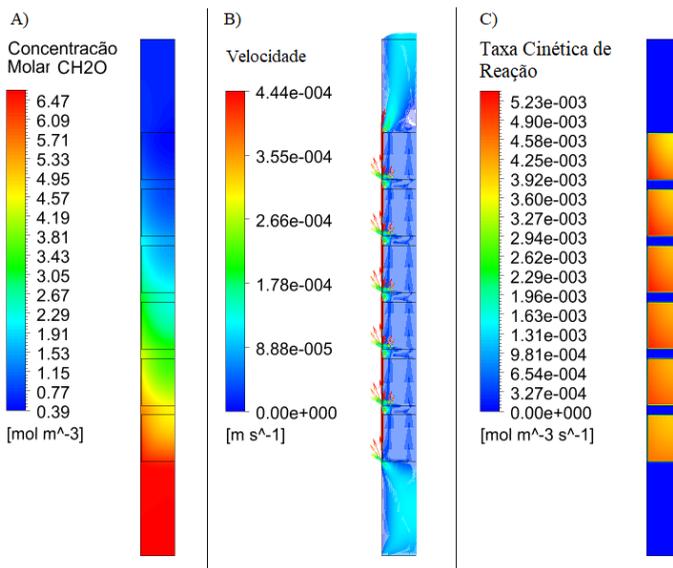
Fonte: Autor.

Figura 26 - Contorno de concentração projeto aprimorado, para vazão de alimentação de 6 mL.min<sup>-1</sup> e condições de concentração de alimentação: A) 200 mg.L<sup>-1</sup>, B) 400 mg.L<sup>-1</sup>, C) 600 mg.L<sup>-1</sup> e D) 1000 mg.L<sup>-1</sup>



Fonte: Autor, 2018.

Figura 27 – Comparação projeto aprimorado sob a condição de concentração de alimentação igual a  $200 \text{ mg.L}^{-1}$  e vazão  $6 \text{ mL.min}^{-1}$ : A) Contorno de concentração B) Velocidade e C) Taxa de reação



Fonte: Autor, 2018.

Quando comparados a situação original, ambos os casos apresentaram ganho relativo considerável, entre 15 e 20 % superior a eficiência do reator original, confirmando o aprimoramento do processo mediante alterações na sua geometria.

Os resultados obtidos indicam que, mesmo com as características inibitórias do formaldeído, é possível a otimização do processo utilizando as ferramentas computacionais disponíveis para previsão e projeto de equipamentos, de modo a torna-lo viável em escala industrial.



## 5 CONCLUSÃO

Os processos de tratamento em reatores com biomassa imobilizada para efluentes contendo compostos orgânicos tóxicos é uma tecnologia promissora, porém, com desafios importantes a serem superados para torná-la eficaz em escala industrial. Os efeitos inibitórios de atividade dos microrganismos de compostos como o formaldeído tornam a modelagem matemática e ampliação de escala particularmente complicadas e devem ser melhor estudadas.

O modelo matemático desenvolvido neste trabalho foi capaz de reproduzir adequadamente os resultados experimentais do processo e pode ser utilizado para estudos dos fenômenos e mecanismo que regem o processo, bem como para o aprimoramento do projeto do biorreator.

A relação entre a razão área/volume, utilizada através de equação desenvolvida de forma empírica neste trabalho, com a quantidade de biomassa ativa nos suportes distribuídos ao longo do reator, demonstra a influência deste parâmetro sobre o processo e que esta é uma característica importante a ser considerada nos estudos e simulações sobre processos deste tipo.

As alterações geométricas avaliadas neste trabalho demonstram que variações no comportamento fluidodinâmico no interior do biorreator são capazes de interferir diretamente na eficiência do processo de biodegradação.

Verificou-se que reduções no espaçamento entre os suportes e na distância lateral entre eles e a parede do reator fornecem um aumento na eficiência do processo de biodegradação do poluente. A aplicação da geometria aprimorada por essas indicações resultou em ganhos de 15 % a 20 % na eficiência do processo.

O modelo também permitiu a previsão da quantidade de suportes necessária, na configuração geométrica original, para se obter uma eficiência de remoção de formaldeído superior a 90 %, para concentração inicial de 200 mg.L<sup>-1</sup> e 400 mg.L<sup>-1</sup> e vazão de 6 mL.min<sup>-1</sup>. Porém para concentrações elevadas o aumento do número de suportes não foi suficiente para atingir níveis satisfatórios de remoção. Levando-se em conta a possibilidade de associação em série de reatores tubulares, abre-se a possibilidade de obter eficiências elevadas em sistemas de tratamento em escala industrial, e fazendo uso da simulação fluidodinâmica computacional como ferramenta para projetar o número de suportes, o comprimento do biorreator e ainda o número de seções do reator necessários para uma determinada condição de operação em uma estação de tratamento de efluente.

A partir destas conclusões, propõem-se as seguintes sugestões para trabalhos futuros:

1. Avaliar a influência de condições operacionais como a taxa de aeração e porosidade do suporte;
2. avaliar os efeitos de uma análise tridimensional do sistema sobre a eficiência de remoção;
3. aplicar esta metodologia de resolução em outros processos similares;
4. realizar experimentos avaliando a concentração de substrato e a concentração de biomassa aderida ao suporte, buscando obter dados experimentais para a relação entre ambas.

## REFERÊNCIAS

- AHMED, M. J. Adsorption of non-steroidal anti-inflammatory drugs from aqueous solution using activated carbons: Review. **Journal of Environmental Management**, v. 190, p. 274–282, 1 abr. 2017.
- AMANI, A.; JALILNEJAD, E. CFD modeling of formaldehyde biodegradation in an immobilized cell bioreactor with disc-shaped Kissiris support. **Biochemical Engineering Journal**, v. 122, p. 47–59, 15 jun. 2017.
- ANSONI, J. L.; SELEGHIM, P. Optimal industrial reactor design: development of a multiobjective optimization method based on a posteriori performance parameters calculated from CFD flow solutions. **Advances in Engineering Software**, v. 91, p. 23–35, 1 jan. 2016.
- ANSYS. **Ansys Fluent Tutorials**. [s.l.] Ansys, 2018.
- BADINO, A. C.; FACCIOTTI, M. C. R.; SCHMIDELL, W. Volumetric oxygen transfer coefficients (kLa) in batch cultivations involving non-Newtonian broths. **Biochemical Engineering Journal**, v. 8, n. 2, p. 111–119, 1 set. 2001.
- BARRY, D. A. et al. Modelling the fate of oxidisable organic contaminants in groundwater. **Advances in Water Resources**, v. 25, n. 8, p. 945–983, 1 ago. 2002.
- BHATIA, S. K. et al. Engineering of artificial microbial consortia of *Ralstonia eutropha* and *Bacillus subtilis* for poly(3-hydroxybutyrate-co-3-hydroxyvalerate) copolymer production from sugarcane sugar without precursor feeding. **Bioresource Technology**, v. 257, p. 92–101, 1 jun. 2018.
- BORDEL, S. et al. Modelling gas–liquid VOCs transport in two-liquid phase partitioning bioreactors. **International Journal of Heat and Mass Transfer**, v. 53, n. 5, p. 1139–1145, 1 fev. 2010.
- BRASIL, Resolução CONAMA n°430, de 17 de março de 2005.
- BRITANNICA ACADEMIC. **Biofilm**. Disponível em: <<https://academic.eb.com/levels/collegiate/article/biofilm/473946>>. Acesso em: 9 jun. 2018.

CARREL, M. et al. Biofilms in 3D porous media: Delineating the influence of the pore network geometry, flow and mass transfer on biofilm development. **Water Research**, v. 134, p. 280–291, 1 maio 2018.

CHOI, J.-S. et al. Two-dimensional simulation of hydrogen iodide decomposition reaction using fluent code for hydrogen production using nuclear technology. **Nuclear Engineering and Technology**, v. 47, n. 4, p. 424–433, 1 jun. 2015.

DIAS, M. **Biodegradação de compostos BTEX em reator com biofilme suportado em xisto retornado**. Tese—Florianópolis: UNIVERSIDADE FEDERAL DE SANTA CATARINA, 2015.

EBRAHIMI, S.; BORGHEI, M. Formaldehyde biodegradation using an immobilized bed aerobic bioreactor with pumice stone as a support. **Scientia Iranica**, v. 18, n. 6, p. 1372–1376, 1 dez. 2011.

EDWARDS, F. G. et al. Ranking of toxics release inventory chemicals using a Level III fugacity model and toxicity. **Water Science and Technology**, Chemical process industries and environmental management. v. 39, n. 10, p. 83–90, 1 jan. 1999.

EHC 89. **Formaldehyde (EHC 89, 1989)**. Disponível em: <<http://www.inchem.org/documents/ehc/ehc/ehc89.htm#SectionNumber:1.1>>. Acesso em: 9 jun. 2018.

FIRDOUS, S. et al. The performance of microbial fuel cells treating vegetable oil industrial wastewater. **Environmental Technology & Innovation**, v. 10, p. 143–151, 1 maio 2018.

FORNAZARI, A. L. T. et al. Aplicação da Degradação Eletroquímica de Efluentes Composto por Misturas de Fenol - Formaldeído. **São Paulo**, p. 10, 2009.

HABIBI, A.; VAHABZADEH, F. Degradation of formaldehyde in packed-bed bioreactor by kissiris-immobilized *Ralstonia eutropha*. **Biotechnology and Bioprocess Engineering**, v. 18, n. 3, p. 455–464, 1 jun. 2013.

HABIBI, A.; VAHABZADEH, F.; ZAIAT, M. Dynamic mathematical models for biodegradation of formaldehyde by *Ralstonia eutropha* in a batch bioreactor. **Journal of Environmental Management**, v. 129, p. 548–554, 15 nov. 2013.

HARRIS, L. K.; THERIOT, J. A. Surface Area to Volume Ratio: A Natural Variable for Bacterial Morphogenesis. **Trends in Microbiology**, 26 maio 2018.

HEIDARI, H. et al. Bisphenol A degradation by *Ralstonia eutropha* in the absence and presence of phenol. **International Biodeterioration & Biodegradation**, Environmental Biotechnologies for Sustainable Development (EBSuD). v. 119, p. 37–42, 1 abr. 2017.

HOHREITER, D. W.; RIGG, D. K. Derivation of ambient water quality criteria for formaldehyde. **Chemosphere**, v. 45, n. 4, p. 471–486, 1 nov. 2001.

HUANG, M. et al. A hybrid genetic – Neural algorithm for modeling the biodegradation process of DnBP in AAO system. **Bioresource Technology**, v. 102, n. 19, p. 8907–8913, 1 out. 2011.

INCA. **Formol ou Formaldeído - INCA**. Disponível em: <[http://www1.inca.gov.br/conteudo\\_view.asp?ID=795](http://www1.inca.gov.br/conteudo_view.asp?ID=795)>. Acesso em: 9 jun. 2018.

INTERNATIONAL AGENCY FOR RESEARCH ON CANCER (ED.). **IARC monographs on the evaluation of carcinogenic risks to humans, volume 88, Formaldehyde, 2-Butoxyethanol and 1-tert-Butoxypropan-2-ol: this publication represents the views and expert opinions of an IARC Working Group on the Evaluation of Carcinogenic Risks to Humans, which met in Lyon, 2 - 9 June 2004**. Lyon: IARC, 2006.

JIA, X. et al. CFD modelling of phenol biodegradation by immobilized *Candida tropicalis* in a gas–liquid–solid three-phase bubble column. **Chemical Engineering Journal**, v. 157, n. 2, p. 451–465, 1 mar. 2010.

JR, S.; LIPPEL, G. Tratamento biológico de efluentes: fundamentos e aplicações. **Engenharia Sanitária e Ambiental**, v. 16, n. 2, p. IV–IV, jun. 2011.

KLEMZ, A. C. **Avaliação da transferência de calor e massa em reatores de chama de difusão acoplados a sistemas de lentes aerodinâmicas**. Dissertação—Florianópolis: UNIVERSIDADE FEDERAL DE SANTA CATARINA, 2016.

KOUTINAS, A. et al. Economic evaluation of technology for a new generation biofuel production using wastes. **Bioresource Technology**, v. 200, p. 178–185, 1 jan. 2016.

ŁEBKOWSKA, M. et al. Effect of a static magnetic field on formaldehyde biodegradation in wastewater by activated sludge. **Bioresource Technology**, v. 102, n. 19, p. 8777–8782, 1 out. 2011.

LIAO, Q. et al. Mathematical model for gas–liquid two-phase flow and biodegradation of a low concentration volatile organic compound (VOC) in a trickling biofilter. **International Journal of Heat and Mass Transfer**, v. 51, n. 7, p. 1780–1792, 1 abr. 2008.

LOTFY, H. R.; RASHED, I. G. A method for treating wastewater containing formaldehyde. **Water Research**, v. 36, n. 3, p. 633–637, 1 fev. 2002.

LUONG, J. H. Generalization of monod kinetics for analysis of growth data with substrate inhibition. **Biotechnology and Bioengineering**, v. 29, n. 2, p. 242–248, fev. 1987.

MARSAL, A. et al. Reduction of the formaldehyde content in leathers treated with formaldehyde resins by means of plant polyphenols. **Journal of Cleaner Production**, v. 148, p. 518–526, 1 abr. 2017.

MAYER, D. A. **Estudo cinético da biodegradação dos compostos BTX monocomponente e multicomponente em um reator de leito fixo com biomassa imobilizada**. Tese—Florianópolis: UNIVERSIDADE FEDERAL DE SANTA CATARINA, 2016.

MAZZEO, D. E. C.; FERNANDES, T. C. C.; MARIN-MORALES, M. A. Cellular damages in the *Allium cepa* test system, caused by BTEX mixture prior and after biodegradation process. **Chemosphere**, v. 85, n. 1, p. 13–18, set. 2011.

MELLO, J. M. M. **Modelagem matemática, simulação numérica e ensaios experimentais da biodegradação dos compostos BTX em um reator com biofilme**. Tese—Florianópolis: UNIVERSIDADE FEDERAL DE SANTA CATARINA - UFSC, jul. 2012.

MINATTI, G. **Biodegradação dos compostos BTX de efluente petroquímico sintético**. Tese—Florianópolis: UNIVERSIDADE FEDERAL DE SANTA CATARINA - UFSC, 2009.

MONOD, J. The Growth of Bacterial Cultures. **Annual Review of Microbiology**, v. 3, n. 1, p. 371–394, 1 out. 1949.

MOSCOSO, F. et al. On the Suitability of a Bacterial Consortium To Implement a Continuous PAHs Biodegradation Process in a Stirred Tank Bioreactor. **Industrial & Engineering Chemistry Research**, v. 51, n. 49, p. 15895–15900, 12 dez. 2012.

MOUSSAVI, G.; BAGHERI, A.; KHAVANIN, A. The investigation of degradation and mineralization of high concentrations of formaldehyde in an electro-Fenton process combined with the biodegradation. **Journal of Hazardous Materials**, v. 237–238, p. 147–152, 30 out. 2012.

MOZO, I. et al. Dynamic modeling of biodegradation and volatilization of hazardous aromatic substances in aerobic bioreactor. **Water Research**, v. 46, n. 16, p. 5327–5342, 15 out. 2012.

NOUR, E. A. A. et al. Tratamento biológico de formaldeído: toxicidade residual monitorada por bioensaios com *Daphnia similis*. **Ecotoxicology and Environmental Contamination**, v. 9, n. 1, p. 77–85, 2014.

OLIVEIRA, S. V. W. B. et al. Formaldehyde degradation in an anaerobic packed-bed bioreactor. **Water Research**, v. 38, n. 7, p. 1685–1694, 1 abr. 2004.

PEREIRA, N. S.; ZAIAT, M. Degradation of formaldehyde in anaerobic sequencing batch biofilm reactor (ASBBR). **Journal of Hazardous Materials**, v. 163, n. 2, p. 777–782, 30 abr. 2009.

PRADES, L. et al. CFD modeling of a fixed-bed biofilm reactor coupling hydrodynamics and biokinetics. **Chemical Engineering Journal**, v. 313, p. 680–692, 1 abr. 2017.

PUBCHEM. **Formaldehide**. Disponível em: <<https://pubchem.ncbi.nlm.nih.gov/compound/712>>. Acesso em: 10 jun. 2018.

RITTMANN, B. E. Biofilms, active substrata, and me. **Water Research**, v. 132, p. 135–145, 1 abr. 2018.

SAEED, T. et al. Industrial wastewater treatment in constructed wetlands packed with construction materials and agricultural by-products. **Journal of Cleaner Production**, v. 189, p. 442–453, 10 jul. 2018.

SÁNCHEZ, F. et al. CFD simulation of fluid dynamic and biokinetic processes within activated sludge reactors under intermittent aeration regime. **Water Research**, v. 139, p. 47–57, 1 ago. 2018.

SEDIGHI, M.; ZAMIR, S. M.; VAHABZADEH, F. Cometabolic degradation of ethyl mercaptan by phenol-utilizing *Ralstonia eutropha* in suspended growth and gas-recycling trickle-bed reactor. **Journal of Environmental Management**, v. 165, p. 53–61, 1 jan. 2016.

SINGH, N.; BALOMAJUMDER, C. Batch growth kinetic studies for elimination of phenol and cyanide using mixed microbial culture. **Journal of Water Process Engineering**, v. 11, p. 130–137, 1 jun. 2016.

SULIEMAN, A. K. et al. Kinetic modeling of the simultaneous production of ethanol and fructose by *Saccharomyces cerevisiae*. **Electronic Journal of Biotechnology**, v. 34, p. 1–8, 1 jul. 2018.

TABASSUM, S. et al. Efficient nitrification treatment of comprehensive industrial wastewater by using Novel Mass Bio System. **Journal of Cleaner Production**, v. 172, p. 368–384, 20 jan. 2018.

TIJANI, H. et al. Multi-parametric modelling and kinetic sensitivity of microalgal cells. **Algal Research**, v. 32, p. 259–269, 1 jun. 2018.

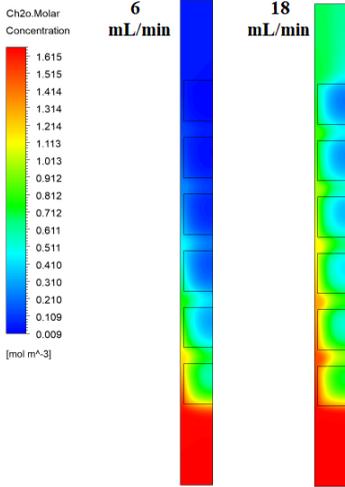
TRIGUEROS, D. E. G. **Avaliação da cinética de biodegradação dos compostos tóxicos: benzeno, tolueno, etilbenzeno, xileno (BTEX) e fenol.**

- TSIPA, A. et al. Optimal bioprocess design through a gene regulatory network – Growth kinetic hybrid model: Towards replacing Monod kinetics. **Metabolic Engineering**, v. 48, p. 129–137, 1 jul. 2018.
- TSOUTSAS, T. et al. Kissiris: A mineral support for the promotion of ethanol fermentation by *Saccharomyces cerevisiae*. **Journal of Fermentation and Bioengineering**, v. 69, n. 2, p. 93–97, 1 jan. 1990.
- WANG, R.; ZHU, R.; ZHANG, D. Adsorption of formaldehyde molecule on the pristine and silicon-doped boron nitride nanotubes. **Chemical Physics Letters**, v. 467, n. 1, p. 131–135, 15 dez. 2008.
- WANG, Y.; QIN, C.; WITARSA, F. Clarifying configurations of reaction rate constant for first-order and Monod-type kinetics: A comparative manner and a pursuit of parametric definition. **Waste Management**, v. 77, p. 22–29, 1 jul. 2018.
- ZAMBRA, C. E.; MORAGA, N. O.; ESCUDEY, M. Heat and mass transfer in unsaturated porous media: Moisture effects in compost piles self-heating. **International Journal of Heat and Mass Transfer**, v. 54, n. 13, p. 2801–2810, 1 jun. 2011.
- ZHENG, Z. et al. Inhibition factors and Kinetic model for ammonium inhibition on the anammox process of the SNAD biofilm. **Journal of Environmental Sciences**, v. 53, p. 60–67, 1 mar. 2017.

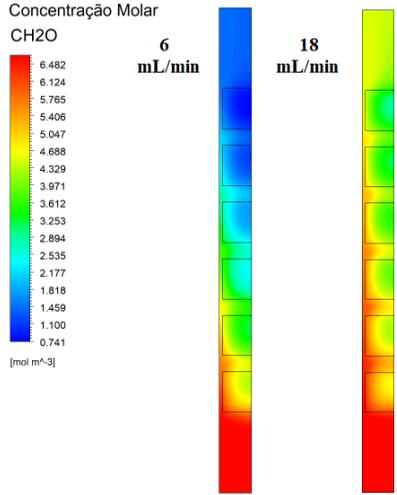


## APÊNDICE A – Perfis de concentração

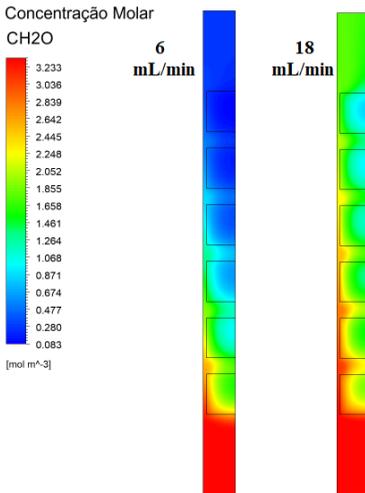
Concentração inicial 50 mg.L<sup>-1</sup>



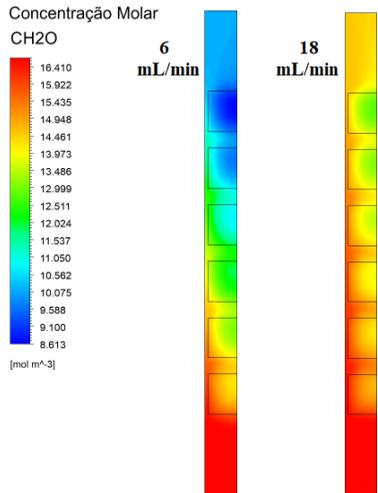
Concentração inicial 200 mg.L<sup>-1</sup>



Concentração inicial 100 mg.L<sup>-1</sup>

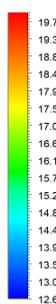


Concentração inicial 500 mg.L<sup>-1</sup>

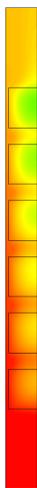


Concentração inicial 600 mg.L<sup>-1</sup>

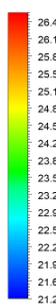
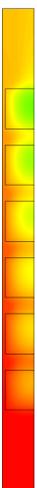
Concentração Molar

CH<sub>2</sub>O6  
mL/min18  
mL/minConcentração inicial 1000 mg.L<sup>-1</sup>

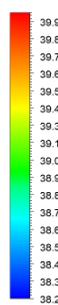
Concentração Molar

CH<sub>2</sub>O6  
mL/min18  
mL/minConcentração inicial 800 mg.L<sup>-1</sup>

Concentração Molar

CH<sub>2</sub>O6  
mL/min18  
mL/minConcentração inicial 1200 mg.L<sup>-1</sup>

Concentração Molar

CH<sub>2</sub>O6  
mL/min18  
mL/min

## APÊNDICE B – UDF taxa de reação

```

#include "udf.h"

#define qmax 0.178 /* gFA/gcell/h */
#define n 1.86
#define ks 250.9 /* mg.L-1 */
#define sm 1600.0 /* mg.L-1 */
#define conv 3600 /*fator de conversão g/L/h para kmol.m-3.s-1 */
#define conv1 1000 /*fator de conversão kg.m-3 para g.m-3 */
#define rho 998
#define mw_ch2o 30.02649 //kg/kmol

DEFINE_SR_RATE(Luong_Rate,c,t,r,wk,yk,rate)
{
    double y_ch2o    = yk[0]; /*mass fraction of ch2o*/
    double S         = y_ch2o*rho*conv1; /*mg.L-1 */
    double especif_rate = (qmax*S)/(ks+S)*pow((1.-(S/sm)),n); /*
gFA/gCell/h) */
    double X         = 3.8;
    double rate_mass = especif_rate*X; /* g/L/h */
    double rxn       = rate_mass/(mw_ch2o*conv); /*taxa em kmol.m-3.s-1 */

    *rate = rxn; //kg.m-3/s
}

```