

Modelagem Dinâmica da Estação de Tratamentos de Despejos Industriais da REFAP usando o simulador EMSO

Marco Antônio Muller¹, Luís Gustavo Soares Longhi², Waldir Raupp de Assis³,
Argimiro Resende Secchi⁴

¹Alberto Pasqualini – REFAP S.A., Diretoria Técnica, Otimização da Produção
(REFAP/DT/OTIMIZAÇÃO) – Chave DFK4

²Alberto Pasqualini – REFAP S.A., Diretoria Técnica, Otimização da Produção
(REFAP/DT/OTIMIZAÇÃO) – Chave RF4S

³Alberto Pasqualini – REFAP S.A., Diretoria Financeira e Administrativa, Suprimento
(REFAP/DF/SUPRIMENTO) – Chave RF7B

⁴Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Escola de Engenharia, Departamento de
Engenharia Química (DEQUI/UFRGS) – E-mail arge@enq.ufrgs.br

Este trabalho foi preparado para apresentação no 1º CICAP (Congresso de Instrumentação, Controle e Automação da Petrobras) e as informações contidas nele são propriedades da Petrobras – Petróleo Brasileiro S.A. Os conceitos apresentados, as análises e opiniões emitidas não refletem necessariamente o pensamento da Comissão Organizadora do evento, sendo de responsabilidade exclusiva do(s) autor(es). É estritamente proibida a reprodução, uso ou divulgação, mesmo que parcial, para uso fora do Sistema Petrobras sem prévia autorização por escrito.

Resumo. Este trabalho apresenta a modelagem dinâmica do tratamento secundário (biológico) da ETDI (Estação de Tratamento de Despejos Industriais) da REFAP (Refinaria Alberto Pasqualini). O tratamento biológico é composto por uma bacia de aeração (BAE) que opera como lagoa aerada facultativa e 4 conjuntos de biodiscos para remoção de carga orgânica, nitrificação, desnitrificação e polimento do efluente. A modelagem considera as possíveis rotas bioquímicas para o crescimento de grupos de bactérias e consumo dos principais contaminantes e nutrientes. Tanto a simulação quanto a estimação de parâmetros foram realizadas no simulador EMSO (Environment for Modeling, Simulation and Optimization), ferramenta disponível para todas as unidades da Petrobras e desenvolvida pela UFRGS em parceria com outras Universidades e financiada pela Petrobras e outras empresas do setor petroquímico via projeto ALSOC (Ambiente Livre para Simulação, Otimização e Controle). Após a validação do modelo, espera-se ter todo o conhecimento prático dos técnicos da REFAP, obtido nos últimos anos, representado matematicamente no modelo e utilizar o mesmo para avaliação de cenários e otimização da unidade.

1. Introdução

Durante muitos anos, a REFAP operou com uma capacidade de conversão baixa, processando petróleos importados leves e com poucos contaminantes. A ampliação da REFAP, cuja partida das principais unidades se deu no segundo semestre de 2006 alterou completamente o perfil de carga e capacidade de conversão da refinaria. Conseqüentemente, o padrão do efluente a ser tratado sofreu uma grande mudança.

Antevendo esta mudança, a nova ETDI da REFAP foi projetada para lidar com um efluente oriundo de uma refinaria com grande capacidade de conversão, operando com petróleos pesados e de alto teor de nitrogênio. A nova ETDI da REFAP partiu em julho de 2004 e operou durante vários meses com um efluente da refinaria antiga.

Ao se partir as unidades conversoras (unidades de coqueamento retardado e craqueamento catalítico de resíduo), ocorreram vários problemas que evidenciaram a necessidade de uma maior compreensão dos fenômenos biológicos que ocorrem na estação de tratamento. Isso se explica em grande parte porque o principal processo de remoção da nova ETDI é composto por biodiscos, equipamentos os quais os técnicos da nossa empresa possuíam pouco conhecimento sobre. Assim, optou-se pelo desenvolvimento de um modelo matemático dinâmico que possibilitasse o aprendizado sobre estes fenômenos, assim como o armazenamento deste conhecimento sob a forma concisa de um modelo matemático. Aproveitou-se também a oportunidade para se usar pela primeira vez como ferramenta de trabalho o simulador e otimizador EMSO, desenvolvido pela UFRGS e financiado por um consórcio que a REFAP e a PETROBRAS fazem parte, de modo a testar suas diversas funcionalidades em uma aplicação a um processo real.

Nas próximas seções, o fluxo dos efluentes na nova ETDI da REFAP e a estrutura do simulador e otimizador EMSO são brevemente explicados na seção 2. O desenvolvimento do modelo, juntamente com a evolução das hipóteses usadas no mesmo, é apresentado na seção 3. Na seção 4, os primeiros resultados da estimação de parâmetros e da simulação dinâmica do modelo são mostrados. Também nesta seção, algumas ações práticas na operação da ETDI, em virtude do conhecimento adquirido no processo de modelagem, são descritas. Finalmente, as conclusões obtidas até o momento e as perspectivas de continuidade deste trabalho são discutidas na seção de conclusão.

2. Materiais e métodos

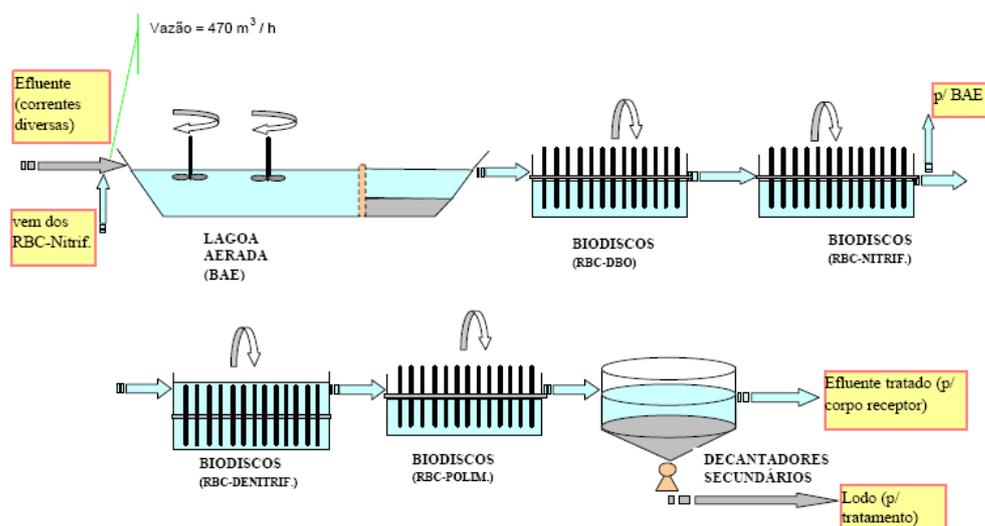
Esta seção descreve o fluxo dos efluentes na nova ETDI da REFAP e a estrutura e funcionalidades do simulador e otimizador EMSO.

2.1. Descrição da ETDI e seus objetivos

A ETDI da REFAP trata efluentes que entraram em contato com o petróleo processado (esgoto oleoso) e a fração de efluente que não teve necessariamente contato com óleos (esgoto contaminado). O processo pode ser dividido em 2 partes: tratamento primário (físico-químico) e tratamento secundário (biológico), este último incluindo remoção de carga inorgânica. O tratamento primário visa remover o óleo livre nos separadores água-óleo (um separador PPI e um API) e o óleo emulsionado no flotador a ar dissolvido. O foco deste trabalho é o tratamento secundário da ETDI, pois, apesar do óleo ser o pior contaminante da refinaria, são raros os problemas na remoção deste contaminante. As maiores dificuldades de enquadramento do efluente final se encontram no tratamento secundário.

O afluente do tratamento biológico (secundário) da REFAP é caracterizado por ser livre de carga orgânica oleosa insolúvel em água, que é removida no tratamento primário. Os contaminantes presentes neste afluente incluem carga orgânica de carbono dissolvida, carga de nitrogênio inorgânico (amônia), sulfetos, fenóis, cianetos, entre outros. Os

principais processos de tratamento biológico envolvidos são o de oxidação de carbono orgânico, de nitrificação da amônia e desnitrificação de nitratos e nitritos. Estes processos ocorrem em um sistema que possui a configuração esquematizada na Figura 1, consistindo, seqüencialmente, de: (1) uma lagoa aerada-facultativa, cujas dimensões são 300 metros de comprimento por 80 metros de largura e 2 metros de profundidade, contando com 18 aeradores na sua primeira metade e, (2) 4 conjuntos de biodiscos para remoção de DBO, nitrificação, desnitrificação e polimento (remoção de DBO oriunda do etanol usado na desnitrificação), nesta ordem. Completando o processo, há um decantador de lodo orgânico após último biodisco chamado de clarificador.



Fonte: Ricardo Motta

Figura 1 – Esquema simplificado do tratamento secundário da REFAP.

Após o clarificador, o efluente tratado é lançado no corpo receptor, o arroio Sapucaia. Este arroio é um afluente do rio dos Sinos, que por sua vez, é um afluente do Lago Guaíba, principal bacia hidrográfica da região metropolitana de Porto Alegre. O efluente da REFAP é monitorado de modo a enquadrar suas especificações dentro dos limites previstos na licença de operação da FEPAM (órgão ambiental do Rio Grande do Sul) e dos controles internos próprios da REFAP. Alguns dos principais parâmetros monitorados são alvos da presente modelagem, a saber: carga orgânica total, nitrogênio amoniacal, teor de fenóis, nitritos e nitratos.

2.2. O simulador EMSO

O *software* EMSO [1] constitui um simulador dinâmico genérico de sistemas, orientado por equações, cuja principal aplicação tem sido a modelagem de processos e equipamentos da indústria química e petroquímica. Por se tratar de um simulador dinâmico, é possível acompanhar as variáveis de processo ao longo do tempo, sendo possível simular procedimentos de parada e partida de unidades, assim como mudanças de pontos de operação. Tal *software* possui diversas funcionalidades, como a avaliação da consistência do sistema de equações, o uso de álgebra esparsa, resolução de sistemas de equações algébrico-diferenciais, diferenciação automática, diferenciação simbólica, detecção e resolução de problemas de índice elevado, um sistema de suplementos que permite a utilização de pacotes termodinâmicos de terceiros, entre outros. Hoje, o

EMSO dispõe de uma rica biblioteca de modelos rigorosos contemplando os principais equipamentos da indústria química e petroquímica. Exemplos que podem ser citados são modelos para equipamentos de separação (flash e colunas de destilação), trocadores de calor, reatores CSTR, reatores PFR, bombas, válvulas, controladores, etc. Além disto, os modelos desta biblioteca são abertos, permitindo a visualização dos modelos existentes, sua edição ou até mesmo a incorporação de novos modelos criados pelo usuário. A Figura 2 apresenta uma visão geral da arquitetura desta ferramenta.

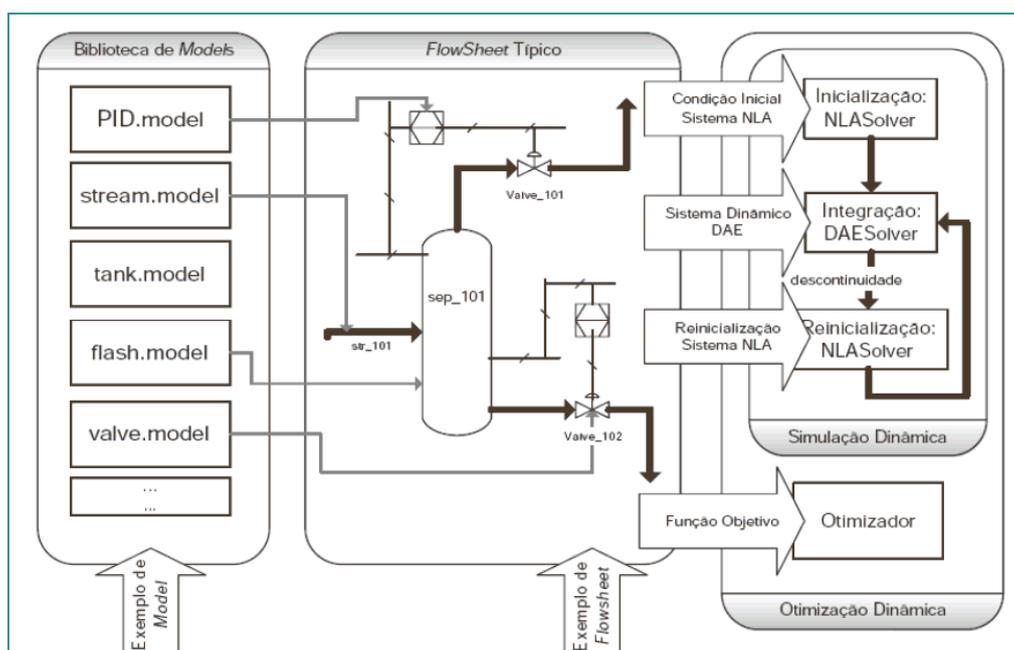


Figura 2 – Visão geral do simulador de processos EMSO.

3. Modelagem dinâmica da ETDI

3.1. Breve descrição dos processos bioquímicos

O tratamento de efluentes biológico da REFAP se baseia nos processos de conversão da carga orgânica (carbono orgânico e fenóis) para gás carbônico e água, oxidação da amônia para nitrito e nitrato (nitrificação) e posterior redução destes produtos intermediários para nitrogênio livre na forma de gás (desnitrificação). Para tal, são utilizados microorganismos específicos que desempenham estes processos e necessitam um ambiente propício para o desenvolvimento e adaptação. Neste caso, estes microorganismos são bactérias heterotróficas aeróbias, para oxidação da matéria orgânica, bactérias autotróficas, para remoção de amônia, e bactérias heterotróficas facultativas, para a desnitrificação.

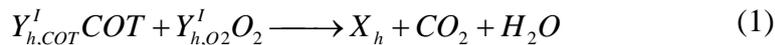
Bactérias são microrganismos pertencentes ao reino Monera, ou seja, são seres procaríotes unicelulares, podendo ter nutrição autotrófica ou heterotrófica. São compostas basicamente de carbono, nitrogênio, oxigênio, fósforo e hidrogênio. Sendo assim, para que se desenvolvam são necessárias fontes de cada um destes componentes. No caso da REFAP, o único componente deficitário no efluente é o fósforo. Assim, é adicionado a BAE tripolifosfato de sódio como fonte de fósforo.

3.1. Definindo o problema

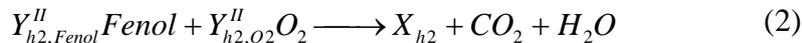
A modelagem dos processos envolvidos pode ser feita via rotas bioquímicas, que podem ser simbolizadas por expressões similares a reações químicas, relacionando o crescimento bacteriano com o consumo de substratos, onde os coeficientes estequiométricos são chamados de coeficientes de rendimento, Y . No caso do tratamento de efluentes, estas rotas bioquímicas simbolizam a oxidação dos poluentes usando ou oxigênio livre, nos processos com aeração, ou oxigênio presente em outras formas oxidadas, nos processos anóxicos. Este último ocorre, por exemplo, no processo de desnitrificação, onde uma carga orgânica exógena é inserida para ser oxidada pela redução do nitrito e nitrato presentes no meio.

Primeiramente, é necessário se determinar quais os componentes de interesse para se considerar na modelagem, considerando as possibilidades de análise existentes. No caso da REFAP, usou-se o COT (carbono orgânico total), fenol (todos os compostos fenólicos), nitrogênio amoniacal, nitrogênio de nitrito, nitrogênio de nitrato (concentração de nitrogênio na forma de amônia, nitrito e nitrato respectivamente), e concentração de oxigênio dissolvido no meio (OD). Desta forma, as taxas bioquímicas em questão estão listadas nas equações (1) a (6), de forma simplificada.

Oxidação do carbono orgânico (rota I):



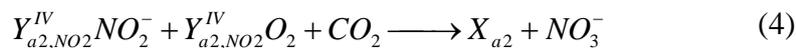
Oxidação dos fenóis (rota II):



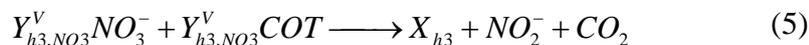
Nitrificação, primeira etapa (rota III):



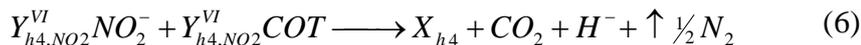
Nitrificação, segunda etapa (rota IV):



Desnitrificação, primeira etapa (rota V):



Desnitrificação, segunda etapa (rota VI):



Considera-se que fósforo não é limitante em nenhuma das rotas, assim como nitrogênio no caso das heterotróficas e dióxido de carbono no caso das autotróficas.

Por se tratarem de 6 rotas bioquímicas definidas, também se considerou na modelagem 6 grupos de bactérias, conforme a Tabela 1.

As bactérias heterotróficas têm sua principal fonte de energia na oxidação da matéria orgânica. Como o carbono orgânico tem maior potencial a ser oxidado, todas as

bactérias heterotróficas devem ter afinidade com o mesmo, sendo que a bactéria X_{h2} deve ter preferência pelo fenol. As bactérias heterotróficas facultativas têm a capacidade de oxidar o carbono orgânico utilizando não apenas oxigênio livre (condições aeróbias), mas também nitrito e nitrato (condições anóxicas) na ausência deste. Porém, estes últimos têm um potencial oxidante menor que o do oxigênio livre, portanto estas devem privilegiar o consumo de oxigênio dissolvido frente ao de nitrito e nitrato sempre que este existir.

Tabela 1. Tipos de bactérias considerados na modelagem.

Simbologia	Descrição
X_{h1}	Heterotrófica, oxida TOC
X_{h2}	Heterotrófica, oxida fenol e TOC
X_{h3}	Heterotrófica facultativa, reduz nitrato (sob condições anóxicas) e oxida TOC
X_{h4}	Heterotrófica facultativa, reduz nitrito (sob condições anóxicas) e oxida TOC
X_{a5}	Autotrófica, oxida amônia
X_{a6}	Autotrófica, oxida nitrito

3.2. Estratégias para o equacionamento

A cinética de crescimento bacteriano é estudada há décadas e sua formulação clássica é a equação de Monod, equação (7), onde r é a taxa de crescimento específico (mg/l/h), μ_{\max} é a taxa máxima de crescimento específico (h^{-1}), S é a concentração do substrato (COT, Fenol ou NH_3 , por exemplo), k_s é um parâmetro que mede a afinidade da bactéria com o substrato (quanto mais afinidade, menor k_s) e X é a concentração de bactérias (mg/l). O interessante desta formulação é que, sob grandes concentrações de substrato ($S \gg k_s$), a taxa é de primeira ordem e, para concentrações baixas ($S \ll k_s$), a taxa tende a zero.

$$r = \mu_{\max} \frac{S}{k_s + S} X \quad (7)$$

Porém, um outro fenômeno que ocorre quando vários processos bioquímicos coexistem é a inibição. Muitas vezes um substrato, a partir de certa quantidade, inibe o crescimento de alguns tipos de bactérias sensíveis, podendo incluir a própria bactéria que consome o substrato. Neste estudo, os principais inibidores são o fenol [2], o nitrito [3] e a amônia livre [2], que predomina para pH acima de 9 e temperaturas acima de 30 graus.

Considerando o caso de auto-inibição, existe a formulação de Haldane, equação (8), que contém um termo a mais que a equação clássica de Monod. O parâmetro k_{iS} é uma medida do grau de inibição que um substrato causa na bactéria que o consome, quanto maior, mais inibidor.

$$r = \mu_{\max} \frac{S}{k_s + S + k_{iS} S^2} X \quad (8)$$

Quando há alguma inibição cruzada, ou seja, quando algum substrato ou produto de uma rota bioquímica inibe o crescimento de uma bactéria de outra rota, pode-se usar um fator multiplicador, que varie entre 0 e 1, sobre a equação da taxa original. Este fator é conhecido como fator de inibição de Levenspiel [4] e tem a forma como na equação (9). O parâmetro P_{\max} equivale à concentração máxima na qual a bactéria se desenvolveria e o parâmetro β_p serve como ajuste.

$$\left(1 - \frac{P}{P_{\max}}\right)^{\beta_p} \quad (9)$$

De posse dessas formulações e de uma ampla revisão na literatura sobre todos os processos bioquímicos envolvidos na ETDI da REFAP, foi possível construir um equacionamento estruturado, de forma que a implantação no simulador seja mais versátil. Cada rota bioquímica tem uma taxa de reação composta pela combinação de quantos fatores de Monod (ou Haldane) forem necessários, fatores de inibição e a concentração da bactéria envolvida. Assim, para primeira rota bioquímica, por exemplo, temos a equação (10), relacionando o crescimento das bactérias heterotróficas com o consumo de COT que é também limitado pela concentração de oxigênio dissolvido.

$$r_h^{rotal} = \mu_{h\max}^{rotal} \frac{COT}{COT + k_{COT}^{rotal}} \frac{O_2}{O_2 + k_{O_2}^{rotal}} X_h \quad (10)$$

Assim teremos uma matriz de taxas de reação, $r_{(rota,bactéria)}$, envolvendo cada rota bioquímica com cada tipo de bactéria. No equacionamento das taxas há então um produtório de coeficientes de Monod (razões), englobando cada substrato considerado e usando do artifício que a razão vai a 1 se o parâmetro k for nulo, e um produtório de fatores de Levenspiel, da mesma forma usando do artifício que o fator é igual a 1 se o parâmetro β for nulo. Em princípio, os parâmetros cinéticos μ_{\max} e k são independentes para cada rota, pois cada bactéria pode se comportar de maneira distinta em cada uma. Assim, pode-se mostrar de maneira esquemática a caracterização das rotas estudadas, e de acordo com o que foi pesquisado na literatura a respeito de inibição, onde zeros são valores fixos e os espaços em branco são os parâmetros necessários, Tabela 2. O mesmo pode ser feito com os parâmetros do fator de Levenspiel e dos parâmetros de taxa de crescimento específico.

No balanço de massa para as bactérias, além da produção das mesmas a partir do consumo dos substratos, também se deve considerar o decaimento bacteriano (morte). Esta, em geral, é uma reação de primeira ordem, conforme a equação (11) para o primeiro tipo de bactérias, onde r_d é a taxa específica de decaimento.

$$Decaimento_{h1} = r_{d,h1} X_{h1} \quad (11)$$

O consumo dos substratos em cada rota por cada bactéria está relacionado com a equação da taxa através do fator de rendimento, da forma da equação (12), ilustrada para o consumo de carbono orgânico.

$$\text{Consumo}_{COT}(rota, bac) = Y_{COT}(rota, bac)r(rota, bac) \quad (12)$$

Tabela 2. Parâmetros das equações de Monod/Haldane

	Rota I	Rota II	Rota III	Rota IV	Rota V	Rota VI
k_{COT}^{rota}		zero	zero	zero		
$k_{O_2}^{rota}$					zero	zero
k_{Fenol}^{rota}	zero		zero	zero	zero	zero
k_{iFenol}^{rota}	zero		zero	zero	zero	zero
$k_{NH_4}^{rota}$	zero	zero		zero	zero	zero
$k_{iNH_4}^{rota}$	zero	zero		zero	zero	zero
$k_{NO_2}^{rota}$	zero	zero	zero		zero	
$k_{NO_3}^{rota}$	zero	zero	zero	zero		zero

De acordo com as equações (1) a (6), podemos montar uma matriz similar, na qual estão indicados também os sentidos (consumo ou formação) de cada rendimento.

Tabela 3. Coeficientes de rendimento.

	Rota I	Rota II	Rota III	Rota IV	Rota V	Rota VI
COT	$-Y(1...4)_{COT}^I$	zero	zero	zero	$-Y(3)_{COT}^V$	$-Y(6)_{COT}^{VI}$
O_2	$-Y(1...4)_{O_2}^I$	$-Y(2)_{O_2}^{II}$	$-Y(5)_{O_2}^{III}$	$-Y(6)_{O_2}^{IV}$	zero	zero
$Fenol$	zero	$-Y(2)_{Fenol}^{II}$	zero	zero	zero	zero
NH_3	zero	zero	$-Y(5)_{NH_3}^{III}$	zero	zero	zero
NO_2	zero	zero	$+Y(5)_{NO_2}^{III}$	$-Y(6)_{NO_2}^{IV}$	$+Y(3)_{NO_2}^V$	$-Y(4)_{NO_2}^{VI}$
NO_3	zero	zero	zero	$+Y(6)_{NO_3}^{IV}$	$-Y(3)_{NO_3}^V$	zero

3.3. Influência de condições externas

Processos bioquímicos são muito sensíveis às condições ambientes, principalmente de pH e temperatura. O processo mais sensível aqui estudado é o da nitrificação, que só é eficiente numa faixa de pH por volta de 8 e em temperaturas pouco acima de 30 °C, além de necessitar da adição de alcalinidade no afluente, pois o mesmo produz acidez que pode baixar o pH.

No caso deste trabalho, a modelagem ainda está considerando condições eficientes mantidas na ETDI como constantes. As amostras foram analisadas no verão, além de temperatura controlada nos biodiscos, o pH era controlado em todo o sistema e

alcalinidade é suprida em excesso. Posteriormente, estas influências poderiam ser consideradas a partir do equilíbrio químico da amônia para o pH, equação (13), e da relação de Arrhenius para a temperatura, corrigindo assim o valor ótimo do parâmetro μ_{max} .

$$NH_3 = \frac{NH_4^+ \times 10^{pH}}{\exp\left(\frac{6344}{273+T}\right) + 10^{pH}} \quad (13)$$

3.4. Procedimentos experimentais e simplificações usadas na modelagem da BAE

A formulação de um modelo completo e genérico é interessante no desenvolvimento do conhecimento das interações entre os processos estudados, porém, na prática é difícil se aplicar um modelo muito refinado, pois há um grande gargalo que é a obtenção de dados suficientes para o ajuste do modelo. Seriam necessários vários dados sobre a concentração de cada componente sob intervalos de poucas horas. Isso pode ser obtido com a utilização de analisadores em linha confiáveis. Porém, no caso da REFAP, estávamos dependendo de análises laboratoriais. Deste modo, os autores deste trabalho, com a colaboração do pessoal do laboratório, durante dois dias de janeiro coletaram amostras na BAE, em 5 pontos (entrada, quarto inicial, metade, quarto final e saída) a cada 150 minutos (Figura 3), resultando em um conjunto de mais de 100 pontos experimentais para este fim. Em fevereiro, esta coleta foi repetida, incluindo os biodiscos. Os pontos de amostragem são mostrados no esquema da Figura 4.



Figura 3 – Coleta de amostra no ponto AM-4809 (saída BAE) em 3 de janeiro de 2008.

De posse destes dados, e a partir dos resultados obtidos nas análises, foram constatados alguns comportamentos que permitiram fazer várias simplificações no modelo. Constatou-se que, de fato, não havia nitrificação na BAE e, por conseguinte, também não havia a desnitrificação. Pelo contrário, em um dos períodos de análises (janeiro), onde havia recirculação dos biodiscos, o teor de amônia aumentava na BAE, evidenciando a morte das bactérias e a conseqüente amonificação do nitrogênio

orgânico. Foi adicionado um termo de primeira ordem para representar esta rota, de acordo com resultados da literatura [5], equações (16) e (17).

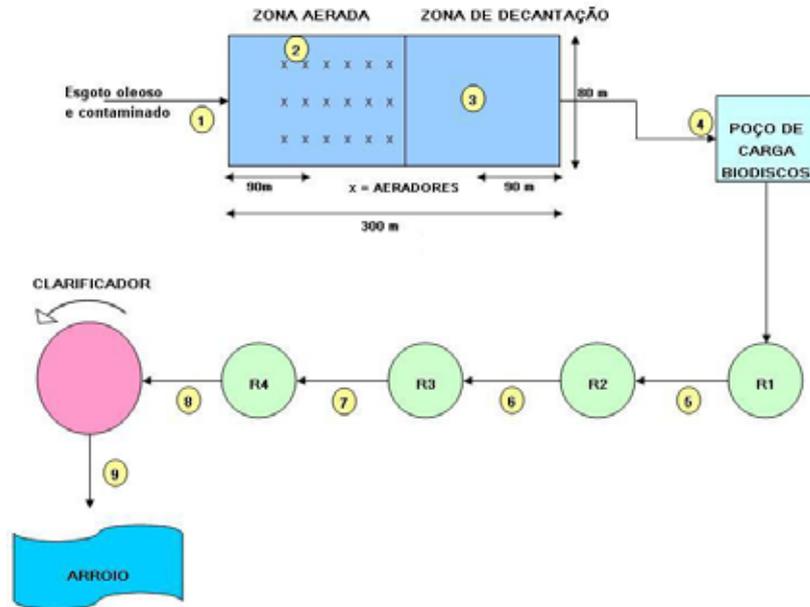


Figura 4 – Pontos de coleta das amostras.

Dentre as 6 rotas inicialmente previstas para a BAE restaram apenas as duas primeiras rotas, de oxidação de TOC e de Fenol, além da rota de amonificação do nitrogênio orgânico. Por fim, para reduzir ainda mais o número de parâmetros, considerou-se apenas uma bactéria heterotrófica que consome ambos COT e Fenol, conforme equações (14) e (15), pois se espera que as bactérias X_{h1} e X_{h2} do modelo completo tenham propriedades similares. A equação de taxa para o crescimento de X_h é a soma da contribuição dos dois substratos, conforme a equação (18), considerando ainda que as constantes de afinidade da bactéria heterotrófica para ambos os substratos é a mesma.



$$r_{amo} = k_{amo} N_{orgânico} \quad (17)$$

$$r_h = \mu_{h,max} \left[\frac{COT}{COT + k} + \frac{Fenol}{Fenol + k} \right] \frac{O_2}{O_2 + k_{O_2}} X_h \quad (18)$$

Assim, temos os parâmetros μ_{max} , k , $Y_{h,COT}$, $Y_{h,Fenol}$, além do r_d , k_{amo} (constante de tempo de primeira ordem do decaimento do nitrogênio orgânico para amônia) e N_0 (concentração de carbono orgânico lançada na BAE devido à recirculação) para estimar utilizando o EMSO. O parâmetro k_{O_2} foi obtido da literatura, sendo fixado em 0,2 mg/L.

Além da cinética dos processos envolvidos, é fundamental determinar um modelo hidrodinâmico representativo. Para tal é necessário informações como o tempo de residência e uma boa estimativa do comportamento de macro-mistura. O ideal seria a utilização de um traçador, um componente inerte que deve ser injetado, por impulso, na entrada da bacia e após acompanhar o perfil de concentrações na saída, possibilitando caracterizar fielmente a macro-mistura. Porém este tipo de experimento não foi viável e o modelo utilizado se baseou na estimativa de uma série de reatores de mistura completa (CSTR). Optou-se por modelar a BAE como uma seqüência de 3 CSTRs. O dois primeiros são considerados aerados e de volume igual a 25% do volume total da BAE cada. O terceiro possui metade do volume da BAE e opera em condições anaeróbicas. Como não foi possível medir o valor do OD ao longo da BAE por falta de instrumentação, foram usados valores obtidos de análises laboratoriais realizados em 2007 que mostraram que na zona aerada o valor de OD se situava na faixa de 5 a 6 ppm (mg/L) e na zona anaeróbica era muito próximo de zero (assumido como 0,1 ppm). Assim, estes valores foram considerados fixos em cada CSTR.

3.5. Modelagem dos Biodiscos

Cada biodisco é um reator independente que é operado nas condições necessárias para o desenvolvimento das bactérias que desempenham o processo desejado. Nestes, há o crescimento de um biofilme em torno da superfície no qual a concentração de bactérias é de cerca de mil vezes maior que na BAE, onde as mesmas ficam em suspensão.

A modelagem deste processo é mais complexa devido à importância dos efeitos difusivos dos componentes para dentro do biofilme. Em geral, há um perfil de concentrações de cada componente e de bactérias através da profundidade do biofilme, considerando que na superfície externa há oxigênio dissolvido em excesso e no interior, se o biofilme for espesso o suficiente, há zonas sem oxigênio. Além disso, quanto ao decaimento (neste caso não há somente a morte bacteriana, mas também as perdas físicas), questões como o cisalhamento (velocidade de rotação) e novamente a espessura do biofilme são relevantes.

Porém, na REFAP, não há como acompanhar variáveis fundamentais para uma modelagem rigorosa, como a espessura do biofilme. Portanto uma abordagem alternativa é discutida aqui.

Parte-se dos pressupostos que as reações são fenômenos superficiais que ocorrem sobre a área ocupada pelo biofilme, sendo este homogêneo e assim sua espessura não é importante. Considera-se que a fase líquida é totalmente misturada e assim não há gradientes de concentração no entorno do biofilme. Os efeitos difusivos ficariam intrínsecos no valor de μ_{\max} e assim os valores deste parâmetro devem ser diferentes dos obtidos na BAE. Além das limitações bioquímicas, é suposto que o crescimento é proporcional à área livre do biodisco e o decaimento é proporcional à área ocupada. Supõe-se também que a oxigenação nos biodiscos aerados é muito eficiente, de forma que oxigênio estaria em excesso.

Assim, o que estaremos simulando não é a concentração de bactérias, mas sim a área A_x coberta por elas, ou z , a parcela da área total que é coberta pelo biofilme. O crescimento do biofilme, para as bactérias heterotróficas, por exemplo, é então regido pelo balanço da equação (19).

$$\frac{dz_h}{dt} = \left(\mu_{h\max} \frac{COT}{COT + k_{COT}} z_h \right) (1 - z_h) - (r_{d,h} \cdot z_h) z_h \quad (19)$$

O equacionamento consumo dos substratos é similar ao que ocorre na BAE, através do uso de coeficientes de rendimento que correlacionam a área coberta pelo biofilme com o consumo dos mesmos.

A modelagem dos biodiscos foi iniciada há pouco tempo e a validade das suposições aqui apresentadas ainda precisa de maior embasamento, sendo que este modelo possivelmente será melhorado quando iniciarmos as simulações destes equipamentos. Em fevereiro de 2008 foram feitas amostragens entre os biodiscos para obter dados experimentais e ajustar o modelo. A partir dos resultados dos experimentos, pode-se simplificar o modelo dos biodiscos, levando em conta apenas os fenômenos que realmente ocorrem neste.

4. Resultados

4.1. Resultados preliminares da simulação

Nesta seção são apresentados alguns resultados obtidos até o momento para o trabalho de modelagem da ETDI. Estes englobam a modelagem da BAE segundo as simplificações descritas no item 3.4. As espécies simuladas e que podem ser comparadas com os dados experimentais são: COT, fenol e amônia.

Os primeiros resultados dizem respeito à estimação realizada com os dados obtidos nos dias 20 e 21 de fevereiro de 2007. Neste período não houve, intencionalmente, recirculação dos biodiscos para a BAE. Em outras palavras, não houve amonificação na BAE. Os parâmetros estimados estão na tabela 4.

Tabela 4. Parâmetros estimados para os dados de 20 e 21 de fevereiro de 2008.

	μ_{\max}	k_{COT}	k_{Fenol}	$Y(1)_{COT}^I$	$Y(2)_{COT}^I$	r_D
<i>Valor</i>	0,2022 h ⁻¹	19,48 mg/L	4,652 mg/L	-8,67732	-0,560344	8,94.10 ⁻⁴

A figura 5 mostra os resultados da simulação e os dados experimentais para a amônia. Note que, como não houve amonificação, o modelo não teve nenhum parâmetro estimado para este componente. O resultado apresentado é fruto do balanço de massa e da hidrodinâmica usadas para representar a BAE. Optou-se também por apresentar uma figura do próprio simulador EMSO para mostrar as limitações de visualização gráfica que este *software*, ainda em desenvolvimento, possui. Assim, cabe explicar que a abscissa, em todas as figuras daqui por diante, representa o tempo em segundos e, a ordenada, as concentrações dos componentes modelados, em g/m³ (equivalente a mg/L).

Na figura 5, os degraus em linhas pretas representam os valores experimentais na entrada da BAE e, as linhas coloridas, os valores em cada CSTR (dcretizações da BAE) simulado. Os pontos dispersos representam os valores experimentais em cada discretização da BAE associada ao CSTR simulado de mesma cor.

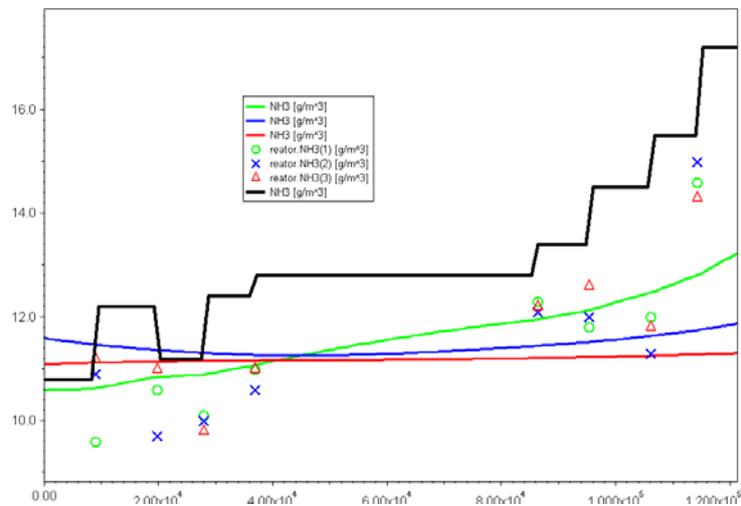


Figura 5 – Resultados da simulação para a amônia sem recirculação.

A figura 6 mostra a entrada da BAE no que concerne ao COT dissolvido.

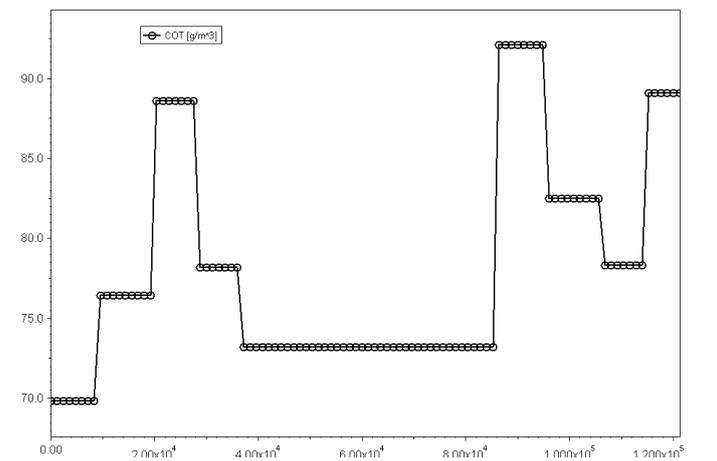


Figura 6 – Valor experimental do teor de COT no afluyente da BAE.

A figura 7, por sua vez, mostra as comparações entre os valores simulados e experimentais para o teor de COT nos pontos da BAE amostrados.

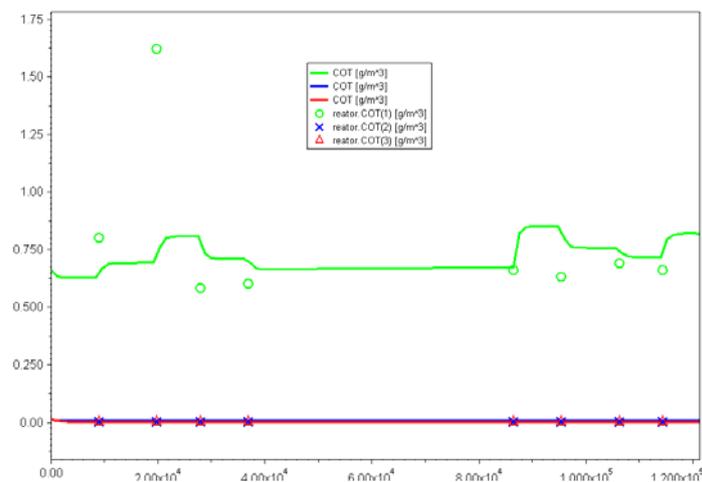


Figura 7 – Comparação entre simulação e valores experimentais de COT na BAE.

A figura 8 mostra os resultados da simulação do teor de fenol ao longo da BAE. Nesta figura é interessante ressaltar que parece existir uma carga refratária (não biodegradável) de fenol que persiste após o primeiro CSTR. Assim, como o modelo considera que todo o fenol é biodegradável, a concentração estimada vai corretamente para zero nos CSTRs posteriores. Para evitar este problema, poderia ser tentado eliminar a carga refratária de todas as entradas. Isso foi feito para o COT. Para o fenol, optamos por deixar a carga refratária a título de ilustração desta situação problema. A entrada de fenol na BAE foi constante em todas as análises (34 ppm). Deve ser ressaltado que as análises de fenol usadas não são as análises oficiais da REFAP, mas sim, análises internas, qualitativas, e usando um método pouco confiável.

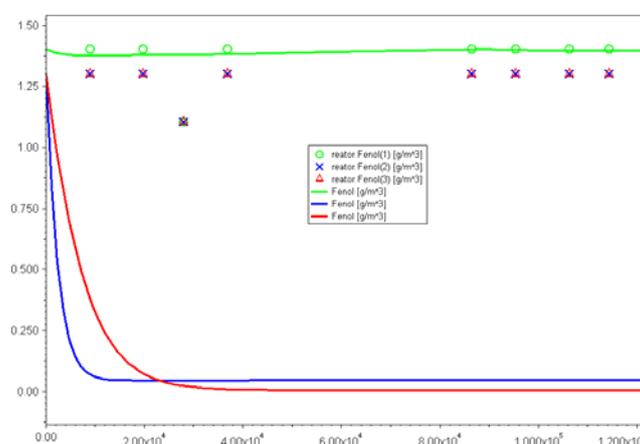


Figura 8 – Resultados da simulação para o fenol ao longo da BAE.

Na figura 9 é apresentado um gráfico da simulação do teor de amônia para uma situação onde existe recirculação da biota nitrificante – testes realizados nos dias 3 e 4 de janeiro de 2008. As legendas têm o mesmo significado da figura 5. A recirculação tem causado aumento da concentração de amônia ao longo da BAE. Este aumento foi estimado pela rota de decaimento de nitrogênio orgânico das equações (16) e (17). Usou-se o valor de $k_1 = 0,11 \text{ h}^{-1}$ [5] e estimou-se a quantidade inicial de nitrogênio orgânico da recirculação como $N_{\text{orgânico}}(t=0) = 3,515 \text{ mg/L}$. Como a saída do CSTR anaeróbico não concordava com os dados experimentais, a estimativa foi feita apenas com os CSTRs aeróbios.

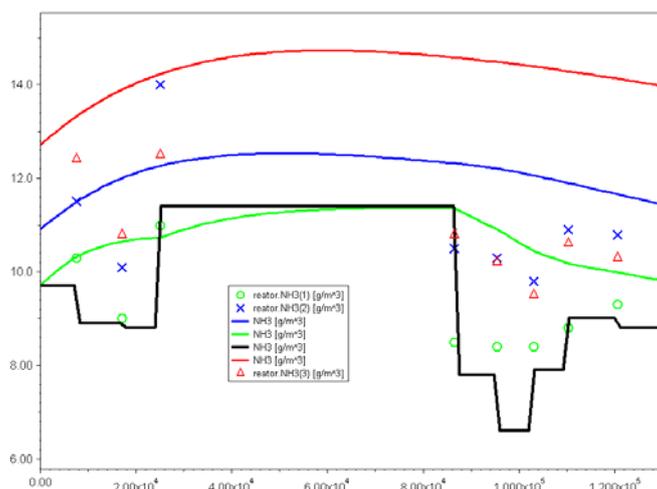


Figura 9 – Teor de amônia nos testes com recirculação de biota nitrificante.

4.2. Melhorias práticas na ETDI

Apesar de não fazer parte do escopo deste trabalho, a modelagem da ETDI resultou em diversos resultados práticos na operação da mesma. Em termos gerais, ao se desenvolver o modelo, surgem dúvidas e questionamentos que, aliados a pesquisa bibliográfica realizada com auxílio do enorme banco de dados bibliográficos disponibilizado pela Petrobras, assim como o contato direto com os especialistas do CENPES e outros centros de pesquisa, forneceram uma compreensão clara dos processos que ocorrem na ETDI. Esta compreensão possibilitou a queda de mitos e a adoção de algumas medidas que resultaram numa maior eficiência de remoção dos contaminantes. Dentre as medidas, podemos citar, por exemplo: (a) o grande aumento do abatimento de fenol pelo maior aeração inserida na BAE; (b) uma maior folga no controle de amônia pela redução dos processos de amonificação involuntariamente incentivados pela recirculação dos biodiscos e pelo acúmulo de lodo no clarificador; (c) o cancelamento de procedimentos inócuos e; (d) uma melhor priorização de atividades de manutenção na ETDI.

5. Conclusões

Este texto apresentou o estado atual do trabalho de modelagem dinâmica da ETDI da REFAP realizado na gerência de Otimização. Este trabalho iniciou no final de 2007 e resultados relativos a BAE já estão sendo obtidos. O conhecimento que está sendo adquirido no processo de modelagem possibilitou algumas melhorias práticas no tratamento de efluentes da REFAP. A próxima etapa do trabalho trata da estimação de parâmetros para os biodiscos. Obviamente, eventuais melhorias dos modelos da literatura, assim como simplificações realistas, ocorrerão. Ao final do trabalho espera-se inserir o conhecimento acumulado sobre cada etapa do processo - incluindo as inibições que ocorrem no mesmo - sob a forma concisa de um modelo matemático dinâmico. Este modelo será disponibilizado para os demais colegas da Petrobras através dos arquivos-fonte usados no simulador EMSO. Isto pode servir de ponto de partida para trabalhos similares, assim como estimular o uso deste simulador financiado pela Petrobras.

Referências

- [1] Soares, R.P. e Secchi, A.R. (2003) “EMSO: A new environment for modeling, simulation and optimization”, In Proceedings of ESCAPE 13. Elsevier Science Publishers, p. 947-952.
- [2] Ferreira, E.S. (2000) “Cinética química e fundamentos dos processos de nitrificação e denitrificação biológica”, XXVII Congresso Interamericano de Engenharia Sanitária e Ambiental, I-121.
- [3] Carrera, J., Jubany, I., Carvalho, L., Chamy, R., Lafuente, J., (2003) “Kinetic models for nitrification inhibition by ammonium and nitrite in a suspended and an immobilised biomass system”, Process Biochemistry 39 (2004) p. 1159-1165.
- [4] Soto, O., Aspé, E. and Roeckel, M (2006) “Kinetics of cross-inhibited denitrification of a high load wastewater”, Enzyme and Microbial Technology 40 (2007) p. 1627-1634.

- [5] Wong-Chong, G.M. and Loehr, R.C. (1975) “The kinetics of microbial nitrification”, Water Research, vol 9, p 1099-1106.