

**UNIVERSIDADE ESTADUAL DE CAMPINAS
FACULDADE DE ENGENHARIA QUÍMICA
DEPARTAMENTO DE ENGENHARIA DE SISTEMAS
QUÍMICOS E INFORMÁTICA**

**DESENVOLVIMENTO DE UM REATOR DE LEITO
FLUIDIZADO HÍBRIDO PARA O TRATAMENTO DE
EFLUENTES INDUSTRIAIS**

José Jailton Marques
Engenheiro Químico
Mestre em Engenharia Química

Prof. Dr. Elias Basile Tambourgi
Orientador

Tese de Doutorado apresentada à Faculdade de Engenharia Química como parte dos requisitos para a obtenção do título de Doutor em Engenharia Química.

Campinas – São Paulo
Novembro de 2003

UNIDADE	BC
Nº CHAMADA	TUNICAMP
	M348d
V	EX
TOMBO BC	51813
PROC.	16/27/114
C ☐	D ☒
PREÇO	11,000
DATA	15/11/2004
Nº CPD	

CM00194038-2

Bib id 309311

FICHA CATALOGRÁFICA ELABORADA PELA
BIBLIOTECA DA ÁREA DE ENGENHARIA - BAE - UNICAMP

M348d Marques, José Jailton
Desenvolvimento de um reator de leito fluidizado híbrido para o tratamento de efluentes industriais / José Jailton Marques.--Campinas, SP: [s.n.], 2003.

Orientador: Elias Basile Tambourgi.
Tese (Doutorado) - Universidade Estadual de Campinas, Faculdade de Engenharia Química.

1. Águas residuais. 2. Água - Poluição.
3. Esgotos. 4. Fluidização. I. Tambourgi, Elias Basile.
II. Universidade Estadual de Campinas. Faculdade de Engenharia Química. III. Título.

Tese de Doutorado defendida por José Jailton Marques e aprovada em 07 de novembro de 2003 pela banca examinadora constituída pelos seguintes doutores:



Elias Basile Tambourgi



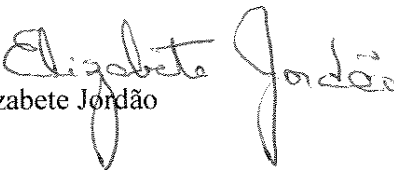
Roberto Rodrigues de Souza



Luiz Mário Nélson de Góis



Ana Maria Frattini Fileti



Elizabete Jordão

Este exemplar corresponde à versão final da Tese de Doutorado em Engenharia Química.

A handwritten signature in black ink, consisting of a large, stylized 'E' followed by a smaller 'B' and a horizontal line.

Prof .Dr . Elias Basile Tambourgi
Orientador

*Dedico este trabalho à memória da minha querida mãe,
Maria José da Silva Marques, e ao meu pai, José Marques,
como uma singela homenagem pelo amor e carinho
incondicionais, e pelo incomensurável esforço que eles
fizeram para garantir a educação a mim e aos meus irmãos.*

Agradeço primeiramente a Deus, por ter-me proporcionado a inteligência, a saúde e a serenidade - ingredientes indispensáveis para esta conquista tão relevante na minha vida.

Agradeço ao meu orientador, Prof. Dr. Elias Basile Tambourgi, pelo grande incentivo para o meu ingresso no Doutorado; pelo seu incessante apoio no transcorrer do Curso e, sobretudo, pela sua capacidade peculiar de orientar e compreender as dificuldades do orientando.

Meus agradecimentos à Universidade Tiradentes – UNIT/Instituto de Tecnologia e Pesquisa - ITP e à Fundação de Amparo à Pesquisa do Estado de Sergipe (FAP-SE), pelo financiamento conjunto do projeto de pesquisa que subsidiou esta Tese, destacando o apoio dos colegas: Professor Dr. João Sampaio d'Ávila (meu co-Orientador), Prof. Dr. Lurimar Smera Batista, Prof. Mestre Marcos Wandir Nery Lobão e Prof. Dr. Sílvio Alexandre B. V. de Melo.

Agradeço também à Financiadora de Estudos e Projetos (FINEP), pelo financiamento do projeto que proporcionou a implantação do Laboratório de Estudos Ambientais – LEA, o qual ofereceu todo o suporte analítico para o desenvolvimento da parte experimental deste trabalho.

À minha noiva Simone Maria Andrade Machado, pelo carinho, pela compreensão e pelo desmedido incentivo nos momentos mais difíceis, aliviando as minhas angústias com seus conselhos motivadores.

Aos meus irmãos José Marques Filho, Jozoaldo Marques, Jackson Marques, Maria Clara Marques e José Jário da Silva Marques, que, cada um ao seu modo singelo e sincero, contribuíram grandemente para a minha formação.

Ao meu colega e amigo Prof. Dr. Roberto Rodrigues de Souza, pela indispensável motivação e pelas importantes discussões que ajudaram a nortear este trabalho.

À equipe de Engenharia de Manutenção da Santista Têxtil S.A.–DIA–Aracaju–SE, em especial ao Técnico Luiz Cláudio Moraes Souza, ao Engenheiro José Matheus de Lima e ao Técnico Jarbas Gomes Delmas, por viabilizarem o acesso à Estação de Tratamento de Efluentes dessa Unidade Industrial,

fornecendo as cepas microbiológicas e amostras de efluente têxtil usados nos testes de biodegradação inerentes ao presente trabalho de tese.

À Dystar, na pessoa do seu representante José Ferreira de Andrade Filho, pelo fornecimento de amostras dos corantes usados nos experimentos.

Sou muito grato também àqueles colegas do Instituto de Tecnologia e Pesquisa – ITP, que torceram, acreditaram e colaboraram para o desenvolvimento deste trabalho, em especial: ao Prof. Mestre Pedro Sampaio Linhares (meu referencial na área de análise química); ao Prof. Dr. Álvaro Silva Lima (pelas consultas no tocante à Microbiologia); à Prof^a. Dra. Estela Rossetto (pelas fotografias dos suportes inertes ao microscópio); aos Químicos Edvaldo Pereira Queiroz Júnior e Railson Oliveira Motta (pelo apoio operacional); ao Prof. Mestre Marcelo Cardoso Souza (pela geração das imagens); aos Professores Doutores Renan Tavares de Figueiredo e André Luiz Dantas Ramos (pelas consultas referentes aos suportes inertes e à Catálise Heterogênea).

Um agradecimento especial pela grande contribuição dada pelos meus alunos–pesquisadores voluntários de Iniciação Científica: Carina Siqueira de Souza, Noelma Seixas de Oliveira, Cristiane Maria Breda, Lucas Nogueira dos Santos Lyrio, Glycia Lima Fonseca e Adriano Nunes dos Santos.

Ao meu grande amigo Alberto Luiz Santana Santos – excelente torneiro mecânico, que colaborou bastante na montagem da aparelhagem experimental, manifesto também minha gratidão.

Às demais pessoas que, por lapso de memória, não foram aqui citadas, mas que contribuíram direta ou indiretamente para a viabilização desse trabalho, meu muito obrigado.

*“Deus nos admira não pelo que fazemos, mas sim pela quantidade
de amor que nós colocamos naquilo que fazemos”.*

(Madre Tereza de Calcutá)

RESUMO

O uso de reatores de leito fluidizado trifásicos no tratamento de efluentes tem sido objeto de estudo de vários pesquisadores em todo o mundo, devido a diversas vantagens sobre os processos convencionais. A imobilização de microrganismos na superfície de partículas sólidas inertes representa o principal aspecto responsável pelas elevadas taxas de remoção de substrato alcançadas nos processos que utilizam tal técnica. O presente trabalho trata de uma inovação de caráter operacional em relação aos reatores de leito fluidizado trifásicos, a qual consiste na superposição de dois mecanismos num mesmo reator: a fluidização de uma fase sólida mais densa que o efluente com a flutuação de uma fase sólida menos densa que o efluente, o que proporcionou a denominação "reator de leito fluidizado híbrido" (RLFH). Para verificar a aplicabilidade da técnica de tratamento fez-se uso de efluentes sintéticos à base de corantes têxteis diretos, macronutrientes (nitrogênio e fósforo) e outras substâncias coadjuvantes, capazes de proporcionar o crescimento adequado dos microrganismos. Os suportes inertes testados foram: o carvão ativo granulado, a borracha vulcanizada triturada, a argila expandida granulada, o polietileno de alta densidade e a espuma de poliuretano. Avaliou-se o comportamento do RLFH no tocante à hidrodinâmica, contemplando a dispersão axial e o tempo de residência - usando-se o modelo de Levenspiel e Bishop, além da fração volumétrica da fase dispersa. Estudou-se ainda o desempenho do reator na remoção da matéria orgânica - expressa em termos da demanda química de oxigênio (DQO), e remoção de cor do efluente - avaliada por via espectrofotométrica. Foram executados testes em regime de batelada e em regime contínuo, variando-se a vazão de ar, a vazão de efluente sintético, o tipo e a quantidade de suporte inerte no meio. Os resultados revelaram elevados graus de dispersão e retenção da fase gasosa ("holdup"). As eficiências de remoção de DQO foram superiores a 80% e as eficiências de remoção de cor foram da ordem de 80 %. O carvão ativo granulado, a borracha vulcanizada triturada e a espuma de poliuretano destacaram-se como os suportes inertes que produziram melhores resultados. A combinação do carvão ativo granulado (suporte inerte mais denso que o efluente) com a espuma de poliuretano (suporte inerte menos denso que o efluente) produziu melhores resultados que o uso do carvão ativo, isoladamente. A principal conclusão deste trabalho é que o RLFH apresenta melhor desempenho que os reatores de leito fluidizado convencionais, traduzindo-se numa nova alternativa para o tratamento de efluentes de natureza orgânica por via aeróbia, a exemplo dos efluentes têxteis, com a vantagem de ocupar menos área que as outras modalidades de processos aeróbios.

Palavras-chave: Reator de leito fluidizado, reator híbrido, suporte inerte, biodegradação de corantes.

ABSTRACT

The use of fluidized bed reactors for wastewater treatment has been studied for many researchers around the world, because of their advantages over the conventional processes. The immobilization of microorganisms on the surface of inert carriers is the main reason of high biodegradation rates inherent to the processes based on this technique. The present work shows an innovative operational issue in relation to the fluidized bed reactors due to the combination of two mechanisms in the same equipment: the fluidization of one solid phase heavier than the wastewater and the fluctuation of other solid phase lighter than the liquid phase, providing the denomination "hybrid fluidized bed reactor" (HFBR). Synthetic wastewater obtained through the mixing of macronutrient substances (containing nitrogen and phosphor) and other substances with specific role in the microorganisms growth was used to verify the appliance of this treatment technique. The inert carriers tested were: granulated activated carbon (GAC), triturated wheel rubber, granulated expanded clay, pellets of high density polyethylene and cubes of polyurethane foam. The hydrodynamic of the reactor was studied in terms of its axial dispersion and mean residence time – using the model of Levenspiel and Bishop, and the gas holdup. The behaviour of the HFBR was evaluated in terms of COD and colour removal efficiencies, both parameters measured through molecular absorption spectrophotometry. Batch and continuous runs were performed, varying the following parameters: air and wastewater flowrates, the type and the proportion of inert carrier. The results showed high axial dispersion and gas holdup. The COD and colour removal efficiencies were both of about 80%. Granulated activated carbon, triturated wheel rubber and polyurethane foam have provided the best performance to the process. Besides, the use of GAC-polyurethane foam combination yielded better results than the use of GAC as the only inert carrier. The main conclusion of this work is that the "hybrid fluidized bed reactor" has provided an improvement in relation to the conventional fluidized bed reactors, revealing a novel alternative to treat organic wastewater like textile effluents, in an aerobic way, with the advantage of occupying less area than the other kind of aerobic processes.

Keywords: Fluidized bed reactor, hybrid reactor, inert carriers, biodegradation of dyes.

CONTEÚDO

LISTA DE TABELAS	xix
LISTA DE FIGURAS	xxi
LISTA DE QUADROS	xxv
NOMENCLATURA	xxvii
INTRODUÇÃO	1
OBJETIVOS	5
CAPÍTULO I – REVISÃO BIBLIOGRÁFICA.....	7
1 – Histórico.....	8
2 – Tratamento Avançado de Efluentes Líquidos.....	10
3 – Principais Características dos Processos que Utilizam Biomassa Imobilizada.....	12
4 – Principais Aplicações dos Reatores com Biomassa Imobilizada.....	14
5 – O Suporte Inerte	16
6 - O Biofilme	18
6.1 - Dinâmica de Formação	19
6.2 - Estrutura e Composição.....	21
7 – Aspectos Hidrodinâmicos	24
7.1 - Dispersão Axial	24
7.1.1 - Regimes de Fluxo	25
7.2 – Fração Volumétrica da Fase Gasosa	30
7.2.1 - Tamanho das Bolhas	31
8 - Transferência de Massa	33
8.1 - Transferência de massa gás-líquido	36
8.2 - Transferência de Massa Líquido - Sólido.....	38
9 – Aspectos Gerais sobre Efluentes Têxteis.....	42
9.1 - Corantes Têxteis.....	42

9.2 - Biodegradação de Corantes	45
10 - Conclusões Parciais	52
CAPÍTULO II – DESCRIÇÃO DA APARELHAGEM EXPERIMENTAL	55
1 - O Reator de Leito Fluidizado Híbrido (RLFH)	56
2 - Princípio de funcionamento	61
CAPÍTULO III – SELEÇÃO DO SUPORTE INERTE	63
1 - Introdução.....	64
2 – Materiais e Metodologia para a Seleção de Suportes Inertes	65
3 – Análise dos Resultados	67
4 – Conclusões Parciais	70
CAPÍTULO IV – ESTUDO DA DISPERSÃO AXIAL.....	73
1 - Introdução.....	74
2 – Metodologia para o Estudo da Dispersão Axial.....	74
2.1 - O Modelo de Levenspiel e Bishop	75
2.2 – Planejamento Experimental.....	79
2.2.1 – Número de experimentos	79
3 – Análise dos Resultados Obtidos.....	80
3.1 - Efeito da Vazão de Ar	82
3.2 - Efeito do Teor de Sólidos.....	84
3.3 - Efeito da Vazão de Líquido.....	86
3.4 – Modelagem Matemática	89
4 – Conclusões Parciais	92
CAPÍTULO V – ESTUDO DA FRAÇÃO VOLUMÉTRICA DA FASE GASOSA.....	95
1 - Introdução.....	96
2 – Metodologia para Determinação da Fração Volumétrica da Fase Gasosa	96
3 – Análise dos Resultados	98
4 – Conclusões Parciais	100

CAPÍTULO VI - APLICAÇÃO DO RLFH AO ESTUDO DA BIODEGRADAÇÃO DE EFLUENTES TÊXTEIS	101
1 – Introdução	102
2 – Metodologia para o Estudo da Biodegradação de Efluentes Têxteis no RLFH.....	103
2.1 – Obtenção do Efluente	103
2.2 – Obtenção do Inóculo	105
2.3 – Execução dos Testes de Biodegradação	106
2.3.1 – <i>Varáveis Operacionais</i>	106
2.3.2 – <i>Testes Preliminares</i>	107
2.3.3 – <i>Testes de Biodegradação Usando Apenas um Tipo de Suporte Inerte</i>	108
2.3.4 – <i>Testes de Biodegradação com Dois Tipos de Suporte Inerte</i>	110
2.4 – Análise dos Parâmetros Físico-Químicos	110
2.4.1 – <i>Determinação da DQO</i>	111
2.4.2 – <i>Determinação da Concentração Residual de Corante</i>	111
2.4.3 – <i>Determinação do Teor de Oxigênio Dissolvido</i>	112
3 – Análise dos Resultados	112
3.1 – Resultados dos Testes Preliminares.....	112
3.2 – Resultados dos Testes de Biodegradação Usando Apenas um Tipo de Suporte Inerte	116
3.3 – Resultados dos Testes de Biodegradação com Dois Tipos de Suporte Inerte.....	127
4 – Conclusões Parciais	133
CONCLUSÕES GERAIS E SUGESTÕES PARA TRABALHOS POSTERIORES	137
REFERÊNCIA BIBLIOGRÁFICA.....	141
APÊNDICES.....	149
APÊNDICE A – Resultados dos Testes de Dispersão Axial	150
APÊNDICE B - Procedimento para Análise da DQO	199
APÊNDICE C – Curvas de Calibração para Determinação do Teor Residual de Corante	201

APÊNDICE D – Rotina para o Cálculo do Número de Dispersão Usando o Math CAD Professional 2000	203
APÊNDICE E – Correlação para o Gradiente Volumétrico do Topo do RLFH	204

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 - Comparação entre os principais processos de tratamento segundo o consumo de energia e a necessidade de área (adaptado de FAN, 1989)	14
Tabela 2 - Principais materiais utilizados como suporte em reatores de leitos móveis.....	17
Tabela 3 - Faixas de valores dos principais parâmetros para biofilmes com espessuras superiores a 500 µm segundo ZHANG e BISHOP (1994).....	21
Tabela 4 - Faixas de valores dos principais parâmetros para biofilmes com espessuras inferiores a 500 µm segundo ZHANG e BISHOP (1994)	22
Tabela 5 - Composição típica de biofilmes presentes em redes de esgotos segundo LAZAROVA et al (1999).....	22
Tabela 6 – Culturas microbiológicas com ação sobre compostos aromáticos sulfonados	51
Tabela 7 - Características geométricas do reator	61
Tabela 8 – Materiais estudados para uso como suporte inerte	68
Tabela 9 – Resultados dos principais testes hidrodinâmicos no RLFH.....	80

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 - Classificação dos processos biológicos avançados segundo LAZAROVA e MANEN (1994).....	11
Figura 2 - Esquema da degradação aeróbica de resíduos orgânicos (adaptado de LIU e LIPTÁK, 1997).....	20
Figura 3 – Regimes de operação num reator de leito fluidizado trifásico segundo FAN (1989)	27
Figura 4 – Mecanismos de coalescência e quebra de bolhas segundo FAN (1989)	32
Figura 5 – Modelo físico para o estudo da transferência de massa no RLFH.....	34
Figura 6 –Estrutura de um azo-corante típico	43
Figura 7 – Estrutura do corante azul índigo	44
Figura 8 – Estrutura de um corante trifenilmetilênico.....	45
Figura 9 – Fotografia ilustrativa da aparelhagem experimental	56
Figura 10 – Esquema de separação das fases no topo do reator	58
Figura 11 – Detalhes do topo do reator.....	59
Figura 12 - Carvão ativo granulado (GAC).....	69
Figura 13 - Areia de aluvião	69
Figura 14 - Borracha vulcanizada triturada	69
Figura 15 - Polietileno.....	69
Figura 16 - Espuma de poliuretano (tipo 1).....	69
Figura 17 - Espuma de poliuretano (tipo 2).....	69
Figura 18 – Curva concentração de traçador <i>versus</i> tempo para um experimento típico	78
Figura 19 – Efeito da vazão de ar sobre o número de dispersão num teste com 1% de borracha e vazão de líquido igual a 0,109L/min	82
Figura 20 – Efeito da vazão de ar sobre o número de dispersão num teste com 2% de borracha e vazão de líquido igual a 0,109L/min	83
Figura 21 – Efeito da vazão de ar sobre o número de dispersão num teste isento de suporte inerte e com vazão de líquido de 0,546 L/min.....	83
Figura 22 – Efeito do teor de suporte inerte sobre o número de dispersão num teste com vazão de ar de 1,0 L/min e vazão de líquido de 0,109 L/min	84

Figura 23 – Efeito do teor de suporte inerte sobre o número de dispersão num teste com vazão de ar de 2,0 L/min e vazão de líquido de 0,546 L/min	85
Figura 24 – Efeito do teor de suporte inerte sobre o número de dispersão num teste com vazão de ar de 3,0 L/min e vazão de líquido de 0,109 L/min	85
Figura 25 – Efeito da vazão de líquido sobre o número de dispersão num teste com vazão de ar igual a 1,0 L/min e 1% (v/v) de borracha triturada	87
Figura 26 – Efeito da vazão de líquido sobre o número de dispersão num teste com vazão de ar igual a 2,0 L/min e 1% (v/v) de borracha triturada	87
Figura 27 – Efeito da vazão de líquido sobre o número de dispersão num teste com vazão de ar igual a 2,0 L/min e 2% (v/v) de borracha triturada	88
Figura 28 – Efeito da vazão de líquido sobre o número de dispersão num teste com vazão de ar igual a 3,0 L/min e 2% (v/v) de borracha triturada	88
Figura 29 – Curva de correlação empírica para o número de dispersão no RLFH	91
Figura 30 – Detalhe do dispositivo manométrico para medição da retenção da fase gasosa	97
Figura 31 – Correlação entre a vazão e a fração volumétrica da fase gasosa	99
Figura 32 – Curva de decaimento da DQO num reator do tipo “vaso agitado”	114
Figura 33 – Curva de decaimento da DQO num reator do tipo “lodo ativo” com aeração difusa... ..	116
Figura 34 – Teste de biodegradação com 2% de GAC usando efluente sintético à base de corante direto Guarany Azul Marinho 16	118
Figura 35 – Redução do teor de corante no teste com 2% de GAC usando efluente sintético à base de corante direto Guarany Azul Marinho 16	119
Figura 36 – Redução da DQO no teste com 2% de borracha triturada usando efluente sintético à base de corante direto Guarany Azul Marinho 16	120
Figura 37 – Redução do teor de corante no teste com 2% de borracha triturada e efluente sintético à base de corante direto Guarany Azul Marinho 16	121
Figura 38 - Redução da DQO no teste de biodegradação com 2% de borracha triturada usando efluente sintético à base de corante direto Guarany Azul Marinho 16 e cultura adaptada	123
Figura 39 - Redução do teor de corante no teste com 2% de borracha triturada usando efluente sintético à base de corante direto Guarany Azul Marinho 16 e cultura adaptada	124

Figura 40 – História da DQO num experimento com alimentação de efluente em regime intermitente com 2% de borracha e efluente à base de corante direto Guarany Azul Marinho 16.....	126
Figura 41 – Redução da DQO no teste de biodegradação com 1% de GAC e 0,5% de espuma de poliuretana, com efluente sintético à base do corante Palanil Azul Escuro 3 RT-CF ...	128
Figura 42 - Redução do teor de corante no teste de biodegradação com 1% de GAC e 0,5% de espuma de poliuretana, com efluente sintético à base do corante Palanil Azul Escuro 3 RT-CF	129
Figura 43 - Redução da DQO no teste com 1% de GAC e 0,5% de espuma, com efluente sintético à base do corante Palanil Azul Escuro 3 RT-CF e cultura adaptada.....	132
Figura 44 - Redução do teor de corante no teste com 1% de GAC e 0,5% de espuma, com efluente sintético à base do corante Palanil Azul Escuro 3 RT-CF e cultura adaptada	132
Figura 45 – Curva de calibração para determinação da DQO por via espectrofotométrica.....	200
Figura 46 – Curva de calibração para o corante Guarany Azul Marinho 16.....	201
Figura 47 – Curva de calibração para o corante Dystar Palanil Azul Escuro 3 RT-CF	202
Figura 48 – Curva de correlação para determinação da fração volumétrica da fase dispersa	204

LISTA DE QUADROS

Quadro 1 - Resumo dos principais processos de tratamento que utilizam reatores de leito fluidizado segundo FAN (1989)	15
Quadro 2 – Estruturas químicas de alguns azo corantes	46
Quadro 3 – Principais espécies associadas à biodegradação de corantes têxteis	48
Quadro 4 – Estruturas químicas de alguns metabólitos tóxicos derivados de azocorantes	50
Quadro 5 – Parâmetros experimentais utilizados no estudo da dispersão axial e da fração volumétrica da fase gasosa	79
Quadro 6 – Níveis das variáveis adotados nos experimentos ligados à hidrodinâmica	80
Quadro 7 – Resultados utilizados no cálculo da fração volumétrica da fase gasosa	99
Quadro 8 – Corantes utilizados e respectivas concentrações	107
Quadro 9 – Suportes inertes utilizados nos testes de biodegradação	107
Quadro 10 – Condições experimentais para o teste de biodegradação simulando um reator do tipo “vaso agitado”	113
Quadro 11 – Resultados obtidos no teste de biodegradação simulando um reator do tipo “vaso agitado em batelada”	114
Quadro 12 – Condições experimentais para o teste de biodegradação simulando um reator do tipo “lodo ativo”	115
Quadro 13 – Resultados obtidos no teste de biodegradação simulando um reator do tipo “lodo ativo”	115
Quadro 14 – Condições operacionais do teste de biodegradação 03	117
Quadro 15 – Resultados obtidos no teste de biodegradação 03	117
Quadro 16 – Condições operacionais do teste de biodegradação 04	119
Quadro 17 – Resultados obtidos no teste de biodegradação 04	120
Quadro 18 – Condições operacionais do teste de biodegradação 05	122
Quadro 19 – Resultados do teste de biodegradação 05	122
Quadro 20 – Condições operacionais do teste de biodegradação 06	125
Quadro 21 – Resultados do teste de biodegradação 06	125

Quadro 22 – Condições operacionais adotadas no teste de biodegradação 07	127
Quadro 23 – Resultados obtidos no teste de biodegradação 07	128
Quadro 24 – Condições operacionais adotadas no teste de biodegradação 08	130
Quadro 25 – Resultados obtidos no teste de biodegradação 08	131

NOMENCLATURA

Ar - número adimensional de Arquimedes

GAC – carvão ativo granulado

D – diâmetro interno do reator

d_B - diâmetro médio das bolhas

d_e , d_p - diâmetro médio equivalente das partículas

D_M - difusividade molecular do oxigênio no meio líquido

E - coeficiente de dispersão axial

FLVSS – filtrado do lodo do sedimentador secundário

Fr - número adimensional de Froude

g - aceleração da gravidade

H – altura do reator

k_L - coeficiente de transferência de massa do lado do líquido

k_{Lt} - coeficiente de transferência de massa para uma bolha isolada

k_s - coeficiente de transferência de massa líquido-sólido

n - índice de Richardson e Zaki

N – número de dispersão

Pe - número adimensional de Peclet

Pe_B - número adimensional de Peclet relativo à uma bolha esférica

r_e - raio equivalente da bolha

Re_L - número de Reynolds da fase líquida

Re_{mfo} - número de Reynolds mínimo de fluidização sólido-líquido

Re_t - número de Reynolds das partículas na condição de velocidade terminal

RLFH – reator de leito fluidizado híbrido

Sc - número adimensional de Schmidt

Sh - número adimensional de Sherwood

Sh_B - número adimensional de Sherwood relativo à uma bolha

St - número adimensional de Stanton

ST - sólidos totais

TDH - tempo espacial

TR – tempo de residência

u_B - velocidade de ascensão da bolha relativa ao líquido.

U_g - velocidade superficial da fase gasosa

U_i - velocidade terminal das partículas

U_L - velocidade superficial do líquido

U_{lmf} - velocidade mínima de fluidização trifásica (sólido-líquido-gás)

U_{lmfo} - velocidade mínima de fluidização do sistema sólido-líquido

v_L - velocidade de descolamento do líquido (“breakthrough liquid velocity”)

v_{Lo} - velocidade do líquido no eixo do reator

VSS - sólidos suspensos voláteis

We_L - número adimensional de Weber da fase líquida

α - área interfacial gás-líquido

ε - porosidade do leito na condição limite da velocidade do gás

ϕ_B - fração volumétrica da borracha triturada

ϕ_g - fração volumétrica da fase gasosa

ϕ_L - fração volumétrica da fase líquida

ϕ_P - fração volumétrica de polietileno

ϕ_s - fração volumétrica global da fase sólida

μ_B - viscosidade dinâmica efetiva do sistema líquido-sólido

μ_g - viscosidade dinâmica da fase gasosa

μ_L - viscosidade dinâmica do líquido

ν_L - viscosidade cinemática do líquido

ρ_B - massa específica da mistura sólido-líquido

ρ_g - massa específica da fase gasosa

ρ_L - massa específica da fase líquida

ρ_s - massa específica da fase sólida

σ - tensão superficial do líquido.

INTRODUÇÃO

O cenário ambiental global revela um quadro preocupante no tocante ao modelo de desenvolvimento econômico adotado pelos países, no qual a sustentabilidade na relação do homem com o meio ambiente ainda não atingiu um estágio de evolução capaz de garantir a sobrevivência das futuras gerações.

A implantação de novos empreendimentos nem sempre vem precedida de um planejamento que contemple a inserção das variáveis ambientais nos projetos. Como consequências diretas desse descaso ocorrem os impactos ambientais que se manifestam na forma de poluição/contaminação dos atributos ambientais, com seus efeitos deletérios sobre a natureza, sobre a qualidade de vida do homem e de toda a biodiversidade.

No Brasil, de acordo com dados do BIRD, os esgotos domésticos respondem por cerca de 85% da poluição das águas e os efluentes industriais são responsáveis pelos outros 15%, aproximadamente.

Devido ao elevado grau de importância da indústria têxtil no contexto socioeconômico brasileiro, somando cerca de 5.000 indústrias no setor (dados referentes ao ano de 1999), assim distribuídas: 11% de grande porte, 21% de pequeno, e 68% como micro-empresas, e por serem os efluentes têxteis bastante críticos em relação ao tratamento biológico, optou-se pela aplicação do processo em estudo a tal tipo de efluente.

De acordo com ROBINSON et al (2001), existem mais de 100.000 corantes comercialmente disponíveis, cuja produção global é da ordem de 700.000 ton/ano. No Brasil, o consumo anual de corantes atinge cerca de 26.500 ton (KUNZ et al, 2002).

Além disso, essa modalidade industrial é tipicamente uma das maiores consumidoras de água, tendo em vista que maior parte dos seus processos ocorre por via úmida. De acordo com CONCHON (1999), na década de 1980, devido à quase inexistência de pressões protecionistas e conservacionistas sobre o uso da água, a geração de efluentes nessa modalidade industrial atingia cerca de 400 L/kg de produto acabado. O fenômeno da globalização e a intensificação das exigências ambientais, motivaram a redução de custos e a concomitante redução da geração de efluentes. Atualmente, as taxas de geração situam-se na faixa de 50 a 100 L de efluentes por quilograma de produto.

Do exposto, vê-se que, apesar da tecnologia do tratamento de efluentes ter-se desenvolvido bastante nas últimas décadas, ainda há muito por se fazer, no sentido de minimizar os efeitos da poluição por despejos domésticos e industriais.

O processo de tratamento proposto no presente trabalho configura-se numa alternativa aplicável, em tese, a qualquer empreendimento que gere efluentes de natureza orgânica, por exemplo: indústrias de pequeno e médio portes, condomínios residenciais, centros comerciais, entre outros. Seu princípio de funcionamento está baseado nos reatores de leito fluidizado com biomassa imobilizada em materiais sólidos inertes, visando aumentar a quantidade de microrganismos presentes por unidade de volume do reator, aumentando assim a sua capacidade de biodegradação.

O desenvolvimento de um processo de tratamento completo abrange vários aspectos, desde a montagem do equipamento em escala de laboratório até a transformação do mesmo numa planta em escala industrial. O escopo dos trabalhos inerentes a esta pesquisa contemplou a construção do equipamento em escala de laboratório, a seleção de materiais para uso como suportes inertes - concomitante com o estudo da hidrodinâmica do sistema, e a aplicação do processo ao tratamento de efluentes contendo corantes têxteis, simulando uma situação real.

Dentre os objetivos do trabalho merece destaque a inovação operacional introduzida no processo de leito fluidizado convencional, visando a obtenção de um equipamento híbrido capaz de operar com duas fases sólidas, ambas atuando como suportes inertes para a fixação de biomassa, incrementando assim a capacidade de remoção de substrato do sistema.

OBJETIVOS

O objetivo geral do presente trabalho de tese foi o desenvolvimento de um reator de leito fluidizado trifásico híbrido, capaz de conciliar a fluidização convencional com uma fase sólida flutuante, aplicável ao tratamento de efluentes líquidos, visando alcançar uma maior capacidade de remoção de matéria orgânica por unidade de volume do reator.

Os objetivos específicos do trabalho foram os seguintes:

- Construir um reator de leito fluidizado para proporcionar o desenvolvimento da parte experimental do trabalho.
- Selecionar materiais com propriedades capazes de proporcionar boa fluidização do meio, boa fixação de microrganismos e quimicamente inertes frente aos demais constituintes do meio, para serem utilizados como suporte inerte.
- Estudar a hidrodinâmica do reator, de modo a caracterizar a sua capacidade de mistura em termos dos parâmetros dispersão axial e retenção da fase gasosa.
- Viabilizar a operação do sistema com duas fases sólidas inertes, de modo a alcançar uma melhor distribuição de sólidos no reator, através da seleção de materiais com densidades e granulometria adequadas.
- Obter modelos matemáticos envolvendo os parâmetros hidrodinâmicos do reator.
- Estudar a aplicação do reator de leito fluidizado híbrido (RLFH) ao tratamento de efluentes têxteis, mostrando sua maior eficiência na remoção de matéria orgânica que os reatores de leito fluidizado convencionais.

CAPÍTULO I – REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

1 – Histórico

Um dos primeiros registros sobre processos de tratamento biológico de efluentes data do ano de 1843, em Hamburgo, na Alemanha, aplicado a esgotos sanitários. Os EUA deram início ao seu primeiro sistema de esgoto no ano de 1855, na cidade de Chicago (QASIM, 1986). ROGALLA e HARREMOES (1994) fazem referência a filtros percoladores ou filtros biológicos (“trickling filters”) construídos na Alemanha, na década de 1870. No início do Século XX, esta técnica foi a mais comumente utilizada para o tratamento de efluentes líquidos.

Por volta de 1914, foi patenteada na Inglaterra uma técnica intitulada “*wastewater treatment without filters*”, que introduziu a técnica dos lodos ativos, a qual veio substituir os antigos filtros biológicos, predominando durante a primeira metade do século. Em 1955, Le François utilizou pela primeira vez a técnica “*air-lift*” em reatores biológicos (WOOD e THOMPSON, 1987).

Na década de 70, nos EUA, a ECOLOTROL® patenteou uma nova técnica de tratamento utilizando biofilmes suportados em leitos fluidizados (ROGALLA e HARREMOES, 1994; SUTTON e MISHRA, 1994). Através da combinação dos princípios do reator de leito fluidizado com a técnica “*air-lift*”, foram desenvolvidos os reatores “*air-lift*” com biofilme suportado em materiais sólidos suspensos, os quais são atualmente objeto de estudo de pesquisadores em vários países (HEIJNEM et al, 1993; DIRKZWAGER et al, 1993; OUYANG e LIAW, 1994; LAZAROVA e MANEM, 1994; TIJHUIS et al, 1994).

Nos últimos anos, os maiores avanços na área do tratamento biológico de efluentes líquidos foram alcançados através de processos que utilizam biofilmes suportados em materiais inertes particulados. Tais processos apresentam como principais vantagens, em relação aos processos convencionais, a alta concentração de biomassa e a reduzida necessidade de área para sua implantação. Além disso, as elevadas eficiências na remoção de DBO e de nutrientes têm contribuído para colocar esta modalidade de tratamento numa posição de destaque.

A evolução da tecnologia empregada no tratamento de efluentes envolve basicamente três fases (segundo ROGALLA e HARREMOES, 1994 e ECKENFELDER e GRAU, 1992):

- **Primeira fase** - As técnicas estiveram voltadas para o *tratamento primário*.
- **Segunda fase** - Surgiram os *processos de tratamento secundários*-processos biológicos aeróbios e anaeróbios.
- **Terceira fase** - Deu-se ênfase à otimização e ao controle dos processos. Surgiram os primeiros processos de *tratamento terciário*.
- **Situação atual** - As tendências atuais e futuras apontam para os *processos de tratamento biológicos avançados*, visando principalmente a reciclagem de água, a redução da necessidade de área e a descentralização dos processos.

Recentemente, alguns pesquisadores publicaram trabalhos enfatizando a reutilização de águas residuárias de banhos, para uso no transporte de dejetos em descargas de aparelhos sanitários, após sofrerem um tratamento simplificado (DIXON et al, 1999; VAN DER HOOK et al, 1999)

Nos últimos anos o tratamento de efluentes líquidos em reatores com leitos móveis tem atraído a atenção de vários pesquisadores, em diversos países do mundo. O desenvolvimento dos primeiros processos baseados nessa técnica teve início na década de 1970 (SUTTON e MISHRA, 1994).

O princípio de funcionamento dos reatores de leitos móveis, para o tratamento de efluentes líquidos envolve a remoção de contaminantes orgânicos e inorgânicos pelos microorganismos imobilizados na superfície das partículas sólidas, formando uma película de biomassa, aqui denominada por biofilme. A presença de sólidos inertes no reator aumenta o teor de biomassa ativa em relação aos processos convencionais, promovendo taxas de degradação mais elevadas e proporcionando uma significativa redução na área necessária à implantação dos processos.

2 – Tratamento Avançado de Efluentes Líquidos

Os processos tratados neste capítulo são atualmente denominados de **processos biológicos avançados**, os quais estão sendo largamente utilizados com diferentes finalidades, destacando-se a remoção de DBO, a nitrificação e a remoção de contaminantes específicos presentes em efluentes líquidos domésticos e industriais.

A grande maioria dos processos biológicos avançados utilizam biofilmes suportados em leitos de materiais inertes móveis. LAZAROVA e MANEM (1994) propõem uma classificação desses processos, a qual encontra-se ilustrada na Figura 1.

O ramo esquerdo da Figura 1 contempla os processos de lodos ativos e suas modificações, sem, no entanto, compreender o uso de materiais inertes particulados como meio para a formação de biofilmes. A delimitação do objeto de estudo do presente trabalho envolve apenas os processos que utilizam cultura imobilizada em leitos móveis, com movimento de mistura proporcionado pela corrente gasosa e/ou pela corrente líquida.

Nesta categoria estão incluídos os reatores trifásicos dos tipos: leito turbulento, "air-lift", leito fluidizado e leito agitado, de acordo com o exposto no item anterior. As principais características destes processos são:

- Sistemas trifásicos (sólido-líquido-gás);
- Substrato complexo em termos de composição e variação de tamanho das partículas;
- Microbiota diversificada - cultura microbiológica "selvagem", que cresce na forma de películas aderentes às partículas sólidas, produzindo os biofilmes;
- Elevadas concentrações de biomassa, que proporcionam altas taxas de degradação do substrato e, conseqüentemente, grande economia de área.

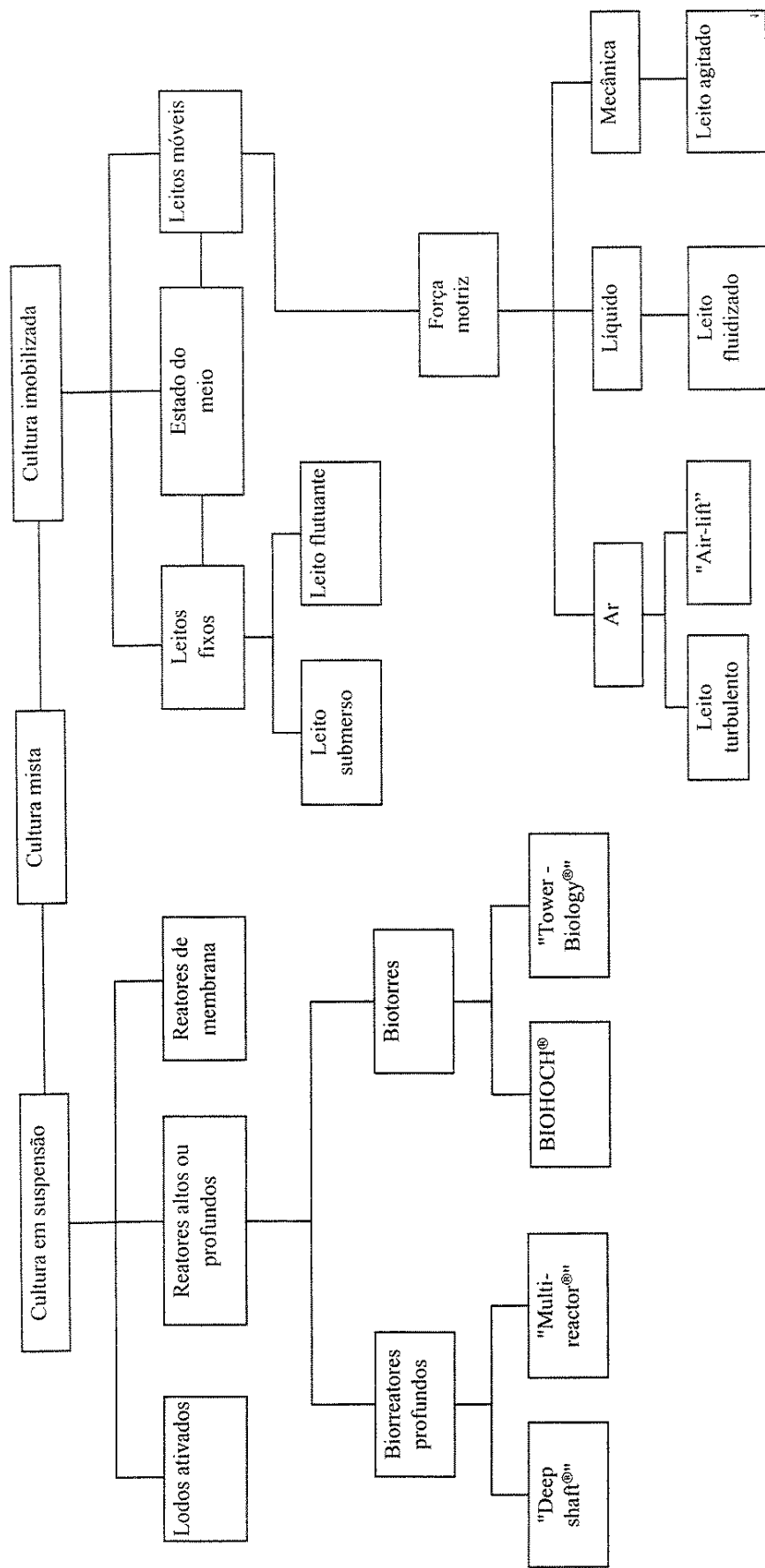


Figura 1 - Classificação dos processos biológicos avançados segundo LAZAROVA e MANEN (1994)

3 – Principais Características dos Processos que Utilizam Biomassa Imobilizada

Os processos biológicos avançados para o tratamento de efluentes líquidos utilizam microorganismos imobilizados em suportes inertes. Esta tecnologia combina os melhores aspectos dos lodos ativos com o que há de melhor dos antigos filtros percoladores (BIGNAMI et al, 1991). As principais vantagens constatadas foram as seguintes:

- A concentração de biomassa é da ordem de 20-40 kg/m³, cerca de 10 vezes maior do que as concentrações reinantes nos processos convencionais;
- A área necessária é bastante reduzida (cerca de 10 % da área exigida pelos processos convencionais), devido à verticalização do processo;
- Flexibilidade perante as flutuações de vazão, composição e concentração;
- Habilidade na decomposição de um largo número de compostos orgânicos, bem como na eliminação de nitrogênio, fósforo, enxofre, dentre outras substâncias;
- Flexibilidade quanto às configurações geométricas e modo de operação;
- As eficiências alcançadas são elevadas;
- Não apresenta problemas de maus odores, pois o processo é aeróbico;
- A produção de biomassa excedente é pequena, devido à sua elevada idade. Tal aspecto deve-se ao fato da biomassa estar aderente ao suporte inerte;
- Não exige a recirculação de lodo;

- Os problemas de ruído podem ser contornados, uma vez que a planta pode ser subterrânea ou protegida por uma barreira acústica;
- As taxas de transferência de massa são altas, devido à elevada turbulência do meio e à reduzida espessura do biofilme, que reduz as limitações difusionais internas (LAZAROVA e MANEM, 1994);
- Baixos tempos espaciais (cerca de 1,5 - 2 h);
- Não há escoamento em caminhos preferenciais nem problemas de curto-circuito;
- O reator pode possuir altura (ou profundidade) elevada. Com isso, a pressão hidrostática aumenta a solubilidade do oxigênio no meio e proporciona um maior tempo de contato gás - líquido (DIRKZWAGER et al, 1993);
- As taxas de nitrificação são elevadas, em comparação com os demais processos (LAZAROVA e MANEN, 1994);
- Podem ser transformados em “kits” para utilização residencial (IMURA et al, 1995).

Como desvantagens dos processos de leitos móveis, destacam-se:

- Construção e operação sofisticadas devido aos dispositivos de aeração e de distribuição de fluxo (SUTTON e MISHRA, 1994);
- Consumo de energia relativamente elevado.

A Tabela 1 dá uma idéia geral do consumo de energia e da necessidade de área dos processos de tratamento de efluentes líquidos mais conhecidos.

Tabela 1 - Comparação entre os principais processos de tratamento segundo o consumo de energia e a necessidade de área (adaptado de FAN, 1989)

Processo	Consumo de energia (kW.h/kg DBO)	Área necessária (m ² .dia/kg DBO)
Filtros percoladores convencionais (leito rochoso)	0,3 – 0,5	2,5
Valos de oxidação	0,6 – 1,1	2,5
Contatores biológicos rotativos (RBC's)	0,4 – 0,5	1,1
Filtros percoladores de altas taxas (leito de material sintético)	0,5 - 1,0	0,2
Lodo ativo convencional	0,8 – 2,0	0,1
Leito fluidizado convencional	1,0 - 2,0	0,02
Reator de poço profundo ("Deep shaft"®)	1,7 – 3,0	0,005

Analisando-se os dados da Tabela 1, nota-se que quanto maior a economia de área maior o consumo de energia. Encontram-se em destaque os dados relativos aos processos de lodo ativo e de leito fluidizado. Com relação ao consumo de energia, ambos são estatisticamente iguais, porém, no que concerne à necessidade de área, o processo de leito fluidizado leva uma grande vantagem. Associado a este fato deve-se levar em conta outros aspectos, como a capacidade de remoção de nutrientes, os quais não estão sendo contemplados nesta análise.

4 – Principais Aplicações dos Reatores com Biomassa Imobilizada

A literatura especializada revela a existência de vários tipos de reatores, alguns em escala industrial e outros em escala piloto ou de laboratório, operando com efluentes líquidos reais ou sintéticos, cujos objetivos principais são a remoção de DBO, de nutrientes ou de contaminantes específicos presentes em efluentes domésticos e industriais.

O Quadro 1 apresenta um resumo dos principais processos desenvolvidos, segundo FAN (1989).

Os dados do Quadro 1 revelam a habilidade dos reatores de leito fluidizado para o tratamento de uma diversidade de tipos de efluentes, com eficiências geralmente elevadas.

Quadro 1 - Resumo dos principais processos de tratamento que utilizam reatores de leito fluidizado segundo FAN (1989)

Tipo de reator	Suporte inerte	Tipo de efluente	Condições operacionais	Efic. na remoção de DBO (%)
Leito fluidizado convencional D = 14,5 cm; H = 300 cm V = 49,5 L	Areia de quartzo d = 280-900 μm	Efluente de frigorífico DBO = 97,2-300 mg/L	Q = 131-148 L/h Veloc. do líquido, U_l = 61 - 63,5 m/h Conc. de biomassa: 6,2-7,7 g VSS/L	60,6 - 82,8
Leito fluidizado convencional D = 8 cm; H = 295 cm V = 14,8 L	Areia de quartzo d = 575 μm % de sólidos = 20	Esgoto doméstico DBO = 82-199,6 mg/L	Q = 12,9-24 L/h TDH = 32 - 51,6 min	70 - 86,2
Leito fluidizado convencional D = 5 cm; H = 240 cm V = 8,1 L	Carvão ativo granulado d = 272 μm % de sólidos = 11,2	Efluente artificial (fenol) DBO = 100 - 120 mg/L	Q = 14,4 - 17,3 L/h Veloc. do líquido, U_l = 61 - 63,5 m/h Veloc. do gás, U_g = 9 m/h	100
Leito fluidizado convencional D = 5,4 cm; H = 138,5 cm V = 3,1 L	Areia d = 390 μm % de sólidos = 9,15	Efluente artificial (glucose) DBO = 80 mg/L	Veloc. do líquido, U_l = 7,9 - 18 m/h Veloc. do gás, U_g = 0 - 3,96 m/h Conc. de biomassa: 30 - 40 g VSS/L	87
"Air - lift" D = 30 cm; H = 250 cm V = 180 L	Carvão ativo granulado # 20 - 40 mesh % de sólidos = 20	Efluente doméstico DBO = 30 - 150 mg/L	TDH = 0,58 - 1,5 h Conc. de biomassa: 6 - 7 g VSS/L	>90
"Air - lift" D = 40 cm; H = 700 cm V = 870 L	Areia d = 200 - 350 μm % de sólidos = 20	Efluente doméstico DBO = 40 - 250 mg/L	TDH = 0,58 - 2,17 h Conc. de biomassa: 14 - 15 g VSS/L Teor de OD = 2 - 3 mg/L	>90
"Air - lift" D = 50 cm; H = 300 cm V = 500 L	Areia d = 120 - 320 μm % de sólidos = 10	Efluente do process. de pescado DBO = 790 mg/L	Conc. de biomassa: 6 g VSS/L	94 - 97
"Air - lift" V = 114 m ³	Areia d = 150 - 300 μm % de sólidos = 10	Efluente de indústria de papel DBO = 1000 mg/L	Q = 2000 m ³ /d Conc. de biomassa: 6 g VSS/L TDH = 4,1 h	>80

5 – O Suporte Inerte

A principal vantagem dos processos que utilizam biofilmes imobilizados em suportes inertes sobre os processos convencionais é a quantidade de biomassa presente no sistema (HEIJNEM et al, 1993).

De acordo com TIJHUIS et al (1994), HEIJNEM et al (1993), DIRKZWAGER et al (1993), TSUBONE et al (1992), as principais características desejáveis do suporte são:

- A superfície das partículas deve ser rugosa, para proporcionar uma maior aderência entre o biofilme e o suporte;
- O suporte deve ser facilmente fluidizável. Para materiais com densidade elevada, o diâmetro das partículas deve ser convenientemente reduzido, a fim de evitar problemas na fluidização;
- O material deve apresentar uma densidade superior à da água, para evitar que as partículas flutuem, prejudicando a fluidização do meio e impedindo a recirculação da fase sólida no sistema;
- O material deve ter boas propriedades mecânicas, de modo a resistir principalmente à abrasão;
- O material deve ser quimicamente inerte frente aos demais componentes do sistema;
- O material deve ser de baixo custo.

A literatura cita o uso de materiais como areia e partículas de basalto (HEIJNEM et al, 1993), carvão ativo (SUTTON e MISHRA, 1994), peças dos tipos Kaldness® e peças de polietileno de alta densidade - PEAD (RUSTEN et al, 1994).

A Tabela 2 resume informações sobre materiais utilizados como suporte em reatores desenvolvidos por alguns pesquisadores da área, com base na técnica "air-lift".

Tabela 2 - Principais materiais utilizados como suporte em reatores de leitos móveis

SUPOORTE	DIÂMETRO (mm)	DENSIDADE	CONC. (% v/v)	REFERÊNCIAS
Partículas de areia	0,20	2,65	10	HEIJNEM et al (1993); DIRKZWAGER et al (1993).
Partículas de Basalto	0,26	3,00	5	HEIJNEM et al (1993); DIRKZWAGER et al (1993); TIJHUIS et al (1994).
Partículas de carvão ativo granulado (GAC)	0,40-0,59	1,50	Falta dado	COELHO et al (1992); OUYANG e LIAW (1994).
Cilindros de polietileno ocos	10	0,95	5	RUSTEN et al (1994).
Partículas de polímero	2,7	1,18	Falta dado	LAZAROVA e MANEN (1994)

Das características dos suportes inertes listadas anteriormente, excetuando-se a última, todas exercem influência direta sobre a eficiência do processo de tratamento, uma vez que a formação dos biofilmes depende fortemente das características do material usado como suporte e das condições hidrodinâmicas do sistema.

Para ilustrar a influência das propriedades do suporte sobre o funcionamento do sistema, um estudo feito por Heijnen durante o seu trabalho de tese de PhD, em 1984, intitulado *"Biological Industrial Wastewater Treatment Minimizing Production and Maximizing Biomass Concentration"*, verificou que, para uma melhor difusão do oxigênio através do biofilme, sua espessura não deve ser maior que 150 μm . Este parâmetro é controlado pelas condições hidrodinâmicas do meio. Em seu trabalho, Heijnen postulou o seguinte: *"Em reatores com mistura perfeita, só haverá uma boa formação dos biofilmes se o tempo espacial for inferior ao inverso da máxima taxa de crescimento dos mesmos"* (HEIJNEM et al, 1993).

A explicação dada para tal hipótese foi a seguinte: se o tempo espacial for elevado, poderá haver um demasiado crescimento da quantidade de biomassa em suspensão, provocando uma escassez de substrato para os microorganismos imobilizados nos biofilmes. Neste caso, haverá um aumento na taxa de desprendimento dos biofilmes. Por outro lado, se o tempo espacial for baixo, há o favorecimento do arraste da biomassa excedente em suspensão, pela ação da

corrente líquida. Tal aspecto é favorável à manutenção dos biofilmes, pois é maior a disponibilidade de substrato para os microorganismos presentes nos biofilmes (TIJHUIS et al, 1994).

Além do controle do tempo de retenção hidráulica, a abrasão entre as partículas é também responsável pelo controle da espessura do biofilme.

A quantidade de biomassa acumulada no reator depende diretamente de dois fatores: da superfície total do suporte e da espessura do biofilme. Conforme já discutido anteriormente, a espessura ótima dos biofilmes, no que diz respeito à penetração de oxigênio, é de cerca de 0,1 mm. Assim, supondo-se que a espessura do biofilme seja mantida em torno deste valor, a quantidade de biomassa passa a depender apenas da superfície específica do suporte e da sua fração no sistema.

HEIJNEM et al (1993) afirmam que, para um material com propriedades semelhantes à da areia, o diâmetro ótimo das partículas deve ser de 0,2 mm e a fração volumétrica da ordem de 10% (v/v). Diâmetros inferiores dificultam a separação das fases por sedimentação, aumentando as perdas por arraste. Por outro lado, diâmetros de partículas elevados reduzem a área superficial e a quantidade de biomassa no reator.

A concentração de suporte inerte no sistema influencia outros parâmetros operacionais. A retenção da fase gasosa ("holdup") sofre uma pequena redução com o aumento da fração de sólidos inertes no sistema (HEIJNEM et al, 1993). A velocidade de circulação do líquido também sofre redução quando a concentração volumétrica de partículas de suporte aumenta. No entanto, este assunto ainda carece de informações adicionais, principalmente relativas à fração volumétrica da fase gasosa e à transferência de massa no sistema.

6 - O Biofilme

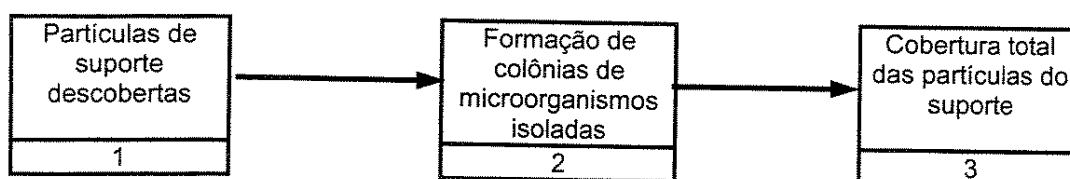
O biofilme é uma camada de matéria orgânica que se desenvolve aderente a uma superfície sólida, denominada **suporte inerte**. Especialmente

para os processos cujo princípio de funcionamento baseia-se na fluidização do meio, é necessário que o suporte apresente-se na forma de partículas com tamanhos apropriados, de modo a facilitar a operação.

Os biofilmes são essencialmente compostos por biomassa celular (microorganismos ativos) e por polímeros extracelulares (exopolímeros). [LAZAROVA et al (1994); ZHANG et al (1994)]. Segundo TAVARES et al (1995), os exopolímeros, especialmente os exopolissacarídeos, desempenham um importante papel na formação e no crescimento dos biofilmes, sobretudo devido à provável contribuição destas substâncias na adesão entre o biofilme e o suporte inerte.

6.1 - Dinâmica de Formação

A dinâmica de formação dos biofilmes pode ser dividida em três estágios, segundo TIJHUIS et al (1994); a saber:



KOCH et al (1991) constataram a existência de colônias de microorganismos isoladas, desenvolvidas nas fissuras e ranhuras das partículas do suporte inerte, 19 horas após a inoculação dos mesmos. Cerca de 10 dias depois, quase toda a superfície das partículas apresentava-se coberta pelo biofilme.

A fase de formação dos biofilmes exige cuidados operacionais, a fim de evitar o desprendimento do mesmo da superfície das partículas do suporte. Quando a operação do reator atinge o estado estacionário, há uma tendência ao equilíbrio dinâmico entre as taxas de crescimento e de desprendimento dos biofilmes. No entanto, há casos anômalos onde os biofilmes podem aumentar demasiadamente de espessura ou nem sequer se formar.

Evidentemente, a própria natureza do processo de biodegradação implica no crescimento e na morte dos microrganismos, conforme o esquema representativo da biodegradação aeróbia mostrado na Figura 2.

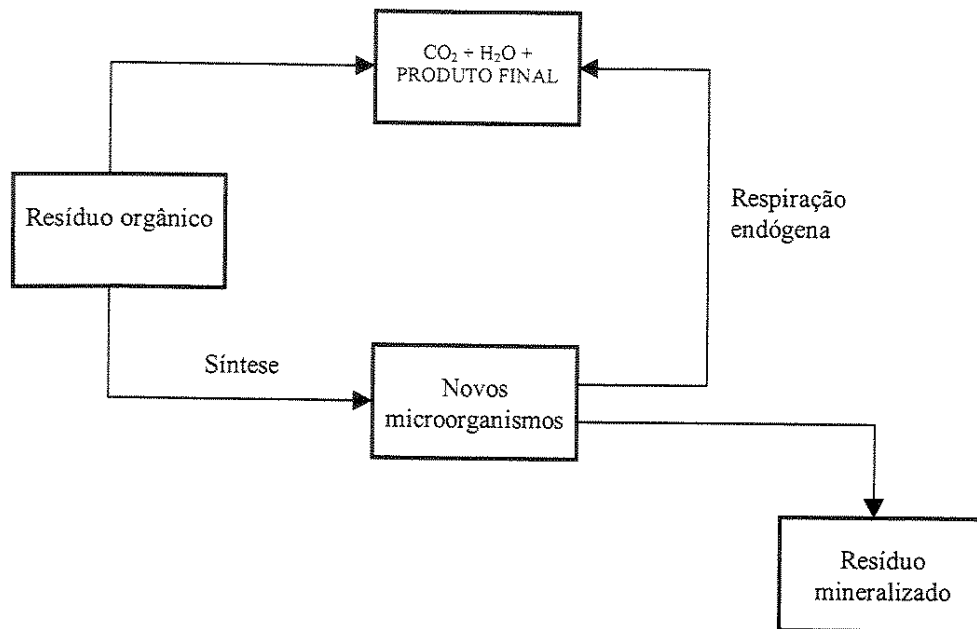


Figura 2 - Esquema da degradação aeróbica de resíduos orgânicos (adaptado de LIU e LIPTÁK, 1997)

6.2 - Estrutura e Composição

Os biofilmes são materiais de natureza complexa quanto à sua composição e estrutura. ZHANG e BISHOP (1994), utilizaram um reator RDBR ("rotating drum biofilm reactor"), no qual foram cultivados microorganismos de natureza autotróficas e heterotróficas, que estão presentes na estrutura dos biofilmes. As tabelas 3 e 4 resumem as principais características dos biofilmes, em função da espessura e da profundidade.

As técnicas utilizadas para a caracterização dos biofilmes quanto à sua composição e atividade são, segundo RITMANN (1999):

- Testes genéticos, específicos para diferentes microorganismos presentes em comunidades complexas, baseados na análise do DNA e RNA;
- Testes de determinação das funções metabólicas, a partir de reações a determinadas substâncias;
- Micro-sensores capazes de revelar o perfil de concentração de uma espécie química no biofilme;
- Microscopia eletrônica de varredura, capaz de revelar a estrutura dos biofilmes em seu estado natural;
- Modelagem matemática para prever a dinâmica de formação dos biofilmes.

Tabela 3 - Faixas de valores dos principais parâmetros para biofilmes com espessuras superiores a 500 μm segundo ZHANG e BISHOP (1994)

Parâmetro	Faixa de variação	
	Camada superficial	Camada interna
Biomassa viva ¹	72 - 86 %	31 - 45 %
Fração de bactérias ativas ²	82 - 89 %	5 - 11 %
Porosidade	83 - 92 %	57 - 64 %
Raio médio dos poros	1,2 - 3,4 μm	0,2 - 0,47 μm

¹ Calculado através da relação entre a biomassa viva e a biomassa total.

² Obtido segundo CLESCERI et al (1998).

Tabela 4 - Faixas de valores dos principais parâmetros para biofilmes com espessuras inferiores a 500 μm segundo ZHANG e BISHOP (1994)

Parâmetro	Faixa de variação	
	Camada superficial	Camada interna
Biomassa viva	72 - 86 %	31 - 45 %
Fração de bactérias ativas	83 - 86 %	57 - 63 %
Porosidade	70 - 75 %	35 - 44 %

A densidade dos biofilmes aumentou de 8 - 20 (mg de ST/ cm^3 de biofilme), nas camadas mais externas, para cerca de 94 a 103 (mg de ST/ cm^3 de biofilme), nas camadas mais internas. Tais resultados foram observados analisando-se biofilmes com espessuras variando na faixa de 370 a 1420 μm . Já os biofilmes de espessuras inferiores a 240 μm (aqueles que mais interessam aos processos aeróbicos) apresentaram densidades variando de 29 a 34 (mg de ST/ cm^3 de biofilme), nas camadas mais externas, para cerca de 126 a 147 (mg de ST/ cm^3 de biofilme), nas camadas mais internas.

LAZAROVA et al (1999) estudaram a composição dos biofilmes que se desenvolvem em redes de esgotos e constataram que cerca de 70 - 98 % da matéria orgânica total presente nos biofilmes está concentrada nas camadas superficiais. A Tabela 5 apresenta uma composição típica dos biofilmes por eles estudados.

Tabela 5 - Composição típica de biofilmes presentes em redes de esgotos segundo LAZAROVA et al (1999)

PARÂMETRO	QUANTIDADE RELATIVA	OUTROS ASPECTOS RELEVANTES
Proteínas	25 %	Apenas cerca de 7 a 29 % do total está presente na biomassa intracelular.
Substâncias húmicas	16 %	Presentes apenas nos exopolímeros
Polissacarídeos	7 %	Cerca de 70% dessa quantidade encontra-se no material extracelular
DNA e ácido urônico	1%	Presente apenas nos exopolímeros

Um estudo mais recente revelou que as proteínas são o principal constituinte dos biofilmes, respondendo por cerca de 40 % da sua massa total (LAZAROVA et al, 1999).

Ainda com relação à espessura dos biofilmes, TIJHUIS et al (1994) sugerem que, para se alcançar eficiências de degradação satisfatórias, a espessura média dos biofilmes não deve exceder os 150 μm . Este aspecto está intimamente associado à difusão de oxigênio através do biofilme, que, de acordo com LOGAN e HERMANOWICZ (1986), atinge profundidades na faixa de 100 a 150 μm .

Do exposto, biofilmes com espessuras na faixa mencionada são ideais para processos aeróbicos, sob dois aspectos: como o oxigênio só penetra cerca de 100 μm (0,1 mm), se o biofilme apresentar uma espessura comparável e as condições de aeração forem boas, descarta-se praticamente a possibilidade de ocorrência de reações anaeróbicas. Por outro lado, biofilmes com grandes espessuras tendem a conferir uma redução na sua densidade, podendo provocar problemas na fluidização do meio, bem como intensificar o processo de desprendimento dos mesmos.

LAZAROVA et al (1994), baseados em estudos anteriores de vários pesquisadores, apresentaram uma comparação entre as estruturas de biofilmes produzidos em diversos processos, expressa em termos da razão entre o teor de proteína total (TP) e a quantidade de exopolissacarídeos (EPS) nos biofilmes.

Valores elevados da relação TP/EPS indicam fragilidade dos biofilmes correspondentes. Os reatores de leito fixo e de leito fluidizado exibiram valores dessa relação na faixa de 5 a 11. Ao contrário, nos processos com turbulência mais elevada, a exemplo dos reatores "air-lift", os valores desse parâmetro situaram-se na faixa de 0,5 a 3,0. Confirmou-se, então, uma hipótese de que, nos processos de leito móvel, a forte turbulência causada pelas elevadas velocidades das fases líquida e gasosa induzem um aumento na secreção de exopolissacarídeos pelos biofilmes. Além disso, esta explicação veio reforçar um aspecto já discutido anteriormente, o qual associa a intensidade da aderência entre os biofilmes e as partículas do suporte à quantidade de exopolissacarídeos produzida.

7 – Aspectos Hidrodinâmicos

7.1 - Dispersão Axial

O processo que ocorre no interior de um reator depende diretamente do grau de mistura do seu conteúdo. No caso de reatores químicos homogêneos, quanto mais intensa for a mistura, maior a probabilidade de existirem colisões efetivas que conduzem à formação de produtos. Isto evidentemente implica na necessidade de elevados gradientes hidráulicos que geram uma intensa turbulência no meio.

No caso especial de um reator de leito fluidizado trifásico sólido-líquido-gás, no qual a fase sólida tem a finalidade de servir como suporte para a fixação de microrganismos, é desejável que haja um certo grau de mistura suficiente para intensificar a transferência de massa entre as fases. No entanto, há limitações com relação à intensidade da mistura, uma vez que gradientes hidráulicos muito elevados podem ocasionar o desprendimento dos microrganismos que se fixam à superfície das partículas.

De acordo com LEVENSPIEL (1972), a mistura num reator sempre está situada entre dois extremos idealizados que são o regime de mistura perfeita ("mixed flow") e o regime de fluxo empistonado ("plug flow"). Os desvios em relação a tais modelos de comportamento são decorrentes de imperfeições de fluxo, tais como: escoamento preferencial ("channeling"), da recirculação interna ou a formação de zonas de estagnação.

O projeto de reatores de leito fluidizado trifásicos exige o conhecimento acerca do comportamento do meio em termos do grau de mistura. Os parâmetros que governam este fenômeno são basicamente os coeficientes de dispersão radial e axial (GIOJELLI et al, 2001). A dispersão axial consiste num movimento de recirculação interna que ocorre nos reatores de leito fluidizado, o qual não pode ser previsto matematicamente. Segundo IZA (1991), o efeito prático desse fenômeno é importante, uma vez que contribui para uma melhor homogeneização

do conteúdo do reator, permitindo que as partículas se exponham continuamente a diferentes ambientes.

O fenômeno da dispersão radial só tem maior relevância em reatores de diâmetros relativamente grandes. O caso mais comum é considerar o escoamento unidimensional e avaliar o grau de mistura em termos do parâmetro “número de dispersão”. Segundo FAN (1989), a dispersão axial depende consideravelmente das condições operacionais do sistema, tais como: velocidade do gás e do líquido e propriedades das partículas (granulometria, forma e massa específica).

Ainda segundo o mesmo autor, em sistemas trifásicos sólido-líquido-gás, o fenômeno conhecido como “backmixing” – que está associado à existência de correntes com fluxo reverso e que intensifica a mistura no reator, é um aspecto peculiar à fase líquida, praticamente inexistindo na fase gasosa, principalmente quando as partículas sólidas são pequenas. A explicação mais plausível para tal fato é que o arraste na zona de esteira (“wake zone”) de partículas pequenas é de baixa magnitude, quase não desviando a trajetória das bolhas de gás.

7.1.1 - Regimes de Fluxo

A literatura especializada e as observações experimentais realizadas durante a condução dos trabalhos revelam que o regime de fluxo é um aspecto de importância capital no estudo da hidrodinâmica de um reator de leito fluidizado trifásico.

FAN (1989) apresenta um excelente compêndio de informações referentes ao assunto e faz menção a três regimes bem distintos num reator de leito fluidizado trifásico, válida para um sistema sólido-líquido-gás, no modo co-corrente ascendente, a saber:

- Regime de coalescência de bolhas:

Neste caso, as bolhas tendem a se combinar produzindo bolhas de maior tamanho, que assumem velocidade de ascensão maiores que as das bolhas originais. As bolhas maiores tendem a percorrer a linha de centro da coluna, agitando vigorosamente o leito, não há uniformidade no tamanho

das bolhas. Este regime predomina em baixas velocidades do líquido e elevadas velocidades do gás.

- Regime de bobulhamento:

Praticamente não há a coalescência de bolhas. A distribuição de tamanhos das bolhas é mais ou menos uniforme com bolhas finas. Este regime predomina em situações onde as vazões de gás são relativamente baixas.

- Regime de bolsões ("slugging"):

Este é o caso expresso onde a fase gasosa tende a se tornar a fase contínua. O gás desloca-se como uma frente hemisférica, ocupando praticamente todo o diâmetro da coluna e deslocando toda a mistura à frente. Ocorre em baixas vazões de líquido e elevadas vazões de gás. A Figura 3 ilustra as três modalidades de regimes de operação discutidas anteriormente.

É evidente que, para fins de melhorar o desempenho do processo, o regime de operação indicado é o mais próximo possível do caso "a" da Figura 3.

Vale salientar que a análise apresentada não fez referência ao efeito da presença de sólidos no reator. Tratou-se o sistema como se o sólido e o líquido constituíssem uma fase contínua à parte.

A presença de partículas sólidas no meio representa um obstáculo a mais para o escoamento das bolhas de gás. Intuitivamente deduz-se que a probabilidade de colisão das bolhas com as partículas sólidas tende a aumentar com o teor de sólidos.



Figura 3 – Regimes de operação num reator de leito fluidizado trifásico segundo FAN (1989)

Segundo FAN (1989), o estudo fenomenológico envolvendo partículas leves e de pequeno tamanho é mais complexo do que no caso que envolve partículas pesadas de maior tamanho, devido à existência de zonas de transição mal definidas. O autor faz referência a três estudos hidrodinâmicos: leito fixo, leito fluidizado heterogêneo e leito fluidizado homogêneo, cujas zonas de transição dependem fortemente das velocidades do líquido e do gás. As principais características deste tipo de sistema são:

- A velocidade do líquido que dá início à fluidização heterogênea diminui com o aumento da velocidade da fase gasosa;
- A velocidade do líquido que inicia a fluidização homogênea aumenta com o aumento da velocidade do gás e com a diminuição do tamanho das partículas.

No caso de sistemas que envolvem partículas pesadas, a transição entre o regime de leito fixo e o de leito fluidizado é bem distinta. O leito sofre expansão uniforme tanto com o aumento da velocidade do líquido quanto com a do gás, após ser atingida a velocidade mínima de fluidização.

Com relação à velocidade mínima de fluidização, merece destaque a correlação apresentada por FAN (1989), obtida a partir do estudo de partículas cilíndricas de catalisadores e de partículas esféricas:

$$\frac{U_{lmf}}{U_{lmfo}} = 1 - 376 U_g^{0,327} \cdot \mu_L^{0,227} \cdot d_e^{0,213} \cdot (\rho_s - \rho_L)^{-0,423} \quad (\text{Unidades SI})$$

O cálculo do U_{lmfo} é feito a partir das seguintes equações:

$$Re_{mfo} = \frac{d_e \cdot U_{lmfo} \cdot \rho_L}{\mu_L}$$

$$Re_{mfo} = \sqrt{33,7^2 + 0,0408 \cdot Ar} - 33,7$$

$$Ar = \frac{d_e^3 \cdot \rho_L \cdot (\rho_s - \rho_L) \cdot g}{\mu_L^2}$$

As condições de validade dessas correlações são as seguintes:

$$0 \leq U_g \leq 17 \text{ cm/s}$$

$$0,9\text{cP} \leq \mu_L \leq 11,4\text{cP}$$

$$0,046\text{cm} \leq d_e \leq 0,63\text{cm}$$

$$1,8\text{g/cm}^3 \leq \rho_s \leq 2,5\text{g/cm}^3$$

A dinâmica da fluidização trifásica exibe um comportamento bastante atípico: se um leito de partículas pequenas for inicialmente fluidizado pela ação da fase líquida, a introdução da fase gasosa causa, primeiramente, uma contração, ao invés de uma esperada expansão. Este fenômeno foi observado por vários pesquisadores (IZA, 1991).

IZA (1991) menciona a ocorrência de contrações de até 48 % num leito de partículas com diâmetros na faixa de 0,28-2,2 mm, após a injeção da fase gasosa. Muitas teorias foram desenvolvidas para explicar esse fenômeno, dentre as quais destaca-se a que atribui a causa do mesmo ao vácuo gerado na zona de esteira

pela ascensão das grandes bolhas de gás, que se formam em virtude da coalescência de bolhas menores.

Baseado nos trabalhos de K. Ostegaard e M. L. Michelsen, FAN (1989) apresenta algumas considerações sobre a relação entre o regime de operação e a dispersão axial em reatores de leito fluidizado trifásicos, a saber:

- Geralmente, o grau de dispersão axial da fase líquida é baixo quando o regime é de borbulhamento dispersivo. O grau de dispersão diminui com o aumento na velocidade do gás;
- Quando o regime de coalescência toma parte no processo, a não uniformidade de fluxo cria uma mistura axial significativa. O grau de dispersão aumenta com o aumento da velocidade do gás.

Além dos efeitos das condições operacionais, foram também explorados os efeitos de parâmetros geométricos do reator. Segundo FAN (1989), o aumento no diâmetro do reator provoca um aumento no coeficiente de dispersão axial, mantendo-se fixas as demais condições operacionais. Os resultados obtidos indicam que o coeficiente de dispersão axial é proporcional a uma potência do diâmetro do reator onde o expoente varia de 1,1 a 1,7. Este comportamento pode ser atribuído ao aumento na turbulência causado pela redução dos efeitos da parede sobre o escoamento da mistura.

SABERIAN et al (1988) propõem uma correlação para o coeficiente de dispersão axial num reator de leito fluidizado trifásico na qual a influência da velocidade do gás (U_g) sobre tal parâmetro é proporcional a $U_g^{0,282}$.

GIOJELLI et al (2001) afirmam que o coeficiente de dispersão axial cresce com as velocidades do gás e do líquido, sendo o efeito da velocidade do gás mais pronunciado quando a velocidade do líquido é alta.

URSEANU et al (2001) apresentam um modelo para a predição do coeficiente de dispersão axial, segundo a correlação empírica (unidades SI):

$$E = 0,31 \cdot v_{L0} \cdot D$$

$$v_{Lo} = 0,21 \sqrt{D \cdot g} \left(\frac{U_g^3}{v_L \cdot g} \right)^{\frac{1}{8}}$$

7.2 – Fração Volumétrica da Fase Gasosa

Num sistema trifásico sólido-líquido-gás as frações volumétricas das fases estão relacionadas através da equação:

$$\phi_g + \phi_L + \phi_s = 1$$

O conhecimento dos valores das frações volumétricas de duas fases permite o cálculo direto da fração volumétrica da terceira fase.

O procedimento mais comum adotado pelos pesquisadores dessa área é determinar as frações das fases sólida e gasosa, as quais estão diretamente ligadas ao fenômeno de transferência de massa no sistema.

FAN (1989) apresenta uma vasta lista de correlações empíricas obtidas por vários pesquisadores para o cálculo das frações volumétricas das fases em reatores trifásicos.

Vale destacar o trabalho de Richardson e Zaki segundo FAN (1989), os quais propõem uma equação que relaciona a expansão do leito com a velocidade da fase líquida.

$$\varepsilon = \left(\frac{U_L}{U_i} \right)^{\frac{1}{n}}$$

$$n = 4,65 + 20 \cdot \frac{d_p}{D}, \quad \text{para } Re_t < 0,2;$$

$$n = \left(4,4 + 18 \cdot \frac{d_p}{D} \right) \cdot Re_t^{-0,03}, \quad \text{para } 0,2 < Re_t < 1$$

$$n = \left(4,4 + 18 \cdot \frac{d_p}{D} \right) \cdot Re_t^{-0,1}, \quad \text{para } 1 < Re_t < 200$$

$$n = 4,4 Re_t^{-0,1}, \quad \text{para } 200 < Re_t < 500$$

$$n = 2,4, \quad \text{para } Re_t > 500$$

onde:

$$Re_t = \frac{U_t \cdot d_p \cdot \rho_L}{\mu_L} \quad (\text{número de Reynolds terminal})$$

O modelo de Richardson e Zaki é válido apenas nos casos onde a velocidade do gás se aproxima de zero ou quando o sistema opera na condição bifásica sólido-líquido.

A distribuição de tamanho das partículas num reator de leito fluidizado não deve ser muito ampla, sob pena de haver a segregação nos leitos: as partículas menores tendem a ocupar a parte superior - podendo sofrer elutriação, e as partículas maiores tendem a se acumular no fundo do reator. Segundo IZA (1991), na maioria dos casos, onde a distribuição de tamanho de partículas é aproximadamente contínua, o perfil vertical de tamanho de partículas no reator em regime de fluidização é linear.

7.2.1 - Tamanho das Bolhas

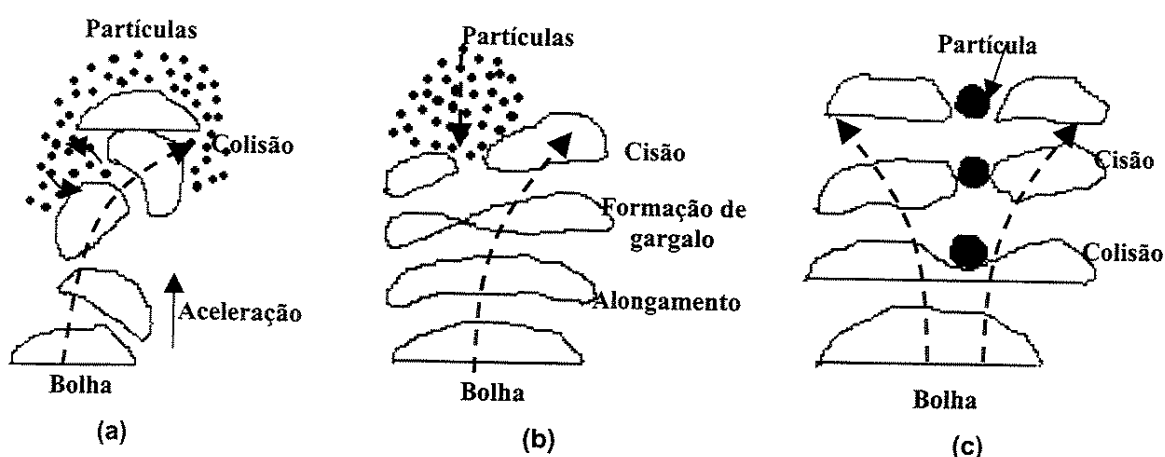
O tamanho das bolhas de gás num meio fluidizado trifásico (sólido-líquido-gás) está intimamente ligado a outros parâmetros de fundamental importância para a caracterização e para a avaliação do desempenho do reator, a exemplo da retenção da fase gasosa e do coeficiente de transferência de massa gás-líquido.

A depender das condições operacionais, as bolhas podem sofrer quebra ou coalescência. A distribuição de tamanho das bolhas num reator de leito fluidizado é, portanto, determinada pelo resultado da distribuição inicial proporcionada pelo difusor e do equilíbrio dinâmico entre os fenômenos de quebra e coalescência (CHANG e RITTMAN, 1994).

Com relação à distribuição inicial de tamanho das bolhas, há uma forte influência das características do distribuidor, bem como da força de empuxo, da viscosidade do meio, da tensão superficial e da inércia (FAN, 1989).

De acordo com CHEN e LEU (2001), o tamanho das partículas sólidas exerce uma grande influência sobre o tamanho das bolhas: partículas finas favorecem o mecanismo de coalescência e partículas grosseiras aumentam a intensidade do fenômeno de quebra de bolhas.

FAN (1989) apresenta uma ilustração dos mecanismos de coalescência e de quebra de bolhas (vide Figura 4) e dá a seguinte interpretação: na situação da Figura 4-a, a bolha sofre aceleração, colide com outra bolha e sofre coalescência. Segundo o referido autor, o arraste da bolha superior é o principal agente responsável pelo fenômeno. Nos demais casos, as bolhas sofrem fragmentação como consequência de colisões com partículas e da interação com o líquido (vide Figura 4, casos b e c).



Fonte: FAN (1989) com adaptações.

Figura 4 – Mecanismos de coalescência e quebra de bolhas segundo FAN (1989)

A determinação do tamanho de bolhas é feita normalmente através de técnicas fotográficas ou mediante o uso de sondas especiais que fazem a contagem e medem o tamanho das bolhas. CHEN e LEU (2001) apresentam uma correlação válida para a estimativa do tamanho de bolhas de ar geradas em reatores de leito fluidizado trifásicos, conforme segue.

$$d_B = 0,72 \cdot \left(\frac{\mu_B}{\rho_B} \right)^{0,22} \cdot U_g^{0,33} \text{ (Unidades SI)}$$

μ_B = viscosidade efetiva do meio, calculada a partir das equações:

$$\mu_B = \mu_L \cdot \exp(36,15 \cdot \phi_s^{2,5}), \text{ para } \phi_s > 0,2;$$

$$\mu_B = \mu_L \cdot \left[1 + 2,5 \cdot \phi_s \cdot \left(1 + \frac{5\rho_B}{16 \cdot D} \right) \right], \text{ para } \phi_s < 0,2;$$

ρ_B = massa específica da mistura sólido-líquido, dada por:

$$\rho_B = \frac{\phi_L \cdot \rho_L + \phi_s \cdot \rho_s}{\phi_L + \phi_s};$$

O tamanho das bolhas de gás num sistema trifásico (sólido-líquido-gás) é um parâmetro essencial para o estudo do fenômeno de transferência de massa. A partir do conhecimento acerca da retenção da fase gasosa e do diâmetro médio das bolhas, pode-se calcular a área interfacial, α , a partir da seguinte equação:

$$\alpha = \frac{6 \cdot \phi_g}{d_B}$$

8 - Transferência de Massa

Os reatores de leito fluidizado trifásicos reúnem uma série de aspectos que o tornam um objeto de estudo de elevada complexidade, quando visto sob a ótica do formalismo dos fenômenos de transporte e da cinética dos reatores catalíticos heterogêneos.

Focalizando-se a abordagem num sistema composto por um efluente líquido, ar e partículas sólidas inertes recobertas por um filme de biomassa ativa (o biofilme), pode-se modelar fisicamente o problema de acordo com a Figura 5.

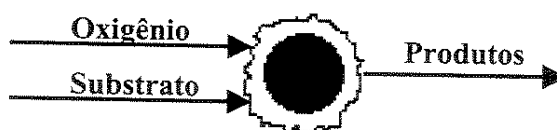


Figura 5 – Modelo físico para o estudo da transferência de massa no RLFH

Em geral, as reações que ocorrem num reator catalítico trifásico envolvem a transferência de massa dos reagentes da fase gasosa para a fase líquida, difusão dos reagentes da fase líquida para a superfície da partícula, difusão e reação nos poros da partícula (FAN, 1989). Os produtos da reação se difundem dos poros da partícula para a fase líquida.

No caso do tratamento de efluentes líquidos em reatores trifásicos de leito fluidizado por via aeróbia, o mecanismo global do processo pode ser melhor compreendido levando-se em conta as seguintes hipóteses/etapas:

Fixação dos microrganismos:

- i) As partículas de suporte inerte possuem uma certa rugosidade superficial, reentrâncias e macroporos, os quais servem como âncora para a fixação do biofilme;
- ii) O biofilme possui uma certa espessura e contém sítios ativos, atuando como um biocatalisador;
- iii) A biopartícula³ encontra-se envolvida por um filme líquido estagnante.

Trilha do oxigênio:

- i) O oxigênio do ar, presente no meio na forma de bolhas, se transfere para o meio líquido, assumindo a forma de oxigênio molecular dissolvido;
- ii) O oxigênio dissolvido no líquido se difunde até a película líquida estagnante que envolve a biopartícula;

³ A partícula do suporte inerte revestida por colônias de microorganismos é também conhecida como biopartícula.

- iii) Por difusão molecular, o oxigênio atravessa a película líquida estagnante e atinge a superfície do biofilme;
- iv) O oxigênio se difunde nos interstícios do biofilme até uma certa profundidade, alimentando o processo de degradação aeróbia da matéria orgânica.

Trilha do substrato:

- i) A matéria orgânica dissolvida na fase líquida migra para superfície do filme estagnante;
- ii) A matéria orgânica se difunde através da película líquida estagnante, atingindo a superfície do biofilme;
- iii) Nos sítios ativos do biofilme, ocorre a biodegradação, que envolve uma série de mecanismos ainda pouco conhecidos, inclusive a ação enzimática responsável pela transformação de moléculas complexas em moléculas mais simples e mais facilmente assimiláveis.

Após todas essas etapas, os produtos gerados na reação bioquímica ainda passam por etapas de contradifusão, percorrendo o caminho inverso dos reagentes, até atingir o seio da fase líquida, da qual o gás carbônico emana para a atmosfera.

Do exposto, pode-se verificar a grande complexidade inerente ao processo de biodegradação. O tratamento rigoroso do fenômeno, contemplando todos os mecanismos descritos, é uma tarefa árdua, o que justifica o fato de vários pesquisadores adotarem hipóteses simplificadoras que negligenciam as contribuições menos relevantes, bem como a opção pela modelagem do fenômeno via correlações empíricas.

8.1 - Transferência de massa gás-líquido

A transferência do oxigênio da corrente de ar para o meio líquido depende fortemente da hidrodinâmica do sistema. Na prática, existem duas resistências à transferência de massa envolvidas neste caso, a saber:

- Resistência do lado do gás;
- Resistência do lado do líquido.

Uma hipótese simplificadora freqüentemente adotada é desprezar a resistência do lado do gás e considerar que apenas a resistência do lado do líquido controle o fenômeno. O tipo de abordagem mais comum no tratamento da transferência de massa gás-líquido é a combinação do coeficiente de transferência de massa com a área interfacial, em termos de um único parâmetro denominado de coeficiente global de transferência de massa, $k_L \cdot a$, (FAN, 1989), sendo:

k_L = coeficiente de transferência de massa do lado do líquido;

a = área interfacial gás-líquido por unidade de volume do reator.

Para o caso simples de bolhas esféricas, são válidas as seguintes correlações (FAN, 1989):

$$Sh_B = 0,89 \cdot \sqrt[3]{Pe_B}, \text{ para } Pe_B > 10^3$$

$$Sh_B = \frac{4}{Pe_B} \cdot \ln \left(\frac{1}{1 - \frac{Pe_B}{2}} \right), \text{ para } Pe_B \ll 1$$

$$Pe_B = \frac{2r_e \cdot u_B}{D_M}$$

$$Sh_B = \frac{2k_{Lt} \cdot r_e}{D_M} \text{ (número adimensional de Sherwood relativo a uma bolha)}$$

Os valores de $k_L \cdot a$ são bastante influenciados pela velocidade do gás, pelo tamanho das partículas sólidas e pelo tamanho das bolhas. Para um dado tamanho de partícula, $k_L \cdot a$ aumenta com a velocidade do gás.

FAN (1989) apresenta ainda as seguintes correlações para o cálculo do coeficiente global de transferência de massa, válida para o sistema ar-água-pérolas de vidro:

$$k_L \cdot a = 0,39 \cdot \left(1 - \frac{\psi_s}{0,58}\right) \cdot U_g^{0,67} \text{ (unidades SI), válida para } 0,05 < d_p < 1 \text{ mm}$$

$$k_L \cdot a = 13,9 \cdot d_p^{0,709} \cdot U_g^{0,5} \text{ (unidades SI), válida para } d_p > 1 \text{ mm; } U_L = 10 \text{ cm/s}$$

$$\psi_s = \frac{\phi_s}{\phi_s + \phi_L}$$

RYHINER et al (1988) apresentam outra correlação válida para o sistema ar-água, sem a influência da fase sólida:

$$k_L \cdot a = 1,17 \cdot U_g^{0,82} \text{ (unidades SI)}$$

Utilizando areia como fase sólida, os mesmos autores confirmaram a validade das correlações apresentadas por FAN(1989), discutidas anteriormente. Os valores de $k_L \cdot a$ exibiram um decréscimo em função do aumento do teor de areia no reator.

STEJSKAL e POTUCEK (1985) constataram que os valores de $k_L \cdot a$ são também afetados pela viscosidade do meio. Estudando um sistema composto por água e poliacrilamida, eles propuseram uma correlação para $k_L \cdot a$ linear com a velocidade superficial do gás. Os valores de $\underline{m}$ e $\underline{\beta}$ dependem da concentração de poliacrilamida no meio.

$$k_L \cdot a = \beta + m \cdot U_g$$

No processo de tratamento biológico pode-se esperar algo similar, uma vez que o crescimento biológico provoca um aumento no teor de matéria em suspensão na faixa coloidal, que pode influenciar na viscosidade do meio.

Utilizando a técnica da análise dimensional, DE BELLO et al (1985) encontraram a seguinte equação, válida para reatores do tipo "air-lift":

$$St = \frac{(k_L \cdot a) \cdot H \cdot D}{U_L} = f \left[\frac{U_g}{U_L}, \frac{H}{D}, Re_L, We_L, Pe, Fr \right]$$

sendo:

$$Re_L = \frac{\rho_L \cdot U_L \cdot D}{\mu_L}$$

$$We_L = \frac{\rho_L \cdot U_L^2 \cdot D}{\sigma}$$

$$Pe = \frac{U_L \cdot D}{D_M}$$

$$Fr = \frac{U_L^2}{g \cdot D}$$

Diante das contribuições apresentadas, nota-se uma certa predominância do tratamento empírico dos problemas envolvendo a transferência de massa em reatores de leito fluidizado, justificada pela extrema complexidade do fenômeno. No entanto, FAN (1989) dá um tratamento analítico ao problema, com razoável nível de rigor fenomenológico.

8.2 - Transferência de Massa Líquido - Sólido

Para que a matéria orgânica presente num efluente líquido seja metabolizada pelos microrganismos presentes no biofilme que reveste as partículas sólidas inertes, faz-se necessário que alguns eventos ocorram previamente:

- O oxigênio deve ser absorvido pelo líquido;
- O oxigênio e o substrato (“reagentes”) devem difundir até a superfície do biofilme;
- Finalmente, os “reagentes” devem sofrer difusão até os sítios ativos do ponto de vista da biodegradação;

O mecanismo reacional – que compreende as etapas de adsorção dos “reagentes” nos sítios ativos e reação bioquímica propriamente dita se processa e, após a ocorrência deste, o ciclo se completa com o transporte dos produtos dos sítios de reação até o seio da mistura, de onde pode ser retirado para o meio externo.

Essa análise foi feita através de uma analogia com a cinética das reações catalíticas heterogêneas, conforme LEVENSPIEL (1972) e FIGUEIREDO e RIBEIRO (1987).

O ciclo biocatalítico completo compreende as sete etapas discriminadas a seguir (FIGUEIREDO e RIBEIRO, 1987):

- i. Difusão externa de reagentes;
- ii. Difusão interna de reagentes;
- iii. Adsorção de reagentes;
- iv. Reação bioquímica;
- v. Desorção de produtos;
- vi. Difusão interna de produtos;
- vii. Difusão externa de produtos.

A velocidade global de biodegradação depende de todas as etapas apresentadas.

Levando-se em conta as características operacionais dos reatores de leito fluidizado trifásicos e, em especial, o modelo objeto de estudo do presente trabalho, pode-se presumir que, devido intenso grau de mistura que se verifica no interior do reator, as limitações difusionais externas podem ser negligenciadas.

Apesar de tal consideração, o tratamento do problema ainda é bastante complexo do ponto de vista analítico, motivando assim o estudo por via empírica.

De modo similar à transferência de massa gás-líquido, a taxa de transferência de massa líquido-sólido pode ser avaliada pelo produto de três fatores:

- O coeficiente global de transferência de massa;
- A área interfacial líquido-sólido;
- O gradiente de concentração.

Levando-se em conta que as partículas sólidas sejam indeformáveis e considerando-se que o biofilme esteja plenamente desenvolvido, pode-se considerar que a área interfacial líquido-sólido, por unidade de volume do reator, seja constante. Daí, o coeficiente de transferência de massa passa a depender apenas da hidrodinâmica do sistema, sendo, conseqüentemente, uma função forte das variáveis operacionais e das propriedades físicas do sistema (FAN, 1989).

A literatura revela uma grande escassez de dados acerca da transferência de massa líquido-sólido em reatores de leito fluidizado trifásicos.

Alguns trabalhos foram desenvolvidos nos quais a fase sólida era parcialmente solúvel no líquido, como estratégia para avaliar a transferência de massa através do estudo da dispersão axial, monitorando-se a concentração da substância solubilizada. FAN (1989) apresenta uma série de contribuições de diversos autores que utilizaram sistemas como: ar-água-ácido benzóico, ar-água-pérolas de vidro revestidas com ácido benzóico, nos quais o ácido benzóico é parcialmente solubilizado.

Em relação aos sistemas bifásicos líquido-sólido, a presença da fase gasosa tem um efeito positivo e progressivo sobre o coeficiente de transferência de massa.

FAN (1989) afirma que o efeito das propriedades do líquido em sistemas líquido-sólido são similares aos dos sistemas trifásicos sólido-líquido-gás, sendo

$$k_s \text{ proporcional a } Sc^{-\frac{2}{3}}, \text{ onde: } Sc = \frac{\mu_L}{\rho_L \cdot D_M}$$

Mediante a aplicação do conceito de dissipação de energia em sistemas trifásicos sólido-líquido-gás, FAN (1989) apresenta a seguinte correlação para a predição do coeficiente de transferência de massa:

$$Sh = 2 + 0,52 \left(\frac{\sqrt[3]{e \cdot d_p^4}}{\nu_L} \right)^{0,59} \cdot Sc^{\frac{1}{3}} \text{ (Unidades SI)}$$

sendo:

$$Sh = \frac{k_s \cdot d_p}{D_M};$$

e = energia dissipada por unidade de massa da fase líquida, expresso por:

$$e = \frac{[(U_g + U_L) \cdot (\phi_s \cdot \rho_s + \phi_L \cdot \rho_L + \phi_g \cdot \rho_g) - U_L \cdot \rho_L - U_g \cdot \rho_g] \cdot g}{\phi_L \cdot \rho_L}$$

Esta correlação é válida sob as seguintes restrições:

$$i. 1 < \left(\frac{\sqrt[3]{e \cdot d_p^4}}{\nu_L} \right) < 10^4$$

$$ii. 6 < Re_L < 2500, \text{ sendo } Re_L = \frac{\rho_L \cdot U_L \cdot d_p}{\mu_L}$$

$$iii. 0 < Re_g < 120, \text{ sendo: } Re_g = \frac{\rho_g \cdot U_g \cdot d_p}{\mu_g}$$

$$iv. 8500 < Ar < 2,3 \times 10^7, \text{ sendo: } Ar = \frac{d_p^3 \cdot \rho_L \cdot (\rho_s - \rho_L) \cdot g}{\mu_L^2}$$

Das considerações expostas, conclui-se que o estudo da transferência de massa em reatores de leito fluidizado trifásico ainda é um campo carente de contribuições. No entanto, devido à peculiaridade de cada problema, torna-se difícil sistematizar a abordagem do problema de forma genérica. Na realidade, os diversos pesquisadores da área exibem um nítida tendência voltada para o tratamento específico de cada sistema, gerando equações válidas para determinadas condições operacionais e para certos sistemas materiais.

9 – Aspectos Gerais sobre Efluentes Têxteis

9.1 - Corantes Têxteis

Até a primeira metade do Século XIX, a maior parte dos corantes era proveniente de fontes naturais, de origem vegetal ou animal (KRELL, 2003). As características das substâncias naturais utilizadas como corantes não atendiam a todos os gostos dos consumidores. Este aspecto, associado ao aumento da demanda, impulsionaram o desenvolvimento dos corantes sintéticos.

O marco inicial da história dos corantes sintéticos foi a descoberta feita por William Henry Perkin, que sintetizou, por acaso, em 1856, um corante a partir de substâncias derivadas do carvão mineral. O fundamento do processo de produção dos azo-corantes foi revelado em 1858, quando P. Gries descobriu o mecanismo reacional hoje conhecido como diazotização. Estes corantes são empregados na industrialização de tecidos, de alimentos, de medicamentos e de tintas (TAN, 2001).

Daí em diante, vários outros corantes sintéticos foram descobertos, de modo que, no início do Século XX, os corantes naturais foram quase que totalmente substituídos pelos corantes sintéticos. Todos os anos são descobertos centenas de novos compostos com propriedades coloríficas.

De acordo com ROBINSON et al (2001), existem mais de 100.000 corantes comercialmente disponíveis, cuja produção global é da ordem de

700.000 ton. No Brasil, o consumo anual de corantes atinge cerca de 26.500 ton (KUNZ et al, 2002).

Os corantes utilizados na indústria têxtil são materiais normalmente sintéticos, que são aplicados ao tecido, fixando-se de alguma forma nas suas fibras, conferindo-lhes a cor desejada e aumentando a sua resistência à ação de microrganismos, o que se traduz no aumento da durabilidade do tecido.

Os corantes podem ser classificados de maneiras variadas, conforme delineado a seguir.

Tomando por base o uso do corante e o processo de tingimento utilizado, os corantes podem ser classificados nas seguintes categorias (WORLD BANK GROUP, 1998; KRELL, 2003):

- **Corantes acetato-rayon** – desenvolvidos para fibras à base de acetato de celulose e algumas outras fibras sintéticas;
- **Corantes ácidos** – usados para colorir fibras de origem animal por via ácida em meio contendo uma proteína anfótera;
- **Corantes azóicos** – São corantes produzidos a partir da diazotização de uma amina aromática. São utilizados geralmente para aplicação em tecidos à base de algodão. A Figura 6 mostra a estrutura de um azo-corante bastante conhecido: o alaranjado de metila. Mais adiante os corantes azo são tratados com mais detalhes.

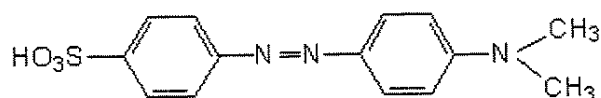


Figura 6 –Estrutura de um azo-corante típico

- **Corantes básicos** – são normalmente derivados de aminas. São geralmente aplicados em papéis;
- **Corantes diretos** – são uma mistura de corantes azo com sais sódicos, agentes de fixação e compostos metálicos. São geralmente usados em

tecidos à base de algodão e lã ou outras combinações envolvendo o algodão;

- **Corantes dispersos** - são aplicados na forma de dispersões aquosas ou suspensões coloidais que formam soluções sólidas com as fibras;
- **Corantes mordentes ou crômicos** – sais metálicos ou pigmentos formados diretamente sobre as fibras a partir do uso de sais de alumínio, cromo ou ferro, mediante a precipitação *in situ*;
- **Corantes ao enxofre** – corantes contendo enxofre geralmente precipitado a partir do sulfeto de sódio;
- **Corantes vat** – corantes impregnados nas fibras na forma reduzida, sendo oxidado em seguida, produzindo uma cor insolúvel. O exemplo mais marcante desse tipo de corante é o azul índigo (vide estrutura na Figura 7), substância utilizada desde a antigüidade.

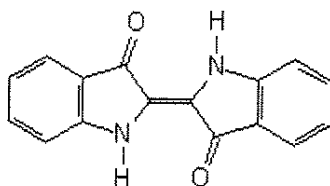


Figura 7 – Estrutura do corante azul índigo

- **Corantes trifenilmetilênicos** – são corantes derivados do cátion trifenilmetílico, largamente utilizados para o tingimento de lã, seda ou algodão. Exigem a presença de mordentes – agentes complexantes metálicos. O verde de malaquita é um exemplo típico dessa modalidade de corante (vide Figura 8).

OBSERVAÇÃO: Para fins de esclarecimento, os corantes são substâncias solúveis em algum estágio da sua aplicação, enquanto que os pigmentos mantêm-se na forma sólida ou cristalina durante todo o processo de aplicação.

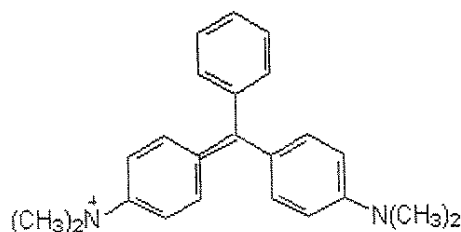


Figura 8 – Estrutura de um corante trifenilmetilênico

Uma outra classificação para os corantes têxteis subdivide-os em: catiônicos, não-iônicos e aniônicos. Os pigmentos aniônicos são geralmente de ação direta, ácidos e reativos. Já os corantes não iônicos são assim denominados pelo fato dos mesmos não sofrerem ionização quando dispersos em água.

Do ponto de vista do tratamento de efluentes, os corantes brilhantes, os corantes reativos - quando solubilizados em água, e os corantes ácidos são os mais problemáticos, uma vez que as formas de tratamento convencionais praticamente não os afeta. Há uma certa tendência à recalcitrância (WILLMOTT et al, 1998; SWAMY e RAMSAY, 1999).

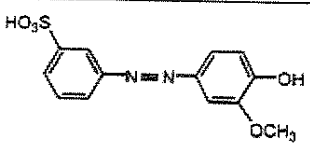
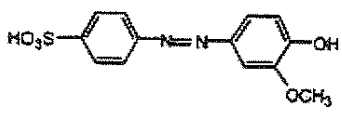
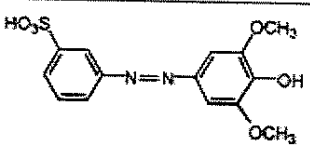
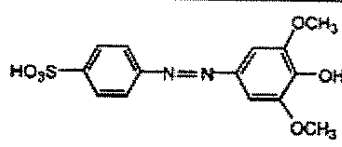
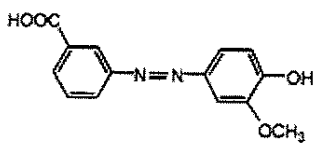
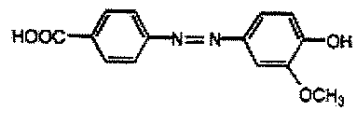
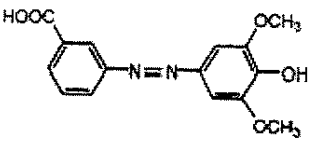
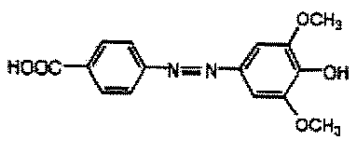
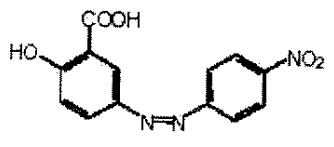
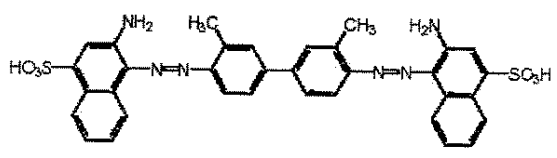
ROBINSON et al (2001) menciona que os corantes à base de antraquinona são um dos tipos mais resistentes à biodegradação, devido à presença de anéis conjugados.

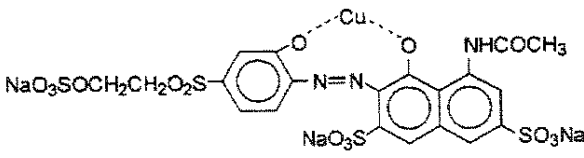
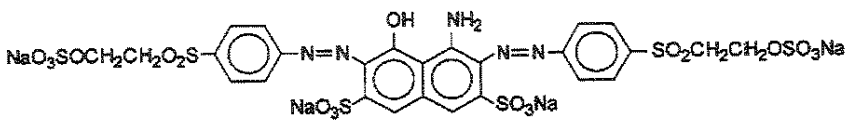
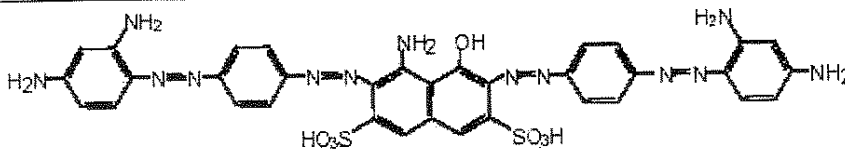
9.2 - Biodegradação de Corantes

Os corantes do grupo azo são a categoria com maior variedade de cores e estruturas e, em decorrência de tal fato, são também os mais numerosos dentre os corantes comercializados com o propósito de colorir fibras têxteis e outros materiais correlatos (CRIPPS et al, 1990; PASTI-GRIGSBY et al, 1992). Os azo-corantes representam cerca 60% - 70% dos corantes atualmente utilizados no mundo (KUNZ et al, 2002). Pela razão apresentada, o presente trabalho dá mais ênfase aos corantes do grupo azo. Comercialmente, os corantes azo abrangem principalmente as diversas tonalidades das cores amarelo, laranja e vermelho.

Os azocorantes têm estruturas caracterizadas pela presença de uma ou mais ligações do tipo $-N=N-$. Ligados ao grupo azo encontra-se, frequentemente, radicais aromáticos mono e/ou polinucleados, os quais podem conter vários outros radicais acoplados, a exemplo de cloro ($-Cl$), metil ($-CH_3$), nitro ($-NO_2$), amino ($-NH_2$), carboxila ($-COOH$), hidroxila ($-OH$), além do grupo ácido sulfônico ($-SO_3H$), que dá origem a uma classe especial de azo corantes: os azo corantes sulfonados (TAN, 2001). Para fins de ilustração, são mostradas no Quadro 2 as estruturas de alguns azo corantes.

Quadro 2 – Estruturas químicas de alguns azo corantes

 Ácido 3-aminobenzenosulfônico→guaiacol	 Ácido 4-aminobenzenosulfônico→guaiacol
 Ácido 3-aminobenzenosulfônico→siringol	 Ácido 4-aminobenzenosulfônico→siringol
 Ácido 3-aminobenzóico→guaiacol	 Ácido 4-aminobenzóico→guaiacol
 Ácido 3-aminobenzóico→siringol	 Ácido 4-aminobenzóico→siringol
 Mordant Orange 1®	 Direct Red 2®

 Remazol Brilliant Violet 5R®
 Remazol Black B®
 Direct Black 19®

As espécies mais citadas na literatura com capacidade de descorar os pigmentos têxteis são apresentadas no Quadro 3.

A ação descorante dos fungos está associada, em primeiro plano, à produção de enzimas, as quais atuam sobre as moléculas complexas, transformando-as em metabólitos de mais fácil biodegradação (HAMMEL, 1995). Assim ocorre com o fungo *Phanerochaete chrysosporium* – que produz uma enzima lignolítica, capaz de quebrar moléculas como a lignina e moléculas de poluentes recalcitrantes.

O mesmo ocorre com os fungos do gênero *Pleurotus ostreatus* e *Trametes versicolor*, os quais produzem a enzima lacase, uma fenol-oxidase que utiliza o cobre como cofator para promover reações como a desmetilação – que é um passo iniciador da biodegradação de macromoléculas e de compostos aromáticos mono e poli-nucleados (KUNZ et al, 2002).

Quadro 3 – Principais espécies associadas à biodegradação de corantes têxteis

ESPÉCIE	VIA	REFERÊNCIA
<i>Candida zeylanoides</i> (F)	Aeróbia	MARTINS et al (1999)
<i>Bacillus subtilis</i> (B)	Aeróbia	
<i>Aeromonas hydrophila</i> (B)	Aeróbia	
<i>Pseudomonas</i> (B)	Aeróbia	ROBINSON et al (2001)
<i>Flavobacterium</i> sp. (B)	Aeróbia	MARTINS et al (1999)
<i>Phanerochaete chrysosporium</i> (F)	Anaeróbia	PODGORNIK et al (2001)
<i>Trametes versicolor</i> (F)	Anaeróbia	SWAMY e RAMSAY (1999)
<i>Bierkandera</i> sp. (F)	Anaeróbia	
<i>Trametes hirsuta</i> (F)	Anaeróbia	
<i>Pleurotus ostreatus</i> (F)	Anaeróbia	
<i>Hirschioporus larincinus</i> (F)	Anaeróbia	ROBINSON et al (2001)
<i>Inonotus hispidus</i> (F)	Anaeróbia	
<i>Coriolus versicolor</i> (F)	Anaeróbia	
<i>Phlebia tremellosa</i> (F)	Anaeróbia	
<i>Sphingomonas</i> (B)	Anaeróbia	
<i>Kluyveromyces marxianus</i> (L)	Não informada	

LEGENDA: B = bactéria; F = fungo; L = levedura.

Já a ação das bactérias pode ser exemplificada tomando-se como exemplo o caso das *Pseudomonas* sp. e *Sphingomonas* sp., as quais liberam a enzima azoredutase – com ação direta sobre os azo-corantes (KUNZ et al, 2002). KAPDAN et al (2000) consubstanciaram o que foi mencionado, pois, segundo eles, em processos aeróbios, o descolorimento ocorre geralmente por adsorção dos corantes nas bactérias, enquanto que, por via anaeróbia, prevalece o mecanismo da azoredutase.

Ainda segundo esses pesquisadores, foi constatado o problema do reaparecimento da coloração quando os produtos da degradação anaeróbia são expostos ao oxigênio, revelando a existência de outro mecanismo de redução diferente da ação enzimática.

Uma vez que a ação enzimática sobre a redução do grupo azo é inibida pelo oxigênio dissolvido, é essencial que o descolorimento ocorra em condições próximas da anaerobiose. Este ambiente ocorre parcialmente em reatores que operam com biomassa imobilizada em matrizes inertes (naturais ou sintéticas) (CHANG et al, 2001). Na realidade, em cada partícula de suporte colonizada por microorganismos, existirão sítios expostos mais diretamente ao oxigênio dissolvido no meio líquido, bem como existirão regiões onde o acesso ao oxigênio dissolvido é mais limitado, favorecendo o mecanismo baseado na ação da enzima azo-redutase.

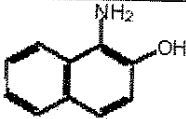
Este aspecto pode ser confrontado com a tese de HEIJNEM (1993), a qual estabelece que a penetração de oxigênio molecular nos biofilmes está limitada a cerca de 0,1 mm (100 μ m). Assim, deve haver uma tendência natural à ocorrência de zonas aeróbicas e zonas praticamente anaeróbicas nas partículas de suporte contendo o biofilme.

HARMER e BISHOP (1992); JIANG e BISHOP (1994) observaram a degradação de azo corantes em biofilmes aeróbicos, o que ele associaram à existência de micronichos anaeróbios no biofilme, corroborando a idéia anterior de HEIJNEM (1993), referente à transferência de oxigênio através do biofilme.

A biodegradação de azo corantes é mais efetiva sob certas condições do meio de cultura, sendo a mesma influenciada, de modo particular, pela concentração de nitrogênio. Outros aspectos que influem sobre a biodegradação dos azocorantes são a sua estrutura molecular, a natureza e a posição dos radicais substituintes (PASTI-GRIGSBY et al, 1992).

De acordo com CHUNG et al (1981), todos os azo corantes contendo um grupo amino ($-NH_2$) apresentam potencial mutagênico. A transformação dos azo corantes produz substâncias tóxicas como as mostradas no Quadro 4.

Quadro 4 – Estruturas químicas de alguns metabólitos tóxicos derivados de azocorantes

 1,4-Fenilenodiamina	 1-amino-2-naftol
 Benzidina	 o-toluidina

Segundo PODGORNIK et al (2001), os corantes do grupo azo lançados no ambiente são tóxicos e têm tendência a se acumular nos organismos aeróbios. Por outro lado, quando degradados por via anaeróbia, eles dão origem a arilaminas tóxicas e carcinogênicas e/ou mutagênicas. As anilinas são formadas pela quebra das ligações do grupo azo, o que usualmente ocorre em condições de anaerobiose, promovida por algumas culturas de bactérias.

A degradação aeróbia de várias aminas aromáticas foi constatada por vários pesquisadores. No entanto, o grupo das aminas aromáticas sulfonadas tem demonstrado certa dificuldade de degradação (TAN, 2001). Apesar das dificuldades, algumas espécies são capazes de degradar aromáticos sulfonados, como mostra a Tabela 6, extraída de TAN (2001).

Segundo MARTINS et al (2001), a espécie *Phanerochaete chrysosporium* tem a capacidade de degradar azocorantes até sua completa mineralização, sem a formação de aminas aromáticas intermediárias. Além disso, sob condições aeróbicas ou numa simbiose entre bactérias anaeróbicas e aeróbicas, poderá ocorrer a mineralização dos corantes.

Tabela 6 – Culturas microbiológicas com ação sobre compostos aromáticos sulfonados

COMPOSTOS TRATADOS	TIPO DE REATOR (VOLUME)	INÓCULO USADO	CARGA ORGÂNICA (g DQO/L/dia)	EFICIÊNCIA (%)
2-ABS; 3-ABS; 4-ABS 4-BOS 4-TS	Chemostat (2 L)	<i>Comamonas testoteroni</i> <i>Comamonas testoteroni</i> <i>Alcaligenes</i>	0,3 – 10,1	100
6-AN-2-S	"Air lift" (2,5 L)	<i>Sphigomonas</i>	8,7	99
2-NS	"Air lift" (2,5 L)	<i>Pseudomonas testoteroni</i>	13,1	99
4-TS	Leito fixo com biofilme (0,07 L)	<i>Comamonas testoteroni</i>	6,2 - 12,4	70
4-TS	Leito fixo com biofilme (0,07 L)	<i>Comamonas testoteroni</i>	6,2 - 12,4	59
3-NBS; 3-ABS	Filtro percolador	6 lodos ativos	Não informada	Remoção com o lodo
1-NS; 2-NS; 1,5- NDS; 1,6-NDS; 2,6- NDS	"Air lift" com 2 estágios (2,5 L)	<i>Pseudomonas testoteroni</i> ; cultura mista	2,2 – 69,3 (1º estágio) 1,0 – 8,1 (2º estágio)	84
2-NS	"Air lift" (2,0 L)	<i>Pseudomonas testoteroni</i>	11,9	100

LEGENDA:

- 2-ABS = ácido 2-aminobenzenosulfônico;
 3-ABS = ácido 3-aminobenzenosulfônico;
 4-ABS = ácido 4-aminobenzenosulfônico;
 4-BOS = ácido 4-benzenosulfônico;
 1-NS = ácido 1-naftalenosulfônico;
 2-NS = ácido 2-naftalenosulfônico;
 4-TS = ácido 4-toluenosulfônico;
 6-AN-2-S = 6-aminonaftaleno-2-sulfônico;
 1,5-NDS = ácido 1,5-naftalenodissulfônico;
 1,6-NDS = ácido 1,6-naftalenodissulfônico;
 2,6-NDS = ácido 2,6-naftalenodissulfônico;
 3-NBS = ácido 3-nitrobenzenosulfônico.

Uma alternativa para contornar o problema de geração de aminas aromáticas foi sugerida por PANSWAD e LUANGDILOK (2000), que consiste no acoplamento de dois processos de biodegradação: uma unidade anaeróbica como primeira etapa e um reator aeróbico numa segunda etapa. Segundo esses autores, as aminas aromáticas podem ser degradadas por via aeróbica. Além disso, há uma vantagem extra que é a remoção conjunta de material carbonáceo, cor e fósforo.

10 - Conclusões Parciais

Os estudos desenvolvidos por um vasto número de pesquisadores referenciados neste trabalho conduzem às seguintes conclusões:

- A tecnologia de tratamento de efluentes por via biológica encontra-se num estágio de desenvolvimento bastante significativo. No entanto, alguns efluentes apresentam certa criticidade que se reflete na dificuldade de se encontrar uma forma de tratamento apropriada, a exemplo dos efluentes têxteis.
- O tratamento empírico dos problemas envolvendo reatores de leito fluidizado trifásicos é notoriamente predominante, face à grande complexidade desse tipo de sistema. Devido às características peculiares de cada situação estudada, as correlações obtidas são de aplicação restrita a certas condições operacionais. Isto representa o principal ponto fraco da modelagem matemática através de correlações empíricas.
- Os processos biológicos com biomassa imobilizada exibem uma série de vantagens sobre os processos convencionais, destacando-se a concentração de microrganismos, que atinge valores muito superiores aos processos com biomassa em suspensão.
- Todos os processos de tratamento de efluentes com biomassa imobilizada estudados fazem menção ao uso de apenas um tipo de suporte inerte, geralmente mais denso que a água, com destaque para o carvão ativo e a areia.

- A modalidade de tratamento mais recomendada na literatura para efluentes têxteis envolve um processo anaeróbio, ainda que associado a outro estágio aeróbio. Alguns autores atribuem a biodegradação dos corantes à ação de enzimas, a exemplo da azoredutase, que age preferencialmente em meio anaeróbio.
- Uma desvantagem dos processos anaeróbios para o tratamento de efluentes contendo corante do grupo azo reside na formação de metabólitos com elevado potencial carcinogênico e mutagênico, a exemplo das aminas aromáticas.
- A partir das contribuições encontradas na literatura, notou-se uma forte tendência dos processos de tratamento de efluentes tornarem-se compactos – visando a redução da área ocupada, e mais eficientes, no tocante à capacidade de remoção de matéria orgânica, nutrientes e/ou contaminantes específicos.

CAPÍTULO II – DESCRIÇÃO DA APARELHAGEM EXPERIMENTAL

1 - O Reator de Leito Fluidizado Híbrido (RLFH)

Os experimentos inerentes ao presente trabalho foram desenvolvidos no equipamento apresentado na Figura 9, que consiste num reator biológico de leito fluidizado trifásico, construído com base no modelo de reator proposto por HEIJNEM et al (1993), o qual se enquadra na categoria dos reatores “air-lift”. A partir de uma modificação nesse modelo, excluindo-se o tubo central (“draft tube”), chegou-se ao equipamento ora apresentado.

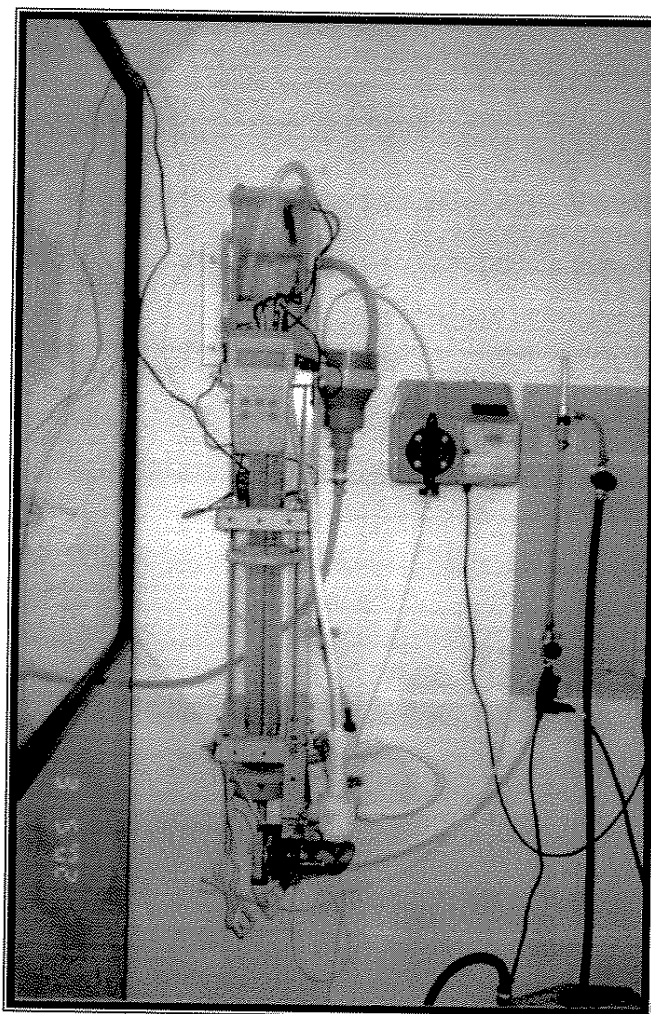


Figura 9 – Fotografia ilustrativa da aparelhagem experimental

O dimensionamento do sistema foi feito de modo aproximado, tomando por base a metodologia utilizada no projeto de reatores do tipo lodo ativado proposta por RAMALHO (1991), além da experiência do próprio autor deste trabalho na área do tratamento de efluentes.

O reator está dividido em três seções:

a) Base

A modalidade de fluxo adotada para o processo foi o escoamento em correntes paralelas ascendentes, de modo a aproveitar a força motriz oriunda do empuxo induzido pela corrente de ar. Assim, tanto a alimentação do efluente quanto a do ar ocorre na base do reator.

A base do reator é essencialmente uma peça construída em nylon TECNIL[®], flangeada perifericamente, que incorpora os seguintes acessórios:

- Tomada de alimentação da corrente líquida – tubo rosqueado construído em aço inox que serve como entrada da alimentação, a qual é injetada diretamente sobre o difusor de ar;
- Alimentação da corrente gasosa – situada na parte mais baixa do reator, consiste numa entrada axial que canaliza o ar para o difusor
- Difusor de ar – situado no centro da base do reator - é um dispositivo adaptado a partir de um cadinho filtrante de vidro sinterizado com aproximadamente 3 cm de diâmetro, cujo papel é transformar a corrente de ar em bolhas pequenas que fluidizam o meio;
- Válvula de retenção com diâmetro nominal de 3/4 in; corpo em latão; internos: mola de aço inox e vedação de teflon, localizada na parte terminal da linha de alimentação de ar. Sua finalidade é reter o líquido contido no reator em caso de parada, quando o líquido pode percolar através do disco de vidro e inundar a linha de ar.

b) Corpo

O corpo do reator tem formato cilíndrico alongado e foi construído a partir de junção de dois cilindros de vidro PYREX[®] graduados com 6 cm de diâmetro. A fixação dos dois cilindros foi proporcionada pelo uso de uma união construída em nylon[®] com encaixes para juntas de vedação de borracha ("o-rings") e dotada de um flange periférico para fixação do conjunto. O corpo do reator pode ser visualizado a partir da Figura 9.

c) Topo

O topo do reator é uma das partes chave do processo. É nela onde as fases são separadas, de modo a proporcionar os seguintes eventos: deaeração da mistura, liberando os gases para a atmosfera ou para um sistema de tratamento dos mesmos; decantação dos sólidos que retornam para o corpo do reator em fluxo descendente; retirada de líquido clarificado (efluente tratado). Esquemáticamente, a configuração de fluxos e separações obedecem ao disposto na Figura 10.

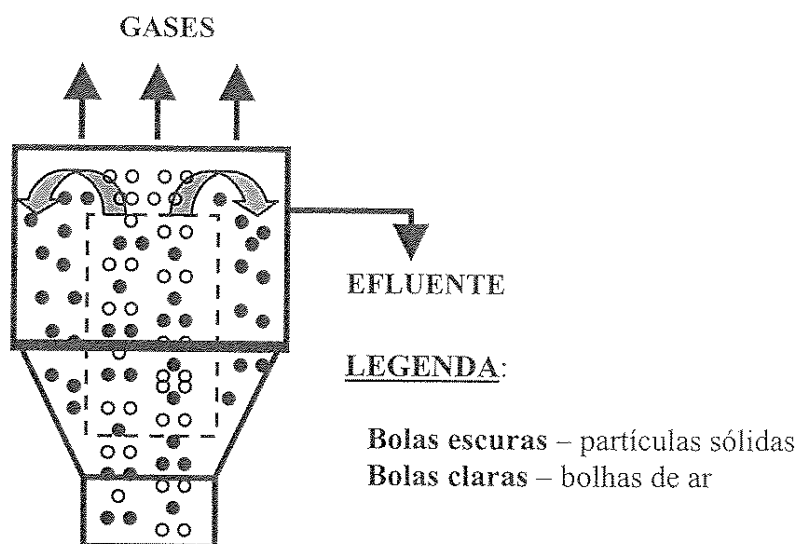


Figura 10 – Esquema de separação das fases no topo do reator

O topo do reator consiste numa peça de nylon[®] com formato cônico acoplada a um cilindro de vidro comum com 12 cm de diâmetro, conferindo um

alargamento da seção transversal do reator, responsável pela separação das fases. A periferia da peça de nylon® possui um flange com 4 furos para fixação. Nesta seção estão localizados ainda os seguintes componentes:

- Tubo de retirada de efluente - construído em aço inox com aproximadamente 1 cm de diâmetro;
- Direcionador de fluxo – tubo de vidro Pyrex® cuja função é permitir que a mistura jorre no topo do reator, ocasionando um movimento local capaz de promover a recirculação do sólido para o corpo do reator.

A Figura 11 mostra uma visão real mais detalhada dos componentes do topo do reator.

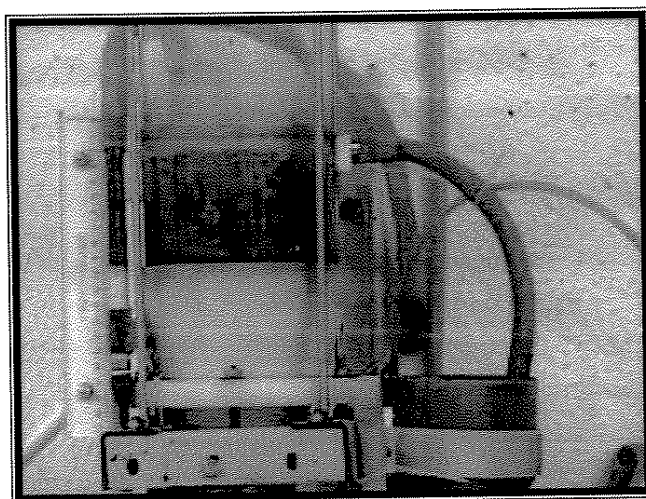


Figura 11 – Detalhes do topo do reator

Também compõem a aparelhagem os seguintes acessórios:

Sistema de injeção de ar:

O ar requerido para a alimentação do processo deve ser isento de óleo, uma vez que tal substância é prejudicial ao lodo biológico, pois é capaz de formar um filme que impede a transferência de oxigênio para a respiração dos microrganismos. Em decorrência de tal exigência, escolheu-se um compressor

isento de óleo, conforme modelo descrito a seguir, juntamente com os demais componentes do sistema:

- Compressor de ar marca Schulz, modelo MS 3,7/6 “Puro Ar”, (isento de óleo), potência 3/4 HP;
- Válvula reguladora de pressão;
- Válvula de controle de fluxo tipo agulha, construída em aço inox;
- Medidor de vazão tipo rotâmetro, calibrado com ar, marca White Martins, modelo 816.740.0, capaz de medir vazões na faixa de 0 a 12 L/min, com legibilidade de $\pm 0,5$ L/min.

Sistema de alimentação de líquido – A alimentação de efluente líquido é composta pelos seguintes acessórios:

- Tanque de alimentação construído em polipropileno, com capacidade de 40 L;
- Bomba dosadora marca ETATRON, modelo MC-mA.

Sistema de fixação das partes – As partes do reator (base, corpo e topo) foram fixadas a suportes metálicos (cantoneiras de aço fresadas) através de 4 hastes de aço-carbono rosquedas, as quais perpassam os flanges dos componentes construídos em nylon®, formando uma estrutura rígida e tornando o reator à prova de vazamentos.

As características geométricas do reator estão resumidas na Tabela 7.

Tabela 7 - Características geométricas do reator

ITEM	DIMENSÃO (cm)
Diâmetro interno do corpo do reator	6,0
Altura do corpo do reator	75,0
Altura da parte cônica do topo do reator	10,0
Diâmetro interno da seção cilíndrica do topo do reator	12,0
Altura da seção cilíndrica útil do topo do reator	8,0
Altura da borda livre do topo do reator	10,0

O volume total do reator é de 3,83 L.

2 - Princípio de funcionamento

O reator de leito fluidizado da Figura 9 foi construído para operar com um sistema trifásico composto pelo suporte inerte, pelo efluente líquido e pelo ar atmosférico. Com a operação em regime permanente, o efluente líquido é alimentado pela bomba dosadora na forma de pulsos com volumes constantes, misturando-se com o ar – que também é alimentado na base do reator, e com o suporte inerte adicionado em teores controlados. O difusor converte a corrente gasosa em bolhas que executam, juntamente com a fase líquida, o movimento ascendente, provocando a fluidização do meio.

No seio da mistura trifásica ocorre a biodegradação da matéria orgânica presente no efluente e a biomassa produzida assume duas formas: flocos de lodo ativo em suspensão no meio e biomassa aderente à superfície das partículas do material sólido usado como suporte inerte. A turbulência do meio promove a mistura das fases, facilitando o contato da biomassa ativa com o substrato e com o oxigênio do ar, proporcionando a degradação aeróbica da matéria orgânica e a remoção de nutrientes.

No topo do equipamento ocorre a separação das fases. Os sólidos retornam para o corpo do reator em fluxo descendente, os gases escapam diretamente para a atmosfera, e o líquido é retirado do sistema como efluente tratado, podendo parte da corrente ser reciclada para o reator, visando alcançar a eficiência desejada no processo.

Evidentemente, desde que haja um excesso de lodo na corrente de efluente tratado, faz-se necessária uma separação das fases, operação esta que não foi contemplada no presente trabalho, uma vez que já existem processos consagrados para tal finalidade.

CAPÍTULO III – SELEÇÃO DO SUPORTE INERTE

1 - Introdução

O uso de materiais particulados como suporte inerte para a fixação de microrganismos nos processos de tratamento de efluentes está fundamentada num princípio já bastante difundido na área dos reatores químicos e bioquímicos: o aumento da superfície de contato proporcionado pela presença de partículas com granulometria fina no interior dos mesmos.

No caso dos reatores biológicos, os efeitos da presença de tais materiais são evidentes: como os microrganismos tendem a se fixar na superfície das partículas sólidas e são eles próprios os responsáveis pela degradação da matéria orgânica presente no meio, a capacidade de remoção de substrato deve aumentar com o teor de suporte inerte.

Entretanto, o teor de suporte inerte no reator deve ter um limite. Como o processo deve ser operado em regime de fluidização, a fim de proporcionar uma boa mistura e, conseqüentemente, uma elevada transferência de massa, devem ser contemplados outros efeitos, destacando-se:

- A energia necessária para colocar o material em suspensão aumenta com o teor de suporte inerte no reator;
- O aumento do teor de suporte inerte reduz a fração volumétrica da fase líquida;
- O aumento do teor de sólidos provoca a intensificação do atrito entre as partículas, impedindo a imobilização dos microrganismos devido ao fenômeno de abrasão;
- O leito expandido pode tornar-se um leito fixo se a fração de sólidos for demasiadamente elevada, mudando completamente a natureza do processo.

Assim, o desejável é operar o reator com um certo percentual de sólidos que concilie uma boa fixação dos microrganismos com uma adequada fluidização, proporcionando elevadas taxas de remoção de substrato no processo.

2 – Materiais e Metodologia para a Seleção de Suportes Inertes

A seleção dos materiais a serem usados como suporte foi feita com base nas seguintes propriedades:

- Massa específica aparente;
- Resistência mecânica;
- Rugosidade;
- Inércia química em relação aos componentes do meio;
- Granulometria;
- Percentagem de suporte no reator.

Foram pré-selecionados os seguintes materiais:

- Carvão ativo granulado (GAC);
- Areia de aluvião;
- Borracha vulcanizada triturada;
- Polietileno granulado;
- Espuma de poliuretano;
- Argila expandida triturada.

Todos os materiais apresentados podem, em tese, ser utilizados como suporte, observando-se algumas restrições, principalmente ligadas ao binômio densidade-granulometria.

Determinação da massa específica aparente:

A metodologia empregada para a determinação da massa específica aparente consistiu na medida do volume de líquido deslocado por uma determinada massa do material em estudo, utilizando-se um cilindro graduado. Assim, a massa específica foi calculada pela relação:

$$\rho_s = \frac{m_s}{\Delta V}$$

onde:

ρ_s - massa específica aparente do material;

m_s - massa do material sólido;

ΔV - variação de volume indicada no cilindro graduado.

A pesagem das amostras foi feita usando-se uma balança eletrônica de precisão marca SARTORIUS, modelo BP 1200, com resolução de $\pm 0,01g$.

Avaliação da inércia química e resistência mecânica:

A avaliação da inércia química do material foi feita em conjunto com o estudo da resistência mecânica. O material permaneceu no reator durante um período suficientemente longo (da ordem de uma semana), em contato com água destilada, sob regime de fluidização, observando-se eventuais modificações no aspecto do meio, na forma e no tamanho das partículas, na condutividade do meio e no seu pH – parâmetros indicadores da ocorrência de solubilização ou de reação química entre o material do suporte e o meio líquido.

A análise da condutividade do meio foi feita usando-se um condutivímetro digital marca METROTERM, modelo MCD 310 P, instalado diretamente no reator. Já o pH foi medido usando-se um pH-metro de bancada digital, marca QUIMIS, modelo Q-400A.

Avaliação da rugosidade:

A rugosidade dos materiais foi determinada qualitativamente através de observações ao microscópio estereoscópico. Em tese, os materiais cujas partículas são mais rugosas são mais adequados para a fixação de microrganismos.

Utilizou-se um microscópio estereoscópico equipado com uma câmera, para aquisição de imagens no formato digital.

Tamanho das partículas:

O tamanho das partículas dos materiais sólidos granulados (areia, carvão ativo, borracha triturada, polietileno e argila expandida) foi determinado mediante análise granulométrica, usando-se um conjunto de peneiras granulométricas com aro de alumínio e malha de aço inox, com agitador elétrico marca BERTEL, série nº 0701.

Já a espuma de poliuretano foi cortada em cubos com dimensões mais ou menos conhecidas, demarcando-se linhas sobre folhas do material, cortando-o em seguida com uma lâmina afiada.

Todos os materiais pré-selecionados foram submetidos a testes hidrodinâmicos sob condições controladas, a fim de estudar o seu comportamento quanto à fluidização. Posteriormente, os mesmos materiais passaram por testes de biodegradação, objetivando-se avaliar sua eficácia no tocante à fixação de microrganismos, o que se reflete diretamente na eficiência de remoção de substrato.

3 – Análise dos Resultados

Foram determinadas as massas específicas dos materiais selecionados, as quais estão resumidas na Tabela 8.

Tabela 8 – Materiais estudados para uso como suporte inerte

MATERIAL	GRANULOMETRIA	MASSA ESPECÍFICA (g/cm ³)
Areia de aluvião	# 16 – 32 (0,5 - 1,0 mm)	2,60 ± 0,02
Carvão ativo granulado (GAC)	# 16 – 32 (0,5 - 1,0 mm)	1,50 ± 0,03
Borracha	# 16 – 32 (0,5 - 1,0 mm)	1,10 ± 0,03
Polietileno	(a)	0,94 ± 0,01
Espuma de poliuretano	(b)	0,65 ± 0,05

(a) Pastilhas cilíndricas com 5 mm de diâmetro e 2 mm de espessura.

(b) Cubos com cerca de 0,5-1,0 cm de aresta.

Com relação à capacidade de fixação de microorganismos, segundo TYAGI (1990), em tese, qualquer material sólido é capaz de servir como suporte, uma vez que os microorganismos excretam um polímero que serve como “cola” entre estes e a parede das partículas. No entanto, intuitivamente, sabe-se que, quanto mais rugoso o material, mais fácil é a aderência.

A avaliação dessa propriedade foi feita com base nas imagens obtidas a partir de um microscópio estereoscópico, conforme ilustrações nas figuras 12 a 17.

Nota-se que os materiais das figuras 12, 13 e 14 são os mais rugosos. Já os das figuras 15, 16 e 17 são mais lisos. No entanto, a espuma de poliuretano tem uma estrutura macroporosa que parece bastante adequada para o desenvolvimento de biomassa aderente. O caso do polietileno é um pouco mais crítico: a fixação dos microorganismos na superfície dos pellets possivelmente dependerá em muito da atuação do exopolímero produzido pelo material biológico, através de força de Van der Waals, de acordo com TYAGI e VEMBU (1990).

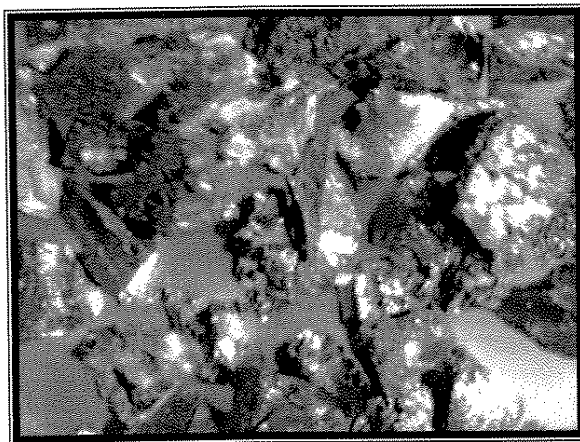


Figura 12 - Carvão ativo granulado (GAC)

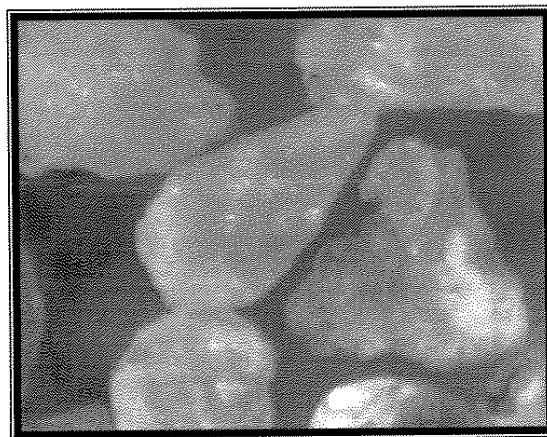


Figura 13 - Areia de aluvião

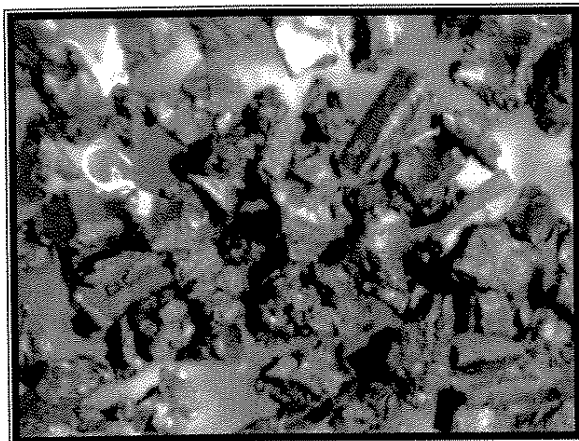


Figura 14 - Borracha vulcanizada triturada

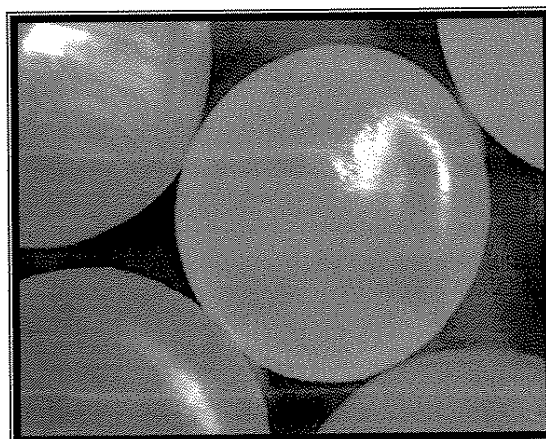


Figura 15 - Polietileno

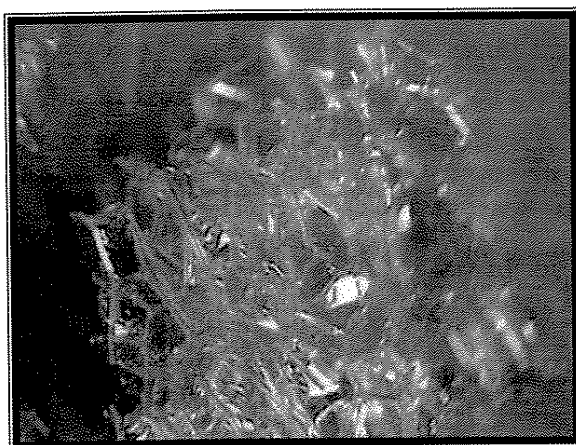


Figura 16 - Espuma de poliuretana (tipo 1)

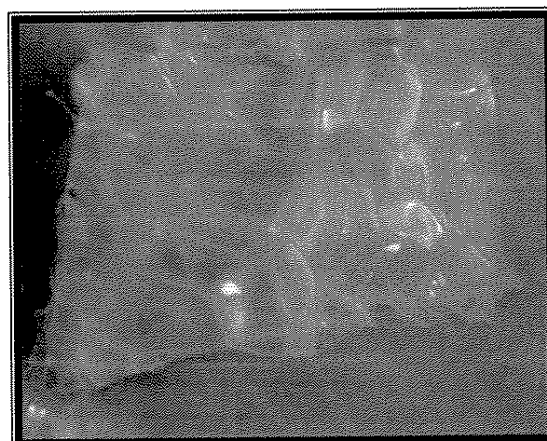


Figura 17 - Espuma de poliuretana (tipo 2)

4 – Conclusões Parciais

Com relação aos testes operacionais com os materiais pré-selecionados, pode-se tecer os seguintes comentários:

- O uso da areia de aluvião requer uma vazão de ar muito alta para fluidizar o meio, mesmo para baixas frações volumétricas, devido à elevada massa específica da areia e à baixa inércia da corrente gasosa – principal agente da fluidização;
- Uma condição para a utilização da areia como suporte seria o uso de uma granulometria mais fina, porém surgem dois problemas adicionais: o arraste de partículas pela corrente líquida e a dificuldade de separação da fase sólida no topo do reator. O uso da areia foi, portanto, descartado;
- Devido à menor densidade, a fluidização do meio contendo carvão ativo granulado (GAC) é bem mais fácil que no caso da areia;
- Para frações volumétricas de GAC superiores a 2% a fluidização torna-se difícil. Notou-se a formação de bolsões de ar devido à deposição de sólido no fundo do reator – predominância do mecanismo de decantação;
- A borracha tem uma densidade bem próxima da água, o que facilita sobremaneira a sua fluidização;
- A fluidização do meio contendo borracha pode ser alcançada com baixas vazões de ar, mesmo no caso de frações volumétricas relativamente elevadas;
- Os testes com polietileno na granulometria utilizada demonstraram que o seu uso não é viável, visto que sua superfície é muito lisa e a área superficial do mesmo é relativamente baixa;
- Por ser menos densa que a água, a espuma de poliuretano serviu como uma segunda fase sólida capaz de atuar como suporte inerte no

topo do reator, funcionando como um leito flutuante. Escolheu-se a espuma de poliuretano tipo 1 (vide Figura 16).

- Também foi descartado o uso da argila expandida por esta não ter sido quimicamente inerte frente aos constituintes do meio. Isto foi constatado a partir da medição do pH meio, que mostrou um comportamento decrescente, atingindo valores em torno de 5. Além disso, tal material demonstrou baixa resistência à abrasão.

CAPÍTULO IV – ESTUDO DA DISPERSÃO AXIAL

1 - Introdução

A fluidização trifásica pode ser considerada como a fluidização de uma fase sólida promovida por dois fluidos. No caso dos reatores aeróbicos para o tratamento de efluentes, mais especificamente nos processos com biomassa imobilizada em suporte inerte, a fração do material sólido coberta com o biofilme sofre fluidização em decorrência do fluxo ascendente do líquido e do gás.

Fenomenologicamente, o sistema é bastante complexo, uma vez que envolve o estudo de aspectos hidrodinâmicos, cinéticos e a transferência de massa entre fases. A hidrodinâmica abrange interações dos tipos: gás – líquido, gás – sólido e sólido – líquido, as quais não podem ser tratadas isoladamente, num meio onde as propriedades podem variar com as coordenadas geométricas e com o tempo, em decorrência da possibilidade de uma distribuição não uniforme de sólidos e de variações na massa específica aparente das partículas de suporte em função da dinâmica de formação do biofilme.

O estudo hidrodinâmico do sistema contemplou basicamente os seguintes tópicos:

- Dispersão axial;
- Fluidização do meio e regimes de operação;
- Fração volumétrica da fase gasosa.

2 – Metodologia para o Estudo da Dispersão Axial

A metodologia mais citada na literatura para o estudo da dispersão axial consiste no estudo do perfil de concentração de um traçador injetado num ponto estratégico da coluna e amostrado noutro ponto à jusante, geralmente próximo à saída do líquido. (DREHER e KRISHNA, 2001; URSEANU et al, 2001; THERNING e RASMUSON, 2001; LEVENSPIEL, 1972; COELHO et al, 1992). As substâncias mais utilizadas são eletrólitos fortes que praticamente não sofrem

influência da matriz, a exemplo de: cloreto de potássio, cloreto de sódio, ácido sulfúrico, etc., cujas concentrações são medidas indiretamente, mediante o uso de correlações com a condutividade.

Outra técnica largamente utilizada é a injeção de um traçador colorido, capaz de ser detectado espectrofotometricamente. No entanto, vale ressaltar que, nos processos que utilizam suportes inertes sólidos, há a possibilidade de adsorção do corante pelo sólido, o que representaria uma fonte de erro experimental. Por isso, o uso da técnica espectrofotométrica foi descartado nos experimentos inerentes a este trabalho.

2.1 - O Modelo de Levenspiel e Bishop

O número de dispersão é uma medida diretamente ligada à dispersão longitudinal (ou axial) no reator, obtida a partir da solução da equação da Lei de Fick adimensionalizada (LEVENSPIEL, 1972):

$$\frac{\partial C}{\partial \theta} = \left(\frac{E}{v \cdot L} \right) \frac{\partial^2 C}{\partial z^2} - \frac{\partial C}{\partial z} \quad \text{Equação 1}$$

sendo:

C = concentração adimensional da substância utilizada como traçador num tempo θ ;

E = coeficiente de dispersão longitudinal;

v = velocidade da mistura no sentido axial;

L = altura total do reator;

z = coordenada vertical;

θ = tempo adimensional, dado por $\theta = \frac{t}{\bar{t}}$, onde $\bar{t}$ é o tempo de residência médio.

O agrupamento adimensional $\frac{E}{v \cdot L}$ é conhecido como número de dispersão num vaso em regime de mistura, que serve como parâmetro para medir a extensão da dispersão axial. Assim, tem-se:

- Se $\frac{E}{v \cdot L} \rightarrow 0$, a dispersão é desprezível e o regime é do tipo empistonado ("plug flow");
- Se $\frac{E}{v \cdot L} \rightarrow \infty$, a dispersão é elevada e o regime é do tipo mistura completa ("mixed flow").

O estudo da dispersão axial foi realizado utilizando-se o método da injeção de um pulso de traçador na base do reator e coletando-se amostras na saída (topo) do mesmo. Por conveniência, utilizou-se como traçador uma solução saturada de cloreto de potássio e, utilizando-se uma curva de calibração condutividade-concentração, de sal, foram determinadas as concentrações das amostras.

O procedimento experimental utilizado para a determinação do número de dispersão é o seguinte:

- Enche-se o reator com água;
- Coloca-se o suporte inerte no teor desejado;
- Ajusta-se a vazão do ar e a vazão de água;
- Mede-se a condutividade inicial do meio;
- Injeta-se o pulso de solução saturada de cloreto de potássio;
- Coletam-se amostras em intervalos regulares de tempo após a injeção do traçador;
- Determinam-se as condutividades e, posteriormente, as respectivas concentrações das amostras, mediante o auxílio da curva de calibração;

- Calcula-se a variância e o tempo médio de residência a partir do tratamento estatístico dos dados.
- Após cada corrida experimental, remove-se a fase líquida do reator, lavando-se em seguida a fase sólida para eliminar ao máximo os vestígios da substância usada como traçador.

LEVENSPIEL (1972) apresenta uma solução para a equação da lei de Fick modificada já apresentada, a qual é aplicável a vasos fechados, semelhantes ao caso do RLFH.

$$\sigma_{\theta}^2 = \frac{\sigma^2}{\bar{t}^2} = 2 \cdot \frac{E}{v \cdot L} - 2 \cdot \left(\frac{E}{v \cdot L} \right)^2 \cdot \left(1 - e^{-\frac{v \cdot L}{E}} \right) \quad \text{Equação 2}$$

sendo:

σ^2 = variância obtida a partir da curva concentração do traçador versus tempo, conforme o gráfico da Figura 18.

Cálculo do tempo médio de residência, $\bar{t}$:

A partir da curva da Figura 18, estima-se o tempo médio de residência do líquido no reator através da equação:

$$\bar{t} \cong \frac{\sum_i t_i \cdot C_i \cdot \Delta t_i}{\sum_i C_i \cdot \Delta t_i} \quad \text{Equação 3}$$

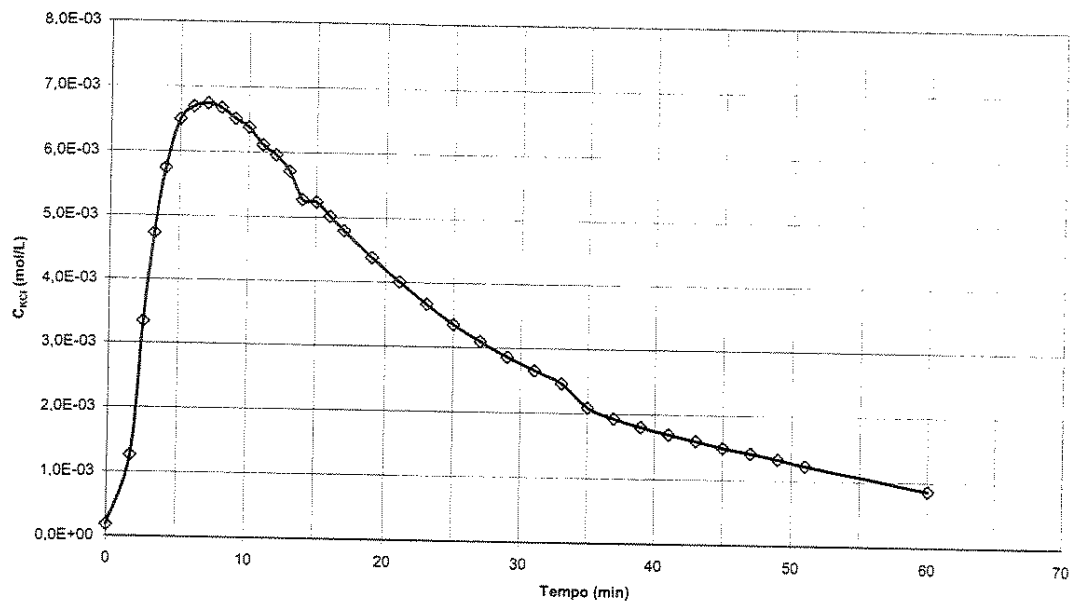


Figura 18 – Curva concentração de traçador *versus* tempo para um experimento típico

Cálculo da variância, σ^2 :

A variância é uma medida relacionada à dispersão da distribuição de concentrações.

$$\sigma^2 \cong \frac{\sum_i t_i^2 \cdot C_i \cdot \Delta t_i}{\sum_i C_i \cdot \Delta t_i} - \bar{t}^2 \quad \text{Equação 4}$$

Calculados os parâmetros variância e tempo de residência, a solução da Eq. (2) fornece o respectivo valor do número de dispersão, $\frac{E}{v \cdot L}$. O **Apêndice D** ilustra o procedimento de cálculo dos valores do número de dispersão usando-se o aplicativo Math CAD 2000 Professional, partindo-se dos respectivos valores do parâmetro σ_θ , obtidos conforme mostra o **Apêndice A**.

2.2 – Planejamento Experimental

Para o desenvolvimento da parte experimental foram selecionados os parâmetro do Quadro 5. Os parâmetros estão agrupados de acordo com a categoria a que pertencem.

Quadro 5 – Parâmetros experimentais utilizados no estudo da dispersão axial e da fração volumétrica da fase gasosa

VARIÁVEIS E PARÂMETROS EXPERIMENTAIS	SIMBOLOGIA
<i>Variáveis Independentes</i>	
Vazão da fase gasosa	Q_a
Vazão da fase líquida	Q_L
Teor de suporte inerte	ϕ_s
Tipo de suporte inerte	Não aplicável
Concentração de corante	C
<i>Variáveis dependentes</i>	
Número de dispersão	N
Fração volumétrica da fase gasosa	ϕ_g
<i>Propriedades físicas e geométricas do sistema</i>	
Volume do reator	V
Diâmetro do reator	D
Altura do reator	H
Massa específica da fase líquida	ρ_L
Massa específica da fase gasosa	ρ_g
Massa específica da fase sólida	ρ_s
Viscosidade do líquido	μ_L
Diâmetro médio das partículas	d_p

2.2.1 – Número de experimentos

De início, fez-se um planejamento do tipo fatorial, de acordo com BARROS NETO (2001), o qual foi sendo adaptado com o desenrolar dos experimentos, baseando-se na análise dos resultados parciais obtidos.

Considerou-se um total de 4 (quatro) fatores (variáveis manipuláveis), a saber: vazão de ar, vazão de líquido e teor de suporte inerte. Os experimentos foram realizados com base em combinações envolvendo os níveis escolhidos para cada variável experimental, conforme o Quadro 6.

Quadro 6 – Níveis das variáveis adotados nos experimentos ligados à hidrodinâmica

VARIÁVEL	SÍMBOLO	DIMENSÕES	NÍVEIS ESTUDADOS
Vazão da fase gasosa	Q_a	L/min	1, 2, 3
Vazão da fase líquida	Q_L	mL/min	27,3; 54,6; 109,2
Teor de suporte inerte	ϕ_s	% (v/v)	0; 1; 1,5; 2

As faixas de valores das variáveis do quadro acima foram determinadas com base na experiência prévia do autor no projeto de estações de tratamento de efluentes baseadas na técnica do lodo ativo, bem como através de testes preliminares de fluidização.

3 – Análise dos Resultados Obtidos

Executou-se uma série de testes hidrodinâmicos visando o estudo da dispersão axial e da fração volumétrica da fase gasosa.

De acordo com o modelo de Levenspiel e Bishop (LEVENSPIEL, 1972), o grau de dispersão atingido no RLFH corresponde ao regime de mistura ("mixed flow"), em todas as situações estudadas, conforme mostra a Tabela 9. Este aspecto é bastante positivo para o estudo da biodegradação, uma vez que uma elevada dispersão axial implica num grau de mistura mais intenso, o que reflete diretamente em elevados coeficientes de transferência de massa.

Tabela 9 – Resultados dos principais testes hidrodinâmicos no RLFH

CORRIDA	$Q_{ar}(L/min)$	$\phi_B(\%v/v)$	$Q_L(mL/min)$	$\phi_P(\%v/v)$	$E/(v.L)$
1	1	0	109,2	0	0,35
2	1	0	54,6	0	0,30
3	1	1	109,2	0	0,36
4	1	1	109,2	2	0,58
5	1	1	54,6	0	0,29
6	1	1	54,6	2	0,30
7	1	1	27,3	0	0,21
8	1	2	109,2	0	0,28
9	1	2	109,2	2	0,37
10	1	2	54,6	0	0,32
11	1	2	54,6	2	0,32
12	1	2	27,3	0	0,26