

SIMULAREA TRANSPORTULUI ȘI COMPORTĂRII UNOR POLUANȚI ORGANICI PERSISTENȚI ÎN SOLURI

**Camelia BEȚIANU¹, Roxana MAI¹,
Florina UNGUREANU²,
Maria GAVRILESCU¹**

¹Universitatea Tehnică „Gh. Asachi” Iași,
Facultatea de Inginerie Chimică
e-mail: betianuc@ch.tuiasi.ro

²Universitatea Tehnică „Gh. Asachi” Iași,
Facultatea de Automatică și Calculatoare

Persistent organic pollutants (POPs) are organic compounds that, to a varying degree, resist to photolytic, biological and chemical degradation. POPs are often halogenated and characterized by low water solubility and high lipid solubility. They are also semi-volatile, enabling them to move long distances in the atmosphere before deposition occurs. Various processes take place in soil, namely, volatilization, biodegradation, formation of strongly bounded residues.

The main purpose of the paper was to analyze some aspects regarding a biological remediation system for soil and ground-water contaminated with chlorinated aromatic compounds, such as polychlorinated phenols (pentachlorophenol and tetrachlorophenol). This objective was accomplished through dynamic simulation based on analytical modelling under MATLAB software.

Pentachlorophenol (PCP) is a chlorinated hydrocarbon used for its pronounced bactericidal and fungicidal properties. The presence of pentachlorophenol as well as of tetrachlorophenol (TCP) in the environment is exclusively of anthropogenic origin.

The simulation of the PCP biodegradation process was performed at different concentrations of the PCP and TCP, for that the dynamic profiles of the PCP, TCP and biomass in the biodegradation system were analyzed. The increasing of the PCP concentration led to increases in the biodegradation time and steady state establishing, while the TCP concentration affected the dynamic profile of the biomass concentration.

The results showed that the biodegradation of polychlorinated phenols in soil can modeled and simulated, and that the process dynamics are related to the contaminants concentration as well as to the simultaneous influence of PCP/TCP presence.

Keywords: *pentachlorophenol, tetrachlorophenol, simulation, biological remediation.*

Poluanții organici persistenți (POP) sunt compuși organici care rezistentă la degradare fotolitică, biologică și chimică. Poluanții organici persistenți sunt adesea compuși organici aromatici halogenați, de cele mai multe ori fiind clorurați și prezintă o mare stabilitate, motiv pentru care sunt considerați poluanți refractari.

Pentaclorofenolul (PCP) este o hidrocarbură clorurată folosită ca insecticid și fungicid (Gavrilescu și colab., 2005). Prezența pentaclorofenolului ca și a tetraclorofenolului (TCP) în mediu este exclusiv de origine antropică.

MATERIALE ȘI METODĂ

1. Prezentarea sistemului

Biodegradarea pentaclorofenolului a făcut obiectul unor numeroase investigații. Klecka și Maier (1988), au studiat impactul adăugării unui substrat analog la degradarea discontinuă a PCP de către culturile bacteriene. Rezultatele au arătat că adăugarea unor produși analogi (2,4,5-triclorfenol), scade viteza inițială de biodegradare a PCP, dar crește viteza totală ca urmare a creșterii cantității de biomasă determinată de creșterea simultană a ambelor substraturi. Klecka și Maier au folosit pentru modelarea acestui proces o ecuație Monod modificată cu scopul de a defini condițiile optime pentru tratamentul biologic al unui amestec complex de compuși fenolici, ilustrat în figura 1 (fig. 1).

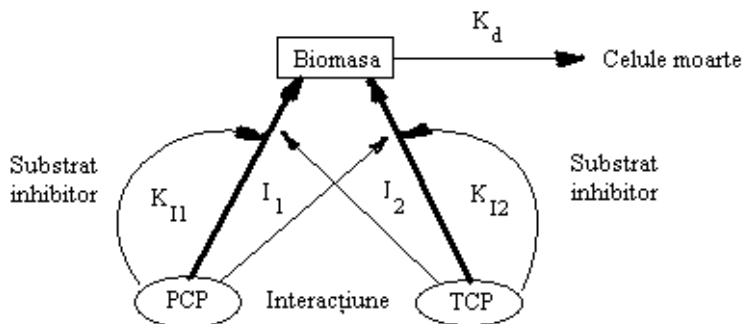


Figura 1. Reprezentarea schematică a absorbției PCP și TCP de către culturi microbiene mixte

2. Formularea modelului matematic

Analiza se referă la biodegradarea continuă și discontinuă a pentaclorofenolului de către culturi mixte. Celulele microbiene folosesc pentru creștere PCP (S_1) și TCP (S_2) simultan. Viteza totală de degradare a substratului mixt în acest caz se presupune a fi suma vitezelor de creștere a fiecărui substrat individual. Ca o completare, rata de mortalitate a celulelor este raportată la constanta de dezactivare K_d .

În cazul procesului discontinuu, bilanțul de masă este următorul:

- pentru biomasă:

$$\frac{dX}{dt} = (\mu_1 + \mu_2) \cdot X - K_d \cdot X \quad (1)$$

- pentru substrat:

- PCP: $\frac{dS_1}{dt} = -\frac{\mu_1 \cdot X}{Y_1} \quad (2)$

- TCP: $\frac{dS_2}{dt} = -\frac{\mu_2 \cdot X}{Y_2} \quad (3)$

Constantele de randament Y_1 și Y_2 corelează viteza de creștere a biomasei cu viteza de utilizare a substratului specific PCP și respectiv TCP.

Bilanțul de materiale este completat de ecuațiile cinetice 4 și 5:

- PCP:
$$\mu_1 = \frac{\mu_{\max 1} \cdot S_1}{K_{S1} + S_1 + \frac{S_1^2}{K_{i1}} + \frac{S_2}{I_2}} \quad (4)$$

- TCP:
$$\mu_1 = \frac{\mu_{\max 2} \cdot S_2}{K_{S2} + S_2 + \frac{S_2^2}{K_{i2}} + \frac{S_1}{I_1}} \quad (5)$$

TCP are efect inhibitor asupra vitezei de degradare a PCP de către microorganisme în timp PCP prezintă un efect inhibitor asupra vitezei de degradare a TCP. De asemenea, concentrațiile mari ale TCP și PCP au efect inhibitor. Coeficienții de interacțiune I_1 și I_2 sunt folosiți pentru a reprezenta comportarea acestora în ecuația cinetică. Coeficientul de inhibare, K_i , de la numitorul ecuației cinetice, este folosit pentru a modela concentrația inhibitoare mare.

Parametri procesului, necesari pentru rezolvarea modelului sunt:

I – coeficient de interacțiune	-
K_d – coeficient de dezactivare	h^{-1}
K_i – coeficient de inhibare	Kg/m^3
K_s – constanta Monod	Kg/m^3
S – concentrația substratului	Kg/m^3
t – timp	h
X – concentrația biomasei	Kg/m^3
Y – coeficient de randament	-
μ – viteza de creștere	h^{-1}
$\mu_{\max}$ – viteza maximă de creștere	h^{-1}

Indicii care apar în ecuațiile de mai sus au următoarele semnificații:

1 – PCP (substrat principal);

2 – TCP (substrat secundar).

REZULTATE ȘI DISCUȚII

Simularea procesului de biodegradare a PCP s-a realizat folosind un mediu software adecvat (MATLAB) și a vizat analiza profilului dinamic al poluantului în două situații, atunci când PCP este singurul poluant, în prezența triclorfenolului (Gavrilescu și colab., 2005). Simularea s-a efectuat la diferite concentrații ale PCP, cuprinse între 0,5-100 mg/L și respectiv ale TCP între 0-100mg/L. Pentru aceste domenii de concentrații s-au urmărit profilele dinamice ale PCP, TCP și biomasei în sistemul de biodegradare. Simularea s-a realizat pe baza condițiilor inițiale prezentate în tabelul 1. În prima etapă a simulării s-a analizat profilul dinamic al concentrațiilor poluantului PCP și ale biomasei în absența TCP (*fig. 2*).

Creșterea concentrației PCP de la 1mg/L la 10mg/L conduce la micșorarea vitezei de biodegradare, astfel încât timpul necesar atingerii valorii zero a concentrației PCP și stabilirea regimului staționar se mărește de la 20 h pentru 1mg/L PCP (*fig. 2a*) la 260 h pentru 10mg/L PCP (*fig. 2b*). Concentrația biomasei se stabilizează în regimul staționar la 0,22mg/L pentru 1mg/L PCP (*fig. 2a*) la 1,3mg/L pentru o concentrație inițială a PCP de 10mg/L (*fig. 2b*).

Tabelul 1

Concentrații inițiale pentru variabilele conținute în modelul matematic în vederea simulării

Variabila	Unitatea de măsură	Valoare
Viteza maximă de creștere a biomasei în raport cu substratul S_1 (PCP), μ_{m1}	h^{-1}	0,074
Viteza maximă de creștere a biomasei în raport cu substratul S_2 (TCP), μ_{m2}	h^{-1}	0,038
Coeficientul de randament în raport cu S_1 , Y_1	-	0,14
Coeficientul de randament în raport cu S_2 , Y_2	-	0,19
Constanta Monod pentru PCP, K_{S1}	Kg/m^3	0,06
Constanta Monod pentru TCP, K_{S2}	Kg/m^3	0,16
Constanta de inhibiție în raport cu PCP K_{I1}	Kg/m^3	1,375
Constanta de inhibiție în raport cu TCP K_{I2}	Kg/m^3	5,675
Coeficient de interacțiune (PCP asupra TCP) I_1	-	0,44
Coeficient de interacțiune (TCP asupra PCP) I_2	-	4,9
Constanta de dezactivare a biomasei K_d	h^{-1}	0,002
Cocentrția inițială a biomasei, X_0	mg/L (kg/m^3)	0,096
Concentrația inițială a PCP	mg/L	0,5 1,0 10 50 100
Concentrația inițială a TCP	mg/L	0,5 10 50 100

Pentru a analiza influența reciprocă s-a simulat biodegradarea PCP în prezența TCP, plecând de la diferite valori ale concentrațiilor celor doi contaminanți. Pentru o concentrație inițială a PCP de 0,5mg/L, profilul dinamic al concentrațiilor celor doi poluanți este diferit, în sensul că biodegradarea PCP intră în regim staționar, după circa 15 ore de la începerea procesului, în timp ce biodegradarea TCP atinge starea staționară după 40 ore (fig. 3a).

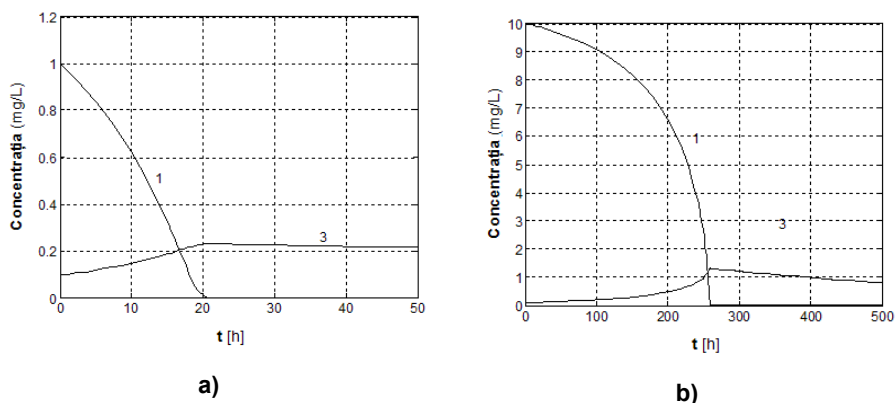


Figura 2. Profilul dinamic al concentrației PCP (1) și al biomasei (3) și timpul de biodegradare al PCP în absența TCP:

a) $S_{10}=1,0$ mg/L; $S_{20}=0$ mg/L; b) $S_{10}=10$ mg/L; $S_{20}=0$ mg/L

Creșterea concentrației inițiale a PCP la 1mg/L afectează și biodegradabilitatea TCP, astfel că regimul staționar este atins după 25h de la startul procesului, când concentrațiile celor doi contaminanți ajung la valoarea zero, biodegradarea fiind completă (fig. 3b).

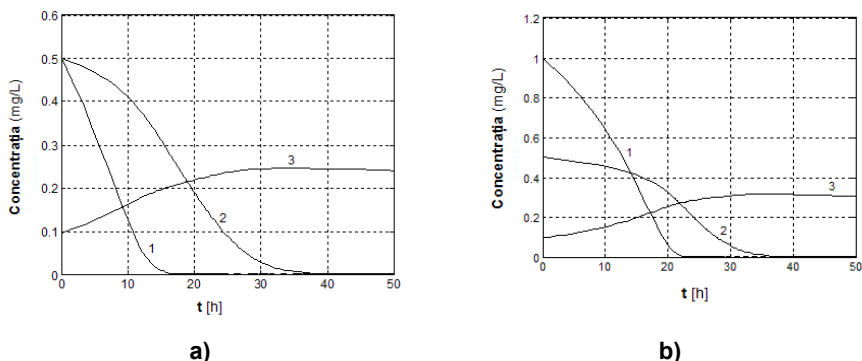


Figura 3. Profilul dinamic al concentrației PCP și TCP și al biomasei în procesul de biodegradare a) $S_{10}=0,5$ mg/L; $S_{20}=0,5$ mg/L; b) $S_{10}=1,0$ mg/L; $S_{20}=0,5$ mg/L

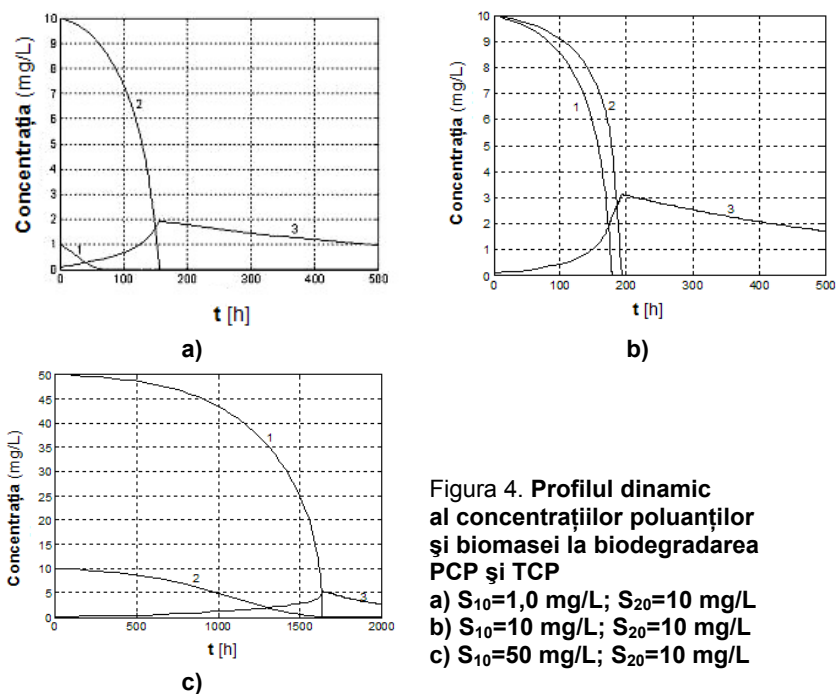


Figura 4. Profilul dinamic al concentrațiilor poluanților și biomasei la biodegradarea PCP și TCP

a) $S_{10}=1,0$ mg/L; $S_{20}=10$ mg/L
b) $S_{10}=10$ mg/L; $S_{20}=10$ mg/L
c) $S_{10}=50$ mg/L; $S_{20}=10$ mg/L

Pentru o concentrație inițială a PCP de 1mg/L creșterea concentrației TCP la 10mg/L modifică dinamica biodegradării (fig. 4a), față de situația în care concentrația TCP în sistem este 0,5mg/L (fig. 3). Timpul corespunzător regimului tranzitoriu este de 50h pentru biodegradarea PCP în timp ce pentru TCP este de 150h. Biomasa se dezvoltă pe seama ambilor poluanți și atinge valoarea maximă de 2mg/L după 150h, după care se înregistrează o descreștere continuă ca urmare a

faptului că valoarea concentrației TCP a depășit valoarea maximă inhibitorie ($K_{12}=5,675\text{mg/L}$). Dacă pentru aceeași concentrație a TCP de 10mg/L , concentrația inițială a PCP este de 10mg/L (fig. 4b), biodegradarea celor două hidrocarburilor clorurate se desfășoară aproape în paralel, procesul intră în regim staționar la 200h, când se înregistrează și maximul de concentrație a biomasei ($3,2\text{mg/L}$) după care aceasta descrește din considerente expuse mai sus. Creșterea concentrației PCP la 50mg/L și menținerea valorii concentrației TCP la 10mg/L conduce la o dinamică a biodegradării hidrocarburilor policlorurate ilustrată în figura 4c.

Figura 5 ilustrează faptul că, la o concentrație dată a PCP, concentrația TCP influențează momentul stabilirii stării staționare. Pentru $S_{10(\text{PCP})}=1\text{mg/L}$, la o concentrație a TCP de până la 10mg/L , starea staționară se atinge la 20 h. Peste această valoare a concentrației S_{20} respectiv la 50mg/L și la 100mg/L , viteza de biodegradare a PCP devine mult mai mică (fig 5a). Pentru $S_{10}=10\text{mg/L}$, momentul stării staționare este 250 h pentru $S_{20}=0 \div 10\text{mg/L}$ după care acesta depinde de concentrația S_{20} astfel $t=300$ h pentru $S_{20}=50\text{mg/L}$, $t=400$ h pentru $S_{20}=100\text{mg/L}$ (fig 5b).

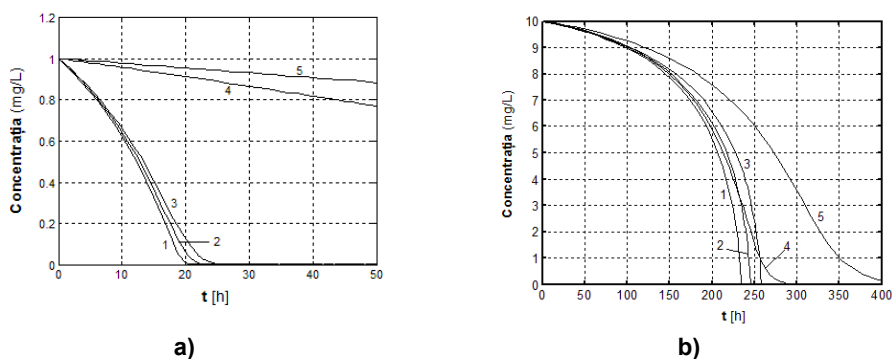


Figura 5. Dinamica biodegradării PCP la diferite valori ale concentrației TCP
a) $S_{10}=0,5 \text{ mg/L}$; 1- $S_{20}=0 \text{ mg/L}$, 2- $S_{20}=0 \text{ mg/L}$, 3- $S_{20}=0,5 \text{ mg/L}$, 4- $S_{20}=10 \text{ mg/L}$, 5- $S_{20}=100 \text{ mg/L}$; b) $S_{10}=0,5 \text{ mg/L}$; 1- $S_{20}=0 \text{ mg/L}$, 2- $S_{20}=0 \text{ mg/L}$, 3- $S_{20}=0,5 \text{ mg/L}$, 4- $S_{20}=10 \text{ mg/L}$, 5- $S_{20}=100 \text{ mg/L}$

CONCLUZII

Simularea biodegradării unor compuși policlorurați aromatici s-a realizat pe baza unui model analitic din literatură ce conține ecuațiile bilanțului substratului (PCP și TCP) și ale biomasei precum și ecuațiile cinetice. Simularea a arătat faptul că policlorfenolii sunt biodegradabili, iar dinamica procesului este dependentă de concentrația compușilor și de influența reciprocă a celor doi poluanți. Simularea s-a realizat la diferite concentrații ale PCP și TCP, pentru care s-au urmărit profilele dinamice ale PCP, TCP și biomasei în sistemul de biodegradare. Astfel, s-a observat că biomasa se dezvoltă pe seama ambilor contaminanți, momentul stabilirii regimului staționar fiind dictat de concentrațiile contaminanților; la o concentrație dată a PCP, concentrația TCP influențează momentul stabilirii stării staționare.

Creșterea concentrației PCP are ca efect mărirea timpului de biodegradare și stabilirea stării staționare, iar concentrația TCP determină profilul dinamic al concentrației biomasei.

BIBLIOGRAFIE

1. Gavrilescu, M., Ungureanu, Fl., Cojocaru, C., Macoveanu, M., 2005 – *Modelarea și simularea proceselor în ingineria mediului*, Editura ECOZONE, Iași.
2. Klecka, G.M., Maier, W.J., 1988 - *Kinetics of Microbial Growth on Mixtures of PCP and Chlorinated Aromatic Compounds*, Biotechnol. Bioeng. **31**, 328 – 335.