Campus de São Carlos

**ANÁLISE DOS PARÂMETROS CINÉTICOS NO
FENÔMENO DA REOXIGENAÇÃO E
DESOXIGENAÇÃO DA ÁGUA**

Guilherme Del Nero Maia

Orientador: Marcius F. Giorgetti

UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO

**ESCOLA DE ENGENHARIA
DE SÃO CARLOS**

Serviço de Pós-Graduação EESC/USP

EXEMPLAR REVISADO

Data de entrada no Serviço: 26.10.03

Ass.: *Kauai Flu*

ANÁLISE DOS PARÂMETROS CINÉTICOS NO FENÔMENO DA REOXIGENAÇÃO E DESOXIGENAÇÃO DA ÁGUA

Guilherme Del Nero Maia

Dissertação apresentada à Escola de Engenharia de São Carlos, da Universidade de São Paulo, como parte dos requisitos para a obtenção do título de Mestre em Hidráulica e Saneamento

ORIENTADOR: Prof. Marcius Fantozzi Giorgetti

DEDALUS - Acervo - EESC

31100044196

São Carlos
2003

✓

Class.	TESE - EESC
Cutt.	13254
Tombo	T302/03
Sysno	1338315

Ficha catalográfica preparada pela Seção de Tratamento
da Informação do Serviço de Biblioteca - EESC/USP

M217a Maia, Guilherme Del Nero
 Análise dos parâmetros cinéticos no fenômeno da
 reoxigenação e desoxigenação da água / Guilherme Del
 Nero Maia. -- São Carlos, 2003.

 Dissertação (Mestrado) -- Escola de Engenharia de
 São Carlos-Universidade de São Paulo, 2003.
 Área : Hidráulica e Saneamento.
 Orientador: Prof. Dr. Marcius Fantozzi Giorgetti.

 1. Reoxigenação. 2Desoxigenação. 3. Reator
 biológico aeróbio. 4. Reator em batelada. 5.Parâmetros
 cinéticos. 6. Stripping. 7. Título.

FOLHA DE JULGAMENTO

Candidato: Engenheiro **GUILHERME DEL NERO MAIA**

Dissertação defendida e julgada em 10-06-2003 perante a Comissão Julgadora:

Prof. Tit. **MARCIUS FANTOZZI GIORGETTI (Orientador)**
(Escola de Engenharia de São Carlos/USP)

Aprovado

Prof. Dr. **MARCELO ZAIAT**
(Escola de Engenharia de São Carlos/USP)

Aprovado

Prof. Tit. **JOSÉ TEIXEIRA FREIRE**
(Universidade Federal de São Carlos/UFSCar)

Aprovado

Profa. Associada **MARIA DO CARMO CALIJURI**
Coordenadora do Programa de Pós-Graduação em
Engenharia (Hidráulica e Saneamento) e
Presidente da Comissão de Pós-Graduação

DEDICATÓRIA

Às pessoas que mais amo:

Ao meu pai, Prestes, que mesmo nas dificuldades do cotidiano nunca perde o bom humor e a fé na vida, maneira de ser que sempre tentarei imitar.

À minha mãe Silvia. Sem o seu sorriso o mundo certamente seria mais triste.

À minha irmã Cristina, sempre com a pureza na alma e o espírito de doação

Ao meu irmão Rodolpho, um amigo, acima de tudo.

AGRADECIMENTOS

Ao professor Marcius Giorgetti, pela confiança e amizade. Mostrou-me que os dons inatos de nada valem sem a força do espírito que se dispõe a aprender. Não há limites para a vontade interior, quando combinada com um treinamento consistente.

Como um grande líder, sabe como ninguém desenvolver o potencial dos que trabalham com ele.

Ao colega Alexandre Silveira, pela amizade e apoio intelectual. As nossas longas discussões sobre os objetos de pesquisa contribuíram muito para o meu desenvolvimento profissional.

Ao professor Marcelo Zaiat, a quem devo grande parte da minha formação quando aluno de pós-graduação e profissional da área. Obrigado pela confiança depositada .

Ao professor Woodrow, sempre solícito e disposto a ajudar com minhas dúvidas de pesquisa.

À CAPES, pelo auxílio financeiro na forma de bolsa de mestrado.

Ao técnico de laboratório de Fenômenos de Transporte, Roberto Bérghamo. Sua ajuda foi fundamental para a construção dos instrumentos de medição utilizados na pesquisa.

Aos amigos com quem pude conviver na Escola de Engenharia de São Carlos: Bianca, Gui (um amigo de longa data), Andréa, Katt, Luiz, Julia, Ana Paula, Sérgio, Sérgio Brasil, João, Ronan, Renato, Alisson e a todos os outros que, me perdoem se os tenha esquecido.

SUMÁRIO

LISTA DE FIGURAS.....	i
LISTA DE TABELAS.....	iv
LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS	v
LISTA DE SÍMBOLOS.....	vi
RESUMO	x
ABSTRACT.....	xi
1.INTRODUÇÃO E OBJETIVOS	1
2.REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	7
2.1. Os fatores de correção aplicados ao tratamento aeróbio de águas residuárias	7
2.1.1. Os parâmetros teta (θ), tau (τ) e omega (Ω).....	8
2.1.1.1.Teta	8
2.1.1.2.Tau	9
2.1.1.3.Omega	10
2.1.2. Os parâmetros alfa (α) e beta (β)	11
2.1.2.1.O parâmetro de correção alfa (α)	12
2.1.2.2.O parâmetro de correção beta (β)	12
2.2. Inclusão de alfa e beta na equação diferencial clássica de reoxigenação	13
2.3. Considerações sobre o parâmetro de correção alfa (α).....	15
2.3.1.Modificação APARENTE de K_{La} , provocada por fontes e/ou sumidouros de oxigênio	15

2.3.2.Modificação EFETIVA de K_{La} provocada por alguns tipos de substâncias presentes na água	16
2.4.Modelos de transferência gasosa	19
2.4.1.Teorias baseadas em filmes superficiais	20
2.4.2.Teorias baseadas na Renovação Superficial	26
2.4.3.Modelos de Penetração de Filmes	31
2.4.4.Modelos de Difusividade Turbilhonar	32
2.4.5.Modelos de Estrutura Turbilhonar.....	34
2.4.6.Modelos da Teoria Cinética	35
2.5.Diferentes abordagens aplicadas a reatores em batelada (SBR)	36
2.5.1.Abordagem não-convencional	36
2.5.2.Abordagem clássica com correções	38
2.6.Trabalhos recentes realizados na Escola de Engenharia de São Carlos, Universidade de São Paulo, que motivaram a realização do presente estudo	40
3.INSTRUMENTAÇÃO - MEDIDORES CAPILARES DA VAZÃO DO AR E DO NITROGÊNIO GASOSO	42
3.1.Dimensionamento dos tubos capilares	42
3.2.Construção do instrumento	45
3.2.1. Calibração.....	45
3.2.2. Escolha e precisão do aparelho padrão	52
4.MATERIAIS E MÉTODOS	55
4.1.Materiais	55
4.2.Descrição geral dos experimentos	60
5.MODELAGEM MATEMÁTICA	63

5.1.Explicitação dos parâmetros.....	63
5.2.Explicitação de alfa e beta	67
6 – RESULTADOS E DISCUSSÃO	70
6.1.Resultados	70
6.1.1.Resultados gráficos	70
6.1.2.Resultados numéricos	81
6.2.Discussão	87
6.2.1. Os valores dos parâmetros e seu sentido físico	87
6.2.2. Comparação entre os 7 ensaios	88
7.CONCLUSÕES E SUGESTÕES	91
7.1.Conclusões	91
7.2.Sugestões	93
REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	94

LISTA DE FIGURAS

FIGURA 01 - Resposta típica ilustrando o processo de reoxigenação da água limpa (curva superior) e os processos de reoxigenação e desoxigenação da água residuária (curva inferior)	4
FIGURA 2 – Diagrama esquemático das etapas envolvidas no transporte do oxigênio até o interior das células	5
FUGURA 03 - Representação esquemática da teoria de Whitman dos dois filmes para transferência gasosa.....	21
FIGURA 04 - Desenho esquemático para a teoria da penetração de HIGBIE.....	26
FIGURA 05	
FIGURA 05a - Da esquerda para a direita: Aparelho padrão sobre a cadeira, instrumento sendo calibrado e Erlenmeyer com água para a verificação do escoamento do ar.....	46
FIGURA 05b - Esquema do sistema de calibração. Do lado esquerdo tracejado está o aparelho padrão. Do lado direito, tracejado, está o instrumento medidor de vazão dos gases.	46
FIGURA 06 - Curva de calibração para o instrumento em que escoar ar.....	50
FIGURA 07 - Curva de calibração para o instrumento em que escoar nitrogênio gasoso.....	50
FIGURA 8 - Tubo capilar em que escoar nitrogênio gasoso ligado ao manômetro diferencial.....	51

FIGURA 9 - Tubo capilar em que escoa ar ligado ao manômetro diferencial.....	51
FIGURA 10 - Curva de distribuição de frequência para 20 amostras de tempo para máxima vazão.....	54
FIGURA 11 - Curva de distribuição de frequência para 20 amostras de tempo para mínima vazão.....	54
FIGURA 12 - Aparato experimental.....	58
FIGURA 13 - Da esquerda para a direita: Sistema de aquisição de dados, calculadora gráfica e reator contendo água destilada, sobre agitador eletromagnético.....	58
FIGURA 14 - Aparato experimental – esquema.....	59
FIGURA 15 - Pontos experimentais para o fenômeno de reoxigenação da água limpa e da água contendo sumidouro de OD.....	72
FIGURA 16 - Pontos experimentais para o fenômeno de desoxigenação da água.....	72
FIGURA 17 - Reoxigenação da água limpa: Vazão de ar = 1,4 L/min; Vazão de N ₂ = zero.....	73
FIGURA 18 - Resíduos – Reoxigenação da água limpa: Vazão de ar = 1,4 L/min; Vazão de N ₂ = zero.....	73
FIGURA 19 - Reoxigenação com sumidouro de OD: Vazão de ar = 1,4 L/min; Vazão de N ₂ = 0,4 L/min.....	74
FIGURA 20 - Resíduos – Reoxigenação com sumidouro de OD: Vazão de ar = 1,4 L/min; Vazão de N ₂ = 0,4 L/min.....	74
FIGURA 21 - Reoxigenação com sumidouro de OD: Vazão de ar = 1,4 L/min; Vazão de N ₂ = 0,8 L/min.....	75

FIGURA 22 - Resíduos – Reoxigenação com sumidouro de OD: Vazão de ar = 1,4 L/min; Vazão de N ₂ = 0,8 L/min.....	75
FIGURA 23 - Reoxigenação com sumidouro de OD: Vazão de ar = 1,4 L/min; Vazão de N ₂ = 1,4 L/min.....	76
FIGURA 24 - Resíduos – Reoxigenação com sumidouro de OD: Vazão de ar = 1,4 L/min; Vazão de N ₂ = 1,4 L/min.....	76
FIGURA 25 – Desoxigenação: Vazão de ar = zero; Vazão de N ₂ = 0,4 L/min.....	77
FIGURA 26 – Resíduos – Desoxigenação: Vazão de ar = zero; Vazão de N ₂ = 0,4 L/min.....	77
FIGURA 27 – Desoxigenação: Vazão de ar = zero; Vazão de N ₂ = 0,8 L/min.....	78
FIGURA 28 – Resíduos – Desoxigenação: Vazão de ar = zero; Vazão de N ₂ = 0,8 L/min.....	78
FIGURA 29 – Desoxigenação: Vazão de ar = zero; Vazão de N ₂ = 1,4 L/min.....	79
FIGURA 30 – Resíduos – Desoxigenação: Vazão de ar = zero; Vazão de N ₂ = 1,4 L/min.....	79
FIGURA 31 – Validação do modelo proposto para os ensaios 2 a 7.....	80

LISTA DE TABELAS

TABELA 1. Resumo dos fatores de correção do coeficiente volumétrico de transferência de oxigênio e da concentração de saturação do oxigênio na água.....	8
TABELA 2 – Esquema dos ensaios realizados.....	61
TABELA 3 – Valores dos parâmetros para o ensaio 1.....	83
TABELA 4 – Valores dos parâmetros para o ensaio 2.....	83
TABELA 5 – Valores dos parâmetros para o ensaio 3.....	84
TABELA 6 – Valores dos parâmetros para o ensaio 4.....	84
TABELA 7 – Valores dos parâmetros para o ensaio 5.....	85
TABELA 8 – Valores dos parâmetros para o ensaio 6.....	85
TABELA 9 – Valores dos parâmetros para o ensaio 7.....	86
TABELA 10 – Valores dos coeficientes de determinação (r^2) nos sete ensaios.....	86

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

ASCE – American Society of Civil Engineers

CBL – Calculator Based Laboratory

EESC – Escola de Engenharia de São Carlos

OD – Oxigênio Dissolvido

SBR – Sequencing Batch Reactor

LISTA DE SÍMBOLOS

A = área de interface através da qual o gás é difundido, L^2

a e n = parâmetros independentes do tempo

C_S = concentração de saturação do oxigênio dissolvido na água limpa, ML^{-3}

C = concentração de oxigênio dissolvido no seio líquido (termo dependente do tempo), ML^{-3}

$C_S(p_b)$ = concentração de saturação de OD à pressão atmosférica nas condições experimentais, ML^{-3}

$C_S(p_s)$ = concentração de saturação de OD à pressão padrão total de 1atm com umidade relativa de 100%, ML^{-3}

C_i = concentração do soluto na interface ar-água, ML^{-3}

C_l = concentração do soluto no volume líquido, ML^{-3}

C_S' = concentração de equilíbrio na água sob condições de processo, ML^{-3}

C_S^I = concentração de saturação do oxigênio na interface entre a bolha e o líquido, ML^{-3}

C_S^A = concentração de saturação do oxigênio dissolvido sob pressão atmosférica, ML^{-3}

$C(h,t)$ = concentração de oxigênio dissolvido – termo dependente do tempo e, neste caso, também da altura, ML^{-3}

C_S = concentração de saturação de OD na água limpa, para as condições de temperatura e pressão do experimento, ML^{-3}

C_0 = concentração inicial de OD para o experimento quando $t = 0$, ML^{-3}

$C_{S\infty}$ = concentração de saturação no tempo infinito, ML^{-3}

dC/dt = velocidade de transferência do oxigênio, $ML^{-3}T^{-1}$

D = diâmetro interno do tubo, L

D_m = coeficiente de difusão molecular, $L^2 T^{-1}$

D_l = coeficiente de difusão na fase líquida, $L^2 T^{-1}$

D_g = coeficiente de difusão na fase gasosa, $L^2 T^{-1}$

D_e = coeficiente de difusividade turbilhonar, $L^2 T^{-1}$

d_e = profundidade da saturação efetiva ao tempo infinito, L

G_F = velocidade mássica de entrada do gás oxigênio no sistema, MT^{-1}

H_e = constante de Henry, $atm\ m^3\ mol^{-1}$

J_l = fluxo de massa do volume líquido à interface, $M\ L^2\ T^{-1}$

J_g = fluxo de massa da interface ao volume gasoso, $M\ L^2\ T^{-1}$

K_{La} = coeficiente volumétrico global de transferência de oxigênio, T^{-1}

K_{LaT} = coeficiente volumétrico de transferência de massa para água sob condições de processo, T^{-1}

K_{La20} = coeficiente volumétrico de transferência de massa para água limpa à temperatura de $20C^\circ$, T^{-1}

K_{La} = coeficiente volumétrico global de transferência de oxigênio na reoxigenação sub-superficial, T^{-1}

K_{LaS} = coeficiente volumétrico global de transferência de oxigênio na reoxigenação superficial, T^{-1}

$K_l^E a$ = coeficiente de transferência de massa efetivo, T^{-1}

K' = coeficiente de reoxigenação da água, T^{-1}

K'' = coeficiente de desoxigenação provocada pelo consumo microbiano, T^{-1}

K''' = coeficiente de retirada de OD pelo gás nitrogênio – processo de stripping, T^{-1}

K_L = coeficiente global de transferência de massa, $L T^{-1}$

K_L = velocidade global de transferência através da interface gás-líquido, $L T^{-1}$

k_l = velocidade de transferência de massa no filme líquido viscoso, $L T^{-1}$

k_g = velocidade de transferência de massa no filme gasoso viscoso, $L T^{-1}$

L_y = espessura do filme, L

L = dimensão da célula, L^2

M = massa molecular, $Mmol^{-1}$

M_o = massa molecular do oxigênio, $Mmol^{-1}$

M_a = massa molecular do ar, $Mmol^{-1}$

p_b = pressão atmosférica nas condições experimentais, $ML^{-1}T^{-2}$

p_s = pressão padrão total de 1atm com umidade relativa de 100%, $ML^{-1}T^{-2}$

p_{vT} = pressão de vapor saturada à temperatura T da água, $ML^{-1}T^{-2}$

p_g = pressão parcial do gás no volume gasoso, $ML^{-1}T^{-2}$

p_g = pressão parcial do gás na interface ar-água, $ML^{-1}T^{-2}$

Q = vazão de escoamento, L^3T^{-1}

r_m = velocidade da reação microbiana – as dimensões dependem da ordem da reação

R = constante universal dos gases, $atm m^3 mol^{-1} K^{-1}$

r = taxa média de renovação superficial, T^{-1}

r_l = taxa média de renovação superficial na fase líquida, T^{-1}

r_g = taxa média de renovação superficial na fase gasosa, T^{-1}

T = Temperatura (Kelvin ou graus Celsius)

t_c = tempo médio de contato de uma parcela de fluido na interface, T

$\overline{u'}$ = flutuação média longitudinal do componente da velocidade, LT^{-1}

v_0 = velocidade da molécula gasosa atingindo a superfície líquida, LT^{-1}

V = volume líquido, L^3

y = profundidade a partir da superfície – distância à interface, L

Y_d = fração molar do gás oxigênio na entrada do sistema (gás seco)

Z = nível da água no reator, L

LETRAS GREGAS

α = parâmetro de correção do coeficiente volumétrico de transferência de massa para o oxigênio

β = parâmetro de correção da concentração de saturação de oxigênio dissolvido

γ_{wT} = densidade de massa da água à temperatura T , ML^{-3}

Δp = diferença de pressão, $ML^{-1}T^{-2}$

$\Delta p(N_2)$ = diferença de pressão no manômetro quando há o escoamento de gás nitrogênio, $ML^{-1}T^{-2}$

$\Delta p(ar)$ = diferença de pressão no manômetro quando há o escoamento de ar, $ML^{-1}T^{-2}$

Φ = coeficiente de oxigenação, T^{-1}

μ = viscosidade dinâmica, $ML^{-1}T^{-1}$

$\mu(N_2)$ = viscosidade dinâmica do nitrogênio gasoso, $ML^{-1}T^{-1}$

$\mu(ar)$ = viscosidade dinâmica do ar, $ML^{-1}T^{-1}$

RESUMO

MAIA, G. D. N. (2003). *Análise dos parâmetros cinéticos no fenômeno da reoxigenação e desoxigenação da água*. São Carlos, 2003. 98p. Dissertação de Mestrado – Escola de Engenharia de São Carlos, Universidade de São Paulo.

A reoxigenação de água residuária é tratada na literatura técnica de maneira análoga à reoxigenação na água limpa; os efeitos do consumo de oxigênio pela população bacteriana ativa são quantificados pela introdução dos parâmetros alfa e beta. Alfa corrige o coeficiente volumétrico de transferência de massa do oxigênio e beta corrige a concentração de saturação do oxigênio dissolvido na água. Com o presente estudo pretende-se tornar explícitos os parâmetros cinéticos envolvidos no processo, de modo a fornecer base conceitual para um melhor entendimento do fenômeno. A pesquisa é feita a partir de trabalho experimental, seguido de modelagem matemática conceitual. No entanto, no lugar dos microrganismos como sumidouro de oxigênio dissolvido foi utilizado o borbulhamento sub-superficial de gás nitrogênio, em processo de stripping. Um processo físico, portanto, substituiu o processo bioquímico no papel de retirar o oxigênio dissolvido no seio líquido.

O modelo matemático proposto ajustou-se bem aos dados experimentais, sendo que a sua validação pôde ser obtida através das análises estatísticas realizadas.

Palavras chave: reoxigenação e desoxigenação; reator biológico aeróbio; reator em batelada; parâmetros cinéticos; stripping

ABSTRACT

MAIA, G. D. N. (2003). *Analysis of the kinetics parameters in the phenomenon of reoxygenation and deoxygenation in water.* São Carlos, 2003. 98p. Dissertação de Mestrado – Escola de Engenharia de São Carlos, Universidade de São Paulo.

The reoxygenation in wastewater is seen in the technical literature in an analogous way as the reoxygenation of clean water. The effects of the oxygen consumed by active bacteria population are quantified with the introduction of the parameters alpha and beta. Alpha corrects for the volumetric mass transfer coefficient and beta corrects for the dissolved oxygen saturation concentration. The present research intends to make explicit the kinetic of the process, in order to supply conceptual support to a better understanding of the phenomenon. The research is done through experimental work, followed by conceptual mathematical modeling. Stripping with nitrogen is used as an oxygen sink instead of microorganisms. Thus, a physical process replaces the biochemical process.

The proposed mathematical model fitted well to the experimental data, and its validation could be obtained through the statistical analyses done.

Keywords: reoxygenation and deoxygenation; aerobic reactor; batch reactor; kinetic parameters; stripping

1. INTRODUÇÃO E OBJETIVOS

O processo de reoxigenação em água limpa em um reator, sob ação de borbulhamento sub-superficial de ar é bem conhecido. A recuperação do nível de saturação do oxigênio dissolvido (OD), para reator do tipo semibatelada – batelada uniforme para a água em estado líquido e contínuo muito bem misturado para o gás oxigênio – pode ser descrita através do balanço de massa para o oxigênio dissolvido, como segue:

$$\frac{dC}{dt} = K_L a (C_s - C) \quad (1)$$

Com a condição inicial:

$$t = 0 \rightarrow C = C_0$$

Soluciona-se a equação diferencial (1):

$$C = C_s + (C_0 - C_s) e^{-K_L a t} \quad (2)$$

Em que:

dC/dt = taxa de transferência de oxigênio

$K_L a$ = coeficiente volumétrico global de transferência de oxigênio

C_S = concentração de saturação do oxigênio dissolvido na água limpa

C_0 = concentração inicial de oxigênio dissolvido

C = concentração de oxigênio dissolvido no seio líquido (termo dependente do tempo)

Quando se trata de água residuária, contendo nutrientes e uma população estável de microrganismos adequados ao seu tratamento, o processo se desenvolve diferentemente. No entanto, a literatura técnica aborda o problema de maneira semelhante, com adaptações. Por exemplo, **Clark *et al.* (1971)**, para reator semicontínuo – batelada uniforme para a água em estado líquido e contínuo bem misturado para o gás oxigênio – propõe como alternativa o modelo:

$$\frac{dC}{dt} = \alpha K_L a (\beta C_S - C) \quad (3)$$

Em que:

α = parâmetro de correção do coeficiente volumétrico de transferência de massa para o oxigênio

β = parâmetro de correção da concentração de saturação de oxigênio dissolvido

Alfa é o fator de correção que multiplica o coeficiente volumétrico de transferência de oxigênio e beta é o fator de correção que multiplica a concentração de saturação da água em condições específicas de temperatura, pressão e salinidade.

Os parâmetros alfa e beta são incorporados à **eq.(1)** sem adequada base conceitual, com o único objetivo de produzir a **eq.(3)**. Com o presente trabalho pretende-se explicitar esses parâmetros, de modo a fornecer uma relação mais clara entre o balanço de massa e os parâmetros cinéticos envolvidos no processo.

As **equações (1) e (3)** podem ser visualizadas na **Figura 1**, que ilustra o processo de reoxigenação em duas situações:

- i) para a água limpa, fenômeno descrito pela **eq.(1)**, quando não há consumo microbiano – curva superior
- ii) para a água residuária, descrito pela **eq.(3)**, com consumo microbiológico durante todo o processo – curva inferior

Na **Figura 1**, no instante 1400 s, a injeção de ar é interrompida. Observa-se que, na água limpa, a concentração de OD permanece em um mesmo nível, próximo à saturação.

Diferentemente, na água residuária, o oxigênio dissolvido é consumido pela população microbiana, levando a concentração de OD para zero ou próxima de zero. A **Figura 1** é apenas ilustrativa, no entanto, o desenvolvimento da curva após os 1400 s pode assumir diferentes formatos, em função do comportamento do sistema. Tais formas dependem das condições presentes no sistema, como fatores que influenciam a taxa de crescimento microbiano, relativos à limitação pelo produto, ou limitação pelo substrato.

FIGURA 1. Resposta típica ilustrando o processo de reoxigenação da água limpa (curva superior) e os processos de reoxigenação e desoxigenação da água residuária (curva inferior).

Fonte: Giorgetti et al. (1995)

O objetivo do presente trabalho é desenvolver uma metodologia para a determinação dos parâmetros cinéticos no fenômeno de reoxigenação e desoxigenação da água. Com o intuito de se determinar objetivamente os valores dos parâmetros, procurou-se assegurar um comportamento regular do processo, sem as imprevisibilidades típicas das condições bioquímicas de tratamento. A regularidade requerida foi conseguida com a utilização de gás nitrogênio (N_2); um processo físico, conhecido como stripping, ocupou, dessa forma, o papel dos microrganismos no processo biológico, na função de retirar o oxigênio dissolvido no seio líquido.

De maneira geral, dois principais fenômenos ocorreram: o primeiro é o fenômeno de absorção do gás oxigênio no seio líquido, e o segundo é o fenômeno de

dessorção gasosa do oxigênio dissolvido, que retorna à fase gasosa através do processo de stripping.

Para um maior esclarecimento sobre a delimitação do objeto de estudo da presente pesquisa, a **Figura 2** ilustra um esquema geral do sistema biológico aeróbio no transporte do oxigênio. O esquema descreve o processo de transporte do soluto, do interior da bolha gasosa até os agregados celulares. Esse processo pode ser dividido em sete etapas:

FIGURA 2 – Diagrama esquemático das etapas envolvidas no transporte do oxigênio até o interior das células

Fonte: Bailey & Ollis (1986)

- 1 – Difusão do seio da massa gasosa para a interface gás-líquido
- 2 – Movimento através da interface gás-líquido
- 3 – Difusão do soluto através da região líquida relativamente não-misturada, adjacente à bolha, para o seio da massa líquida bem-misturada
- 4 – Transporte do soluto através do seio líquido para uma segunda região líquida relativamente não-misturada, que circunda as células

5 – Transporte através da segunda região líquida não-misturada, associada com as células

6 – Transporte difusivo para o floco celular, micélios, ou partículas sólidas

7 – Transporte através do pacote celular e para a região das reações intracelulares

O sistema estudado neste trabalho compreende as etapas de 1, 2, 3 e parte da etapa 4, sendo que, após o oxigênio ser misturado na massa líquida na forma de OD, ele é capturado pelas bolhas de nitrogênio gasoso, introduzidas através de borbulhamento sub-superficial.

Através de trabalho experimental, seguido de modelação matemática, procurou-se entender e quantificar, de forma mais objetiva, os parâmetros cinéticos envolvidos nos processos desse tipo.

2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2.1. Os fatores de correção aplicados ao tratamento aeróbio de águas residuárias

A escolha dos equipamentos de aeração é normalmente determinada em relação à água limpa, em condições padrão de temperatura e pressão. A razão entre os valores dos parâmetros cinéticos da água sob processo e da água limpa determina os valores dos parâmetros de correção. A seguir é apresentada a relação generalizada dos fatores de correção:

$$\text{Parâmetro de correção} = \frac{\text{parâmetro com água sob condições de processo}}{\text{parâmetro com água Limpa}}$$

Para os sistemas aeróbios de tratamento de água residuária, são conhecidos cinco principais parâmetros: alfa (α), beta (β), teta (θ), tau (τ) e omega (Ω). Alfa (α) e beta (β) são fatores influenciados pelos efeitos característicos da água sob condições de processo, sendo que alfa corrige o coeficiente volumétrico global de transferência de massa ($K_L a$) e beta corrige a concentração de saturação (C_S). Teta (θ) e tau (τ) corrigem os efeitos da temperatura para $K_L a$ e para C_S , respectivamente, e Omega (Ω) corrige o efeito da pressão para C_S . A American Society of Civil Engineers – ASCE - (1984) utiliza esses parâmetros com as mesmas nomenclaturas.

TABELA 1. Resumo dos fatores de correção do coeficiente volumétrico de transferência de oxigênio e da concentração de saturação do oxigênio na água.

Fator de Correção	Provoca efeito sobre a(s)	Parâmetro Modificado
Alfa (α)	Características da água sob condições de processo	Coeficiente de Transferência (K_{La})
Beta (β)	Características da água sob condições de processo	Concentração de Saturação (C_s)
Teta (θ)	Temperatura	Coeficiente de Transferência (K_{La})
Tau (τ)	Temperatura	Concentração de Saturação (C_s)
Omega (Ω)	Pressão	Concentração de Saturação (C_s)

Fonte: Aeration - A Wastewater Treatment Process – ASCE (1988)

2.1.1. Os parâmetros teta (θ), tau (τ) e omega (Ω)

2.1.1.1. Teta

Baseado na Lei de Arrhenius, teta, para condição de temperatura padrão (20°C), é definido como:

$$\theta^{(T-20)} = \frac{K_L a_T}{K_L a_{20}} \quad (4)$$

Em que:

$K_L a_T$ = Coeficiente volumétrico de transferência de massa para água sob condições de processo à temperatura T

$K_L a_{20}$ = Coeficiente volumétrico de transferência de massa para água limpa à temperatura de 20°C

2.1.1.2.Tau

Tau define a razão entre a concentração de saturação na temperatura da experimentação e a concentração de saturação padrão a 20°C:

$$\tau = \frac{C_{sT}}{C_{s20}} \quad (5)$$

Não há consenso sobre a confiabilidade dos valores de tau. Aconselha-se trabalhar com temperatura para a água limpa próxima à temperatura sob condições de processo (ASCE, 1988).

2.1.1.3.Omega (Ω)

$$\Omega = \frac{C_s(p_b)}{C_s(p_s)} = \frac{p_b + \gamma_{wT}d_e - p_{vT}}{p_s + \gamma_{wT}d_e - p_{vT}} \quad (6)$$

Em que:

$C_s(p_b)$ = Concentração de saturação de OD à pressão atmosférica nas condições experimentais

$C_s(p_s)$ = Concentração de saturação de OD à pressão padrão total de 1atm com umidade relativa de 100%

p_b = pressão atmosférica nas condições experimentais

p_s = pressão padrão total de 1atm com umidade relativa de 100%

γ_{wT} = densidade de massa da água à temperatura T

p_{vT} = pressão de vapor saturado à temperatura T da água

d_e = profundidade da saturação efetiva ao tempo infinito

Quando a profundidade do reator é inferior a 6m, a eq.(6) pode ser simplificada:

$$\Omega = \frac{C_s(p_b)}{C_s(p_s)} = \frac{p_b}{p_s} \quad (7)$$

Levando-se em conta os três fatores de correção, teta (θ), tau (τ) e omega (Ω), referentes à temperatura e pressão, a eq.(3) pode ser complementada em termos da pressão e temperatura padrão (20°C):

$$\frac{dC}{dt} = K_L a_{20} \alpha \theta^{(T-20)} (\Omega \tau \beta C_{s(20)} - C) \quad (8)$$

2.1.2. Os parâmetros alfa (α) e beta (β)

Segundo a ASCE (1988), os valores de alfa e beta são necessários para descreverem a influência das características do lodo misturado (substâncias dissolvidas e sólidos suspensos nas águas residuárias) comparado à capacidade de transferência do equipamento de aeração para a água limpa. Geralmente, as medições de alfa e beta são realizadas quando as velocidades de transferência de campo podem ser comparadas com as velocidades de transferência padrão, para a água limpa.

Alfa (α) e beta (β) foram explicitados e determinados neste trabalho. A determinação dos parâmetros de correção é dada pela razão entre os parâmetros da água sob condições de processo e os mesmos parâmetros com a água limpa. Como se trata de uma *razão*, considerando que, neste trabalho, as condições de temperatura e pressão em laboratório foram as mesmas para a água limpa e para a água sob condições de processo, *não* foi necessária a utilização dos fatores θ , Ω e τ , responsáveis pela padronização da temperatura e pressão.

2.1.2.1.O parâmetro de correção alfa (α)

Alfa pode ser definido como:

$$\alpha = \frac{K_L a' \text{ na água sob condição de processo}}{K_L a \text{ na água Limpa}} \quad (9)$$

Segundo a publicação da ASCE (1988), vários fatores podem influenciar a determinação do parâmetro de correção alfa (α): Presença de surfactantes, turbulência, potência introduzida por unidade de volume, geometria do reator, grau exigido de tratamento, tamanho e distribuição das bolhas, relação geométrica entre o reator e os dispositivos de aeração e outros fatores;

2.1.2.2.O parâmetro de correção beta (β)

Beta pode ser definido como:

$$\beta = \frac{C_s' \text{ na água sob condição de processo}}{C_s \text{ na água Limpa}} \quad (10)$$

Em que:

C_s' = concentração de equilíbrio na água sob condições de processo

Vários autores se utilizam desta forma de abordagem: **Clark *et al.* (1971)**, **Metcalf & Eddy (1991)**; **Viessman & Hammer (1998)**.

2.2. Inclusão de alfa e beta na equação diferencial clássica de reoxigenação

Baseada em **Adeney & Becker (1919)**, a equação de transferência de gases pouco solúveis em água é dada por:

$$\frac{dC}{dt} = K_L \frac{A}{V} (C_s - C) \quad (11)$$

Em que:

K_L = coeficiente global de transferência de massa

A = área de interface através da qual o gás é difundido

V = volume líquido

O termo $K_L \frac{A}{V}$ é substituído por um fator de proporcionalidade, conhecido como coeficiente volumétrico global de transferência de massa ($K_L a$), que está relacionado às condições existentes de exposição do gás no líquido. “ a ” substitui $\frac{A}{V}$, que corresponde à razão entre a área de interface através da qual o gás é difundido e o volume líquido por onde esse gás é difundido. K_L é o coeficiente global de transferência de massa.

A eq.(11) pode então ser representada pela eq.(1):

$$\frac{dC}{dt} = K_L a (C_s - C) \quad (1)$$

Com a condição inicial,

$$t = 0 \rightarrow C = C_0$$

Integra-se a eq.(1):

$$C = C_s + (C_0 - C_s)e^{-K_L a t} \quad (2)$$

A determinação dos parâmetros para a água limpa, K_{La} e C_s , pode ser realizada da maneira clássica (MAXWELL & HOLLEY, 1969; SCHMIT, THAYER E REDMON, 1975; LAKIN & SALZMAN, 1977).

Para águas residuárias contendo sais, matéria particulada e agentes tenso-ativos:

$$\frac{dC}{dt} = \alpha K_L a (\beta C_s - C) \quad (3)$$

Alfa é o fator de correção que multiplica o coeficiente volumétrico de transferência de oxigênio e beta é o fator de correção que multiplica a concentração de saturação da água em condições específicas de temperatura, pressão e salinidade.

2.3.Considerações sobre o parâmetro de correção alfa (α)

Observando a **eq.(9)**, que define o parâmetro de correção alfa, nota-se que o numerador é representado por K_{La}' , que pode possuir dois sentidos distintos: 1) pode ser K_{La} (que é o denominador da **eq.(9)**) modificado pela presença de substâncias que alteram a estrutura da interface fluido-fluido, como surfactantes e hidrocarbonetos, nesse caso há, realmente, uma modificação efetiva do coeficiente volumétrico de transferência (**item 2.3.2**); 2) ou pode não haver a alteração do coeficiente volumétrico, nesse caso, o valor de K_{La}' é influenciado por fontes e/ou sumidouro de OD, situação que será denominada modificação “aparente” de K_{La} (**item 2.3.1**).

✓ 2.3.1.Modificação APARENTE de K_{La} , provocada por fontes e/ou sumidouros de oxigênio

A determinação dos fatores de correção merece os devidos cuidados conceituais, necessários para uma resposta adequada dos sistemas de tratamento. Para tanto, é imprescindível a utilização racional das leis de conservação de energia e matéria.

A aplicação do balanço de massa e/ou energia, ferramenta básica para um bom projeto na área de engenharia de processos, tem sido substituída pelas velhas “receitas de bolo”, que muitas vezes geram respostas desastrosas para sistemas mal dimensionados.

Nos fenômenos ambientais relacionados ao gás oxigênio, componentes que fornecem oxigênio dissolvido ao seio líquido são comumente denominados *fonte*, ou, quando retiram oxigênio do seio líquido, *sumidouro*.

Uma abordagem clássica e geral para fenômenos envolvendo água residuária é discutida em **Clark *et al.* (1971), Metcalf & Eddy (1991), Viessman & Hammer (1998)**. Tais autores apresentam o balanço de massa do OD em um reator semibatelada (batelada uniforme, para a água em estado líquido, e contínuo muito bem misturado, para o gás oxigênio), sujeito ao consumo microbiano como:

$$\frac{dC}{dt} = K_L a (C_s - C) - r_m \quad (11)$$

A segunda parcela, do segundo membro da **eq.(11)**, é a parcela que representa o consumo microbiano. Nesse caso, o principal responsável pelo consumo de oxigênio dissolvido é a população microbiana aeróbia.

2.3.2.Modificação EFETIVA de $K_L a$ provocada por alguns tipos de substâncias presentes na água

A presença de alguns tipos de substâncias na água, como surfactantes e hidrocarbonetos, pode alterar a estrutura da interface fluido-fluido, produzindo mudanças significativas nos valores do coeficiente volumétrico de transferência. A presença desses compostos pode, efetivamente, modificar a estrutura física da interface, refletindo em alterações nos valores dos parâmetros.

Para o caso em que há a presença de fontes e/ou sumidouros de OD no sistema (**item 2.3.1**), K_{La} não se altera. O que ocorre é a participação combinada do coeficiente volumétrico de transferência de oxigênio, juntamente com os coeficientes responsáveis pelo fornecimento ou retirada de oxigênio do sistema. Como exemplos de coeficientes de retirada de OD podem ser citados os coeficientes de desoxigenação, que quantificam: i) o consumo microbiano do OD, ii) oxidantes químicos que consomem o OD do seio líquido, iii) o processo de stripping, que retira o OD do sistema por interações físicas. Nesse caso K_{La}' não representa o coeficiente volumétrico de transferência (K_{La}), *modificado* por mudanças na estrutura da interface, mas sim K_{La} *combinado* com outros coeficientes gerados pelas fontes (coeficientes de reoxigenação) e/ou sumidouros (coeficientes de desoxigenação).

Portanto, quando há a presença de fontes e/ou sumidouros de OD, K_{La}' é resultado da *combinação* de K_{La} com outros coeficientes. Quando há a presença de substâncias que possam alterar a estrutura na interface fluido-fluido, K_{La}' é resultado da *modificação* efetiva de K_{La} , ou seja, K_{La}' é o próprio coeficiente volumétrico.

Alguns estudos de caso sobre a influência de substâncias que modificam a estrutura da interface gás-líquido são resumidos abaixo:

Zieminski et al. (1967) analisaram o comportamento de bolhas de ar em solução aquosa diluída e descobriram que os valores do coeficiente volumétrico de transferência de massa aumentaram na presença do ácido di-carboxílico e do álcool alifático.

Zieminski & Lessard (1969) estudaram o efeito de aditivos químicos no desempenho de um dispositivo de contato entre ar e água e atribuíram o aumento da velocidade de transferência de oxigênio ao aumento da área superficial de contato.

Koide *et al.* (1976) analisaram a transferência de massa de bolhas isoladas em soluções aquosas contendo surfactantes e verificaram que o valor do coeficiente volumétrico de transferência da massa diminuiu na presença de tais compostos.

× **Kawase & Ulbrecht (1982)** estudaram o efeito de surfactante sobre a velocidade terminal de bolhas gasosas e sobre a velocidade de transferência de massa em fluidos não-newtonianos e observaram que os valores da velocidade terminal das bolhas e do coeficiente volumétrico de transferência diminuíram na presença do surfactante.

× **Gurol & Nekouinaini (1985)** estudaram o efeito de substâncias orgânicas sobre a velocidade de transferência de massa na aeração por bolhas e relataram que os valores do o coeficiente volumétrico de transferência de massa haviam decrescido com a presença de compostos com superfície ativa, mas aumentado com a presença de álcoois e ácidos carboxílicos.

× **Weng *et al.* (1997)** estudaram o efeito do óleo de soja sobre a transferência de oxigênio na produção de penicilina e descobriram que o óleo de soja é um bom inibidor de espuma. Observou também que o valor da velocidade de transferência diminuiu.

✓ **Leu *et al.* (1997)** estudaram os efeitos de surfactantes e de sólidos suspensos sobre a velocidade de transferência de oxigênio e perceberam que os valores do coeficiente volumétrico de transferência de oxigênio diminuíam com o mínimo aumento das concentrações de surfactantes e de sólidos suspensos.

2.4. Modelos de transferência gasosa

No presente trabalho analisa-se o comportamento de um reator semicontínuo com borbulhamento sub-superficial de ar; no entanto, a entrada de oxigênio via reoxigenação superficial também existe. Portanto, K_La descreve tanto a entrada de OD provocada pela ação do dispositivo de aeração sub-superficial, como também a entrada de oxigênio produzida pelo contato da atmosfera com a superfície líquida.

Conseqüentemente, dois tipos de transferência de oxigênio ocorrem: a) a entrada de OD via reoxigenação sub-superficial; b) a entrada de OD via reoxigenação superficial.

Este item apresentará algumas das principais teorias de transporte de massa que propõe explicar o coeficiente global de transferência de massa (K_L), parâmetro que, multiplicado por “a” (em que $a = \frac{A}{V}$ - ver **Item 2.2**), compõe o coeficiente volumétrico global de transferência (K_La).

Cinco grandes modelos conceituais norteiam o campo da reoxigenação superficial através de dois troncos clássicos: teorias baseadas em filmes superficiais (LEWIS & WHITMAN, 1924) e teorias baseadas na renovação superficial (HIGBIE, 1935; DANCKWERTS, 1951). Posteriormente dois importantes modelos na linha da difusão turbulenta foram desenvolvidos: difusividade turbilhonar (KING, 1966), estrutura turbilhonar (FORTESCUE & PEARSON, 1967) e teoria cinética (KRENKEL & ORLOB, 1962).

As teorias de Lewis & Whitman (1924) e de Higbie (1935) serão apresentadas com maior nível de detalhamento. A primeira teoria atribui ao processo de transferência de massa o fenômeno da difusão molecular, já a segunda começa a

considerar a turbulência como fenômeno importante, através de considerações estatísticas sobre elementos fluidos superficiais de mesma idade, que diferentemente da teoria do duplo filme, renovam-se em intervalos de tempo determinados, não permitindo que os gases dissolvidos tenham tempo suficiente para penetrar no filme fluido e estabelecer um perfil linear de concentração.

2.4.1. Teorias baseadas em filmes superficiais

Lewis & Whitman (1924), propuseram uma teoria para explicar os mecanismos de absorção de um gás por um líquido. Nesse modelo, quem governa o processo é a difusão molecular através de dois filmes viscosos presentes na superfície. Um filme é formado pelo gás e o outro pelo líquido. Externamente aos filmes viscosos o processo de transporte é tipicamente turbulento; a intensa mistura ocasionada na região turbulenta sugere a hipótese de que os gradientes de concentração são desprezíveis nessas regiões, externas aos filmes.

A **Figura 3** esquematiza a proposta de Whitman:

FIGURA 3 – Representação esquemática da teoria de Whitman dos dois filmes para transferência gasosa. Consideram-se as concentrações líquida e gasosa em equilíbrio na interface, como definido pela Lei de Henry. Os gradientes nos filmes controlam a velocidade da transferência gasosa entre os fluidos.

Fonte modificada: Levenspiel (1999)

Matematicamente, a transferência através do filme *líquido* pode ser representada por:

$$J_l = k_l(C_i - C_l) \quad (12)$$

Em que:

J_l = fluxo de massa do volume líquido para a interface

k_l = velocidade de transferência de massa no filme líquido viscoso

C_i = concentração do soluto na interface ar-água

C_l = concentração do soluto no volume líquido

A transferência através do filme *gasoso* pode ser representada como:

$$J_g = \frac{k_g}{RT_a} (p_g - p_i) \quad (13)$$

J_g = fluxo de massa da interface ao volume gasoso

k_g = velocidade de transferência de massa no filme gasoso viscoso

p_g = pressão parcial do soluto no volume gasoso

p_i = pressão parcial do soluto na interface ar-água

T_a = temperatura absoluta (K)

R = constante universal dos gases

A teoria do duplo filme afirma que existe um equilíbrio na *interface* gás-líquido (ar-água). Essa consideração remete à Lei de Henry:

$$p_i = H_e C_i \quad (14)$$

Em que:

H_e = Constante de Henry

Com o objetivo de se eliminarem as condições desconhecidas na interface, são combinadas as equações (12), (13) e (14), levando à conhecida relação:

$$\frac{1}{K_L} = \frac{1}{k_l} + \frac{RT_a}{H_e k_g} \quad (15)$$

Em que:

K_L = velocidade global de transferência através da interface gás-líquido

A primeira parcela do segundo membro da eq.(15) indica a resistência exercida pela fase líquida, enquanto a segunda parcela do segundo membro da eq.(15) descreve a resistência exercida pela fase gasosa. Para gases pouco solúveis, como o gás oxigênio em água, a resistência da fase gasosa pode ser desprezada e a eq.(15) pode ser simplificada:

$$\frac{1}{K_L} \cong \frac{1}{k_l} \quad \therefore \quad K_L \cong k_l$$

Para processos em que há a predominância da resistência do filme líquido, a relação do coeficiente de transferência de massa (K_L) com o coeficiente de difusão molecular (D_m) pode ser conseguida com aplicação da equação da advecção-difusão combinada com a primeira lei de Fick.

Considerando regime permanente e unidimensional, com a ausência de termos advectivos e sem a presença de fontes e/ou sumidouros:

$$\frac{d^2C}{dy^2} = 0 \tag{16}$$

Considerando que a difusão ocorre apenas no filme líquido, de espessura δ , as condições inicial e de contorno são:

$$C = C_G \quad \text{em } y = 0$$

$$C = C_l \quad \text{em } y = \delta$$

Em que:

C_G = concentração do gás dissolvido na massa líquida, correspondente ao equilíbrio sob uma pressão parcial p_g .

Baseada nas condições inicial e de contorno impostas, soluciona-se a **eq.(16)**:

$$C = C_G + \frac{y}{\delta} (C_l - C_G) \quad (17)$$

Aplicando a primeira lei de Fick na **eq.(17)** obtém-se a relação:

$$J = -D_m \frac{dC}{dy} = -\frac{D_m}{\delta} (C_l - C_G) \quad (18)$$

Em que:

D_m = coeficiente de difusividade molecular

Sabendo que o fluxo de massa do gás dissolvido para o seio líquido pode ser expresso como:

$$J = K_L (C_G - C_l) \quad (19)$$

E, finalmente, relacionando as equações (18) e (19), determina-se a expressão que estabelece a relação entre o coeficiente de transferência de massa (K_L) e o coeficiente de difusão molecular (D_m):

$$K_L = \frac{D_m}{\delta} \quad (20)$$

Lewis & Whitman observaram a maior resistência do filme líquido controlando a velocidade de transferência. **Matter-Müller *et al.* (1969) apud Barbosa (1989)** afirmam que o processo de difusão molecular do oxigênio, e de substâncias orgânicas não polares, no ar, é aproximadamente mil vezes maior do que a difusão na água, comprovando que a velocidade de transferência de substâncias dessa natureza é controlada quase que exclusivamente pela resistência da fase líquida.

Levenspiel (1999) analisa o efeito de reações químicas no processo de transferência. Além das parcelas de resistência física das fases líquida e gasosa, o autor também considera a resistência exercida pelas reações químicas, presentes no corpo principal do líquido. Em casos extremos: para reações infinitamente rápidas, o processo de transferência de massa é determinado pelas resistências das fases líquidas e/ou gasosas. Em reações infinitamente lentas o fator controlador da transferência é a velocidade da reação química.

2.4.2. Teorias baseadas na renovação superficial

Os modelos dos filmes estagnados diferem substancialmente dos modelos de renovação, porque, nos últimos, os elementos da interface são continuamente substituídos por elementos das camadas adjacentes inferiores.

Higbie (1935) sugeriu que num primeiro estágio há a penetração do gás através de um filme estagnado, por um curto período de tempo (t_e), seguido da renovação imediata do filme.

A **Figura 4** ilustra o processo:

FIGURA 4 – Desenho esquemático para a teoria da penetração de HIGBIE. É mostrado o turbilhão emergindo do líquido agitado, permanecendo exposto à fase gasosa por um intervalo t_e e mergulhando novamente para as camadas mais profundas.

Fonte: Barbosa (1989)

Higbie (1935) propôs um modelo de difusão molecular transiente e unidimensional, descrito pela equação diferencial (21):

$$\frac{\partial C}{\partial t} = D_m \frac{\partial^2 C}{\partial y^2} \quad (21)$$

As condições inicial e de contorno para a eq.(21) são:

$$C = C_L \quad \text{para } t = 0$$

$$C = C_S \quad \text{em } y = 0, \quad \text{para } t > 0$$

$$C = C_L \quad \text{quando } y \rightarrow \infty$$

Solucionando a eq.(21):

$$\frac{C_s - C}{C_s - C_l} = \operatorname{erf}\left(\frac{y}{2\sqrt{D_m t}}\right) \quad (22)$$

Aplica-se a primeira lei de Fick à eq.(22) e determina-se a taxa *instantânea* de transporte:

$$J = -D_m \left(\frac{\partial C}{\partial y} \right)_{y=0} = \sqrt{\frac{D_m}{\pi t}} (C_s - C_l) \quad (23)$$

Com o objetivo de se determinar a taxa *média* de transporte, considerou-se uma função de distribuição das idades dos elementos líquidos superficiais, $f(t)$, que possui a propriedade:

$$\int_0^{\infty} f(t) dt = 1 \quad (24)$$

A função de distribuição das idades, $f(t)$, é delimitada a partir dos postulados de Higbie (1935):

$$\begin{aligned} f(t) &= 1/t_e & \text{para } 0 \leq t \leq t_e \\ f(t) &= 0 & \text{para } t > t_e \end{aligned}$$

Em que:

t_e = tempo médio de permanência de uma parcela de fluido na interface

A taxa *média* temporal para o transporte de massa por unidade de área pode ser definida pela relação:

$$\bar{J} = \frac{\int_0^{\infty} J f(t) dt}{\int_0^{\infty} f(t) dt} \quad (25)$$

Substituindo a eq.(23) e eq.(24) na eq.(25), obtém-se:

$$\bar{J} = \frac{\frac{1}{t_e} \int_0^{t_e} (C_s - C_l) \sqrt{\frac{D_m}{\pi t}} dt}{1}$$

Solucionado a integral da relação acima:

$$\bar{J} = 2(C_s - C_l) \sqrt{\frac{D_m}{\pi t_e}} \quad (26)$$

E, lembrando que $\bar{J} = K_L(C_s - C_l)$, eq.(20):

$$K_L = 2 \sqrt{\frac{D_m}{\pi t_e}} \quad (27)$$

Para **Higbie (1935)**, todos elementos de fluido têm o mesmo tempo de permanência na interface. **Danckwerts (1951)** modificou a abordagem anterior através da consideração de que os elementos de fluido alcançam e deixam a superfície aleatoriamente, com tempos de permanência diferentes e organizando-se como a função de distribuição:

$$f(t) = re^{-rt} \quad (28)$$

Em que:

r = taxa média de renovação superficial

Também, para **Danckwerts (1951)**, a probabilidade de um elemento superficial ser substituído é independente da idade ou do tempo de exposição do fluido; portanto, para a fase líquida

$$k_l = (D_l r_l)^{1/2} \quad (29)$$

e da mesma forma, para a fase gasosa

$$k_g = (D_g r_g)^{1/2} \quad (30)$$

Em que:

D_l = Coeficiente de difusão na fase líquida

D_g = Coeficiente de difusão na fase gasosa

r_l = taxa média de renovação superficial na fase líquida

r_g = taxa média de renovação superficial na fase gasosa

Chapra (1997) destaca que a principal diferença entre o modelo baseado em dois filmes e o modelo de renovação superficial está no expoente dos coeficientes difusivos. Enquanto no modelo dos dois filmes a velocidade de transferência de massa (ou coeficientes de transferência) é proporcional ao coeficiente difusivo elevado ao expoente 1 (D^1), nos modelos baseados na renovação superficial, a velocidade de transferência é proporcional à raiz quadrada do coeficiente difusivo ($D^{0,5}$).

De fato, a difusão molecular exerce menor influência quando a turbulência junto à superfície passa a ser significativa. É o caso dos modelos de renovação superficial.

2.4.3. Modelos de Penetração de Filmes

Dobbins (1956), e Marchello (1958) aplicaram a equação diferencial da difusão (com o mesmo formato da eq.(21)) apenas ao filme superficial, considerando a concentração na massa líquida constante.

Os autores supõem a existência de um filme com espessura L_y que absorve o oxigênio por difusão, mas com os elementos fluidos em contínua renovação devido ao movimento turbulento. As idades dos elementos são as mesmas que as de Danckwerts.

A velocidade de transferência no seio líquido pode ser dada por:

$$K_L = (D_m r)^{1/2} \coth \left[\left(\frac{r L_y}{D_m} \right)^{1/2} \right] \quad (31)$$

Em que:

L_y = espessura do filme

Algumas considerações podem ser feitas em relação à taxa média de renovação superficial r :

$$r \rightarrow \infty \quad K_L \propto (D_m)^{1/2}$$

$$r \rightarrow 0 \quad K_L \propto D_m$$

Quando a taxa de renovação superficial tende ao infinito, não dando tempo suficiente para a formação de um filme, o modelo comporta-se da mesma forma que as teorias baseadas na renovação superficial. Em contrapartida, quando a taxa de renovação tende à zero, o modelo de **Dobbins (1956)** apresenta comportamento semelhante à teoria do duplo filme.

✓ 2.4.4. Modelos de Difusividade Turbilhonar

King (1966) propôs que o transporte de massa na interface não depende somente da difusividade molecular. A difusividade turbilhonar deveria ser também considerada no processo de transferência: em menor escala na região superficial (amortecimento da interface) e em maior escala no seio da massa líquida, permitindo a renovação superficial:

$$\frac{\partial C}{\partial t} = (D_m + D_e) \frac{\partial^2 C}{\partial y^2} \quad (32)$$

$$D_e = a y^n \quad (33)$$

Em que:

D_e = coeficiente de difusividade turbilhonar

y = profundidade a partir da superfície – distância à interface

a e n = parâmetros independentes do tempo

Com a condição inicial e de contorno:

$$C = C_L \quad \text{para} \quad t = 0 \quad \text{e} \quad y > 0$$

$$C = C_S \quad \text{para} \quad t > 0 \quad \text{e} \quad y = 0$$

$$C = C_L \quad \text{para} \quad t > 0 \quad \text{e} \quad y \rightarrow \infty$$

As soluções analíticas da eq.(32) combinadas com a eq.(33), para a condição inicial e de contorno impostas, ficam restritas apenas a alguns casos especiais. Em um primeiro caso considera-se longos tempos de exposição para um grande valor do coeficiente n :

$$K_L = D_m^{\left(1-\frac{1}{n}\right)} \frac{a^{\left(1+\frac{1}{n}\right)}}{\pi} \operatorname{sen}\left(\frac{\pi}{n}\right) \quad (34)$$

Num segundo caso consideram-se pequenos valores de t e a , gerando a conhecida expressão:

$$K_L = \sqrt{\frac{D_m}{\pi t}} \quad (35)$$

Segundo **Barbosa (1989)**, o modelo de King, ao propor um perfil contínuo de difusividade turbulenta, elimina a necessidade da hipótese de um filme fluido.

2.4.5. Modelos de Estrutura Turbilhonar

Fortescue & Pearson (1967), supõem que o processo de transferência de massa seja desenvolvido por turbilhões de larga escala. Imaginaram um conjunto de células horizontais retangulares com circulação alternada.

Essas células movimentam-se na interface de acordo com a equação diferencial da Advecção-Difusão para escoamento bidimensional e permanente:

$$u(x, y) \frac{\partial C}{\partial x} + v(x, y) \frac{\partial C}{\partial y} = D_m \left[\frac{\partial^2 C}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 C}{\partial y^2} \right] \quad (36)$$

Através de solução numérica para condições de contorno específicas, determina-se o coeficiente de transferência:

$$K_l = 1,46 \left(\frac{D_m \overline{u'}}{L} \right)^{1/2} \quad (37)$$

Em que:

L = Dimensão da célula

$\overline{u'}$ = flutuação média longitudinal do componente da velocidade

O modelo apresentado acima lança mão de soluções numéricas. Com os atuais recursos computacionais disponíveis, mais acessíveis e menos onerosos, a opção por soluções numéricas torna-se muito vantajosa.

2.4.6. Modelos da Teoria Cinética

Krenkel & Orlob (1962), em analogia com a teoria da energia de ativação, propuseram um modelo que estabelece uma relação de proporcionalidade:

$$K_L \propto \left(\frac{RT}{2\pi M} \right)^{1/2} \times \exp \left(- \frac{M \frac{v_0^2}{2}}{RT} \right) \quad (38)$$

Em que:

v_0 = velocidade da molécula gasosa atingindo a superfície líquida

M = massa molecular

2.5.Diferentes abordagens aplicadas a reatores operados em batelada seqüencial (SBR)

2.5.1.Abordagem não-convencional

A literatura técnica costuma utilizar amplamente a **eq.(1)** na determinação do coeficiente volumétrico global de transferência de oxigênio (K_La), para quaisquer sistemas de aeração, seja através de dispositivos submersos, seja através de misturadores superficiais. Nesses sistemas podem existir a predominância dos processos de transferência gasosa via ação sub-superficial, que acontecem no corpo da massa líquida, ou via processos de transferência superficial, através das trocas gasosas entre a atmosfera e a superfície líquida.

De maneira geral, a literatura técnica tem reportado resultados satisfatórios com a aplicação da equação clássica de reoxigenação (**eq.(1)**), como, por exemplo, a **ASCE (1984)**. No entanto, alguns autores vêm questionando essa forma de abordagem.

Liao & Lee (1996), Oliveira & Franca (1998); Chern *et al.* (2001) separaram o fenômeno de transferência em duas zonas distintas, uma superficial e outra sub-superficial. Na zona sub-superficial, onde há a presença de bolhas de ar ascendentes, consideraram como significativa a variação da concentração de OD ao longo da profundidade do reator. Já para a reoxigenação superficial, o termo coincidiu com a abordagem clássica representada pela **eq.(1)**.

Matematicamente, o modelo pode ser descrito pela **eq.(39)**

$$\frac{dC}{dt} = \left[\frac{1}{Z} \int_0^Z K_L a (C_s^I - C(t, h)) dz \right] + K_L a_s (C_s^A - C(t)) \quad (39)$$

Em que:

Z = nível da água no reator

$K_L a$ = coeficiente volumétrico global de transferência de oxigênio na reoxigenação sub-superficial

$K_L a_s$ = coeficiente volumétrico global de transferência de oxigênio na reoxigenação superficial

C_s^I = concentração de saturação do oxigênio na interface entre a bolha e o líquido

C_s^A = concentração de saturação do oxigênio dissolvido sob pressão atmosférica

$C(t, h)$ = concentração de oxigênio dissolvido – termo dependente do tempo e, neste caso, também da altura do reator

Percebe-se que o modelo utiliza dois coeficientes volumétricos de transferência distintos e duas regiões de saturação distintas.

Liao & Lee (1996) observaram que, quando há a presença de reações químicas muito rápidas durante o processo, o modelo que considera a variação da concentração de oxigênio dissolvido, ao longo da profundidade do reator, pode produzir grandes discrepâncias na estimativa de resposta de OD nas aplicações para um SBR, em relação às abordagens convencionalmente utilizadas.

Chern *et al.* (2001), analisando o comportamento de um SBR, verificaram que para determinadas concentrações de impurezas e para diferentes vazões, os valores do fator de correção alfa, calculados pelo modelo da ASCE, diferem do modelo das duas zonas: os valores de alfa da ASCE são maiores na zona das bolhas e menores na zona superficial, se comparados com o modelo de Chern. **Chern *et al.* (2001)** verificaram também que a adição de impurezas no reator reduz a velocidade de transferência na zona de bolhas ($\alpha < 1$), mas na presença de surfactantes podem elevar a velocidade de transferência na zona de reoxigenação superficial ($\alpha > 1$).

2.5.2. Abordagem clássica com correções

Brow & Baillod (1982) propuseram correções no modelo descrito pela eq.(1).

Relembrando a equação clássica:

$$\frac{dC}{dt} = K_L a (C_s - C) \quad (1)$$

Afirmam que a concentração de saturação tendendo ao infinito ($C_{s\infty}$) é somente verdadeira para casos de reoxigenação superficial. Para situações de reoxigenação sub-superficial, em que a concentração de equilíbrio sofre oscilações em torno da concentração de saturação, **Brow & Baillod (1982)** sugerem a seguinte correção de $K_L a$:

$$K_L^E a = \frac{K_L a}{1 - \frac{K_L a}{2\Phi}} \quad (40)$$

Em que:

$K_L^E a$ = coeficiente de transferência de massa efetivo

Φ = coeficiente de oxigenação

O coeficiente de oxigenação (Φ) pode ser encontrado por

$$\Phi = \frac{\left(\frac{M_o}{M_a} \right) G_F Y_d}{C_{S\infty} V} \quad (41)$$

Em que:

M_o = massa molecular do oxigênio

M_a = massa molecular do ar

G_F = velocidade mássica de entrada do gás oxigênio no sistema

Y_d = fração molar do gás oxigênio na entrada do sistema (gás seco)

$C_{S\infty}$ = concentração de saturação no tempo infinito

Modelos mais refinados de sub-superfície fornecem um desprezível aumento na acurácia dos valores dos parâmetros. Por esse motivo o presente trabalho utilizará a equação empírica clássica, representada pela eq.(1), sem a correção sugerida pela eq.(41).

2.6. Trabalhos recentes realizados na Escola de Engenharia de São Carlos, Universidade de São Paulo, que motivaram a realização do presente estudo

Giorgetti *et al.* (1995) analisaram os coeficientes de transferência de massa no fenômeno da reoxigenação e desoxigenação da água residuária em um reator operado em batelada sequencial (SBR). Determinaram os parâmetros cinéticos envolvidos no processo diferentemente da maneira tradicional, que compara a água residuária com dados conhecidos padrão na água limpa. O modelo proposto foi

$$\frac{dC}{dt} = K'(C_s - C) - K''C_s \quad (42)$$

Em que:

K' = coeficiente de reoxigenação da água

C_s = concentração de saturação da água limpa

K'' = coeficiente de desoxigenação provocada pelo consumo microbiano

O parâmetro K' é determinado na fase exponencial da reoxigenação. K'' é determinado na fase de desoxigenação, quando a injeção de ar no reator é cancelada e o consumo de OD ocorre através da ação microbiológica. O valor de C_s é tabelado e conhecido para condições específicas de temperatura, pressão e concentração. A essência do trabalho era explicitar os parâmetros alfa e beta, estabelecendo uma

relação clara entre o balanço de massa e os parâmetros envolvidos no processo. As análises estatísticas validaram o modelo proposto na experimentação.

Silveira, A. (1999) desenvolveu um trabalho que propôs desenvolver metodologia para determinação do coeficiente de transferência térmica na interface água-ar. O ensaio consistia no resfriamento de uma massa líquida pré-aquecida em um tanque, sob condições de turbulência impostas por um agitador mecânico. Na primeira parte da pesquisa, o autor determinou os valores do coeficiente de transferência térmica na interface pela maneira clássica, baseada na observação do resfriamento transiente da massa líquida. Numa segunda etapa, foi desenvolvida uma metodologia alternativa para a determinação do coeficiente de transferência, utilizando-se valores medidos em condições de regime permanente, com a presença de uma fonte de calor conhecida, imersa no líquido.

No presente trabalho será utilizada uma combinação entre os métodos do regime permanente e transiente (método clássico), aplicados ao fenômeno de transferência de massa na interface ar-água. A opção por tal abordagem é resultado da impossibilidade de cálculo pelo método do regime transiente, exclusivamente, porque na modelação matemática é gerada uma situação em que o número de incógnitas viria a ser maior do que o número de equações.

O problema matemático ocorreu, porque, inicialmente, seria utilizada a fase de desoxigenação para o cálculo do parâmetro do sumidouro de OD. Como a reoxigenação superficial não foi completamente eliminada, havia, na fase de desoxigenação, o fenômeno da reoxigenação superficial.

3.INSTRUMENTAÇÃO – MEDIDORES CAPILARES DA VAZÃO DO AR E DO NITROGÊNIO GASOSO

Foram construídos dois sistemas de tubos capilares, denominados pelo autor de “medidores capilares de vazão”. Um instrumento mede a vazão de ar e o outro mede a vazão de nitrogênio gasoso. Os instrumentos são ligados a dois manômetros diferenciais, e, desta forma, uma determinada diferença de pressão produzida no manômetro corresponde a uma determinada vazão. Nos experimentos, a vazão de ar foi constante e fixada em 1,4 L/min. Três vazões diferentes foram usadas para o nitrogênio gasoso: 0,4 L/min, 0,8 L/min e 1,4 L/min.

A opção da construção dos manômetros diferenciais conectados a tubos capilares ocorreu pela necessidade de se produzir uma diferença de pressão significativa, que pudesse ser facilmente lida, já que as vazões utilizadas nos ensaios eram muito baixas.

3.1.Dimensionamento dos tubos capilares

Para uma fácil calibração do instrumento foi imposto ao escoamento uma condição laminar, baseadas nas seguintes hipóteses, **Fox & McDonald (2001)**:

- escoamento interno viscoso completamente desenvolvido – o perfil de velocidade não varia com a distância longitudinal;
- transferência de calor desprezível;
- número de Mach $< 0,3$ – gases com essas características podem ser considerados incompressíveis, e
- número de Reynolds < 1000 – definido com relação ao diâmetro do capilar

Para escoamento laminar completamente desenvolvido, em um tubo, utiliza-se a equação de Hagen-Poiseuille:

$$Q = \left(\frac{\pi D^4}{128\mu L} \right) \Delta p \quad (43)$$

Em que:

Q = vazão de escoamento (m/s)

Δp = diferença de pressão (Pa)

D = diâmetro interno do tubo (m)

μ = viscosidade dinâmica (Ns/m²).

Sendo a equação da reta $y = ax + b$, e relacionando com a **eq.(43)**, tem-se:

y (eixo das ordenadas) = Q

x (eixo das abscissas) = Δp

b (coeficiente linear) = zero

a (coeficiente angular) = $\frac{\pi D^4}{128\mu L}$

Nesse regime, caracterizado pela eq.(43), a vazão é diretamente proporcional à diferença de pressão: $Q \propto \Delta p$. A curva de calibração, neste caso, pode ser facilmente obtida com dois pontos, para a calibração, e mais um ponto para a validação do modelo de Hagen-Poiseuille, já que o gráfico gerado pela eq.(43), da vazão (Q) versus a diferença de pressão (Δp), produz uma reta.

Utilizando a eq.(43), com as hipóteses acima consideradas, foi estimado um diâmetro médio dos tubos capilares, como também as faixas de vazão mínima e máxima que seriam aplicadas na experimentação: $Q_{\text{MÍN}} = 0,15 \text{ L/min}$ e $Q_{\text{MÁX}} = 1,5 \text{ L/min}$.

Após o cálculo de algumas dezenas de casos, realizado em planilha, foram escolhidas as seguintes dimensões: 3 tubos em paralelo, com 10 cm de comprimento cada um. Para a vazão de nitrogênio foram escolhidos 3 tubos em paralelo, com 50 cm de comprimento cada um.

Com relação aos diâmetros dos tubos, foram estimados, inicialmente, para os tubos capilares com 10 cm de comprimento, um diâmetro médio de 0,9 mm; o valor do diâmetro médio teórico encontrado foi muito próximo: 0,8746 mm. A estimativa do diâmetro interno médio do tubo capilar em que escoava nitrogênio foi baseada no diâmetro interno especificado pelo fabricante (0,9144 mm), produzindo-se um diâmetro teórico quase idêntico à estimativa: 0,9138 mm.

3.2. Construção do instrumento

3.2.1. Calibração

Para a calibração foi escolhido como aparelho padrão um pistão hidráulico bombeando ar, ligado diretamente ao medidor capilar de vazão. A vazão de água medida no pistão representa a mesma vazão do ar que é deslocado pela água. O ar chega aos tubos capilares e o seu escoamento produz uma diferença de pressão no manômetro diferencial (tubo em “U”).

A **Figura 5** descreve o aparelho padrão, diretamente conectado ao instrumento a ser projetado. A **Figura 5a** mostra o sistema de calibração e a **Figura 5b** esquematiza o sistema.

FIGURA 5a – Da esquerda para a direita: Aparelho padrão sobre a cadeira, instrumento sendo calibrado e Erlenmeyer com água para a verificação do escoamento do ar.

FIGURA 5b – Esquema do sistema de calibração. Do lado esquerdo tracejado está o aparelho padrão. Do lado direito, tracejado, está o instrumento medidor de vazão dos gases.

Observando a **Figura 5b**, à medida que a água ocupa o cilindro de acrílico, em um movimento ascendente (princípio do pistão hidráulico), o ar é bombeado, produzindo uma resposta quase instantânea no instrumento capilar. A grande vantagem do aparelho padrão escolhido é que ele foi diretamente conectado ao instrumento que estava sendo construído, e, por isso, a elevação da água produzia uma resposta imediata no sistema a ser calibrado.

Como foi esperado, todas as respostas obtidas entre o aparelho padrão e o manômetro diferencial geraram uma ótima relação linear entre a vazão medida pelo aparelho padrão e a diferença de pressão lida no manômetro diferencial.

A calibração dos dois instrumentos foi feita com o ar, e corrigida para o caso do tubo capilar em que escoava nitrogênio gasoso, já que o ar e o N_2 possuem viscosidades dinâmicas diferentes. A relação entre as viscosidades, para um mesmo valor de temperatura, pode ser dada por:

$$\Delta p(N_2) = \Delta p(ar) \times \frac{\mu(N_2)}{\mu(ar)} \quad (44)$$

Em que:

$\Delta p(N_2)$ = diferença de pressão no manômetro quando há o escoamento de gás nitrogênio

$\Delta p(ar)$ = diferença de pressão no manômetro quando há o escoamento de ar

$\mu(N_2)$ = viscosidade dinâmica do nitrogênio gasoso

$\mu(ar)$ = viscosidade dinâmica do ar

Com os comprimentos dos tubos capilares já dimensionados, determinados com diâmetros estimados (**item 3.1**), precisava-se encontrar o diâmetro interno médio do tubo capilar, que é um valor teórico obtido junto com a calibração. Embora em um dos instrumentos conhecia-se o diâmetro, fornecido pelo fabricante, não era assegurada a precisão do diâmetro fornecido, porque o manuseio do tubo capilar, durante a construção do instrumento usado na pesquisa, poderia alterar consideravelmente o seu valor. Além do mais, a equação de Hagen-Poiseuille, eq.(43), estabelece que o diâmetro é elevado ao expoente quatro, valor muito sensível a qualquer alteração. Por isso a necessidade da determinação de um diâmetro médio teórico.

A equação da curva de calibração foi ajustada em função do valor teórico do diâmetro interno médio do tubo capilar. Comparou-se a diferença de pressão padrão (determinada pela vazão do aparelho padrão), com a diferença de pressão lida no instrumento. O ajuste foi feito através do recurso Solver, do Excel, que realiza sucessivas análises de regressão a fim de minimizar a soma dos quadrados dos resíduos.

Para o tubo capilar em que escoar ar, como não se tinha informações prévias do fabricante sobre o diâmetro interno do tubo, estimou-se um diâmetro médio interno de 0,9 mm. Nas análises de regressão encontrou-se um valor de 0,8746 mm. Já para o tubo capilar em que escoar nitrogênio gasoso, tinha-se a informação inicial do diâmetro do tubo, especificado pelo fabricante. Uma adequada resposta teórica ocorreu nesse caso: com uma especificação inicial de 0,9144 mm encontrou-se um diâmetro teórico de 0,9138 mm.

Valores finais do dimensionamento dos tubos capilares:

Instrumento que mede a *vazão de ar*:

- 3 tubos capilares em paralelo
- Comprimento: 10 cm cada tubo
- Diâmetro: 0,8746 mm

Instrumento que mede a *vazão de gás nitrogênio (N_2)*:

- 3 tubos capilares em paralelo
- Comprimento: 50 cm cada tubo
- Diâmetro: 0,9138 mm

As **Figuras 6 e 7** mostram as curvas de calibração dos instrumentos capilares em que escoam ar e nitrogênio gasoso, que foram calibrados com ar. A curva do instrumento em que escoam ar foi ajustada com 4 pontos. O instrumento que mede a vazão de nitrogênio gasoso foi calibrado com 6 pontos. Nos dois casos, apenas dois pontos seriam suficientes para a calibração, e mais um ponto bastaria para a validação do instrumento.

As **Figuras 8 e 9** mostram as fotos dos tubos capilares do instrumento em que escoam nitrogênio gasoso e do tubo capilar em que escoam ar, respectivamente.

FIGURA 6 – Curva de calibração para o instrumento em que escoar ar

FIGURA 7 – Curva de calibração para o instrumento em que escoar nitrogênio gasoso

FIGURA 8 – Tubo capilar em que escoa nitrogênio gasoso ligado ao manômetro diferencial. Dimensões: 50 cm de comprimento com diâmetro interno médio de 0,9138 mm ligado ao manômetro diferencial

FIGURA 9 - Tubo capilar em que escoa ar ligado ao manômetro diferencial. Dimensões: 10 cm de comprimento com diâmetro interno médio de 0,8746 mm ligado ao manômetro diferencial

3.2.2. Escolha e precisão do aparelho padrão

Para a calibração do instrumento foi escolhido um aparelho padrão que pudesse servir como referência de vazão.

O aparelho padrão escolhido consiste num pistão cilíndrico de acrílico com 0,076 m de diâmetro médio e com aproximadamente 1 metro de comprimento. Uma régua é colada ao cilindro para as aferições da altura do nível da água. O aparelho padrão possui uma abertura inferior onde é conectado um tubo flexível de borracha para o escoamento de água. Um outro tubo flexível, conectado à parte superior do cilindro de acrílico, liga o aparelho padrão ao instrumento capilar que estava sendo projetado (ver **Figuras 5a e 5b**).

A precisão do aparelho padrão foi determinada através de sucessivas medidas de intervalos de tempo (20 amostras), para uma mesma vazão de água. Dois pontos, alinhados verticalmente, foram fixados no pistão, para a medição do intervalo de tempo de elevação do nível da água de um ponto até o outro. Vinte amostras foram retiradas para a vazão máxima e vinte amostras para a vazão mínima. As vazões máxima e mínima foram escolhidas através de observação empírica da capacidade máxima e mínima do sistema. As amostras produziram dois histogramas de distribuição de frequência com características semelhantes à curva de distribuição normal.

O intervalo de confiança empregado para as situações de máxima vazão e mínima vazão foi duas vezes o valor do desvio padrão das variáveis aleatórias obtidas no ensaio com o aparelho padrão.

Condição de máxima vazão, para um desvio padrão de 0,18 s ($\sigma = 0,18$):

$$\pm 2\sigma = \pm (2 \times 0,18) = \pm 0,36 \text{ s}$$

Condição de vazão mínima, para um desvio padrão de 0,55 s ($\sigma = 0,55$):

$$\pm 2\sigma = \pm (2 \times 0,55) = \pm 1,1 \text{ s}$$

Realizando uma média aritmética entre os intervalos de confiança para as condições de vazão máxima e mínima, obtém-se o intervalo de confiança considerado:

$$\pm (2\sigma)_{\text{médio}} = \pm \left(\frac{0,36 + 1,1}{2} \right) = \pm 0,73 \text{ s}$$

A unidade do intervalo de confiança é o tempo em segundos.

O coeficiente de curtose obtido, calculado pelo Excel, para a situação de máxima vazão, foi negativo e com valor de -0.329 , indicando um leve achatamento da curva de distribuição normal. O coeficiente de inclinação (ou de assimetria) foi positivo com o valor de 0.296 , caracterizando uma leve inclinação direita ou positiva.

O coeficiente de curtose obtido, calculado pelo Excel, para a situação de mínima vazão, foi negativo e com valor de $-0,278$ indicando um leve achatamento da curva de distribuição normal. O coeficiente de inclinação (ou de assimetria) foi negativo com o valor de $-0,541$, indicando uma considerável inclinação esquerda.

As **Figuras 10 e 11** representam a distribuição de frequência das 20 amostras para as condições de alta e baixa vazão.

FIGURA 10 – Curva de distribuição de frequência para 20 amostras de tempo para máxima vazão

FIGURA 11 – Curva de distribuição de frequência para 20 amostras de tempo para mínima vazão

4 – MATERIAIS E MÉTODOS

O objetivo do presente trabalho é explicitar os parâmetros cinéticos envolvidos no fenômeno de reoxigenação e desoxigenação em água. Com o intuito de caracterizar mais objetivamente os valores dos parâmetros, procurou-se assegurar um comportamento regular do processo, sem as imprevisibilidades típicas das condições bioquímicas de tratamento. A regularidade requerida foi obtida através da utilização de gás nitrogênio (N_2); um processo físico, conhecido como Stripping, ocupou, dessa forma, o lugar dos microrganismos no processo biológico, na função de retirar o oxigênio dissolvido no seio líquido.

4.1. Materiais

Foi utilizado um reator contendo 2 litros de água destilada, com duas pedras porosas difusoras submersas na água, uma escoando ar e a outra escoando gás nitrogênio. O escoamento de ar foi feito por 2 bombas diafragma ligadas em paralelo, com vazão máxima de 3 L/min (1,5 L/min cada uma).

O nitrogênio foi fornecido em um cilindro com capacidade de armazenagem de 9m³ de gás nitrogênio, sob pressão, da *White Martins*. A variação das vazões de ar e N_2 , para cada experimento, foi regulada através de registros de agulha.

O oxigênio dissolvido foi medido através de sonda da marca *Vernier Software & Technology* ligada a um sistema de aquisição de dados (CBL – *Calculator Based Laboratory*), conectado à calculadora gráfica TI-83, ambos da *Texas Instruments*. As especificações da sonda são apresentadas a seguir:

- **Faixa de trabalho:** 0 a 15 mg/L (ou ppm)
- **Exatidão:** $\pm 0,2$ mg/L
- **Resolução (com interface de 12-bit):** 0,0065 mg/L
- **Tempo de resposta:** 95% de leitura final em 30 segundos e 98% de leitura final em 45 segundos
- **Compensação de temperatura:** automática entre 5 - 35C°
- **Compensação de pressão:** manual, realizada durante calibração
- **Compensação de salinidade:** manual, realizada durante calibração
- **Fluxo mínimo para amostragem:** 20 cm/s

Van't Riet (1979)* afirma que é possível medir K_La sem um programa de correção adicional se o tempo de resposta do instrumento atender à condição:

$$\tau_p \leq \frac{1}{3K_La} \quad (45)$$

* VAN'T D. L. – Review of measuring methods and results in nonviscous gas-liquid mass transfer in stirred vessels. Ind. Eng. Chem. Process Des. Dev. 18, pp.357-364, 1979

Em que:

τ_p = tempo de resposta

Analisando os valores de K_{La} , os tempos de resposta foram perfeitamente compatíveis com a restrição acima, portanto, não foi necessária nenhuma correção adicional.

A vazão dos gases (ar e nitrogênio) é medida por dois manômetros diferenciais (tubos em “U”) contendo água. O **Capítulo 3** oferece mais detalhes sobre a construção dos instrumentos de medição utilizados.

Uma película de plástico foi colocada sobre o reator para impedir o contato entre a atmosfera e a superfície líquida. Grande parte da reoxigenação superficial conseguiu ser eliminada com o procedimento, mas não completamente eliminada. A película de plástico sobre o reator teve também a função de evitar o acúmulo de impurezas na superfície, que podem alterar o coeficiente volumétrico de transferência de massa no fenômeno de reoxigenação superficial.

A **Figuras 12, 13 e 14** mostram o aparato experimental. A **Figura 14** fornece um esquema completo de todo o sistema.

FIGURA 12 – Aparato experimental

FIGURA 13 – Da esquerda para a direita: Sistema de aquisição de dados, calculadora gráfica e reator contendo água destilada, sobre agitador eletromagnético

FIGURA 14 – Aparato experimental - esquema

- 1 – Bomba diafragma de ar
- 2 – Registro controlador da vazão de ar
- 3 – Tubo capilar em que escoar ar
- 4 – Manômetro diferencial com água – registra a diferença de pressão produzida pelo ar ao escoar internamente pelo tubo capilar. A diferença de pressão corresponde a uma determinada vazão
- 5 – Sistema de aquisição de dados
- 6 – Calculadora gráfica
- 7 – Reator
- 8 – Pedra porosa difusora em que escoar ar
- 9 – Sonda de oxigênio dissolvido
- 10 – Pedra porosa difusora em que escoar gás nitrogênio
- 11 – Ímã agitador
- 12 – Tubo capilar em que escoar gás nitrogênio
- 13 - Manômetro diferencial com água – registra a diferença de pressão produzida pelo ar ao escoar internamente pelo tubo capilar. A diferença de pressão corresponde a uma determinada vazão
- 14 – Registro controlador da vazão de nitrogênio gasoso
- 15 – Cilindro com nitrogênio, sob pressão
- 16 – Agitador eletromagnético
- 17 – Água destilada

4.2.Descrição geral dos experimentos

Os experimentos descrevem os fenômenos da reoxigenação e desoxigenação da água. A reoxigenação é realizada via borbulhamento sub-superficial de ar e a desoxigenação é realizada via borbulhamento sub-superficial de nitrogênio gasoso.

Para a reoxigenação foram realizados quatro ensaios. Um ensaio com a água limpa, com borbulhamento sub-superficial de ar em uma vazão constante de 1,4 L/min, mas sem a presença de sumidouro de OD. Outros três ensaios foram realizados com a água sob condições de processo, havendo a participação simultânea do borbulhamento sub-superficial de ar, com uma vazão de 1,4 L/min, e do borbulhamento sub-superficial de nitrogênio gasoso, com vazões de 0,4 L/min, 0,8 L/min e 1,4 L/min.

Na desoxigenação foram realizados três ensaios com a água sob condições de processo, com a presença exclusiva de borbulhamento sub-superficial de nitrogênio gasoso, em três vazões: 0,4 L/min, 0,8 L/min e 1,4 L/min. Note que as três vazões são as mesmas da fase de reoxigenação com sumidouro, mas sem o borbulhamento do ar.

O termo “água limpa” é usado quando não há a presença de sumidouro de OD. O termo “água sob condições de processo” é usado quando há a presença de sumidouro, nesse caso, o borbulhamento do gás nitrogênio.

Ao todo foram realizados sete ensaios. A **Tabela 2** esclarece a explicação dos parágrafos acima.

TABELA 2 – Esquema dos ensaios realizados

Número do ensaio	Borbulhamento sub-superficial de ar Vazão (L/min)	Borbulhamento sub-superficial de nitrogênio gasoso Vazão (L/min)	Fenômeno	Tipo do ensaio
1	1,4	0	Reoxigenação	Água limpa
2	1,4	0,4	Reoxigenação	Água sob condições de processo
3	1,4	0,8	Reoxigenação	Água sob condições de processo
4	1,4	1,4	Reoxigenação	Água sob condições de processo
5	0	0,4	Desoxigenação	Água sob condições de processo
6	0	0,8	Desoxigenação	Água sob condições de processo
7	0	1,4	Desoxigenação	Água sob condições de processo

A água destilada utilizada no laboratório continha oxigênio dissolvido que precisava ser retirado. Optou-se pela retirada do oxigênio dissolvido através do stripping. Para uma melhor eficiência do processo, uma película de plástico foi colocada sobre o reator para evitar uma grande contribuição da reoxigenação

superficial. Com tal procedimento conseguiu-se iniciar a fase de reoxigenação com uma concentração inicial de OD variando de 0,8 mg/L à no máximo 1,8 mg/L. Sem a presença da película de plástico, as concentrações iniciais oscilavam de 2 mg/L à 3,5 mg/L.

Através da sonda de OD conectada à calculadora gráfica, as concentrações de OD foram registradas ao longo do tempo, gerando um gráfico da concentração de oxigênio dissolvido, no eixo das ordenadas, versus o tempo, no eixo das abscissas.

A temperatura do laboratório foi controlada com o aparelho de ar-condicionado. As medições feitas no líquido estavam entre 26,7 °C e 27,4 °C. O autor considerou uma temperatura média de 27 °C para todos os experimentos.

5.MODELAGEM MATEMÁTICA

5.1.Explicitação dos parâmetros

A modelagem matemática a seguir considera a presença de sumidouro de OD. A equação clássica de reoxigenação na água limpa (eq.(1)) e as metodologias para a determinação dos seus parâmetros (K_{La} , C_s e C_0) são bem conhecidas e não serão apresentadas aqui (MAXWELL & HOLLEY, 1969; SCHMIT, THAYER E REDMON, 1975; LAKIN & SALZMAN, 1977).

É observado que o modelo proposto, quando solucionado, é formalmente idêntico à equação para a água limpa, tornando explícito o parâmetro alfa, que corrige o coeficiente volumétrico global de transferência de massa, e o parâmetro beta, que corrige a concentração de saturação da água.

O balanço de massa é realizado para o oxigênio dissolvido, com reator em batelada uniforme para a água em estado líquido e contínuo muito bem misturado para o gás oxigênio.

K_{La} é um coeficiente global que considera a reoxigenação sub-superficial e superficial nos ensaios 1, 2, 3 e 4, e somente a reoxigenação superficial nos ensaios 5, 6 e 7.

O modelo proposto pode ser escrito como:

$$\frac{dC}{dt} = K_L a (C_s - C) - K''' C \quad (46)$$

Em que:

$K_L a$ = coeficiente volumétrico global de transferência de massa para o gás oxigênio (s^{-1})

K''' = coeficiente de retirada de OD pelo gás nitrogênio – processo de stripping (s^{-1})

C_s = concentração de saturação de OD na água limpa, para as condições de temperatura e pressão do experimento (mg/L)

O oxigênio dissolvido entra no sistema via borbulhamento sub-superficial de ar e via reoxigenação superficial, fenômenos que são representados pela primeira parcela, do segundo membro da **equação diferencial (46)**. O oxigênio dissolvido sai do sistema por stripping, realizado pelo borbulhamento sub-superficial de gás nitrogênio, representado pela segunda parcela, do segundo membro da **equação diferencial (46)**.

Com a condição inicial e de contorno:

$$t = 0 \rightarrow C = C_0$$

Soluciona-se a **equação diferencial (46)**, e sua solução pode ser expressa com o formato:

$$C = \frac{K_L a}{K_L a + K''' } C_s + \left(C_0 - \frac{K_L a}{K_L a + K''' } C_s \right) e^{-(K_L a + K''') t} \quad (47)$$

Observa-se que a **eq.(47)** é formalmente idêntica à solução para a água limpa, representada pela **eq.(2)**. A diferença está nos coeficientes que multiplicam C_s e $K_L a$. É explicitado, na **eq.(47)**, o coeficiente $\left(\frac{K_L a}{K_L a + K'''} \right)$, esse coeficiente é justamente o parâmetro beta, que multiplica a concentração de saturação. Alfa pode ser explicitado também com a observação da **eq.(47)**. Se alfa multiplica $K_L a$, então $\alpha K_L a = K_L a + K'''$, e, portanto $\alpha = \frac{K_L a + K'''}{K_L a}$.

Observa-se para o modelo proposto que alfa é exatamente o inverso de beta.

Para a determinação dos parâmetros, a **eq.(47)** pode ser re-escrita como:

$$C = C_s' + (C_0 - C_s') e^{-K_L a' t} \quad (48)$$

Em que:

C_s' = concentração de equilíbrio na água sob condições de processo

Nota-se que:

$$C_s' = \frac{K_L a}{K_L a + K'''} C_s \quad (49)$$

e

$$K_L a' = K_L a + K''' \quad (50)$$

A determinação dos parâmetros C_0 , C_s' e $K_L a'$ foi realizada por regressão não-linear, através do método dos mínimos quadrados. Foi utilizado o recurso de otimização SOLVER, do Excel, para minimizar a soma do quadrado dos resíduos.

A determinação dos parâmetros K''' e $K_L a$ são obtidos durante o regime permanente: $\frac{dC}{dt} \cong 0 \rightarrow C = C_s'$

Para a condição acima, a eq.(46) fica:

$$0 = K_L a (C_s - C_s') - K''' C_s' \quad (51)$$

E, isolando K''' na eq.(37)

$$K''' = K_L a \left(\frac{C_s}{C_s'} - 1 \right) \quad (52)$$

Obs: A eq.(49) é idêntica à eq.(52), mas re-arranjada para isolar K''' .

A eq.(50) e a eq.(52) formam um sistema com duas equações e duas incógnitas (K''' e $K_L a$):

$$K_{La}' = K_{La} + K''' \quad (50)$$

$$K''' = K_L a \left(\frac{C_s}{C_s'} - 1 \right) \quad (52)$$

C_s é obtido pelo ensaio com a água limpa, C_s' e K_{La}' são determinados da maneira já descrita. Restam somente K''' e K_{La} , que são determinados com a combinação das equações 50 e 52.

5.2. Explicitação de alfa e beta

No item 5.1 mostrou-se que comparando as soluções das equações da reoxigenação da água limpa, eq.(2), e da água com sumidouro de OD, eq.(47), alfa e beta são facilmente visualizados e determinados. No entanto, pode-se chegar aos valores de alfa e beta pela forma convencional, como sugerido nas equações 9 e 10. O problema desta abordagem, é que o parâmetro K_{La}' esconde outros dois parâmetros, K_{La} e K''' , que exprimem dois fenômenos físicos importantes. O primeiro (K_{La}) fornece informações sobre o fenômeno de reoxigenação e o segundo (K''') sobre o fenômeno de desoxigenação. Baseando-se nas informações que foram

obtidas com a modelagem matemática, as equações 9 e 10 podem ser explicitadas como mostrado a seguir.

Para chegar-se ao valor de alfa, pode-se explicitar o parâmetro K_{La}' da eq.(9), combinando-a com a eq.(50):

$$\alpha = \frac{K_L a + K'''}{K_L a} \quad (53)$$

Substituindo a eq.(49) na eq.(10), chega-se ao valor de beta:

$$\beta = \frac{K_L a}{K_L a + K'''} \quad (54)$$

É importante observar que os parâmetros alfa e beta, quando explicitados, passam a ser função dos parâmetros da **equação diferencial (46)**. C_S' e K_{La}' são meios para se chegar aos parâmetros que, efetivamente, participam dos fenômenos reais. A literatura técnica não costuma explicar a origem de C_S' e K_{La}' .

K_{La}' não é o coeficiente volumétrico de transferência de massa para a água sob condições de processo, como muitas vezes é chamado. Na verdade, ele esconde o parâmetro K''' que representa a presença de sumidouro de OD no sistema (ver eq.50). O coeficiente volumétrico de transferência de massa verdadeiro é o K_{La} , e ele é o mesmo para a água limpa e para a água sob condições de processo, se asseguradas condições hidrodinâmicas semelhantes.

Da mesma forma, C_S' NÃO é a concentração de saturação da água sob condições de processo, mas sim uma concentração de equilíbrio, ou de estabilização,

onde a absorção de oxigênio dissolvido praticamente iguala-se à sua dessorção:

$\frac{dC}{dt} \cong 0$. Portanto, o termo “concentração de saturação” deve ser usado somente para

a água limpa. Nas aplicações no saneamento, a concentração de saturação sofre influência, principalmente, da temperatura, da salinidade e pressão parcial que varia com a altitude.

6 – RESULTADOS E DISCUSSÃO

6.1.Resultados

6.1.1.Resultados gráficos

A **Figura 15** mostra, em um único gráfico, os pontos experimentais obtidos na fase de reoxigenação (**ensaios 1, 2, 3 e 4**).

A **Figura 16** mostra os pontos experimentais obtidos na fase de desoxigenação (**ensaios 5, 6 e 7**), quando as bombas diafragma que injetam ar via borbulhamento sub-superficial são desligadas. A reoxigenação superficial continua existindo.

As **Figuras 17 a 30** mostram o modelo (linha contínua) ajustado aos dados experimentais (pontos discretos), e os resíduos gerados pelos ajustes. Os resíduos indicam a diferença entre os valores obtidos no experimento e no modelo (desvio absoluto), ao longo do tempo de experimento.

Basicamente, um ensaio é considerado de reoxigenação quando há a entrada de ar via borbulhamento sub-superficial produzido pelas bombas diafragma. O ensaio é considerado de desoxigenação quando as bombas diafragma estiverem desligadas. Tais considerações não excluem, em todos os ensaios, o fenômeno de reoxigenação superficial, que não foi completamente eliminado.

Por fim, na **Figura 31**, os pontos experimentais dos **ensaios 2 a 7** (com a água sob condições de processo) são todos colocados em um gráfico adimensional, baseado no modelo proposto, para a sua validação.

A seqüência de ensaios apresentada é a mesma da **Tabela 2**, do **Item 4.2**.

FIGURA 15 – Pontos experimentais para o fenômeno de reoxigenação da água limpa e da água contendo sumidouro de OD.

FIGURA 16 – Pontos experimentais para o fenômeno de desoxigenação da água

ENSAIO 1

FIGURA 17 – Reoxigenação da água limpa: Vazão de ar = 1,4 L/min; Vazão de N_2 = zero

FIGURA 18 – Resíduos – Reoxigenação da água limpa: Vazão de ar = 1,4 L/min; Vazão de N_2 = zero

ENSAIO 2

FIGURA 19 – Reoxigenação com sumidouro de OD: Vazão de ar = 1,4 L/min;
Vazão de N_2 = 0,4 L/min

FIGURA 20 – Resíduos – Reoxigenação com sumidouro de OD: Vazão de ar = 1,4 L/min; Vazão de N_2 = 0,4 L/min

ENSAIO 3

FIGURA 21 – Reoxigenação com sumidouro de OD: Vazão de ar = 1,4 L/min;
Vazão de N_2 = 0,8 L/min

FIGURA 22 – Resíduos – Reoxigenação com sumidouro de OD: Vazão de ar = 1,4 L/min; Vazão de N_2 = 0,8 L/min

ENSAIO 4

FIGURA 23 – Reoxigenação com sumidouro de OD: Vazão de ar = 1,4 L/min;
Vazão de N_2 = 1,4 L/min

FIGURA 24 – Resíduos – Reoxigenação com sumidouro de OD: Vazão de ar = 1,4 L/min; Vazão de N_2 = 1,4 L/min

ENSAIO 5

FIGURA 25 – Desoxigenação: Vazão de ar = zero; Vazão de N_2 = 0,4 L/min FIGURA 26 – Resíduos – Desoxigenação: Vazão de ar = zero; Vazão de N_2 = 0,4 L/min

ENSAIO 6

FIGURA 27 – Desoxigenação: Vazão de ar = zero; Vazão de N₂ = 0,8 L/min FIGURA 28 – Resíduos – Desoxigenação: Vazão de ar = zero; Vazão de N₂ = 0,8 L/min

ENSAIO 7

FIGURA 29 – Desoxigenação: Vazão de ar = zero; Vazão de N_2 = 1,4 L/min FIGURA 30 – Resíduos – Desoxigenação: Vazão de ar = zero; Vazão de N_2 = 1,4 L/min

FIGURA 31 – Validação do modelo proposto para os ensaios 2 a 7

6.1.2. Resultados numéricos

A **Tabela 3** contém os resultados numéricos obtidos na reoxigenação da água limpa, portanto sem a presença do sumidouro de OD. A vazão de ar aplicada na reoxigenação foi constante e fixada em 1,4 L/min. Nessa tabela os parâmetros cinéticos quantificados foram: a concentração de saturação (C_S), o coeficiente volumétrico de transferência (K_{La}) e concentração inicial de OD.

As **Tabelas 4, 5 e 6** contém os resultados dos ensaios de reoxigenação com a presença de sumidouro de OD (**ensaios 2, 3 e 4**). Esses ensaios levam em conta o borbulhamento sub-superficial de ar, para o fornecimento de OD ao sistema, e o borbulhamento sub-superficial de N_2 , como sumidouro do OD. A vazão de ar foi constante para todos os ensaios de reoxigenação, e fixada em 1,4 L/min. Já a vazão de nitrogênio gasoso variou para cada experimento: no **ensaio 2, Tabela 4**, a vazão de N_2 foi de 0,4 L/min, para o **ensaio 3, Tabela 5**, a vazão de N_2 foi de 0,8 L/min e para o **ensaio 4, Tabela 6**, a vazão de N_2 foi de 1,4 L/min.

As **Tabelas 7, 8 e 9** contém os resultados dos ensaios de desoxigenação, quando já não havia mais a entrada de ar via borbulhamento sub-superficial. Nesse caso, havia somente a presença do borbulhamento sub-superficial de nitrogênio gasoso, como sumidouro de OD. As vazões aplicadas foram: 0,4 L/min, 0,8 L/min e 1,4 L/min, correspondentes aos **ensaios 5 (Tabela 7), 6 (Tabela 8) e 7 (Tabela 9)**, respectivamente.

Nos **ensaios 2 a 7** os parâmetros cinéticos quantificados foram: concentração de equilíbrio na água sob condições de processo (C_S'), coeficiente de transferência para a água sob condições de processo (K_{La}'), concentração inicial de OD no

experimento (C_0), coeficiente de retirada de OD pelo gás nitrogênio por stripping (K''''), coeficiente volumétrico global de transferência de massa (K_{La}), parâmetro de correção do coeficiente volumétrico de transferência de massa (α) e parâmetro de correção da concentração de saturação do oxigênio na água (β).

A **Tabela 10** mostra os valores dos coeficientes de determinação (r^2) nos sete ensaios. Esse coeficiente quantifica o grau de ajuste entre o modelo proposto e os pontos experimentais obtidos em laboratório.

TABELA 3 – Valores dos parâmetros para o ensaio 1

ENSAIO 1	
REOXIGENAÇÃO – ÁGUA LIMPA	
VAZÃO DE AR = 1,4 L/min VAZÃO DE N ₂ = zero	
PARÂMETROS	VALOR
C _s	6,06 mg/L
K _L a	0,0053 s ⁻¹
C ₀	1,85 mg/L

TABELA 4 – Valores dos parâmetros para o ensaio 2

ENSAIO 2	
REOXIGENAÇÃO	
VAZÃO DE AR = 1,4 L/min VAZÃO DE N ₂ = 0,4 L/min	
PARÂMETROS	VALOR
C _s '	5,20 mg/L
K _L a'	0,0057 s ⁻¹
C ₀	1,33 mg/L
K''''	0,0008 s ⁻¹
K _L a	0,0049 s ⁻¹
α	1,1633 (adimensional)
β	0,8596 (adimensional)

TABELA 5 – Valores dos parâmetros para o ensaio 3

ENSAIO 3	
REOXIGENAÇÃO	
VAZÃO DE AR = 1,4 L/min VAZÃO DE N ₂ = 0,8 L/min	
PARÂMETROS	VALOR
C_s'	3,91 mg/L
K_{La}'	0,008 s ⁻¹
C_0	1,25 mg/L
K'''	0,0028 s ⁻¹
K_{La}	0,0052 s ⁻¹
α	1,5385 (adimensional)
β	0,65 (adimensional)

TABELA 6 – Valores dos parâmetros para o ensaio 4

ENSAIO 4	
REOXIGENAÇÃO	
VAZÃO DE AR = 1,4 L/min VAZÃO DE N ₂ = 1,4 L/min	
PARÂMETROS	VALOR
C_s'	3,33 mg/L
K_{La}'	0,0129 s ⁻¹
C_0	1,12 mg/L
K'''	0,0058 s ⁻¹
K_{La}	0,0071 s ⁻¹
α	1,8169 (adimensional)
β	0,5504 (adimensional)

TABELA 7 – Valores dos parâmetros para o ensaio 5

ENSAIO 5	
DESOXIGENAÇÃO	
VAZÃO DE AR = zero	VAZÃO DE N ₂ = 0,4 L/min
PARÂMETROS	VALOR
C _S '	0,47 mg/L
K _{La} '	0,0011 s ⁻¹
C ₀	4,78 mg/L
K'''	0,0010 s ⁻¹
K _{La}	0,0001 s ⁻¹
α	12,9412 (adimensional)
β	0,0773 (adimensional)

TABELA 8 – Valores dos parâmetros para o ensaio 6

ENSAIO 6	
DESOXIGENAÇÃO	
VAZÃO DE AR = zero	VAZÃO DE N ₂ = 0,8 L/min
PARÂMETROS	VALOR
C _S '	0,52 mg/L
K _{La} '	0,0027 s ⁻¹
C ₀	3,84 mg/L
K'''	0,0025 s ⁻¹
K _{La}	0,00023 s ⁻¹
α	11,5912 (adimensional)
β	0,0863 (adimensional)

TABELA 9 – Valores dos parâmetros para o ensaio 7

ENSAIO 7	
DESOXIGENAÇÃO	
VAZÃO DE AR = zero VAZÃO DE N ₂ = 1,4 L/min	
PARÂMETROS	VALOR
C _S '	0,56 mg/L
K _{La} '	0,0050 s ⁻¹
C ₀	3,01 mg/L
K'''	0,0045 s ⁻¹
K _{La}	0,00046 s ⁻¹
α	10,8531 (adimensional)
β	0,0922 (adimensional)

TABELA 10 – Valores dos coeficientes de determinação (r²) nos sete ensaios

ENSAIO	COEFICIENTE DE DETERMINAÇÃO (r ²)
1	0.999
2	0.992
3	0.995
4	0.996
5	0.998
6	0.997
7	0.998

6.2. Discussão

A seguir são feitos alguns comentários sobre os valores dos 8 parâmetros calculados: **1)** concentração de saturação (C_s), **2)** concentração de equilíbrio na água sob condições de processo (C_s'), **3)** coeficiente de transferência para a água sob condições de processo (K_{La}'), **4)** concentração inicial de OD no experimento (C_0), **5)** coeficiente de retirada de OD pelo gás nitrogênio por Stripping (K''), **6)** coeficiente volumétrico global de transferência de massa (K_{La}), **7)** parâmetro de correção do coeficiente volumétrico de transferência de massa (α) e **8)** parâmetro de correção da concentração de saturação do oxigênio na água (β).

6.2.1. Os valores dos parâmetros e seu sentido físico

Pôde ser observado que o fenômeno de reoxigenação superficial não conseguiu ser eliminado, mesmo com uma camada protetora sobre o reator. O fenômeno não pôde ser evitado, provavelmente, pelo fato de que uma pequena atmosfera de ar e nitrogênio era criada internamente, entre a camada protetora e a superfície líquida. Nessas condições, um aumento nas vazões dos gases, através do borbulhamento sub-superficial de ar e nitrogênio gasoso, causava um aumento da agitação na superfície líquida, facilitando o retorno do oxigênio gasoso no seio líquido. Uma parcela do oxigênio que era absorvido no seio líquido era proveniente também das pequenas aberturas da película do plástico protetor, que permitiam a entrada do ar externo.

6.2.2. Comparação entre os 7 ensaios

Como previsto, os valores da concentração de equilíbrio na água sob condições de processo (C_s') foram menores que a concentração de saturação (C_s) calculada para a água limpa. Todos os valores do parâmetro beta foram menores do que 1, reafirmando a observação sobre C_s' . Veja que beta pode ser escrito também como na eq.(10): Se $\beta = \frac{C_s'}{C_s} \rightarrow$ para $\beta < 1 \rightarrow C_s' < C_s$.

Para os **ensaios 2, 3 e 4**, alfa ficou compreendido entre 1 e 2 e beta entre 0 e 1, resultado da maior proximidade de K_{La}' com K_{La} e de C_s com C_s' , se comparados com os **ensaios 5, 6 e 7**.

Comparando os **ensaios 2, 3 e 4** (reoxigenação), com os **ensaios 5, 6 e 7** (desoxigenação), notou-se que K''' , para uma mesma vazão de nitrogênio gasoso (compare os **ensaios 2 e 5, 3 e 6, 4 e 7**), alterou seu valor. Esse fenômeno está relacionado às condições hidrodinâmicas no reator. Nos **ensaios 2, 3 e 4**, quando, simultaneamente ao borbulhamento de N_2 , existe também o borbulhamento de ar, a agitação interna no reator facilita um maior contato entre o nitrogênio gasoso e o oxigênio dissolvido, com um conseqüente aumento de K''' . De fato, o valor de K''' do **ensaio 2** foi muito próximo ao do **ensaio 5**, mas foi maior nos **ensaios 3 e 4** se comparados com os **ensaios 6 e 7**.

Nos **ensaios 2, 3 e 4**, de reoxigenação, quanto maior a magnitude da vazão de nitrogênio gasoso (sumidouro), menores os valores de C_s' . Ocorreu justamente o contrário para os **ensaios 5, 6 e 7**.

Nos **ensaios 5, 6 e 7**, de desoxigenação, um fato interessante ocorreu: quanto maiores os valores das vazões de nitrogênio gasoso, maiores foram as concentrações

de equilíbrio (C_S'). Fenômeno que, a primeira vista, parecia contraditório, mas com uma análise mais rigorosa o problema pôde ser esclarecido: Para vazões maiores de nitrogênio gasoso, a turbulência junto à superfície também se eleva, provocada pelo aumento da intensidade do borbulhamento sub-superficial de N_2 , com isso, a entrada de oxigênio gasoso pela atmosfera era favorecida.

Também, nos **ensaios 5, 6 e 7**, quanto maiores foram as vazões de N_2 , maiores os valores de K_{La} . Valores crescentes de K_{La} foram obtidos nos **ensaios 5, 6 e 7**: $0,0001 \text{ s}^{-1}$, $0,0002 \text{ s}^{-1}$ e $0,0005 \text{ s}^{-1}$ respectivamente. Resultado que reflete a entrada crescente de oxigênio via reoxigenação superficial, quanto maior a agitação na superfície líquida. Os valores de K_{La} encontrados foram 10 vezes menores que o coeficiente de retirada de OD pelo gás nitrogênio no processo de Stripping (K'''). Lembrando que $K_{La}' = K_{La} + K'''$, **eq.(50)**, uma aproximação grosseira pode ser feita, para a percepção da pequena magnitude K_{La} em relação à K''' . Sendo $K''' \cong 10K_{La}$, então:

$$K_{La}' \cong 11K_{La} \quad (41)$$

Portanto, usando a **eq.(9)**, pode-se chegar a um valor de alfa aproximado igual a 11 e uma beta aproximado igual a 0,09 (o inverso de 11), para os **ensaios 5, 6 e 7**.

Alfa e beta refletiram o interessante fenômeno dos **ensaios 5, 6 e 7**: altos valores de alfa e pequenos valores de beta foram encontrados. Vale dizer que para a modelagem matemática proposta, alfa é exatamente o inverso de beta. Comparar equações 53 e 54.

A **Figura 31** reúne os **ensaios 2 a 7** para a validação do modelo proposto. Observa-se que na região superior direita da curva, há uma maior dispersão dos pontos. Isso ocorre porque é nessa região que o sistema começa a entrar em regime permanente, quer dizer: $C \cong C_s'$. A equação linearizada conta com a sensibilidade dos logaritmos neperianos quando os valores são próximos de zero, e é justamente o que ocorre com a diferença entre C e C_s' , quando próxima do regime permanente.

7.CONCLUSÕES E SUGESTÕES

7.1.Conclusões

1 - O modelo proposto mostrou-se coerente com os acontecimentos físicos presentes nos experimentos. Todos os coeficientes de determinação, para os sete ensaios realizados variaram de 0,99 a 0,999, indicando um bom ajuste de regressão não-linear. O bom ajuste merece devida atenção porque as condições hidrodinâmicas de trabalho e os ruídos da sonda de OD faziam a concentração de oxigênio dissolvido oscilar continuamente. Porém, a média móvel aplicada aos pontos experimentais mostrou uma ótima regularidade do processo quanto ao seu comportamento exponencial.

2 - Quanto à validação do modelo para os ensaios 2 a 7, **Figura 31**: próximo ao regime permanente ($C \cong C_s'$), a diferença entre a concentração de equilíbrio e a concentração variável com o tempo é muito próxima de zero. Sabe-se que a linearização fica mais sensível a valores de $\ln$ próximos de zero, motivo pelo qual uma maior dispersão ocorreu entre os pontos experimentais e o modelo, na região superior direita do gráfico.

3 - Nos ensaios de reoxigenação, quanto maior a vazão de nitrogênio gasoso, maiores os déficits entre a concentração de saturação (C_s) e a concentração de equilíbrio (C_s'), ou seja, menores eram os valores da concentração de equilíbrio. Nos ensaios de desoxigenação, algo diferente aconteceu: quanto maior a vazão de nitrogênio gasoso, maiores os valores de C_s' . O que se verificou é que com o aumento das vazões, estava se aumentando também a agitação junto à superfície, incrementando a reoxigenação superficial e, conseqüentemente, C_s' .

4 - Embora a película de plástico colocada sobre o reator tenha reduzido a concentração de OD no sistema, em, no mínimo, 1,5 mg/L, não pôde ser evitada, completamente, a reoxigenação superficial durante todos os ensaios.

5 - É fundamental na engenharia se estabelecer uma relação consistente entre os fenômenos físicos e a sua correspondente aproximação matemática. Comumente, alfa e beta são usados sem adequada base conceitual, através de um C_s' e de um K_La' , que escondem os fenômenos físicos realmente envolvidos na reoxigenação e desoxigenação da água. A simplicidade do modelo proposto neste trabalho, facilitado pelo comportamento também de primeira ordem do processo de stripping, permitiu que se pudesse quantificar, com certa facilidade, os valores dos parâmetros cinéticos. Os valores encontrados foram condizentes com os fenômenos físicos existentes.

7.2.Sugestões

1 - O fenômeno de dessorção do OD dissolvido por Stripping é um processo já conhecido, porém, a escolha do nitrogênio gasoso como sumidouro de OD é uma opção original, principalmente em se tratando do borbulhamento sub-superficial simultâneo de ar e N_2 , como ocorrido nos quatro primeiros ensaios de reoxigenação. Por isso, os cuidados experimentais devem ser aprimorados, dando-se a devida importância para as condições hidrodinâmicas do sistema.

2 - Como observado, a reoxigenação superficial esteve presente em todos os experimentos realizados. No entanto, algumas formas de evitar o fenômeno poderiam ter sido implementadas: Uma delas seria alterar a geometria de reator, com o objetivo de diminuir a área da superfície da água em contato com a atmosfera. Outra maneira seria introduzir no reator um líquido menos denso que a água, como, por exemplo, o óleo de cozinha, ou mesmo azeite (materiais pouco onerosos e fáceis de se adquirir). Uma camada protetora do líquido se formaria sobre a superfície da água, fazendo com que somente fosse permitida a saída do oxigênio através das bolhas de ar e impedida a sua re-entrada no seio da massa líquida, através da atmosfera. Essas opções, combinadas com a película de plástico utilizada, seriam uma alternativa interessante para se conseguir a eliminação da reoxigenação superficial.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ADENEY, W. E. & BECKER, H. G. - *The determination of the rate of solution of atmospheric Nitrogen and Oxygen by water. Part I.* Philosophical Magazine S.6, v.38 n.225 p.317-337, September, 1919.

AMERICAN SOCIETY OF CIVIL ENGINEERS. - *Aeration: A wastewater treatment process.* ASCE – Manuals and Reports on Engineering Practice – No.68, 1988.

AMERICAN SOCIETY OF CIVIL ENGINEERS - Standard, *Measurement of oxygen transfer in water*, New York, Jul., 1984.

BAILEY, J. E., & Ollis, D.F. *Biochemical Engineering Fundamentals*. 2nd edition. McGraw-Hill, New York, 1986.

BARBOSA, J. A. R. - *Desenvolvimento de metodologia para a determinação do coeficiente de reaeração dos escoamentos naturais da água com o emprego de traçador gasoso.* Dissertação de mestrado apresentada à Escola de Engenharia de São Carlos EESC-USP, 1989.

BROWN, L. C. and BAILLOD, R. – Modeling and Interpreting oxygen transfer data. *Journal of the Environmental Engineering Division, ASCE*, EE4 pp. 607-628, 1982.

CHAPRA, S. C. *Surface water – quality modeling*. New York, McGraw – Hill, 1997

CHERN, J.-M., CHOU S.-R., and SHANG, C.-S. - *Effects of impurities on oxygen transfer rates in diffused aeration systems*. Water Research. Vol. 35, No. 13, pp. 3041-3048, 2001.

CLARK, J.W.; VIESSMAN JR W.; HAMMER M.J. Oxygen transfer and air requirements, *Water Supply and Pollution Control*, 2nd ed., edited by international Text Book Company, pp. 523-529, 1971.

DANCKWERTS, P. V. - *Significance of Liquid-film Coefficients in Gas Absorption*. Industrial and Engineering Chemistry, v.43, n.6, p.1460-1467, 1951.

DAVIS, J.T. *Interfacial Phenomena*. 2nd ed, New York, Academic Press, 1963.

DOBBINS, W. E. - *BOD and Oxygen Relationship in Streams*. Journal of the Sanitary Engineering Division, p. 53-78, June, 1964.

FORTESCUE, G. E. & PEARSON, J. R. A. - *On Gas Absorption into a Turbulent Liquid*. Chemical Engineering Science, p.1163-1176, 1967.

FOX, R. W.; McDONALD, A. T. *Introdução à Mecânica dos Fluidos*. Rio de Janeiro, LTC, 2001.

GIORGETTI, M.F.; ROMA, W. N. L.; MANZOLLI, I. M.; CÔRTEZ S. G. C. (1995). *Reoxygenation and deoxygenating of industrial waste water in a bath reactor – experiments and modeling*. In: INTERNATIONAL SYMPOSIUM ON AIR – WATER GAS TRANSFER, 3 HEIDELBERG, LSTM, University of Erlangen, Erlangen, Germany, 1995.

GUROL M. D. and NEKOUINAINI S. - *Effect of organic substances on mass transfer in bubble aeration*. J. Water Pollution Control Federation. 57, pg 235-240.

KAWASE Y. and ULBRECHT J. J. - *The effect of surfactant on terminal velocity of mass transfer from a fluid sphere in a Non-Newtonian fluid.* Can. J. Chem. Engng. 60, pg 87-93.

KOIDE K., HAYASHI T., SUMINO K.; IWAMOTO S. - *Mass transfer from single bubbles in a aqueous solution of surfactants.* Chem. Engng. Sci. 31, pg 963-967, 1976.

KRENKEL, P. A. & ORLOB, G. T. - *Turbulent Diffusion and Reaeration Coefficient.* Journal of the Sanitary Engineering Division, ASCE, p.53-83, march, 1962.

LIAO, Y. C. and LEE, D. J. - *Estimation of oxygen transfer rate in sequencing batch reactor.* Water Science Technology. Vol.34, No. 3-4, pp. 413-420, 1996.

LAPPONI, J. C. *Estatística usando o Excel.* São Paulo, Lapponi Treinamento e Editora, 2000.

✓ LEU H. G., LIN S. H. SHYU C. C. and LIN C. M. - *Effects of surfactants and suspended solids on oxygen transfer under various operating conditions.* Environment Technology. 19, 299-306, 1998.

LEVENSPIEL, O. - *Engenharia das reações químicas.* Trad. Por Verônica M. A. Calado. 3.ed, São Paulo, Editora Edgard Blücher Ltda, 2000.

LEWIS, W. K. & WHITMAN, W. G. - *Principles of Gas Absorption* - Absorption Symposium. Industrial and Engineering Chemistry, pp 1215-1220, dec., 1934.

OLIVEIRA, M. E. C. and FRANCA, A. S. - *Simulation of oxygen mass transfer in aeration systems.* Int. Comm. Heat Mass Transfer, Vol. 25, No. 6, pp. 853-862, 1998.

- ✓ MAXWELL, W.H.C; HOLLEY E. R., *A method for deaerating water*, Jornal of the Hydraulics Division, 95, HY1, pp. 577-580, January, 1969.
- ✓ METCALF & EDDY. Inc. *Wastewater Engineering: Treatment, Disposal, Reuse*, 3rd. Ed. , Singapore. , Mc Graw-Hill International Editions, 1334p., 1991.
- RICE, R. G. ; DO, D. D. *Applied Mathematics and Modeling for Chemical Engineering*. New York, Wiley & Sons, Inc, 1995.
- ✓ SCHMIT, F. L.; THAYER P. M.; REDMON, D. T. *Difused air in a deep tank aeration*, Proceedings of the 30th Industrial Conference, Purdue University, West Lafayette, Ind., pp. 826-840, May, 1975.
- SILVEIRA A. - *Desenvolvimento de metodologia para a determinação do coeficiente de transferência térmica na interface água-ar*. Dissertação de mestrado apresentada à Escola de Engenharia de São Carlos EESC-USP, 1999.
- SPIEGEL, M. R. *Probabilidade e Estatística*. São Paulo, McGraw-Hill do Brasil, 1978. (Coleção Schaum)
- ✓ VIESSMAN, JR W.; HAMMER, M. J. *Water Supply and Pollution Control*, 6nd ed. , U.S.A., Addison-Wesley, 827p., 1998
- VON SPERLING, M. *Lodos ativados*. Vol 4. Departamento de Engenharia Sanitária e Ambiental, Universidade Federal de Minas Gerais, 1997.
- WENG C. -J., KU C. H., CHEN Z. W. and CHEN T. L. - *Effect of soybean oil on antifoaming, oxygen and penicillin production*. J. Chin. Inst. Chem. Engng. 28 pp. 307-311, 1997.

WHITMAN, W. E. - *The two film Theory of Gas Absorption*. Chemical and Metallurgical Engineering. V.29, n.4, pp 146-148, 1923.

ZIEMINSKI, S. A., CARON, M.; BLACKMORE, R. B. - *Behavior of air bubbles in dilute aqueous solutions*. I & EC Fundam. 6, pp.233-242, 1967.

ZIEMINSKI, S. A. and LESSARD R. R. - *Effects of chemical additives on performance of an air-water contractor*. I & EC Process Des. Dev. 8, pp.69-74, 1969.