

**ESTUDO TEÓRICO E EXPERIMENTAL DE UM
BIOFILME ANAERÓBIO EM UM REATOR
ELEMENTO DE VOLUME ALIMENTADO COM
ACETATO COMO SUBSTRATO ÚNICO.**

FLAVIO BENTES FREIRE



Dissertação apresentada à Escola de Engenharia de São Carlos da Universidade de São Paulo, como parte dos requisitos para obtenção do Título de Mestre em Engenharia Civil – área: Hidráulica e saneamento.

Serviço de Pós-Graduação EESC/USP

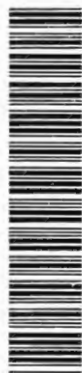
EXEMPLAR REVISADO

Data de entrada no Serviço: 18 / 12 / 00

Ass.: *Eduardo Cleto Pires*

ORIENTADOR: Prof. Dr. EDUARDO CLETO PIRES

DEDALUS - Acervo - EESC



31100017129

São Carlos

- 2000 -

Class.	TESE-EEHC
Cutt.	2338
Tombo	008101

31100017129

at 1129186

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

F866e

Freire, Flavio Bentes

Estudo teórico e experimental de um biofilme anaeróbico em um reator elemento de volume alimentado com acetato como substrato único / Flavio Bentes Freire.

-- São Carlos, 2000.

Dissertação (Mestrado) -- Escola de Engenharia de São Carlos-Universidade de São Paulo, 2000.

Área: Hidráulica e Saneamento.

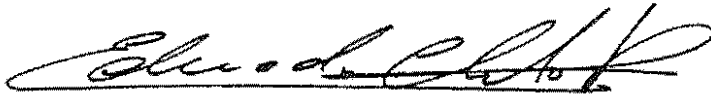
Orientador: Prof. Dr. Eduardo Cleto Pires.

1. Hidrodinâmica.
2. Reator anaeróbico.
3. Parâmetros cinéticos.
4. Transferência de massa.
5. Modelo unidimensional.
6. Biofilme. I. Título.

FOLHA DE APROVAÇÃO

Candidato: Engenheiro **FLAVIO BENTES FREIRE**

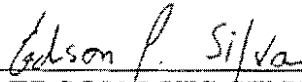
Dissertação defendida e aprovada em 23-10-2000
pela Comissão Julgadora:



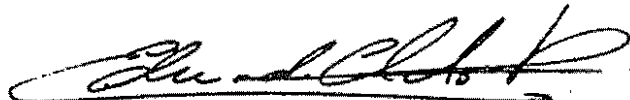
Prof. Associado **EDUARDO CLETO PIRES (Orientador)**
(Escola de Engenharia de São Carlos - Universidade de São Paulo)



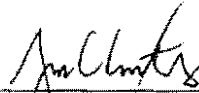
Prof. Doutor **MARCELO ZAIAT**
(Escola de Engenharia de São Carlos - Universidade de São Paulo)



Prof. Doutor **EDSON/LUIS SILVA**
(Universidade Federal de São Carlos - UFSCar)



Prof. Associado **EDUARDO CLETO PIRES**
Coordenador do Programa de Pós-Graduação
em Hidráulica e Saneamento



JOSÉ CARLOS A. CINTRA
Presidente da Comissão de Pós-Graduação da EESC

*"Ando devagar
porque já tive pressa
E levo este sorriso
porque já chorei demais
Hoje me sinto mais forte,
Mais feliz, quem sabe,
Eu só levo a certeza
De que muito pouco sei,
Ou nada sei...
...Todo mundo ama um dia,
todo mundo chora
Um dia a gente chega
E no outro vai embora
Cada um de nós compõe
A sua própria história
E cada ser em si
Carrega o dom de ser capaz
De ser feliz...."*

(Almir Sater e Renato Teixeira)

*À Fábio Bentes Freire,
minha referência de ser humano, e
a memória de Antonina da Conceição Vaz Martinez e
do Vô Joaquim (o velho Jequitibá!), minha eterna saudade.*

À minha mãe número um, Luzia Carmem Bentes Freire, minha profunda gratidão e respeito, e à meu pai, José Teixeira Freire, cuja confiança e ajuda foram essenciais para a realização deste trabalho.

Aos Professores Eduardo Cleto Pires, pela orientação, amizade e profissionalismo, e Marcelo Zaiat, pela cordialidade com que sempre me atendeu, e pelas sugestões, não só no exame de qualificação, mas durante todo o mestrado.

À todo pessoal do Laboratório de Processos Biológicos, em especial Beth Moraes e Bernardete.

Ao Oscar da Silva, técnico do DEQ - UFSCar, pela ajuda na montagem do sistema experimental.

Aos amigos Hélio, Renata, Maira, Rodrigo, Alessandra, Valmir e Rita, cuja companhia só me proporcionou bons momentos.

Ao Cacá, amigo de todas as horas, minha mais sincera admiração.

À querida Jeanette, fica aqui o agradecimento por despertar em mim sentimentos tão nobres, destinados somente a pessoas especiais.

À FAPESP, pelo apoio financeiro.

SUMÁRIO

LISTA DE FIGURAS.....	i
LISTA DE TABELAS.....	iii
LISTA DE SÍMBOLOS ABREVIATURAS E SIGLAS.....	v
RESUMO.....	viii
ABSTRACT.....	ix
1 – INTRODUÇÃO.....	1
2 – OBJETIVOS.....	6
3 – REVISÃO BIBLIOGRÁFICA.....	7
3.1 – O BIOFILME.....	7
3.1.1 – O conceito de biofilme.....	7
3.1.2 – Ocorrência	7
3.1.3 – Formação e desenvolvimento do biofilme.....	8
3.1.4 – Base física conceitual do biofilme.....	10
3.2 – FORMULAÇÃO DA TRANSFERÊNCIA DE MASSA.....	12
3.3 – SOLUÇÕES ANALÍTICAS E PSEUDO-ANALÍTICAS.....	17
3.4 – MODELO DE BIOFILME COM MÚLTIPLAS ESPÉCIES E SUBSTRATO COMPLEXO.....	25
3.5 – OBTENÇÃO EXPERIMENTAL DOS PRINCIPAIS PARÂMETROS.....	33
3.6 - PRINCIPAIS TIPOS DE REATORES COM BIOFILMES.....	36
4 – METODOLOGIA.....	40
4.1 - DESCRIÇÃO DO REATOR E DE SEUS PERIFÉRICOS.....	40
4.2 – SUPORTE PARA IMOBILIZAÇÃO DO LODO ANAERÓBIO.....	47
4.3 – PARTIDA DO REATOR E LODO DE INÓCULO.....	48
4.4 – SUBSTRATO UTILIZADO.....	49
4.5 – DESENVOLVIMENTO DO REATOR.....	50
4.6 – AMOSTRAGEM, ANÁLISES E MONITORAÇÃO.....	51
4.6.1 – Generalidades.....	51
4.6.2 – Análises físico-químicas.....	51

4.7 – OBTENÇÃO DA CONCENTRAÇÃO DE BIOMASSA NO BIOFILME (X_f).....	52
4.8 – ESTIMATIVA DOS PARÂMETROS CINÉTICOS INTRÍNSECOS....	53
4.8.1 – Descrição do sistema experimental e da metodologia do ensaio.....	53
4.8.2 – Estimativa dos coeficientes de transferência de massa na fase líquida.	59
4.8.3 – Estimativa dos parâmetros cinéticos.....	62
4.9 – HIDRODINÂMICA.....	66
4.10 – VERIFICAÇÃO DA APLICABILIDADE DO MODELO UNIDIMENSIONAL PARA O REATOR PROPOSTO.....	70
5 – RESULTADOS E DISCUSSÃO.....	74
5.1 – GENERALIDADES.....	74
5.2 – RESULTADOS PRELIMINARES.....	74
5.2.1 – Ensaio com suporte de 16 mm.....	74
5.2.2 – Ensaio com suporte de 31 mm.....	78
5.3 – DESEMPENHO DO REATOR COM SUPORTE DE 31 mm.....	79
5.3.1 – Acompanhamento da remoção de DQO.....	79
5.3.2 – Alcalinidade.....	82
5.3.3 – pH.....	86
5.4 – CONCENTRAÇÃO DE BIOMASSA NO BIOFILME (X_f).....	89
5.5 – ENSAIO CINÉTICO.....	90
5.5.1 – Coeficientes de transferência de massa	99
5.5.2 – Estimativa dos parâmetros cinéticos intrínsecos.....	100
5.6 – HIDRODINÂMICA.....	107
5.7 – VERIFICAÇÃO DA APLICABILIDADE DO MODELO UNIDIMENSIONAL PARA O REATOR PROPOSTO.....	109
6 – CONCLUSÕES.....	113
7 – SUGESTÕES.....	116
8 – REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....	117

LISTA DE FIGURAS

Figura 3.1 – Modelo físico do biofilme.....	11
Figura 3.2 – Modelo proposto por REICHERT & WANNER (1996).....	13
Figura 3.3 – concentrações no biofilme profundo e completamente penetrado.....	19
Figura 3.4 – Regiões para utilização das soluções analíticas.....	22
Figura 3.5 – Desvio padrão entre a solução numérica e a pseudo analítica de SÁEZ & RITTMANN (1992).....	24
Figura 3.6 - (a) comparação entre a solução numérica e a de SÁEZ & RITTMANN (1992) em função de S^*_{min}	24
Figura 3.6 - (b) comparação entre a solução numérica e a de CANNON apud SÁEZ & RITTMANN (1992) em função de S^*_{min}	24
Figura 3.7 – Ilustração do fenômeno de desprendimento.....	26
Figura 3.8 – Gráfico de S_2^* em função de S_1^*	32
Figura 3.9 – Porcentagem de cada tipo de biomassa como uma função da concentração adimensional de acetato.....	33
Figura 3.10 – Representação esquemática de 5 processos que utilizam reatores com biofilmes.....	37
Figura 4.1 – Esquema do reator anaeróbico de fluxo ascendente e leito fixo utilizado por VALLERO (1999) e por PICANÇO (2000).....	41
Figura 4.2 - Esquema do reator elemento de volume.....	42
Figura 4.3 – Esquema de montagem do experimento.....	43
Figura 4.4 – Vista geral da câmara com o equipamento.....	45
Figura 4.5 – (a) Reator e seus periféricos (bombas, tanque pulmão e registros).....	46
Figura 4.5 – (b) Interior da entrada do reator.....	46
Figura 4.6 – Suporte para imobilização do lodo anaeróbico.....	47
Figura 4.7 - Reator e suporte para o biofilme.....	48

Figura 4.8 – Desenho esquemático do aparato experimental utilizado para o ensaio cinético.....	54
Figura 4.9 – Reator elemento de volume para o ensaio cinético e suporte.....	55
Figura 4.10 – Fluxograma de ensaios cinéticos para 5 velocidades ascensionais superficiais.....	57
Figura 4.11 – Perfil Hidrodinâmico de configuração semelhante ao reator.....	67
Figura 5.1 – Variação temporal da DQO afluyente e da DQO efluente.....	77
Figura 5.2 – Variação temporal da eficiência de remoção da DQO.....	77
Figura 5.3 – Variação temporal da DQO afluyente e da DQO efluente.....	81
Figura 5.4 – Variação temporal da eficiência de remoção da DQO.....	81
Figura 5.5 – Variação temporal da alcalinidade total afluyente e efluente..	85
Figura 5.6 – Variação temporal da alcalinidade parcial, intermediária e total do afluyente.....	86
Figura 5.7 – Variação temporal da alcalinidade parcial, intermediária e total do efluente.....	86
Figura 5.8 – Variação temporal do pH afluyente e efluente.....	88
Figura 5.9 – Perfil temporal da concentração de substrato (mg/L).....	91
Figura 5.10 – Perfil temporal da concentração de substrato (mg/L).....	91
Figura 5.11 – Perfil temporal da concentração de substrato (mg/L).....	92
Figura 5.12 – Perfil temporal da concentração de substrato (mg/L).....	92
Figura 5.13 – Perfil temporal da concentração de substrato (mg/L).....	93

LISTA DE TABELAS

Tabela 3.1 – Modelos de reatores e suas características principais.....	39
Tabela 4.1 – Dados do reator responsável pelo inoculo.....	48
Tabela 4.2 – Dados do lodo de inoculação.....	49
Tabela 4.3 – Tabela 4.3 – Análises físico-químicas e frequência.....	52
Tabela 4.4 – Valores de difusividade efetiva de substrato (acetato).....	64
Tabela 5.1 – Valores médios, mínimos, máximos e desvio padrão dos resultados obtidos para DQO nos ensaios preliminares.....	76
Tabela 5.2 – Valores de DQO afluente, DQO efluente e eficiência de remoção para o suporte de 16 mm.....	76
Tabela 5.3 – Valores médios, mínimos, máximos e desvio padrão dos resultados obtidos para a DQO e eficiência de remoção.....	79
Tabela 5.4 – Valores de DQO afluente, DQO efluente e eficiência de remoção.....	80
Tabela 5.5 – Valores médios, mínimos, máximos e desvio padrão dos resultados obtidos para a alcalinidade afluente.....	82
Tabela 5.6 – Valores médios, mínimos, máximos e desvio padrão dos resultados obtidos para a alcalinidade efluente.....	83
Tabela 5.7 – Valores de alcalinidade parcial, intermediária e total (mg CaCO ₃ /L) e relação AI/AP.....	84
Tabela 5.8 – Valores médios, mínimos, máximos e desvio padrão dos resultados obtidos para pH afluente e efluente.....	87
Tabela 5.9 – Valores de pH afluente e pH efluente.....	87
Tabela 5.10 – Concentração de substrato na fase líquida (S _b) em mg/L de DQO em função do tempo, para diferentes velocidades superficiais de líquido.....	90
Tabela 5.11 – Velocidades específicas de utilização de substrato observadas experimentais (r _{obs}).....	94

Tabela 5.12 – Valores de S_b/r_{obs}.....	95
Tabela 5.13 – Parâmetros cinéticos aparentes da expressão cinética tipo Monod em função da velocidade superficial de líquido (v_s)	96
Tabela 5.14 - Velocidades específicas de utilização de substrato observadas e previstas pelo modelo cinético tipo Monod para $v_s = 0,030$ cm/s.....	96
Tabela 5.15 - Velocidades específicas de utilização de substrato observadas e previstas pelo modelo cinético tipo Monod para $v_s = 0,046$ cm/s.....	97
Tabela 5.16 - Velocidades específicas de utilização de substrato observadas e previstas pelo modelo cinético tipo Monod para $v_s = 0,055$ cm/s.....	97
Tabela 5.17 - Velocidades específicas de utilização de substrato observadas e previstas pelo modelo cinético tipo Monod para $v_s = 0,065$ cm/s.....	98
Tabela 5.18 - Velocidades específicas de utilização de substrato observadas e previstas pelo modelo cinético tipo Monod para $v_s = 0,074$ cm/s.....	98
Tabela 5.19 – Valores de k_s obtidos para cada v_s.....	99
Tabela 5.20 – Valores de k_s e Biot, obtidos para cada v_s.....	100
Tabela 5.21 – Velocidades específicas de utilização de substrato observadas (r_{obs}) estimadas pela equação de Monod com correspondente número de Biot para diferentes concentrações de substrato na fase líquida.....	101
Tabela 5.22 – Coeficientes da expressão polinomial de segunda ordem correlacionando r_{obs} com Bi^{-1} e coeficientes de correlação correspondentes (R^2).....	102
Tabela 5.23 – Valores de r_{obs}^* para cada concentração de substrato.....	103
Tabela 5.24 – Valores das espessuras estagnadas (L) para cada v_s.....	104
Tabela 5.25 – Valores das espessuras estagnadas (L) para cada v_s utilizando k_s obtido pela equação 4.15.....	106

LISTA DE SÍMBOLOS, SIGLAS E ABREVIATURAS

- \bar{S} : concentração média (logarítmica) de substrato no reator;
- k_1^{app} : constante cinética aparente de primeira ordem [T^{-1}]
- K_s^{app} : constante de saturação aparente [$M_x L^{-3}$]
- ρ_b : densidade do biofilme [$M_x L^{-3}$]
- ρ_b^* : densidade estimada do biofilme [$M_x L^{-3}$]
- r_{max}^{app} : velocidade específica máxima aparente de utilização de substrato [T^{-1}]
- a : área interfacial para transferência de massa [L^{-1}]
- A_p : área superficial da biopartícula [L^2]
- b : coeficiente global de perda de biomassa [T^{-1}]
- b_{det} : coeficiente de erosão do biofilme [T^{-1}]
- b_i : coeficiente de decaimento relativo à espécie i [T^{-1}]
- Bi : número de Biot
- D : coeficiente de difusão molecular do substrato [$L^2 T^{-1}$]
- D_e : difusividade efetiva do substrato no biofilme [$L^2 T^{-1}$]
- D_{ei} : coeficiente efetivo de difusão do substrato i no biofilme [$L^2 T^{-1}$]
- D_i : coeficiente de difusão molecular do substrato i [$L^2 T^{-1}$]
- f_d : parâmetro associado à produção de biomassa
- f_i : fração da densidade de biomassa correspondente à espécie i
- i : índice subscrito que indica o i -ésimo substrato
- J_{exp} : densidade de fluxo experimental;
- J_i : J : densidade de fluxo do substrato i que penetra o biofilme [$M_s M_x^{-1} T^{-1}$]
- k_1 : constante cinética intrínseca de primeira ordem [T^{-1}]
- k_s : coeficiente de transferência de massa [$L T^{-1}$]
- K_s : constante de saturação [$M_x L^{-3}$]
- $k_{s,a}$: coeficiente volumétrico de transferência de massa na fase líquida [T^{-1}]
- L : espessura efetiva da camada de difusão [L]
- L_f : espessura do biofilme [L]
- L_i : espessura efetiva da camada de difusão para o substrato i [L]

- L_{sup} : comprimento (ou altura) do suporte [L]
 m_{sb} : massa do suporte com o biofilme [M]
 m_{ss} : massa do suporte seco, sem a presença de biofilme [M]
 n : número de biopartículas
 n_e : número de espécies
 Q : vazão [$L^3 T^{-1}$]
 Q : vazão de entrada no reator;
 q_{mi} : taxa específica máxima de utilização de substrato i [$M_s M_x^{-1} T^{-1}$]
 Q_0 : vazão de alimentação;
 Q_R : vazão de reciclo;
 Re : número de Reynolds
 r_{max} : velocidade específica máxima de utilização de substrato;
 R_{obs} : velocidade de utilização de substrato observada [$M L^{-3} T^{-1}$]
 r_{obs} : velocidades específicas de utilização de substrato observadas [T^{-1}]
 r_s : velocidade específica de utilização de substrato [T^{-1}]
 R_{sup} : raio do suporte [L]
 S : concentração para um dado tempo t [$M_s L^{-3}$]
 Sc : número de Schimidt
 $S^{entrada}$: concentração de substrato na entrada do reator [$M_s L^{-3}$]
 S_{fi} : concentração do substrato i no biofilme [$M_s L^{-3}$]
 S_i : concentração do substrato i no líquido [$M_s L^{-3}$]
 S_s : concentração do substrato na interface líquido biofilme [$M_s L^{-3}$]
 $S^{saída}$: concentração de substrato na saída do reator [$M_s L^{-3}$]
 S_{si} : concentração do substrato i na interface líquido biofilme [$M_s L^{-3}$]
 V : volume de líquido no reator [L^3]
 V_L : volume líquido no sistema [L^3]
 v_s : velocidade ascensional superficial 1 [$L.T^{-1}$]
 V_v : volume de vazios da espuma [L^3]
 X_f : concentração de biomassa no biofilme [$M_x L^{-3}$]
 X_{fi} : concentração da espécie i [$M_x L^{-3}$]
 Y : coeficiente de produção celular [$M_x M_s^{-1}$]
 Y_i : coeficiente de produção celular correspondente à espécie i [$M_x M_s^{-1}$]
 z : coordenada [L]

μ : viscosidade do líquido;

ν : viscosidade cinemática do líquido;

ρ : densidade do líquido [$M_x L^{-3}$]

Abreviaturas:

SSV: sólidos suspensos voláteis

DQO: demanda química de oxigênio

RESUMO

FREIRE, F.B. (2000). *Estudo teórico e experimental de um biofilme anaeróbio em um reator elemento de volume, alimentado com acetato como substrato único*. São Carlos, 2000. 150 p. Dissertação (mestrado) – Escola de Engenharia de São Carlos, Universidade de São Paulo.

Esse trabalho apresenta uma análise do modelo unidimensional para transferência de massa no biofilme, em um reator elemento de volume, tendo como suporte a espuma de poliuretano. Para a realização dessa análise foram construídos 2 reatores elementos de volume. O primeiro destinado à obtenção dos parâmetros de desempenho do reator (DQO, alcalinidade e pH) e o segundo para a obtenção dos parâmetros cinéticos K_s e r_{max} . Com o suporte de 31 mm de diâmetro o reator foi operado com uma vazão de alimentação de 0,2 L/h, e uma vazão de recirculação de 6,0 L/h. Nessas condições a eficiência média de remoção de DQO foi de 64,9 %. A análise dos valores obtidos para alcalinidade e pH permite concluir que, mesmo para uma configuração inédita, obteve-se comportamento similar ao encontrado na literatura. No ensaio cinético, a metodologia utilizada por ZAIAT (1996) mostrou-se adequada para obtenção dos parâmetros cinéticos aparentes. Quanto a hidrodinâmica do reator, a geometria bem definida e o conhecimento da vazão permitiu a obtenção de perfil de velocidade, de tensão, a velocidade máxima, a força tangencial e a tensão no biofilme. Conclui-se que, até o presente momento, o tratamento de um biofilme desenvolvido em espuma não pode ser realizado via modelo unidimensional, sendo que a determinação da área efetiva de troca de massa é um parâmetro cuja investigação se torna urgente.

Palavras Chaves: hidrodinâmica, reator anaeróbio, parâmetros cinéticos, transferência de massa, modelo unidimensional, biofilme.

ABSTRACT

FREIRE, F. B. (2000). *Theoretic and experimental study of the anaerobic biofilm in a volume element reactor, fed with acetate as a single substrate*. São Carlos, 2000. 150p. Dissertation (master) – Escola de Engenharia de São Carlos, Universidade de São Paulo.

This work presents an analysis of the one-dimensional model for the mass transfer process in the biofilm of a volume element reactor that has polyurethane foam as support. For carrying out this analysis 2 volume element reactors were constructed. The first one was used for obtaining the reactor performance (COD, alkalinity and pH) and the second one for obtaining the kinetics parameters K_s and r_{max} . The reactor has a support with 31mm of diameter and was operated with a feeding flow rate of 0.2L/h and a recirculation flow rate of 6.0L/h. In these conditions the average removal efficiency of COD was 64.9%. The analysis of the results for alkalinity and pH allows the conclusion that, even for a non-usual configuration, the obtained behavior is similar to those reported in literature. In the kinetic tests, the methodology used by ZAIAT (1996) was appropriate for obtaining the apparent kinetics parameters. Concerning the reactor hydrodynamics, the well-known geometry and the knowledge of flow characteristics allowed the obtaining of velocity distribution, shear stress distribution, maximum velocity, tangential force and shear stress in the biofilm. At the present it is possible to conclude that the biofilm treatment developed in the foam can not be analysed by the one-dimensional model, and that the determination of effective area of mass transfer is a parameter which investigation is still necessary.

Keywords: hydrodynamic, anaerobic reactor, kinetic parameters, mass transfer, one-dimensional model, biofilm.

1 - INTRODUÇÃO

É cada vez mais freqüente a participação da sociedade nas questões de preservação ambiental, bem como a exigência de boas condições de saneamento, motivando assim o desenvolvimento de estudos pela comunidade científica para elaboração de processos e operações de tratamento eficientes e custos racionais.

Com relação às questões ambientais citadas, o tratamento de águas residuárias é sem dúvida objeto de atenção e interesse, tanto em aspectos científicos, como sociais econômicos e políticos, havendo uma clara interligação entre eles. Notam-se aqui, certos inconvenientes totalmente indesejáveis não só para a condição humana, como também do ponto de vista ecológico. Dentre os principais inconvenientes destacam-se a produção de gases com odores desagradáveis, a presença de agentes patogênicos e microrganismos causadores de doenças que podem ser disseminados por veiculação hídrica, além de nutrientes e outras substâncias tóxicas nocivas.

Existem inúmeras alternativas técnicas para o tratamento de águas residuárias, onde se destacam os processos físico-químicos, operações físicas de separação e os processos biológicos, sendo estes últimos mais empregados atualmente, em virtude de possuírem uma tecnologia mais adequada, além de serem mais satisfatórios financeiramente. Os processos biológicos são subdivididos em aeróbios e anaeróbios. Segundo FORESTI et al. (1996), os sistemas mistos anaeróbios/aeróbios vem sendo considerados capazes de otimizar soluções, minimizando as desvantagens que um e outro processo apresentam individualmente.

É importante salientar que uma das diretrizes principais dos pesquisadores atuando na área de processos biológicos é o desenvolvimento de métodos de baixo custo de implantação e de simples manutenção e operação. Segundo PARKIN & SPEECE (1983) a tecnologia dos processos anaeróbios avançou significativamente a

partir da década de 70, quando a crise energética em escala mundial propiciou aos pesquisadores o apoio para o desenvolvimento de alternativas de baixo custo de operação.

Uma linha clássica de pesquisa nos processos biológicos é a de imobilização celular, quer sob a forma de grânulos e flocos ou na forma de biofilme aderido a algum suporte inerte. A utilização de suportes inertes para imobilização de biomassa pode resultar em sistemas mais estáveis e controláveis. Entretanto, a escolha do suporte adequado é de fundamental importância. Os suportes devem ser resistentes à degradação biológica e a forças mecânicas e os métodos de imobilização devem ser simples para viabilizar a operação em escala industrial (ZAIAT, 1996). A importância dos aglomerados de microrganismos para processos biológicos de tratamento de águas residuárias, é cada vez mais reconhecida, na mesma medida em que evolui a elucidação dos aspectos fundamentais destes sistemas.

O aprimoramento dos estudos, visando a otimização dos reatores biológicos empregados no tratamento de águas residuárias, certamente encontrará sérias limitações se não puder contar com a compreensão mais profunda de princípios envolvidos na formação, composição e atuação dos biofilmes produzidos em diferentes tipos de reatores (CAMPOS, 1994)

A grande maioria dos reatores projetados para análise de processos biológicos anaeróbios é baseada em critérios empíricos e, no estudo do comportamento dos biofilmes, principalmente em relação à estrutura, composição, crescimento e dinâmica, bem como na sua relação com o material suporte, persistem ainda aspectos obscuros quanto à fundamentação do processo. Conclui-se então o quanto é importante conhecimento básico do fenômeno, adotando novos enfoques e investigações futuras, dentre as quais pode-se destacar a necessidade de modelos matemáticos que representem satisfatoriamente o processo de transferência de massa. Pode-se dizer que esta é uma corrente de análise em crescimento, apesar de desde a década de 80, ótimos pesquisadores dedicarem seus esforços à modelação desse tipo de reator.

Enquanto não existirem bons modelos, a ampliação de escala de reatores biológicos será uma tarefa do tipo ensaio e erro. O domínio do fenômeno permite sua

modelação e conseqüentemente, simulações podem ser empregadas, diminuindo o custo e os riscos nos projetos de reatores específicos. A modelação e a simulação são também essenciais para a otimização e o controle, etapas finais no desenvolvimento de qualquer tipo de reator.

Sendo assim, diversos modelos tem surgido, alguns dos quais são apresentados na revisão bibliográfica desta dissertação. A grande maioria destes trabalhos supõe que o biofilme está aderido a uma placa plana e depois testam seus resultados em um reator recheado de partículas (areia, brita, esferas de vidro, cubos de espuma, dentre outros), o que dificulta em muito a validação do modelo em teste.

Nota-se também que os trabalhos, de acordo com seus objetivos, se aproveitam das peculiaridades existentes entre os enfoques teórico e experimental, podendo ocorrer uma ênfase maior a um ou a outro, em virtude de como se deseja estudar. Basicamente, as características particulares de cada enfoque podem ser resumidas nas seguintes:

Enfoque teórico

- freqüentemente fornece resultados que podem ser generalizados;
- requer simplificações dos sistemas em estudo;
- alguns problemas são muito complexos não havendo solução matemática exata;
- geralmente são mais rápidos que os estudos experimentais;
- a modelação de casos muito complexos pode não ser vantajosa na solução de um caso específico;
- pesquisador precisa conhecer as limitações das ferramentas matemáticas e computacionais.

Enfoque experimental

- normalmente fornecem resultados específicos que não permitem generalizações;
- pouca ou nenhuma simplificação é necessária;
- são necessários experimentos acurados para uma avaliação correta dos fenômenos;
- tempo gasto com projeto, construção e ajustes pode ser elevado;

- para casos muito complexos pode ser mais rápido que o teórico quando apenas um ou dois casos específicos são analisados;
- pesquisador precisa conhecer as limitações do instrumental usado.

No laboratório de Processos Biológicos da EESC-USP, diversos aspectos do biofilme, bem como dos reatores de filme fixo vem merecendo estudos específicos, destacando-se como uma parte das pesquisas mais recentes os seguintes trabalhos:

- caracterização e evolução do biofilme em reator anaeróbio de leito fluidificado alimentado com esgoto sanitário sintético (ARAÚJO, 1995). Nesta dissertação são apresentadas análises do biofilme em vários aspectos, dentre eles o crescimento, a estrutura, quantificação da biomassa, produção de polímeros extracelulares, espessura, caracterização visual e atividade metanogênica específica;
- estudo sobre o desenvolvimento do biofilme e dos grânulos no interior de um filtro anaeróbio de fluxo ascendente com material suporte em PVC, operado com baixa carga orgânica. Foi realizado estudo da hidrodinâmica do reator, avaliando-se quantitativamente a biomassa bacteriana anaeróbia no biofilme e nos grânulos (PASSIG, 1997).
- VALLERO (1999) dá continuação ao trabalho de PASSIG (1997), desenvolvendo sua pesquisa em um reator similar, porém com vários tipos de superfície para desenvolvimento do biofilme (espuma, PVC, tijolo refratário e cerâmica especial). O trabalho apresenta uma análise comparativa da atividade biológica das células livres e imobilizadas formadas no reator, verificando por exemplo, a importância de parâmetros como a porosidade na adesão da biomassa.
- Em MENDONÇA (1999) foram estudadas a caracterização do material suporte e a partida de um reator anaeróbio de leito expandido de 32 m³, tratando esgoto sanitário. Para a caracterização do material suporte foram estudadas partículas de poliamida, polibutireno tereftalato e carvão ativado granular, sendo que neste último foram obtidos os melhores resultados (maior capacidade de aderência e menor possibilidade de arraste).

- TOMMASO (1999) estudou a estrutura, a caracterização e a cinética de lodo anaeróbio imobilizado em espuma de poliuretano tratando substrato sintético tendo como única fonte de carbono proteínas.
- PIKANÇO (2000), utilizando o mesmo reator de VALLERO (1999), analisou a degradação da matéria orgânica específica de um substrato sintético, bem como a atividade biológica das células livres e imobilizadas nos quatro tipos de suporte já descritos;

Esse trabalho tem o propósito de dar continuidade às pesquisas do Laboratório de Processos Biológicos da EESC-USP, direcionando a pesquisa para um tratamento matemático, estudando um biofilme anaeróbio. O objetivo principal desse trabalho é a análise do modelo unidimensional para transferência de massa no biofilme, em um reator elemento de volume com geometria simples e bem definida, tendo como suporte a espuma de poliuretano.

2 – OBJETIVOS

O objetivo principal desse trabalho é efetuar a análise do modelo unidimensional para transferência de massa no biofilme, em um reator elemento de volume, tendo como suporte a espuma de poliuretano. Para alcançar esse objetivo serão cumpridos os seguintes objetivos específicos:

- efetuar uma revisão bibliográfica centralizada na modelação físico/matemática do biofilme;
- projetar, construir e desenvolver 2 reatores elementos de volume. O primeiro destinado à obtenção dos parâmetros de desempenho do reator (DQO, alcalinidade e pH) e o segundo para a obtenção dos parâmetros cinéticos K_s e r_{max} ;
- determinar as características hidrodinâmicas do reator que foi utilizado para obtenção dos parâmetros de desempenho;
- verificação da validade do modelo unidimensional.

3 – REVISÃO DA BIBLIOGRAFIA

3.1 – O BIOFILME

3.1.1 – O conceito de biofilme

A conferência de Dalrhem, em Berlim, no ano de 1984 sobre aderência microbiana e agregação conceituou o biofilme (ou filme fixo) como sendo uma coleção de microrganismos e produtos extracelulares associados à uma superfície sólida, podendo esta ser viva ou inanimada (BRYERS, 1988).

3.1.2 – Ocorrência

Segundo van LOODSDRECHT et al. (1995) o biofilme ocorre praticamente em qualquer sistema onde exista a presença de microrganismos. Ele pode ocorrer naturalmente, como em aquíferos, encanamentos, cascos de navio, piers, plantas aquáticas, animais, na dentição, dentre outros. WUHRMANN apud RITTMANN & Mc CARTY (1980b) estimou que em muitos sistemas aquáticos naturais, especialmente aqueles que tem elevada área específica superficial e baixa concentração de nutrientes, os biofilmes constituem de 90% a 99,9% das bactérias existentes. Sua existência também pode ser induzida, quer em escala de laboratório, quer em escala industrial, para as mais diversas aplicações. No saneamento ambiental, os sistemas de filme fixo podem ser utilizados para o tratamento de variados tipos de despejos, onde se destacam: reatores de leito expandido, reatores de leito fluidificado, reatores de leito fixo, filtros biológicos e bioreatores de membrana. Recentemente BROWER & BARFORD (1997), apresentaram uma abrangente revisão sobre estes reatores. Além disso, o biofilme também está presente em novas

configurações de reatores com sistemas inovadores, além de reatores desenvolvidos para estudos como cinética e transferência de massa.

3.1.3 – Formação e desenvolvimento do biofilme

Sabe-se que um biofilme microbiano pode se formar e desenvolver em qualquer superfície exposta a crescimento de microrganismos. O biofilme é o resultante de vários processos físicos, químicos e biológicos, incluindo:

- adsorção de moléculas orgânicas sobre uma superfície;
- movimento de células para a superfície;
- adesão de microrganismos à superfície, e posteriormente para a primeira camada de células;
- acúmulo do biofilme resultante de um crescimento de microrganismos e;
- desprendimento do biofilme causado pela tensão de cisalhamento do fluido.

Segundo BRYERS (1988), uma comunidade de biofilme tem início quando uma superfície adequada é exposta a um meio aquoso (com os constituintes químicos necessários para o desenvolvimento desse biofilme). Ocorrerá inevitavelmente então a associação desse microrganismo à superfície. Uma vez que essas primeiras colônias estão firmemente ligadas, a atividade da comunidade depende somente do seu metabolismo e cresce sob as condições da superfície local. Tais atividades metabólicas incluem o consumo de substrato, a reprodução celular e a síntese de exopolímeros. Assim, o gel que constitui o biofilme se acumula na superfície atuando como um captador de nutrientes, atraindo outros microrganismos para participarem da comunidade do biofilme. Sucessivas microcomunidades se desenvolvem dentro de determinadas camadas quando o biofilme aumenta. Em determinadas condições, a espessura do biofilme atinge um estado de equilíbrio dinâmico em que os processos para produzirem mais filmes são contrabalançados pelos processos que reduzem o biofilme. Nessas condições o processo é dito em estado estacionário (Steady-State).

Satisfazer as condições ótimas de crescimento é essencial para assegurar a rápida formação do biofilme. Como exemplo, segundo MURRAY & van der BERG (1981), a adição de traços de metais como Ni, Co, e Mo aumenta a espessura do filme metanogênico. A taxa de carregamento orgânico, bem como o aumento da concentração de sólidos suspensos voláteis, aumentam as taxas iniciais de acúmulo de microrganismos anaeróbios (isto é, acidogênicos, acetogênicos, metanogênicos) sobre a superfície. A taxa e a extensão do acúmulo de biofilme também cresce em função da velocidade do fluido dentro do reator. Portanto, à certas velocidades, uma melhor taxa de transferência de substrato melhora a formação do biofilme. Por outro lado, velocidades muito elevadas (causando aumento do desprendimento da biomassa) mantém o biofilme na espessura mínima. (TRUULAR & CHARACKLIS, 1982).

A diferença fundamental entre os microrganismos em suspensão e os reatores com biofilmes é a presença de fases distintas: meio de cultivo/fase líquida e microrganismos imobilizados no sistema através de biofilmes. Assim, os substratos orgânicos e inorgânicos, bem como gases, têm de atravessar a interface líquido/biofilme por difusão, e como resultado, as condições no bioreator não são homogêneas. O micro ambiente formado nas partículas de biofilme dependerá da distância da superfície do biofilme em direção ao interior da partícula, o que resulta na formação de gradientes de concentração (van LOOSDRECHT & HEIJNEN, 1993).

BISHOP (1997) afirma que a estrutura interna do biofilme ainda é um mistério. Existe muita evidência experimental indicando que o biofilme pode ser adequadamente descrito como um crescimento contínuo, entretanto deve ser levado em conta a heterogeneidade estratificada e dependente da profundidade do biofilme. Há evidência também que pelo menos alguns tipos de biofilme crescem em um formato mais heterogêneo levando a uma estrutura com muitos canais preferenciais. Isso acarreta implicações significativas para o transporte de substrato e nutrientes, assim como para a cinética da biodegradação. Portanto, é necessário, ainda segundo BISHOP (1997), a realização de incansáveis estudos a fim de se obter um modelo de crescimento de biofilme mais realista.

3.1.4 – Base física conceitual do biofilme

Mesmo com a afirmação de BISHOP (1997) de que a estrutura interna do biofilme ainda é um mistério, uma corrente de pesquisadores verificou a necessidade de se aprofundar e também de ter modelos dos fenômenos interativos mais intrínsecos que ocorrem nos reatores, tais com a transferência de massa e a cinética, auxiliando assim, o desenvolvimento desses reatores. Portanto, principalmente a partir da década de 70, vários modelos tem sido apresentados, alguns deles com aplicações promissoras.

Todo modelo possui o princípio fundamental e a finalidade de se aproximar da realidade, e devido ao fato desta ser, para algumas situações de pesquisa, muito complexa, como no caso dos biofilmes, hipóteses simplificadoras quase sempre são necessárias. Com essa filosofia em mente, LAWRENCE & McCARTY (1970) apresentaram o que seria a base dos conceitos e hipóteses admitidas a modelos com biofilmes. Base conceitual esta que foi muito bem aceita, e que está presente, até os dias atuais, em quase todos os trabalhos subseqüentes no tema. A idéia fundamental era a de considerar o biofilme como um meio pseudo homogêneo. Apesar das inúmeras simplificações, este modelo é freqüentemente utilizado em vários trabalhos, como já foi dito, com destaque para os trabalhos de RITTMANN e colaboradores nos anos 80. Uma representação esquemática do biofilme é apresentada na Figura 3.1. As principais hipóteses que deram origem a esta representação são (RITTMANN & McCARTY, 1980b):

- validade da hipótese do meio contínuo;
- densidade de microrganismos é uniforme em todo o biofilme;
- a espessura do biofilme é uniforme;
- a concentração do substrato no interior do biofilme não varia com x , mas apenas com z , direção normal à superfície do biofilme;
- concentração de todos os nutrientes em excesso, a menos de um (limitante) que é o objeto de estudo;

- o processo se dá em regime permanente, todo substrato que penetra no biofilme por difusão é utilizado na cinética, normalmente considerando a relação de Monod;
- existência de uma camada de difusão, e
- difusão baseada na lei de Fick..

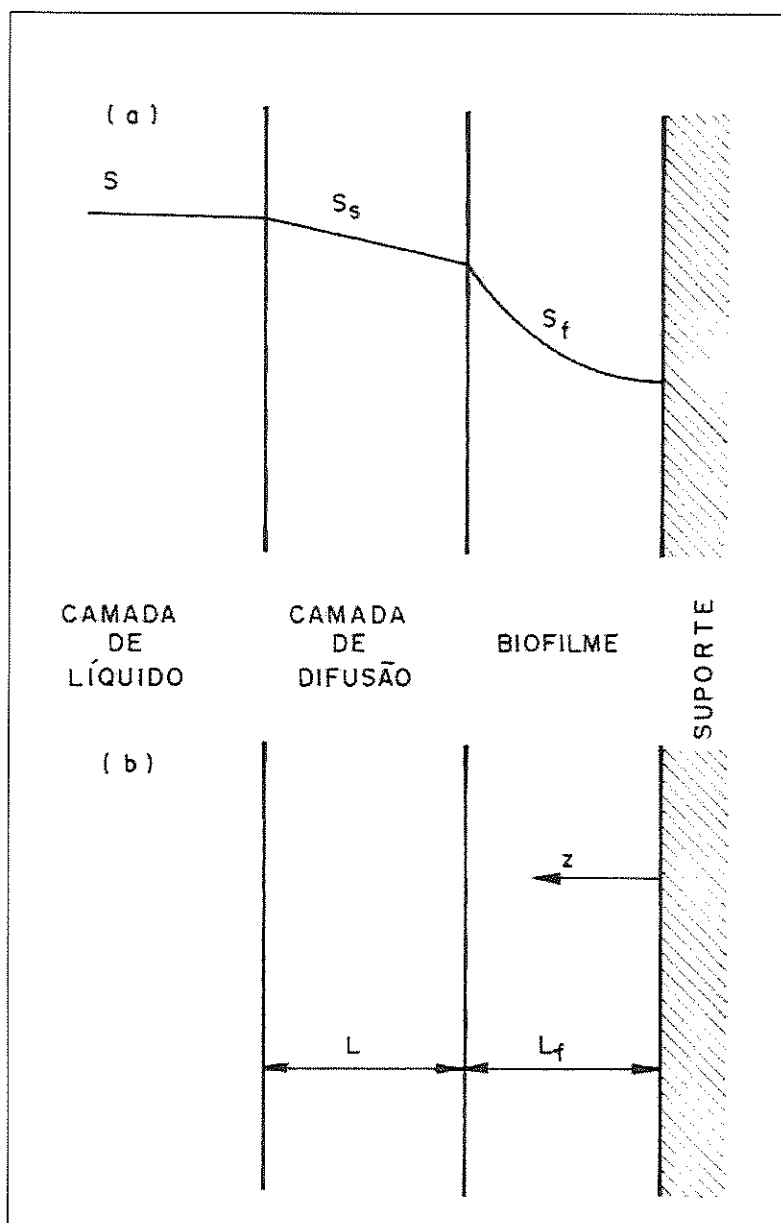


Figura 3.1 – Modelo físico do biofilme (RITTMANN, 1989)

(a) perfil de concentração;

(b) modelo do biofilme.

Uma representação que mais se aproxima da realidade, no que diz respeito à transferência de massa e seus mecanismos básicos foi proposta por WANNER & REICHERT (1996), e uma adaptação desta representação pode ser visualizada na Figura 3.2. Neste caso, existe a necessidade de se tratar o sistema como sendo constituído de pelo menos três fases, ou seja, duas fases fluidas (líquido e gás) e outra particulada (biomassa). Mesmo com simplificações, essa concepção ainda é de difícil tratamento, não só do ponto de vista físico, como também do matemático. O conhecimento detalhado de cada mecanismo de transferência de massa (difusão, advecção, mistura, dentre outros) ainda não foi possível por via experimental. Mesmo tendo esses conhecimentos, as equações diferenciais resultantes são de difícil solução. Existe um grupo de pesquisadores tentando solucionar as dificuldades presentes neste tipo de modelo, destacando-se os trabalhos de GUJER & WANNER (1990) e REICHERT apud WANNER & REICHERT (1996).

3.2 – FORMULAÇÃO DA TRANSFERÊNCIA DE MASSA

Tendo como referência o esquema da Figura 3.1 e as hipóteses simplificadoras apresentadas na página 10, a formulação do fenômeno de transferência de massa no interior do biofilme teve um desenvolvimento significativo.

Para WILLIAMSON & McCARTY (1976), em todas as situações onde se emprega um biofilme, ocorrerá simultaneamente: utilização do substrato e difusão do substrato para dentro do biofilme. Assim sendo, um perfil estacionário de concentração do substrato será gerado, como indicado na Figura 3.1a.

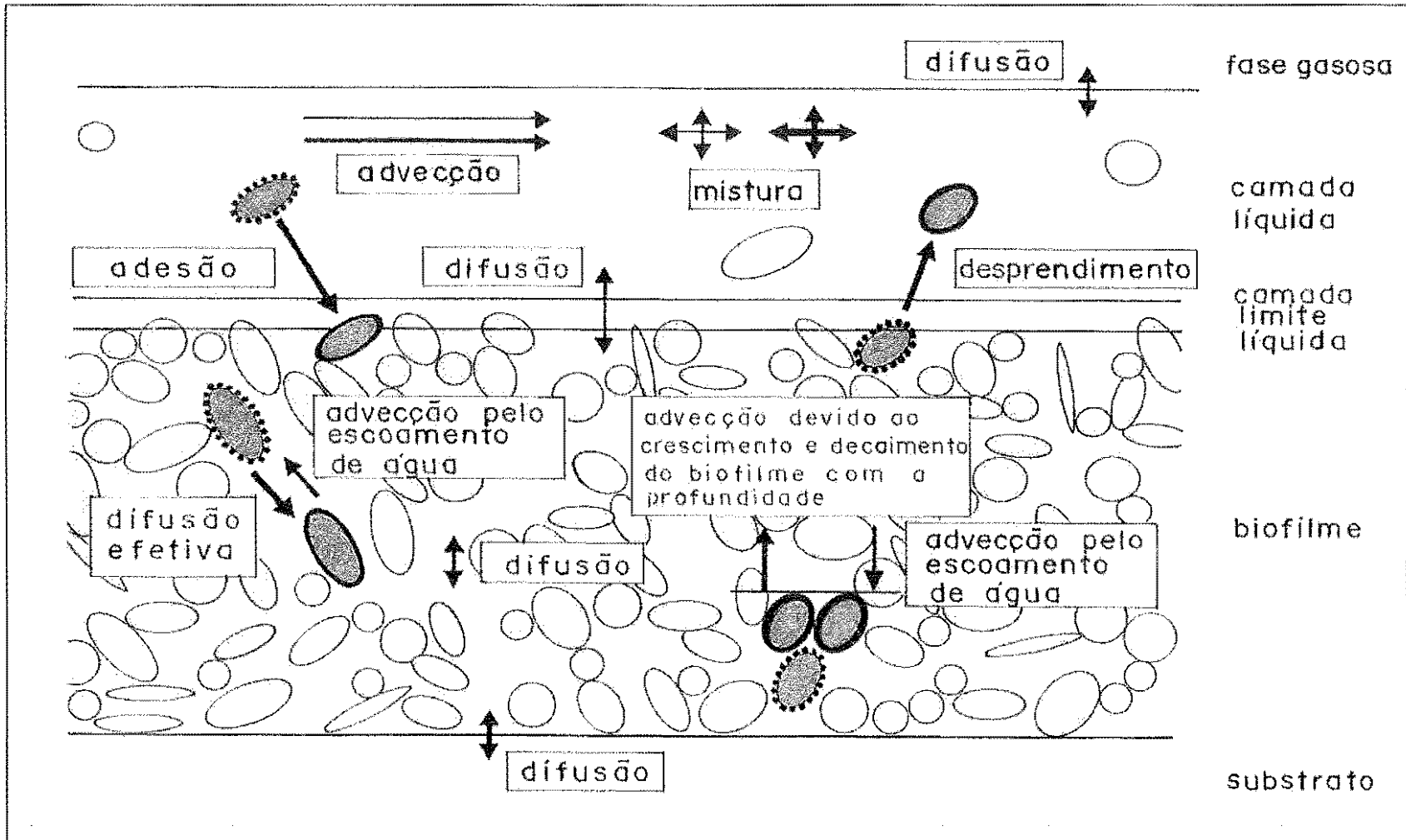


figura 3.2 – Modelo proposto por REICHERT & WANNER (1996).

Supondo que o problema é unidimensional e que a cinética é do tipo Monod, um balanço de massa resulta em:

$$D_e \frac{d^2 S_f}{dz^2} = \frac{r_{\max} \cdot X_f S_f}{K_s + S_f} \quad (3.1)$$

Onde:

D_e : coeficiente efetivo de difusão do substrato no biofilme;

S_f : concentração de substrato no biofilme;

r_{\max} : velocidade específica máxima de utilização de substrato;

X_f : concentração de biomassa no biofilme;

K_s : constante de saturação;

z : coordenada;

Para que o substrato fique disponível para as bactérias no biofilme, há a necessidade de um transporte de substrato do líquido para o biofilme. Assim, usando a definição de coeficiente de transferência de massa (BIRD et al., 1960) obtêm-se:

$$J = -D \frac{dS}{dz} = K_m (S - S_s) = \frac{D}{L} (S - S_s) \quad (3.2)$$

Onde:

J : densidade de fluxo do substrato que penetra o biofilme;

S : concentração do substrato no líquido;

S_s : concentração do substrato na interface líquido biofilme;

$D = Lk_s$

D : coeficiente de difusão molecular do substrato;

L : espessura efetiva da camada de difusão;

k_s : coeficiente externo de transferência de massa;

z : coordenada;

Um dos principais objetivos dos modelos envolvendo biofilme é o de prever o fluxo de substrato (J) para o interior do biofilme, conhecendo-se a concentração na camada líquida (S) e os parâmetros cinéticos.

É necessário conhecer o fluxo de substrato para dentro do biofilme para desenvolver o balanço de massa de um reator bioquímico. Assim, por exemplo, a equação de balanço para um reator de mistura completa (tendo advecção e utilização de substrato pelo biofilme) é:

$$V \frac{dS}{dt} = Q(S^{\text{entrada}} - S) - J.A \quad (3.3)$$

Onde:

V : volume de líquido no reator;

Q : vazão;

S^{entrada} : concentração de substrato na entrada;

$\frac{dS}{dt}$: variação de substrato no tempo (no reator)

S : concentração para um dado tempo t [$M_s L^{-3}$]

A : área efetiva de troca de massa [L^2]

No regime permanente

$$Q(S^{\text{entrada}} - S) - J.A = 0 \quad (3.4)$$

Resolvendo simultaneamente as equações (3.1) e (3.2) obtêm-se o fluxo J para o biofilme. O termo cinético, não linear, faz com que uma solução analítica geral não seja possível. Entretanto, diversas soluções pseudo analíticas foram propostas na literatura, dentre elas ATKINSON & DAVIES apud RITTMANN & McCARTY (1980b), RITTMANN & McCARTY (1981), RITTMANN (1982). As soluções pseudo analíticas dão J em função de S conhecendo-se os parâmetros r_{max} , K_s , X_f , D , D_e , L e a espessura do biofilme (L_f).

As soluções pseudo analíticas são obtidas ajustando-se equações algébricas às soluções do sistema constituído pelas equações (3.1) e (3.2), e resolvendo-o por métodos numéricos ou computacionais. Assim, para uma melhor compreensão, pode-se dizer que para resolver uma equação diferencial não linear (que não possui solução exata), um método numérico e/ou computacional é empregado. Como resposta desse método, são obtidos pontos (números), e por esse motivo a solução é chamada numérica. Feito isso, uma equação que representa esses pontos encontrados é ajustada, e esta é chamada a solução pseudo analítica da equação diferencial.

Um segundo objetivo de se modelar o biofilme é a possibilidade de se prever a quantidade de massa acumulada no biofilme ($X_f L_f$).

A taxa de acúmulo de biomassa por unidade de superfície é dada por RITTMANN & McCARTY (1980b) e RITTMANN & BRUNNER (1984):

$$\frac{d(X_f L_f)}{dt} = YJ - b X_f L_f \quad (3.5)$$

Onde:

L_f : espessura do biofilme.

Y : coeficiente de produção celular, que por sua vez depende do tipo de microrganismos e seu substrato

b : coeficiente global de perda de biomassa, é função da taxa de decaimento e das perdas por tensão cisalhante (RITTMANN, 1982)

Quando $\frac{d(X_f L_f)}{dt} = 0$, o biofilme está em regime permanente, neste caso tem-se:

$$X_f L_f = \frac{YJ}{b} \quad (3.6)$$

Uma das conseqüências da existência de um regime permanente é o fato de se ter uma concentração mínima de substrato (S_{min}), onde é nula a velocidade específica

de utilização de substrato, e abaixo da qual nenhuma atividade significativa do biofilme pode existir em regime permanente. Em concentrações menores que S_{\min} , o biofilme perde massa constantemente e não pode ter portanto um estado estacionário. A concentrações acima de S_{\min} , o biofilme tem um crescimento positivo, que vai até a obtenção de uma espessura de equilíbrio, na qual o ganho e a perda de massa são iguais RITTMANN & McCARTY (1980b) mostraram que:

$$S_{\min} = \frac{K_s b}{Y_{r_{\max}} - b} \quad (3.7)$$

Rearranjando a equação 3.7 tem-se que:

$$\frac{S_{\min}}{K_s} = S_{\min}^* = \frac{b}{Y_{r_{\max}} - b} \quad (3.8)$$

Resolvendo simultaneamente as equações 3.1, 3.2 e 3.5 obtêm-se J para um biofilme em regime permanente. Soluções pseudo analíticas foram obtidas por RITTMANN & McCARTY (1980b), RITTMANN (1982) e SÁEZ & RITTMANN (1992). Este último trabalho, por sinal, apresentou uma solução pseudo analítica que melhor se ajusta ao resultado da solução numérica ao utilizarem o método de colocação ortogonal.

3.3 – SOLUÇÕES ANALÍTICAS E PSEUDO ANALÍTICAS

Como já foi introduzido o conceito de soluções numéricas, analíticas e pseudo analíticas, pretende-se agora apresentar neste item as principais soluções pseudo analíticas da literatura. Antes, é conveniente adimensionalizar as equações (3.1) e (3.2), segundo recomendação de KIM & SUIDAN (1989).

O conjunto de adimensionais definidos a seguir será chamado de equações (3.9):

$$D_e^* = \frac{D_e}{D} \quad (3.9a)$$

$$J^* = \frac{J}{\sqrt{K_s K X_f D_e}} \quad (3.9b)$$

$$L^* = L \frac{D_e}{D} \sqrt{\frac{r_{\max} X_f}{D_e K_s}} \quad (3.9c)$$

$$S^* = \frac{S}{K_s} \quad (3.9d)$$

$$L_f^* = L_f \sqrt{\frac{r_{\max} X_f}{D_e K_s}} \quad (3.9e)$$

$$S_f^* = \frac{S_f}{K_s} \quad (3.9f)$$

$$S_s^* = \frac{S_s}{K_s} \quad (3.9g)$$

$$z^* = z \sqrt{\frac{r_{\max} X_f}{D_e K_s}} \quad (3.9h)$$

Assim, utilizando os adimensionais definidos pelas equações (3.9) e da regra da cadeia para derivadas de função de função (THOMAS, 1968), obtêm-se:

$$\frac{d^2 S_f^*}{dz^{*2}} = \frac{S_f^*}{1 + S_f^*} \quad (3.10)$$

$$J^* = -\frac{dS^*}{dz^*} = \frac{S^* - S_s^*}{L^*} \quad (3.11)$$

Para um biofilme em processo estacionário, quatro situações limites tem soluções analíticas

- biofilme profundo (Figura 3.3)
- biofilme completamente penetrado (Figura 3.3)
- biofilme com reação de primeira ordem
- com reação de ordem zero

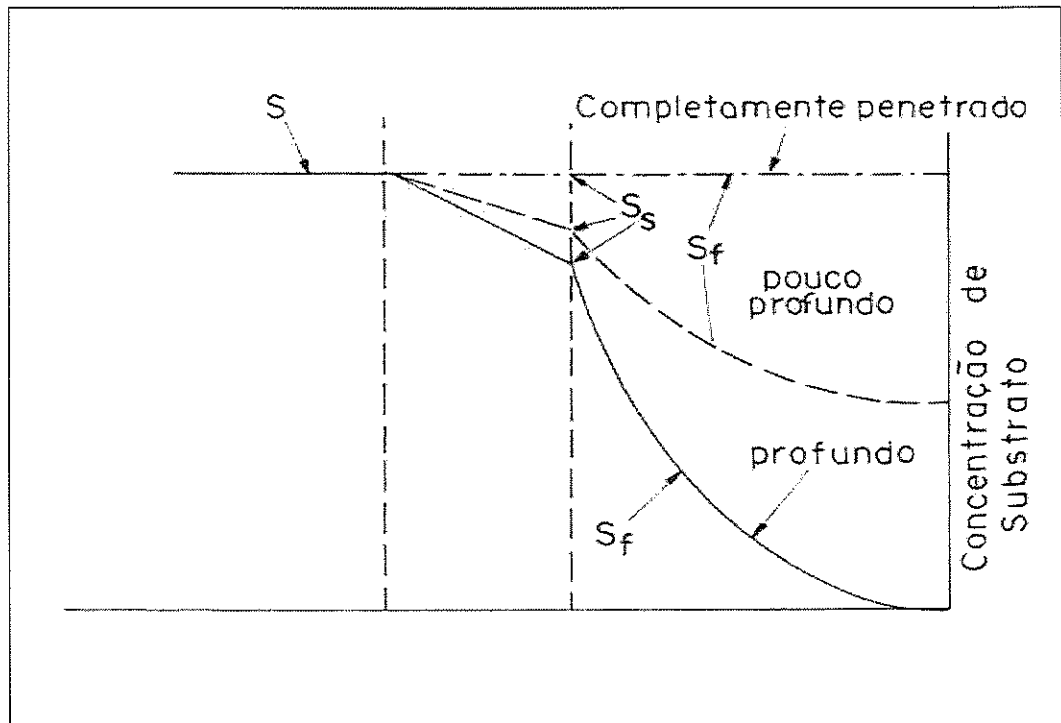


Figura 3.3 – concentrações no biofilme profundo e completamente penetrado (adaptado de CHAUDHRY & BEG, 1998)

SÁEZ & RITTMANN (1990) apresentam as seguintes soluções:

- **Biofilme profundo**

As equações (3.10) e (3.11) com as seguintes condições de contorno:

$$z^* = 0 \longrightarrow S_f^* = 0$$

$$z^* = 1 \longrightarrow S_f^* = S_s^*$$

Levam ao seguinte resultado:

$$J_{\text{profundo}}^* = \sqrt{2[S_s^* - \ln(1 + S_s^*)]} \quad (3.12)$$

- **Biofilme completamente penetrado**

Para este caso $S_f^* = S_s^*$ para $0 \leq z^* \leq 1$, e SUIDAN et al (1987) mostraram que:

$$J^* = \frac{S_s^*}{1 + S_s^*} L_f^* \quad (3.13)$$

- **Biofilme com reação de primeira ordem**

Quando S_f^* é muito menor do que 1 para todo z^* , a cinética de Monod é reduzida a uma cinética com reação de 1ª ordem, e neste caso, a solução final será:

$$J_{\text{primeira}}^* = S_s^* \operatorname{tgh} \left[\frac{1 + S_{\min}^*}{S_{\min}^*} J_{\text{prim}}^* \right] \quad (3.14)$$

- **Biofilme com reação de ordem zero**

Quando S_f^* é muito maior do que 1 para todo z^* , a taxa adimensional de utilização do substrato aproxima-se da de ordem zero, o problema tem solução analítica que fornece:

$$J_{\text{zero}}^* = L_f^*$$

A Figura 3.4 apresenta um diagrama indicativo das regiões onde as soluções descritas anteriormente podem ser empregadas.

Quando a utilização da cinética de Monod se torna necessária, (região hachuriada da Figura 3.4), a equação diferencial resultante não tem solução analítica. Dois procedimentos podem ser adotados: a solução da equação através de um método numérico ou a utilização de uma solução pseudo analítica.

Quanto a soluções numéricas, diversas técnicas podem ser adotadas, sendo uma das mais utilizadas a que emprega o método de colocação ortogonal. Uma ótima

descrição deste método é apresentada em SÁEZ & RITTMANN (1988). Eles resolvem o problema em regime transiente obtendo o problema estacionário com um caso limite. Basicamente é utilizado o método da colocação ortogonal através de polinômios de Legendre. A técnica deste método é substituir a derivada parcial no tempo por uma derivada ordinária no tempo, enquanto que as derivadas espaciais são substituídas por funções lineares de S_f^* . Essas substituições reduzem o modelo do biofilme a um sistema de equações diferenciais ordinárias (no tempo). Esse sistema pode ser resolvido por uma técnica numérica de integração.

A fim de se evitar a solução de um sistema não linear de equações diferenciais, diversos pesquisadores optaram pelas soluções pseudo analíticas. O ponto de partida para essas soluções é a seguinte imposição:

$$J^* = f J_{\text{profundo}}^* \quad (3.15)$$

Onde f é a razão entre a densidade de fluxo no biofilme real e no biofilme profundo, obtido para um mesmo S_s^* e para os mesmos parâmetros cinéticos. Seguindo a técnica de utilizar J^* vindo de uma solução numérica, e com J_{profundo}^* já determinado, ajustes foram propostos para a determinação de f . Tal procedimento vem sendo adaptado a muito tempo pelos pesquisadores, destacando-se os trabalhos de ATKINSON & DAVIES apud RITTMANN & McCARTY (1980b), RITTMANN & McCARTY (1980b e 1981), RITTMANN (1982), SÁEZ & RITTMANN (1988 e 1992).

Testes indicaram que a solução de SÁEZ & RITTMANN (1992) é a pseudo analítica que melhor representa os dados obtidos até o momento. Nesse trabalho, os pesquisadores fazem correções das principais falhas encontradas em trabalhos anteriores, e que foram questionadas por outros pesquisadores. Uma dessas falhas era que as soluções pseudo analíticas anteriores não previam com eficiência o comportamento de J^* para S_{min}^* próximo do valor unitário.

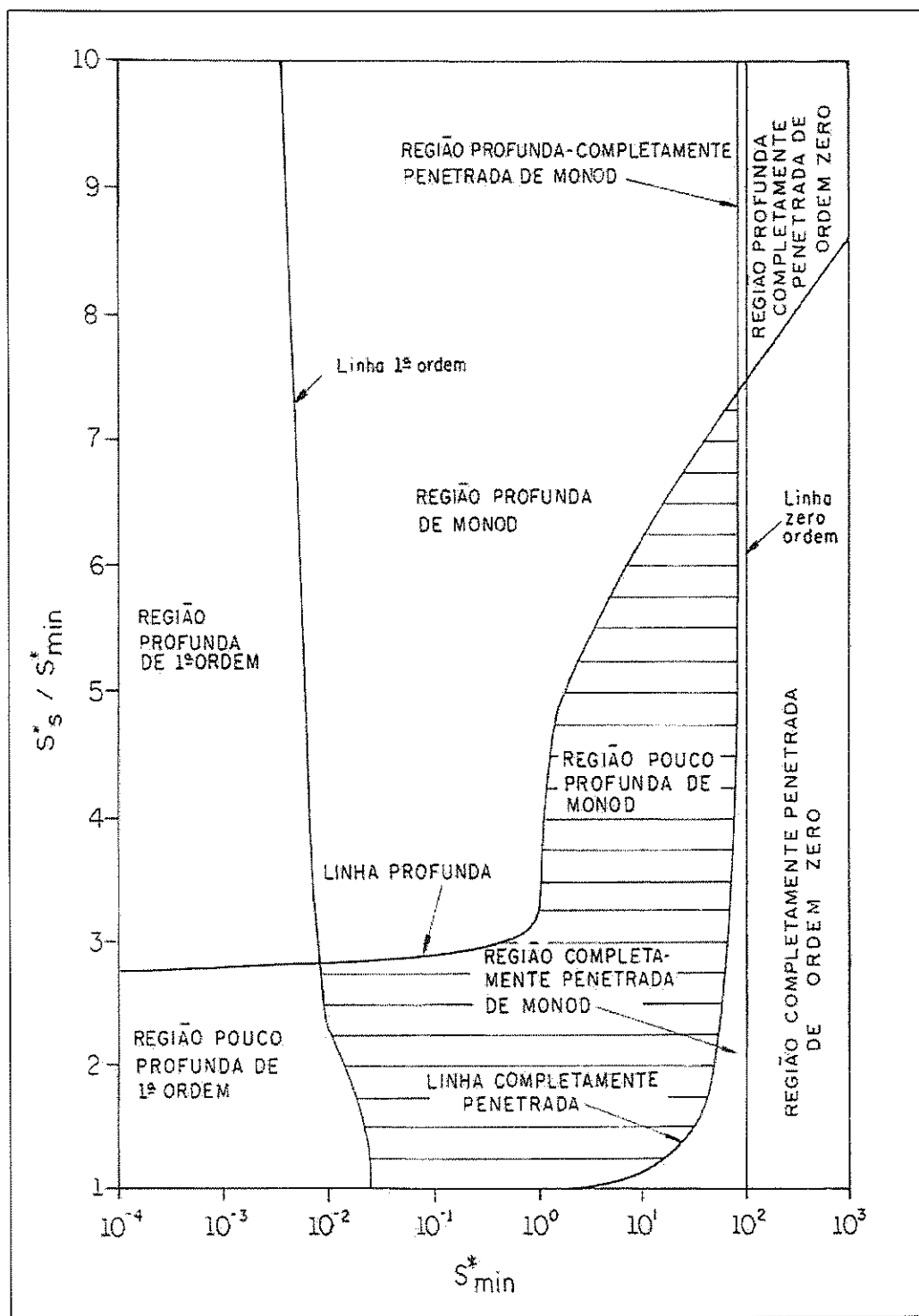


Figura 3.4 – Regiões para utilização das soluções analíticas (SÁEZ & RITTMANN, 1990).

Além disso, essa solução é a única que fornece, com apenas uma função contínua, respostas para todas as faixas de valores de S_{\min}^* . A solução de SÁEZ & RITTMANN (1992) apresenta:

$$f = \operatorname{tgh} \left[\alpha \left(\frac{S_s^*}{S_{\min}^*} - 1 \right)^\beta \right] \quad (3.16)$$

com

$$\alpha = 1,5557 - 0,4117 \operatorname{tgh}(\log S_{\min}^*) \quad (3.17)$$

e

$$\beta = 0,5035 - 0,0257 \operatorname{tgh}(\log S_{\min}^*) \quad (3.18)$$

A validade da solução foi comprovada através do desvio padrão $s(\%)$ e pode ser verificada na Figura 3.5. O desvio padrão $s(\%)$ é definido como:

$$s(\%) = \sqrt{\frac{S_n}{n-2}} \cdot 100 \quad (3.19)$$

e

$$S_n = \sum_{i=1}^n \left(\frac{J_{\text{pseudo}}^* - J_{\text{num}}^*}{J_{\text{num}}^*} \right)^2 \quad (3.20)$$

Onde:

S_n é a soma dos quadrados dos resíduos

n é o número de valores do fluxo obtidos para cada S_{\min}^*

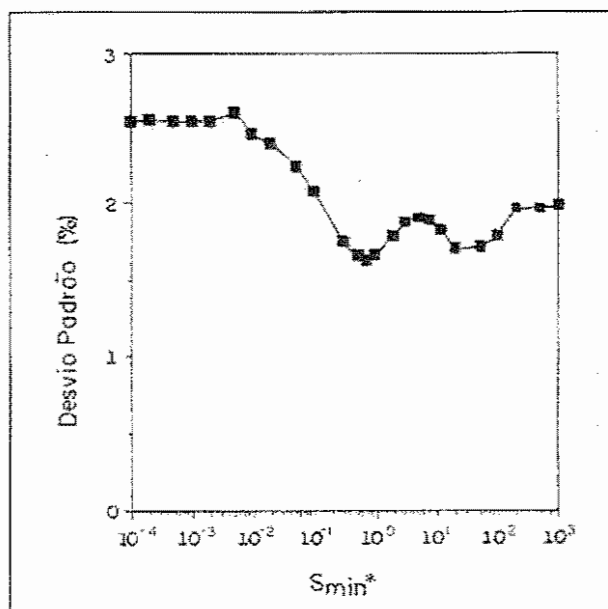
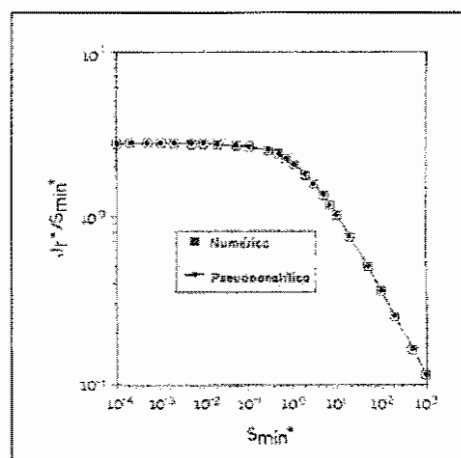
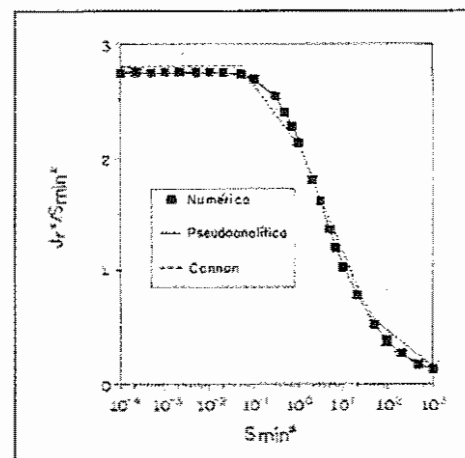


Figura 3.5 – Desvio padrão entre a solução numérica e a pseudo analítica de SÁEZ & RITTMANN (1992)

A qualidade da solução também pode ser visualizada na Figura 3.6a, onde é confrontada com a solução numérica, e também na Figura 3.6b, confrontada com a solução de CANNON apud SÁEZ & RITTMANN (1992). Nessa Figura, a variável J_r^* corresponde à J^* .



(a)



(b)

Figura 3.6 - (a) comparação entre a solução numérica e a de SÁEZ & RITTMANN (1992) em função de $S^* \min$

(b) comparação entre a solução numérica e a de CANNON apud SÁZ & RITTMANN (1992) em função de $S^* \min$

3.4 – MODELO DE BIOFILME COM MÚLTIPLAS ESPÉCIES E SUBSTRATO COMPLEXO

Em uma revisão sobre modelação matemática de processos com biofilmes, CHAUDHRY & BEG (1998) afirmam que “os estudos sobre as interações existentes em sistemas microbianos de cultura mista tem recebido consideráveis investigações, pois representam melhor um sistema ecológico real submetido a condições experimentais bem definidas. Um ecossistema microbiano serve como um modelo aberto de ecossistema e em culturas contínuas, pode-se observar a geração de muitos microrganismos. Das várias interações possíveis entre os microrganismos nessas situações, a mais comum aparenta ser a competição por fontes de alimento e a predação. A competição também é uma importante interação para ser estudada do ponto de vista da exploração industrial de microrganismos.”

MANNEM & RITTMANN (1992a) apresentam um modelo que estuda a competição em um biofilme composto por múltiplas espécies, e em contato com um substrato múltiplo. O modelo inclui múltiplas espécies ativas, utilização de substrato e difusão no interior do biofilme, além de transporte externo de massa (na superfície), bem como o fenômeno de desprendimento do biofilme, como pode ser observado no esquema da Figura 3.7.

Seguindo hipóteses similares às utilizadas por RITTMANN & McCARTY (1980b), MANNEM & RITTMANN (1992a) propuseram que:

$$D_{ei} \frac{d^2 S_{fi}}{dz^2} - \frac{r_{\max i} f_i X_f S_{fi}}{K_{si} + S_{fi}} = 0 \quad (3.21)$$

Onde:

S_{fi} : concentração do substrato i no biofilme;

D_{ei} : coeficiente efetivo de difusão do substrato i no biofilme;

f_i : fração da densidade de biomassa correspondente à espécie i ;

X_f : concentração de biomassa no biofilme;

i : índice subscrito que indica o i -ésimo substrato;

$r_{\max i}$: taxa específica máxima de utilização de substrato i ;

$K_{s i}$: constante de saturação para o substrato i .

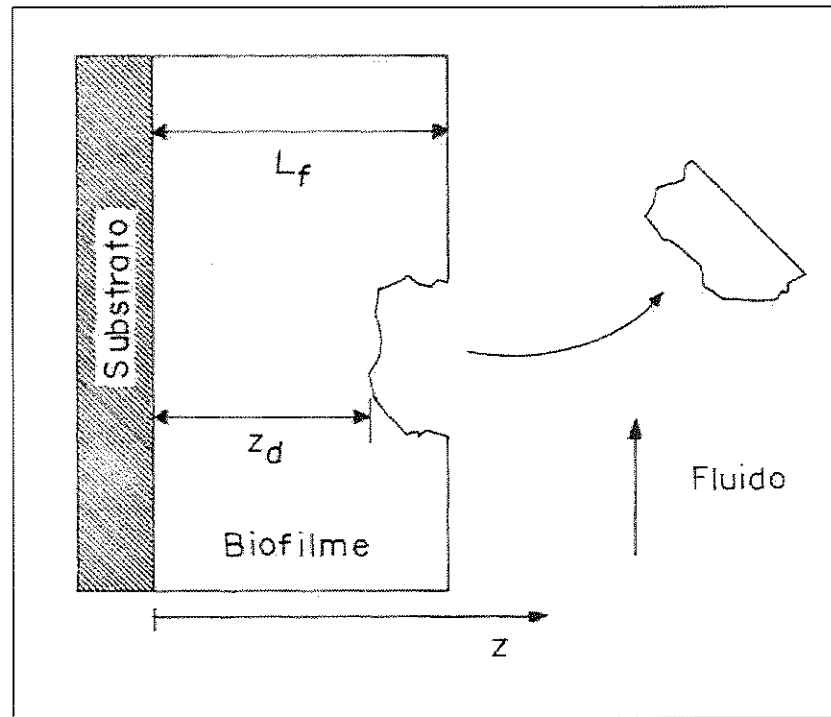


Figura 3.7 – Ilustração do fenômeno de desprendimento (adaptado de STEWART, 1993)

A equação 3.21 está submetida, na interface biofilme / suporte, à seguinte condição de contorno:

$$\frac{dS_{fi}}{dz} = 0 \quad \text{para } z = 0 \quad \text{e} \quad (3.22)$$

para $z = L_f$ foi proposto que:

$$\frac{dS_{fi}}{dz} = \frac{D_i}{D_{ei}L_i}(S_{bi} - S_{si}) \quad (3.23)$$

Onde:

D_i : coeficiente de difusão molecular do substrato i ;

L_i : espessura efetiva da camada de difusão;

S_{bi} : concentração do substrato i no líquido;

S_{si} : concentração do substrato i na interface líquido biofilme.

Em um biofilme constituído de múltiplas espécies, a concentração de uma dada espécie é uma função da concentração total de biomassa, isto é:

$$X_{fi} = f_i X_f \quad (3.24)$$

Onde:

X_{fi} : concentração da espécie i ;

X_f : concentração total de bactéria no biofilme.

Da equação (3.23) chega-se a:

$$\sum_{i=1}^n f_i = \sum_{i=1}^n \left(\frac{X_{fi}}{X_f} \right) = 1 \quad (3.25)$$

Onde n é o número total de espécies de microrganismos.

MANNEM & RITTMANN (1992a) apresentam como balanço de massa em regime permanente a seguinte relação:

$$\left[\begin{array}{c} \text{fluxo de biomassa} \\ \text{que sai do volume} \\ \text{de controle} \end{array} \right] = \left[\begin{array}{c} \text{fluxo de biomassa} \\ \text{que entra no volume} \\ \text{de controle} \end{array} \right] + \left[\begin{array}{c} \text{crescimento} \\ \text{líquido} \end{array} \right] \quad (3.26)$$

Com a utilização da expressão 3.26, eles demonstraram que a equação de balanço final era:

$$\frac{df_i}{dz} \sum_{i=1}^n \int_0^z (\mu_i - b_i f_d) f_i dz = (\mu_i - b_i f_d) f_i - f_i \sum_{i=1}^n (\mu_i - b_i f_d) f_i \quad (3.27)$$

Assim, para um biofilme em regime permanente, o crescimento de todas as espécies presentes, causada pela utilização do substrato, é exatamente igual a todas as perdas, logo:

$$\sum_{i=1}^n (J_i Y_i) = X_f \left(b_{det} L_f + \sum_{i=1}^n \int_0^{L_f} (f_i b_i f_d) dz \right) \quad (3.28)$$

Onde:

$$\text{taxa de crescimento específico: } \mu_i = \frac{Y_i r_{\max i} S_{fi}}{K_{si} + S_{fi}}$$

Y_i : coeficiente de produção celular correspondente à espécie i ;

J_i : J : densidade de fluxo do substrato i que penetra o biofilme;

X_f : concentração de biomassa no biofilme;

b_{det} : coeficiente de erosão do biofilme;

L_f : espessura do biofilme;

f_i : fração da densidade de biomassa correspondente à espécie i ;

b_i : coeficiente de decaimento relativo à espécie i ;

z : coordenada perpendicular à superfície do biofilme e com origem na superfície do suporte;

f_d : parâmetro associado à produção de biomassa;

n : número de espécies.

MANNEM & RITTMANN (1992a) destacam um biofilme desenvolvido em reator de mistura completa contendo bactérias autótrofas (nitrificantes) e

heterótrofas. Em um biofilme com múltiplas espécies, para uma determinada espécie i , pode-se definir S_{\min} como a concentração mínima do substrato i abaixo da qual essa espécie não pode existir em conjunto com as outras espécies no biofilme. Duas são as condições básicas que devem ser satisfeitas para que a espécie i coexista com as demais:

- ter crescimento líquido positivo em pelo menos uma região do biofilme;
- ter uma taxa de crescimento grande para poder competir com as demais espécies.

Portanto, no caso de um biofilme com a presença de duas espécies, a primeira condição fornece:

$$\frac{r_{\max 2} Y_2 S_{f2}}{K_{s2} + S_{f2}} - b_2 > 0 \quad (3.29)$$

Explicitando S_{f2} tem-se que:

$$S_{f2} > \frac{K_{s2} b_2}{r_{\max 2} Y_2 - b_2} \quad (3.30)$$

(em pelo menos uma região do biofilme)

A segunda condição requer que a taxa de crescimento da espécie 2 seja grande o suficiente para competir com a espécie 1 pelo espaço disponível. Como a taxa de crescimento é uma função de S_f , a região mais favorável para a espécie 2 competir com a espécie 1 é próxima à superfície do suporte, onde S_{f1} tem seu menor valor. Assim, aplicando-se a equação 3.27, para $z = 0$, observa-se que:

$$f_2 \left[(\mu_2 - b_2) - \sum_{i=1}^2 f_i (\mu_1 - b_1 f_d) \right] = 0 \quad (3.31)$$

Como, por hipótese, $f_2 \neq 0$, logo:

$$\mu_2 - b_2 = \sum_{i=1}^2 f_i (\mu_1 - b_1 f_d) \quad (3.32)$$

Assim

$$\mu_{2p} - b_2 = b_c \quad (3.33)$$

$$b_c = f_{1p} (\mu_{1p} - b_1 f_d) + f_{2p} (\mu_{2p} - b_2 f_d) \quad (3.34)$$

Onde:

p: subscrito que foi colocado para indicar que a relação é válida na região da parede do suporte

Quando a espécie 2 está no limite inferior para sua coexistência com a espécie 1, o termo f_{2p} vai para zero, e sendo assim, a equação 3.34 se resume a:

$$b_c = f_{1p} (\mu_{1p} - b_1 f_d) \quad (3.35)$$

A expressão final para $S_{\min 2}$ é obtida substituindo-se μ_2 pela sua expressão em relação à cinética de Monod

$$S_{\min 2} = \frac{K_{s2} (b_2 + b_c)}{q_{m2} Y_2 - (b_2 + b_c)} \quad (3.36)$$

Para finalmente solucionar o problema de duas espécies de bactérias no biofilme, MANNEM & RITTMANN (1992a) resolveram numericamente pelo método da relaxação o seguinte sistema de equações:

$$(A) \quad \frac{df_i}{dz} \sum_{i=1}^2 \int_0^z (\mu_i - b_i f_d) f_i dz = (\mu_i - b_i f_d) f_i - f_i \sum_{i=1}^n (\mu_i - b_i f_d) f_i$$

$$(B) \quad \sum_{i=1}^2 \int_0^z (\mu_i - b_i f_d) f_i X_f dz = 0 \quad \text{para } z = 0$$

$$(C) \quad D_{ei} \frac{d^2 S_{fi}}{dz^2} - \frac{q_{mi} f_i X_f S_{fi}}{K_{si} + S_{fi}} = 0$$

$$(D) \quad \frac{dS_{fi}}{dz} = 0 \quad \text{para } z = 0$$

$$(E) \quad \frac{dS_{fi}}{dz} = \frac{D_i}{D_{ei} L_i} (S_{bi} - S_{si}) \quad \text{para } z = L_f$$

Além dessas equações, é essencial que se leve em conta o seguinte:

$$(F) \quad \sum_{i=1}^2 f_i = \sum_{i=1}^2 \left(\frac{X_{fi}}{X_f} \right) = 1$$

$$(G) \quad \sum_{i=1}^2 (J_i Y_i) = X_f \left(b_{det} L_f + \sum_{i=1}^2 \int_0^{L_f} (f_i b_i f_d) dz \right) = 0$$

Para testar a validade do modelo, MANNEM & RITTMANN (1992a) desenvolveram experimentos em um reator de mistura completa operando em regime permanente. Um substrato composto contendo $(NH_4^+ - N)$ e acetato alimentava o reator. Um exemplo dos resultados obtidos pelos pesquisadores pode ser verificado na Figura 3.8, onde é apresentado um gráfico de $S_2^* = \frac{S_2}{K_{s2}}$ em função de $S_1^* = \frac{S_1}{K_{s1}}$:

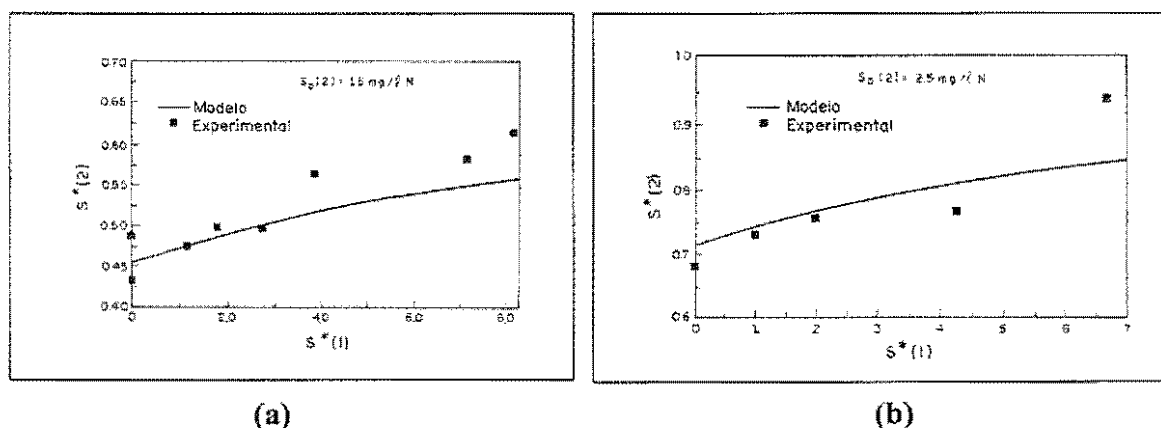


Figura 3.8 – Gráfico de S_2^* em função de S_1^* (MANNEM & RITTMANN, 1992a)

(a) – Para uma concentração $S_0(2) = 1,5 \text{ mg/L}$

(b) - Para uma concentração $S_0(2) = 2,5 \text{ mg/L}$

Três importantes conclusões foram obtidas a partir da figura 3.8:

- tanto o experimento, quanto o modelo apresentaram uma tendência de aumento na concentração de $(\text{NH}_4^+ - \text{N})$ ao se aumentar a concentração de acetato na alimentação;
- tanto o experimento, quanto o modelo indicam que a tangente das curvas na Figura 3.8 é pequena. Assim, é necessária uma concentração de acetato muito alta, em relação à concentração de $(\text{NH}_4^+ - \text{N})$, para se observar um decréscimo maior do fluxo de $(\text{NH}_4^+ - \text{N})$ em regime permanente;
- a modelação prevê que a biomassa inerte (entenda-se por aquela que não participa da degradação de um determinado substrato, por qualquer motivo), que é acumulada no biofilme, tem pouco efeito no fluxo do substrato. O acúmulo da biomassa inerte está apresentado na Figura 3.9, onde se tem a porcentagem de cada espécie em função da concentração de acetato (S_1^*), obtidos para um valor fixo de $S_2^* = 0,4$. Nota-se pela figura 3.9 que a biomassa inerte torna-se o maior constituinte da mistura para $S_1^* > 0,2$.

As principais conclusões obtidas pelos pesquisadores foram que as características mais importantes do modelo desenvolvido indicam que ele pode ser utilizado para qualquer número de espécies, incluindo a biomassa inerte. O modelo inclui ainda a utilização e a difusão do substrato no interior do biofilme, transporte de massa na interface biofilme / camada líquida, assim como o desprendimento do biofilme. Além disso, o modelo permite, em regime estacionário, a previsão da espessura do biofilme, a distribuição de concentração de todos os componentes do substrato e os fluxos de todos os substratos utilizados.

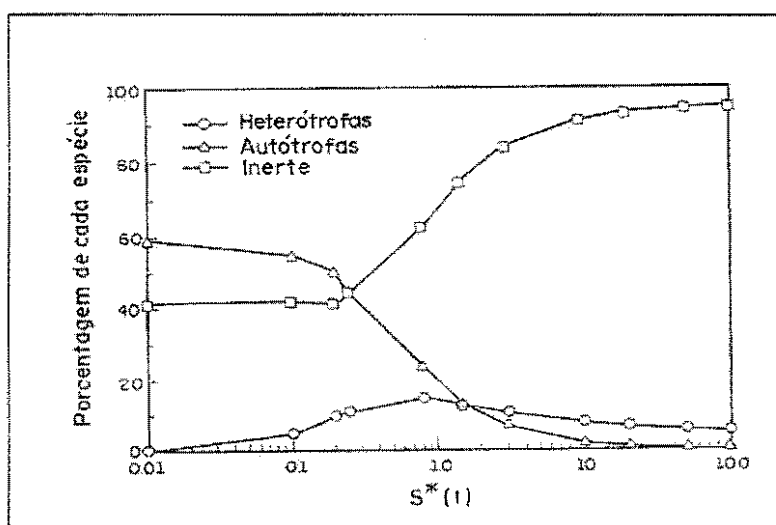


Figura 3.9 – Porcentagem de cada tipo de biomassa como uma função da concentração adimensional de acetato (MANNEM & RITTMANN, 1992).

3.5 – OBTENÇÃO EXPERIMENTAL DOS PRINCIPAIS PARÂMETROS

Para a utilização dos modelos apresentados, é necessário o conhecimento prévio de inúmeros parâmetros. Por exemplo, para o emprego do modelo formulado no item 3.2, deve-se conhecer r_{max} , K_s , Y , b , X_f , D , D_e e L_f . É usual que estes parâmetros sejam determinados independentemente das medidas relacionadas com o reator, pois é desaconselhado obtê-los por via de ajustes no próprio experimento principal em estudo.

Foram poucos os trabalhos encontrados na literatura que indicaram claramente as metodologias experimentais desenvolvidas/utilizadas para a

determinação desses parâmetros. Entre os trabalhos analisados, destacam-se os de RITTMANN et al. (1986), que determinaram r_{\max} e K_s através de vários experimentos desenvolvidos em um reator de mistura completa em um tempo relativamente curto. Eles utilizaram o próprio reator em estudo, porém operando em condições típicas para obtenção dos parâmetros cinéticos.

RITTMANN & McCARTY (1980a) apresentaram métodos para obtenção da maioria dos parâmetros:

- r_{\max} , K_s , Y e b são obtidos através de experimentos desenvolvidos em crescimento suspenso;
- X_f é estimado a partir de uma cultura específica, criada especialmente para este fim;
- D , D_c , L : os pesquisadores recomendam valores apresentados em literaturas apropriadas.

ZAIAT (1996) e ZAIAT et al. (1997) desenvolveram um método para obtenção de r_{\max} e K_s através do uso de um reator diferencial preenchido com biopartículas de espuma de poliuretano. O método baseava-se na relação existente entre transferência de massa na fase líquida e na fase sólida, expressa pelo número de Biot. Foram realizados experimentos para várias vazões de alimentação do substrato e os valores cinéticos intrínsecos foram obtidos para $Biot^{-1}$ tendendo a zero ($Biot^{-1} \rightarrow 0$). ZAIAT et al (1996) apresentaram um método para determinar o coeficiente de transferência de massa (k_s), utilizando o mesmo reator diferencial citado anteriormente. Após simplificações, mostraram que:

$$R_{\text{obs}} = k_s a(S_b) \quad (3.37)$$

Onde:

R_{obs} : velocidade de utilização de substrato observada;

k_s : coeficiente de transferência de massa;

a : área interfacial para transferência de massa;

S_b : concentração de substrato na fase líquida.

Assim, a partir de dados de R_{obs} e S_b , determina-se $k_s a$. No reator utilizado, a área interfacial foi obtida através de:

$$a = \frac{nA_p}{V_L} \quad (3.38)$$

Onde:

n : número de biopartículas;

A_p : área superficial da biopartícula;

V_L : volume líquido no sistema;

Com a determinação de a , obtêm-se finalmente k_s .

É usual se obter os parâmetros cinéticos r_{max} e K_s após linearização do modelo cinético tipo Monod. As linearizações clássicas mais utilizadas são as de Lineweaver-Burk, Hanes-Woolf e a de Eadie-Hofstee (PICANÇO, 2000), apresentadas a seguir:

$$\text{Lineweaver-Burk:} \quad \frac{1}{r_{obs}} = \frac{1}{r_{max}^{app}} + \frac{K_s^{app}}{r_{max}^{app}} \frac{1}{S_b} \quad (3.39)$$

$$\text{Hanes-Woolf:} \quad \frac{S_b}{r_{obs}} = \frac{K_s^{app}}{r_{max}^{app}} + \frac{1}{r_{max}^{app}} S_b \quad (3.40)$$

$$\text{Eadie-Hofstee:} \quad r_{obs} = r_{max}^{app} - K_s^{app} \frac{r_{obs}}{S_b} \quad (3.41)$$

Segundo BAILEY & OLLIS (1986), para algumas situações, a linearização Lineweaver-Burk fornece boa estimativa da velocidade máxima (r_{max}), mas não

necessariamente de K_s . O método de Eadie-Hofstee pode acarretar erros pelo fato da velocidade de reação estar nos dois eixos, e o método de Hanes-Woolf permite a estimativa de r_{\max} com maior acurácia.

Segundo PRESS et al. (1987) o parâmetro r_{\max} pode ser bem estimado através de experimentos em batelada, já a estimativa de K_s não é de boa qualidade. Segundo MERKEL et al. (1996) uma alta frequência de amostragem seria necessária para aumentar a precisão na determinação de K_s . Valores precisos de K_s são necessários, principalmente para reatores em escala piloto ou mesmo para plantas comerciais, que operam com baixos valores de concentração (S_f). Para esta situação MERKEL et al. (1996) desenvolveram e otimizaram um método de medida de r_{\max} e K_s através de procedimento em batelada com alimentação na fase de baixa concentração, o que possibilita a obtenção de muitos pontos experimentais, justamente na região de baixa concentração, aumentando assim a qualidade do valor obtido para K_s .

3.6 – PRINCIPAIS TIPOS DE REATORES COM BIOFILMES

Está apresentada na Figura 3.10 uma representação esquemática dos tipos de reatores mais utilizados nos processos com biofilmes.

No interior do reator de mistura completa, a fase líquida está completamente misturada, como o próprio nome já diz, e a degradação biológica é efetuada através de um biofilme que se mantém em contato com o líquido uniformemente. Um exemplo já clássico de reator de mistura completa é o biodisco, onde o biofilme é aderido à superfície móvel do suporte. O filtro anaeróbio de escoamento ascendente é um bom exemplo de reator que opera na forma de leito fixo. As múltiplas possibilidades de recheio dão a este reator uma ampla possibilidade de operação. Um dos inconvenientes desse reator (caso não seja bem projetado), pode ser a grande perda de carga ao longo do leito, assim como o fato de seu desempenho estar atrelado à coordenada z (sua altura), fazendo com que a degradação do substrato na região da entrada seja mais eficiente do que na saída. Os reatores de leito fluidificado e expandido estão possibilitando as mais variadas aplicações e, recentemente, HEM et al. (1994) apresentaram casos de utilização desses reatores em escala de laboratório e piloto para o tratamento de resíduos de indústria de papel. SILVA

(1995) apresenta o tratamento aeróbio de fenol em reator de leito fluidificado trifásico, e uma extensa revisão bibliográfica também é apresentada para este tipo de reator.

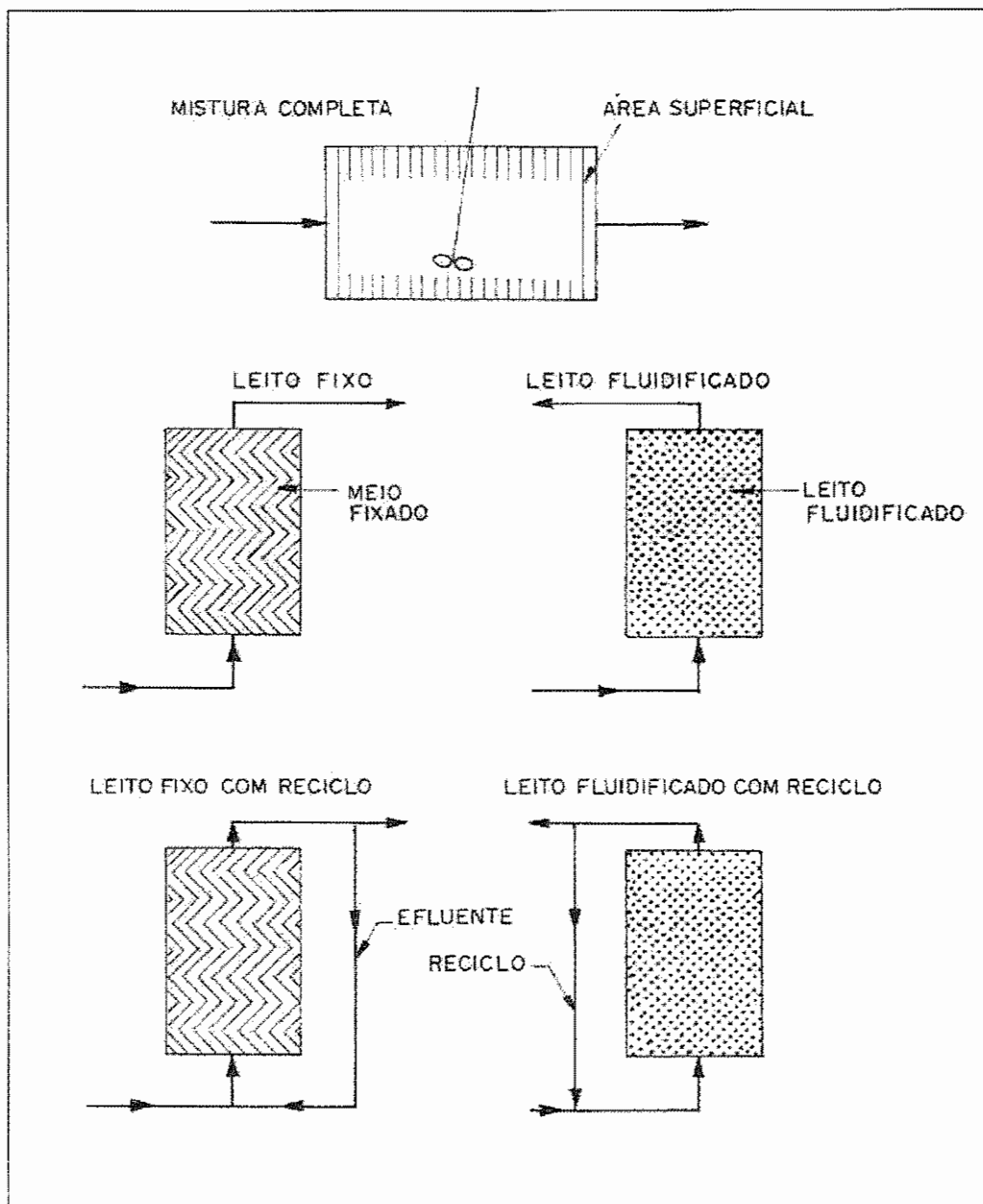


Figura 3.10 – Representação esquemática de 5 processos que utilizam reatores com biofilmes (RITTMANN, 1982)

Além de operarem com alimentação simples, é bastante comum a prática de reciclo na utilização dos leitos fixos, fluidificados e expandidos. Segundo RITTMANN et al. (1986), como a taxa de recirculação é geralmente elevada (superior a 20:1), esses reatores se aproximam cada vez mais de um reator de mistura completa.

Pode-se acrescentar a estes reatores esquematizados na Figura 3.10 vários outros com particularidades específicas para determinada operação, ou ainda, projetados em escala de laboratório para atender algum tipo de estudo fundamental. Pode-se citar como exemplo um reator desenvolvido no laboratório do departamento de Hidráulica e Saneamento, com leito estruturado com aproximadamente 1 m de altura. Em seu interior foram colocadas várias hastes verticais, cada uma contendo suportes cilíndricos de diferentes materiais (PVC, cerâmica, espuma, dentre outros). A estrutura total do reator pode ser programada a critério do usuário. Detalhes deste reator podem ser obtidos em PASSIG (1997) e a influência do tipo de material no suporte pode ser observada em VALLERO (1999) e PIKANÇO (2000).

Na Tabela 3.1 é apresentada uma série de reatores desenvolvidos com a finalidade de pesquisa, além de suas características principais, e maiores detalhes podem ser verificados em CHAUDHRY & BEG (1998).

Após a revisão da literatura foi possível compreender com mais clareza o objeto de estudo, permitindo a elaboração do projeto dos reatores, que é detalhado no próximo capítulo, assim como melhor definir a metodologia que foi utilizada.

Tabela 3.1 – Modelos de reatores e suas características principais , adaptado de CHAUDHRY & BEG (1998)

PESQUISADOR	SUBSTRATO	MODELO DE REATOR	TRANSFERÊNCIA DE MASSA EXTERNA	EXPRESSÃO DA CINÉTICA	CRESC. E PERDA DO BIOFILME	ESPESSURA DO BIOFILME	GEOMETRIA DO MODELO	SOLUÇÃO DAS EQUAÇÕES
Atkinson & Davies	UM	---	não considerada	Monod	Não considerado	Constante com o tempo	PLANA	Pseudo analítica
Williamson & McCarty	UM	---	considerada	Monod	Não considerado	Constante com o tempo	PLANA	Pseudo analítica (apenas para casos limites)
Rittmann & McCarty	UM	---	considerada	Monod	Considerado	Constante com o tempo	PLANA	Numérica
Suidan & Wang	UM	---	considerada	Monod	Não considerado	Constante com o tempo	PLANA	Numérica
Golla & Overcamp	UM	Leito fixo	considerada	Primeira ordem	Considerado	Constante com o tempo	PLANA	Analítica
Saez & Rittmann	UM	---	considerada	Monod	Considerado	Constante com o tempo	PLANA	Pseudo analítica
Bhaskar & Bhamidimarri	UM	Leito fixo	considerada	Monod com inibição de produtos	Não considerado	Constante com o tempo	ESFÉRICA	Analítica
Tan & Lai	UM	---	não considerada	Michaelis-Menten	Não considerado	Constante com o tempo	PLANA	Semi analítica
Howell & Atkinson	DOIS	---	não considerada	Monod modificada Monod dupla Monod (interativa)	Não considerado	Constante com o tempo	PLANA	Numérica
Harris & Hansford	DOIS	Biofilme sobre uma placa plana	considerada	Monod dupla (interativa)	Não considerado	Constante com o tempo	PLANA	Numérica
Rittman & Dovantzis	UM/DOIS	---	considerada	Monod	Não considerado	Constante com o tempo	PLANA	Numérica
Tanaka & Dunn	DOIS	Leito fluidificado	não considerada	Monod dupla (interativa)	Não considerado	Constante com o tempo	PLANA	Numérica
Nankung & Rittmann	DOIS	Leito fixo	considerada	Monod	Considerado	Constante com o tempo	PLANA	Numérica
Kissel et al	VÁRIOS	Mistura completa	considerada	Monod dupla (interativa)	Considerado	Variável com o tempo	PLANA	Numérica
Wanner & Gujer	VÁRIOS	---	não considerada	Monod dupla (interativa)	Considerado	Variável com o tempo	PLANA	Numérica
Benfield & Molz	DOIS	Biofilme sob uma placa plana	considerada	Monod dupla (interativa)	Considerado	Constante com o tempo	PLANA	Numérica
Flora et al.	VÁRIOS	Mistura completa/plug flow	considerada	Dependente do pH Monod	Não considerado	Constante com o tempo	PLANA	Numérica

4 – METODOLOGIA

4.1 - DESCRIÇÃO DO REATOR E DE SEUS PERIFÉRICOS

Para a realização deste trabalho foi projetado, construído e desenvolvido um reator anaeróbio tipo elemento de volume, com fluxo ascendente e filme fixo. A principal referência para o projeto desse reator foi o reator anaeróbio com filme fixo e biomassa suspensa utilizado nos trabalhos de VALLERO (1999) e PIKANÇO (2000), que pode ser observado na Figura 4.1. No interior desse reator de fluxo ascendente, alimentado com substrato sintético, simulando o esgoto sanitário, foram colocados vários suportes para adesão de biomassa, constituídos por 4 diferentes tipos de material (espuma, PVC, tijolo refratário e cerâmica especial), e dentre os principais fenômenos estudados pelos pesquisadores, pode-se destacar a degradação da matéria orgânica específica, bem como a atividade biológica das células livres e imobilizadas nos 4 tipos de suportes.

A idéia inicial foi de escolher um desses vários suportes contidos no reator e analisá-lo isoladamente, principalmente no que diz respeito aos fenômenos mais intrínsecos de interação da biomassa com o substrato. Para a escolha do suporte, optou-se por combinar em 1 suporte os 2 casos extremos de aderência de biomassa obtidos pelos pesquisadores, ou seja, o PVC, que propiciou adesão ínfima de biomassa, mas que possui condições de contorno bem definidas para a utilização de modelos, e a espuma de poliuretano, que proporcionou grande adesão de biomassa, mas que não apresenta boas condições de contorno para aplicação de modelos.

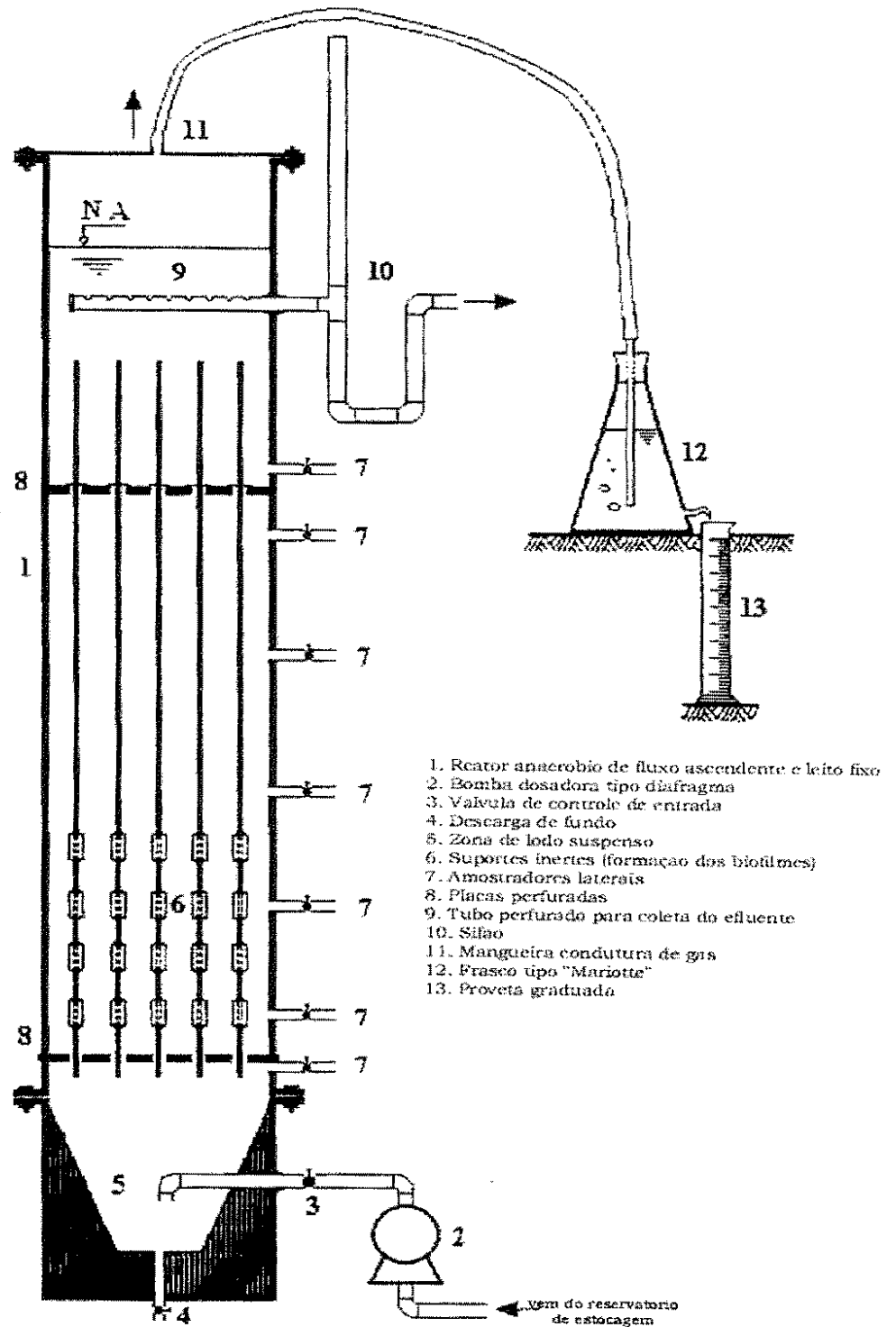


Figura 4.1 – Esquema do reator anaeróbio de fluxo ascendente e leito fixo utilizado por VALLERO (1999) e por PICANÇO (2000).

Portanto, após algumas alterações da geometria, convenientes para esta situação, foi projetado o reator elemento de volume aqui proposto na Figura 4.2, constituído de 3 partes principais, como pode ser verificado. A geometria do reator foi escolhida para facilitar o conhecimento de sua hidrodinâmica, pois trata-se de um esquema clássico com equacionamento e solução perfeitamente conhecidos (BIRD et al., 1960).

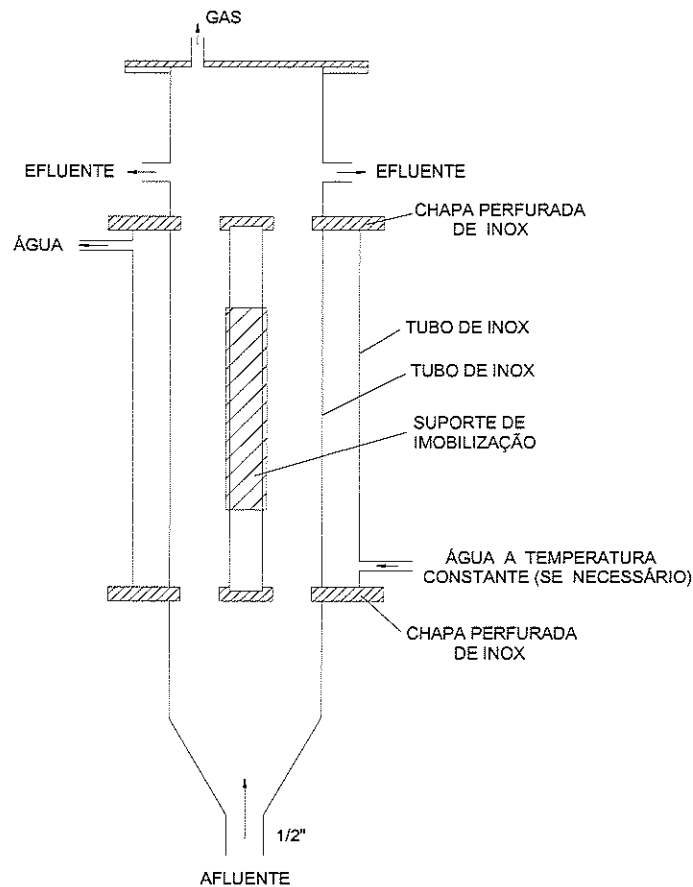


Figura 4.2 - Esquema do reator elemento de volume

A primeira parte destinada a entrada e estabilização de escoamento do fluido, constituída em tubo de inox com 54 mm de diâmetro e comprimento total de 80 mm.

A segunda parte, o reator propriamente dito, foi constituída de dois tubos concêntricos de inox, com diâmetros de 75 mm e 47 mm respectivamente e 140 mm de altura. O espaço anular inicialmente seria destinado à circulação de água oriunda de um banho termostático, para manutenção de temperatura constante, porém não houve necessidade de utilizá-lo, pois em virtude de já existirem no Laboratório de

Processos Biológicos algumas câmaras com controle de temperatura, optou-se por colocar o experimento dentro de uma delas. Foi adquirida uma câmara de madeira com 2,5 m de comprimento, 0,80 m de largura e 0,80 m de altura., isolada internamente com isopor, e com temperatura controlada em 30°C e monitorada através de um termômetro bimetalico Cole-parmer localizado próximo ao reator, fixado em uma das paredes da câmara.

No eixo dos cilindros foi instalado o suporte para imobilização celular. Foram construídos dois suportes básicos, o primeiro com 16 mm de diâmetro e 140 mm de altura e o segundo com 31 mm de diâmetro e 140 mm de altura (informações mais detalhadas dos suportes serão dadas no item 4.2).

A terceira parte também constituída de um tubo de inóx com 54mm de diâmetro teve como principal função separar a corrente gasosa da líquida. As 3 partes descritas foram conectadas entre si através de flanges e parafusos.

O Volume total do reator é de 242,9 cm³ (243 mL), e o volume útil é de 168,6 cm³ (169 mL) para o suporte de 16 mm e 58,1 cm³ (58 mL) com o suporte de 31 mm.

Um desenho esquemático do sistema experimental montado pode ser visualizado na Figura 4.3,

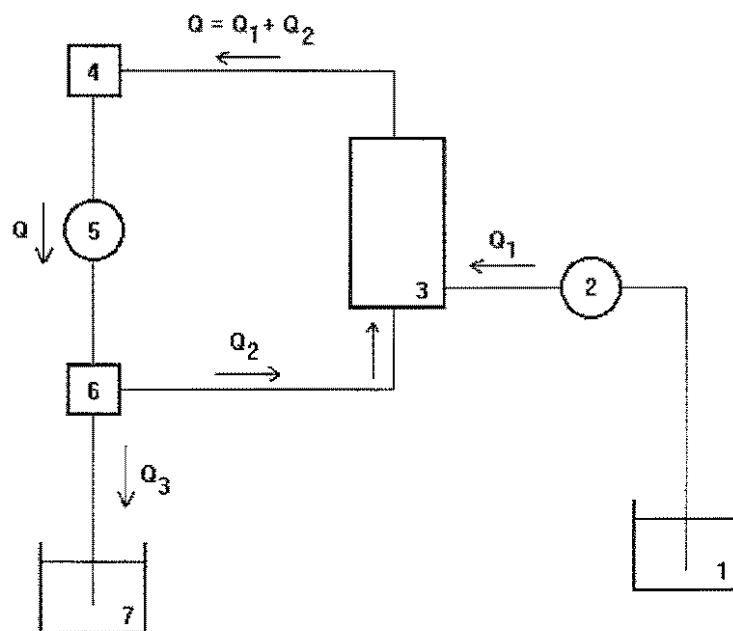


Figura 4.3 – Esquema de montagem do experimento

Onde:

- 1 – Reservatório do afluente
- 2 – Bomba de alimentação
- 3 – Reator elemento de volume
- 4 – Tanque “pulmão”
- 5 – Bomba de recirculação
- 6 – Registro de agulha
- 7 – Reservatório do Efluente

Como reservatórios do afluente e do efluente foram utilizados baldes com 50 L de volume. O transporte do líquido foi feito através de mangueiras de silicone, e para as bombas foram utilizados os seguintes modelos:

- bomba de alimentação - dosadora série IM.PM;
- bomba de recirculação - Premia75 modelo P75MEH1DAPTT1.

Como tanque pulmão foi utilizado um recipiente de vidro utilizado para armazenamento de soro hospitalar com 1000 mL de volume. O frasco era fechado com uma tampa de borracha, a menos de uma entrada e uma saída, que consistiam, respectivamente, na chegada do líquido após sair do reator e na sua recirculação.

As vazões foram adotadas tendo como base o trabalho de MANNEM & RITTMANN (1992b), com algumas adaptações a esta situação. A taxa de recirculação adotada inicialmente foi também de 30:1. Portanto as vazões iniciais adotadas para o esquema da Figura 4.2 foram:

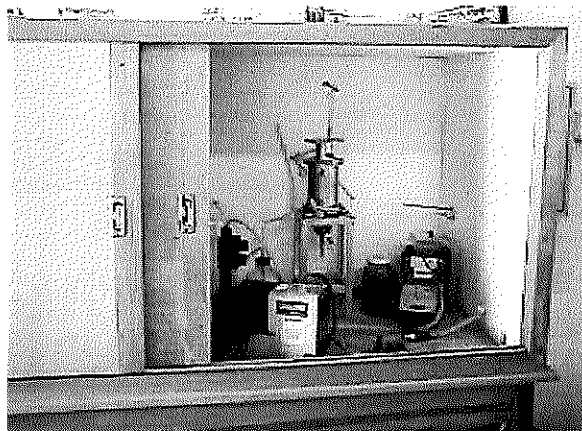
$$Q_1 = 0,3 \text{ L/h (vazão de alimentação);}$$

$$Q_2 = 9,0 \text{ L/h (vazão de recirculação);}$$

$$Q_3 = 0,3 \text{ L/h (vazão efluente).}$$

Detalhes do sistema experimental com os periféricos podem ser observados nas Figuras 4.4 e 4.5:

(a)



(b)

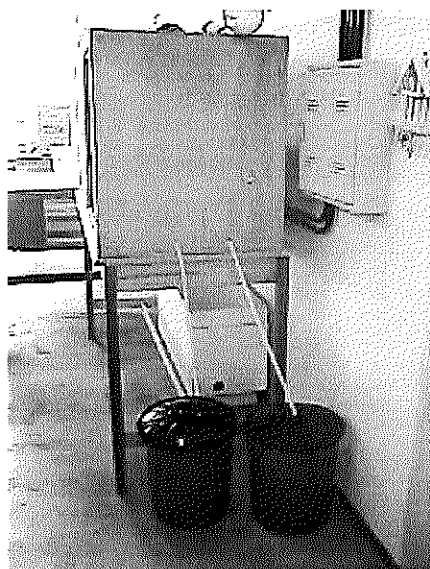


Figura 4.4 – Vista geral da câmara com o equipamento

(a) – Vista frontal

(b) – Vista lateral

(a)



(b)

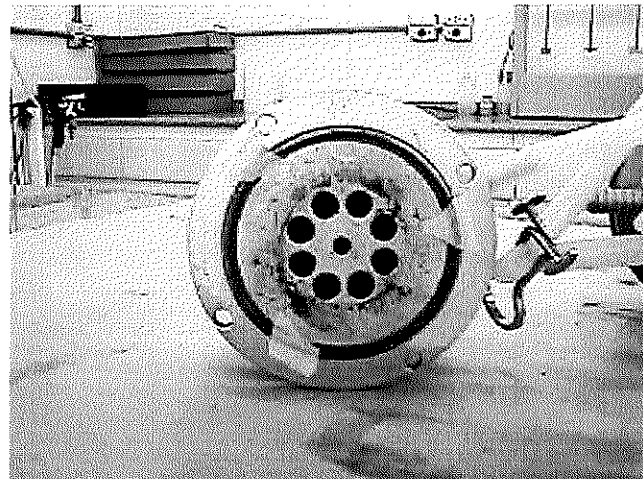
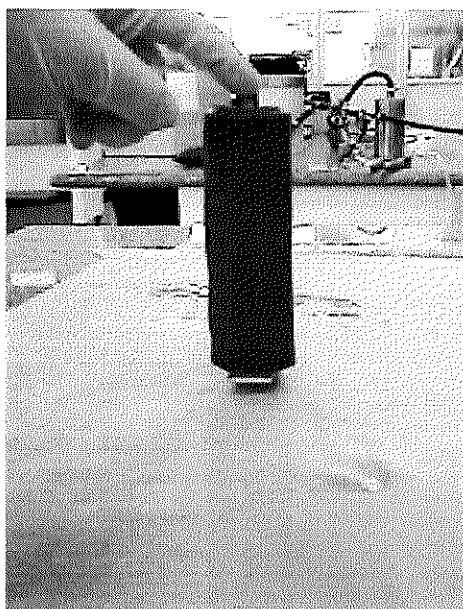


Figura 4.5 – (a) Reator e seus periféricos (bombas, tanque pulmão e registros)
(b) Interior da entrada do reator

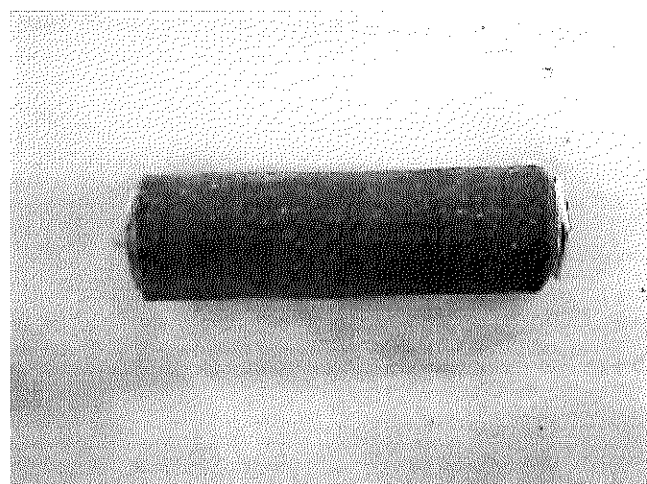
4.2 – SUPORTE PARA IMOBILIZAÇÃO DO LODO ANAERÓBIO

Como já dito, foram produzidos dois suportes para serem introduzidos no eixo do reator elemento de volume (Figuras 4.6 e 4.7). Tais suportes constituíam-se de cilindros de PVC com 140 mm de altura e diâmetros de 16 mm e 31 mm respectivamente. Para qualquer eventualidade foram construídos mais dois suportes de cada tipo para serem deixados de reserva.

Com relação ao suporte, optou-se por colar no PVC uma fina camada de espuma (cerca de 5 mm), com a idéia de que na espuma, poderia ocorrer adesão satisfatória de biomassa durante a inoculação, além do fato de se ter condições de contorno mais definidas utilizando uma camada fina de espuma ao invés de um suporte inteiro deste material, como já foi observado no ítem 4.1 dessa metodologia.



(a)



(b)

Figura 4.6 – Suporte para imobilização do lodo anaeróbio

(a) Posição vertical

(b) Posição horizontal

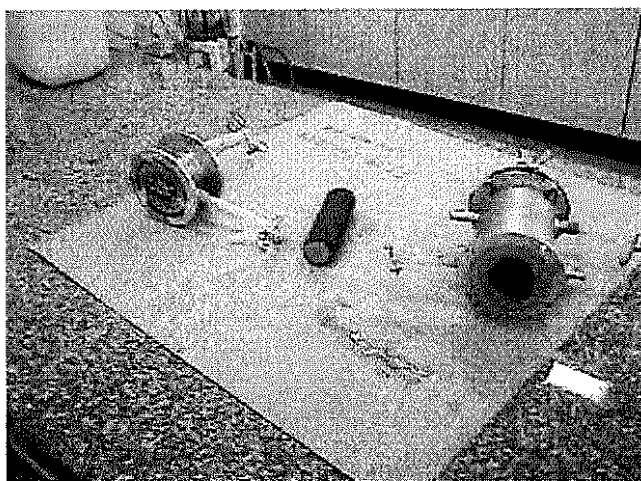


Figura 4.7 - Reator e suporte para o biofilme

Os suportes, já com a espuma, ficaram com diâmetros de 26 mm e 41 mm respectivamente. No processo de inoculação e partida do reator, que será explicado detalhadamente no próximo item, o suporte inoculado foi colocado dentro do reator e este começou a ser alimentado com o substrato.

4.3 – PARTIDA DO REATOR E LODO DE INÓCULO

Para a inoculação dos dois suportes (16 e 31 mm de diâmetro) foi utilizado processo idêntico, como se verifica à seguir.

O lodo de inóculo (veja as características do reator que forneceu esse lodo, bem como as do próprio lodo nas Tabelas 4.1 e 4.2 respectivamente), foi macerado com o auxílio de uma peneira fina e de uma espátula. Feito isso, os grânulos ficaram consideravelmente menores, formando uma pasta mais homogênea, facilitando assim a adesão das bactérias nos interstícios da espuma.

Tabela 4.1 – Dados do reator de onde foi obtido o inóculo.

PROCEDÊNCIA DO LODO	REATOR UASB
EFICIÊNCIA DO REATOR	75 % de DQO bruta
DIMENSÕES DO REATOR	3 m de altura e 0,3 m de diâmetro
TEMPO DE FUNCIONAMENTO	2 anos
TEMPO DE DETENÇÃO	8 h

Tabela 4.2 – Dados do lodo de inoculação

CARACTERÍSTICA DO LODO	GRANULAR
ALCALINIDADE TOTAL	120 A 170 mg/L
ALCALINIDADE PARCIAL	112 mg/L
ALCALINIDADE INTERMEDIARIA	50 mg/L
CONCENTRAÇÃO DE SST	34 g/L
CONCENTRAÇÃO DE SSV	19 g/L
CONCENTRAÇÃO DE SSF	15 g/L

Os suportes (já com a espuma colada), foram colocados em frascos, juntamente com seus respectivos lodos. O sistema foi então vedado, a menos de uma entrada e uma saída, por onde foi introduzido o nitrogênio durante 15 minutos, para expulsar o oxigênio e deixar o ambiente anaeróbio. Feito isso, o frasco foi fechado e colocado na câmara com a temperatura controlada. Deixou-se o frasco deitado para facilitar a adesão da biomassa na espuma. Foram feitas pequenas agitações no período subsequente para tornar o conjunto (suporte + inóculo) homogêneo. Esse processo ocorreu durante 24 hs.

Após 24 hs do início da inoculação, o suporte foi retirado de dentro do frasco, deixando escorrer o excesso por alguns segundos. Feito isso, o suporte com menor diâmetro foi colocado dentro do reator, enquanto o frasco com o outro foi colocado na geladeira para uma melhor conservação. O reator foi fechado e iniciou-se então a alimentação com o substrato.

4.4 – SUBSTRATO UTILIZADO

O estudo de diversos artigos sobre modelação de biofilmes mostrou que neste campo, certas simplificações são necessárias, já que modelos matemáticos partem de hipóteses simplificadoras para que se atinja uma solução. A grande maioria desses artigos utiliza um substrato simples e único (“single substrate”), que pode ser acetato, glicose, butirato, etanol, propionato, amônia, metanol, dentre outros menos frequentes. Dentre os artigos pode-se citar: MANEM & RITTMANN (1992b), MANEM & RITTMANN (1992c), BUFFIERE et al (1998), CHAUDHRY et al

(1998), RITTMANN et al (1981) e TARTAKOVSKY & GUIOT (1997). Uma pequena parcela desses artigos cita a utilização de um substrato com 2 elementos (por exemplo acetato e amônia, utilizados por MANEM et al. (1992a). Não foi encontrada nenhuma referência a modelos que tenham utilizado substratos muito complexos (como o esgoto doméstico, sintético ou não). Dentre os possíveis substratos simples, optou-se pelo acetato, pela facilidade tanto de sua obtenção como de seu manuseio. Convém salientar que a utilização do acetato como substrato acarreta um biofilme metanogênico acetoclástico. Através de ensaios preliminares no laboratório verificou-se que eram necessárias em média 0,22 g de acetato de sódio (sólido) em 1 L de água para produzir uma DQO de aproximadamente 100 mg/L. Durante a corrida experimental foram produzidos substratos com DQO próximas à 200 mg/L. A solução de acetato de sódio era elaborada diariamente.

4.5 – DESENVOLVIMENTO DO REATOR

Pelo fato de ser um reator de estudo, e ter surgido justamente para auxiliar os estudos teóricos de modelos matemáticos com biofilmes, o desenvolvimento do reator elemento de volume consistiu em importante etapa dessa pesquisa, sendo já esperado então um período considerável para conhecimento e entendimento do funcionamento do reator para prováveis ajustes.

Essa etapa caracterizou-se então por adquirir familiaridade com todas as variáveis envolvidas em seu funcionamento, verificar a influência dessas variáveis (tais como a geometria para o comportamento hidrodinâmico, influência do diâmetro do suporte e das vazões de alimentação e recirculação na capacidade de retenção de biomassa e na eficiência do reator), e ajustar essas variáveis até que o funcionamento global fosse satisfatório. Também foram realizadas nesta etapa análises de DQO e monitoramento do pH.

Toda essa etapa programada de testes preliminares para ajustes e desenvolvimento do reator será descrita no capítulo de resultados, mas é conveniente salientar que proporcionou significativo aprendizado para a pesquisa, e trabalhos posteriores já terão mais informações com relação a este reator.



4.6 – AMOSTRAGEM, ANÁLISES E MONITORAÇÃO

4.6.1 – Generalidades

Uma característica comum entre os trabalhos que empregaram reatores tipo elemento de volume (também chamados de reatores diferenciais), observada tanto em artigos quanto em outros tipos de publicações, era a presença de pouca quantidade de biomassa, justificada pela pequena escala desses reatores. Outra observação pertinente é que, nesses reatores, onde geralmente modelos matemáticos e fenômenos de transferência são estudados, alguns parâmetros adquirem menos importância e outros se tornam imprescindíveis.

Tais fatos justificam, por exemplo, a inexistência de sistemas para medição de volume de gás, desprezível para essas situações e a não realização de perfis de concentração no reator ao longo da altura. Entretanto, as grandezas fluidodinâmicas são bem especificadas, como por exemplo o perfil de tensão cisalhante e o de velocidades.

Neste trabalho inclusive, onde o substrato era simples, composto por acetato de sódio, e a pouca biomassa presente estava ainda aderida à um suporte, não foi realizado ensaio de sólidos.

4.6.2 – Análises físico-químicas

As análises de Demanda Química de Oxigênio (DQO) e do pH foram realizadas de acordo com padrões adotados pela APHA – American Public Health Association e publicados na 19ª edição do “*Standard Methods for the examination of Water and Wastewater*” (APHA/WEF, 1991). A metodologia utilizada para a determinação da alcalinidade expressa por CaCO_3 é descrita por RIPLEY et al. (1986).

As amostras do afluente eram coletadas diretamente no reservatório do afluente através de um béquer de 80 mL. As amostras do efluente eram coletadas na mangueira após o registro (que por sua vez separava a parte de recirculação da parte

efluente). A Tabela 4.3 mostra a frequência aproximada das análises físico-químicas realizadas durante o experimento.

Tabela 4.3 – Análises físico-químicas e frequência

Parâmetro	Unidade	Frequência
DQO	mg/L	3 x semana
pH		3 x semana
Alcalinidade	mg CaCO ₃ /L	3 x semana

4.7 – OBTENÇÃO DA CONCENTRAÇÃO DE BIOMASSA NO BIOFILME (X_f)

O cálculo da concentração de biomassa no biofilme é muitas vezes confundido com a própria densidade do biofilme, fato que implica em um erro conceitual, já que, segundo NAMKUNG & RITTMANN (1986), de 95 a 99 % do biofilme pode ser constituído de água, e portanto apenas uma pequena parcela do biofilme é composta por biomassa ativa.

A obtenção de X_f foi realizada após o término do experimento com o suporte de 16 mm, que ficou 35 dias em operação. Esse suporte foi retirado do reator, e com auxílio de uma espátula, foi feita uma raspagem na tentativa de se retirar a maior parcela possível do biofilme aderido. Através de uma pipeta foi medido o volume desse biofilme retirado (V_b) e também foi verificada a massa desse biofilme (m_b). Em muitos casos, a estimativa da quantidade de biomassa presente no biofilme é frequentemente feita através da determinação da concentração de sólidos suspensos voláteis (SSV), e sendo assim, a etapa posterior foi a realização do ensaio de SSV na amostra com volume V_b retirada.

Pode-se então finalmente calcular as densidades desejadas:

$$\text{Densidade do biofilme:} \quad \rho_b = \frac{m_b}{V_b} \quad (4.1)$$

Concentração de biomassa no biofilme:
$$X_f = \frac{m_{SSV}}{V_b} \quad (4.2)$$

Para efeito de comparação, a densidade do biofilme obtida pela expressão 4.1 foi confrontada com o valor da densidade estimada do biofilme, obtida pela expressão:

$$\rho_b^* = \frac{m_{sb} - m_{ss}}{V_v} \quad (4.3)$$

Onde:

m_{sb} : massa do suporte com o biofilme;

m_{ss} : massa do suporte seco, sem a presença de biofilme;

V_v : volume de vazios da espuma, definido como o produto da porosidade (ε) pelo volume da espuma. $\varepsilon = 0,92$ (VALLERO, 1999)

4.8 – ESTIMATIVA DOS PARÂMETROS CINÉTICOS INTRÍNSECOS

A estimativa dos parâmetros cinéticos intrínsecos baseou-se principalmente nas metodologias apresentadas em ZAIAT (1996) e ZAIAT et al. (1997). TOMMASO (1999) também utilizou o método proposto. Procurou-se aqui, adaptar o método à situação particular dessa pesquisa.

4.8.1 – Descrição do sistema experimental e da metodologia do ensaio

Para a obtenção dos parâmetros cinéticos uma montagem experimental de ensaio cinético foi adaptada, desenvolvendo um reator elemento de volume que melhor representasse a situação do reator original. A Figura 4.8 mostra um desenho esquemático do aparato experimental para a realização do ensaio.

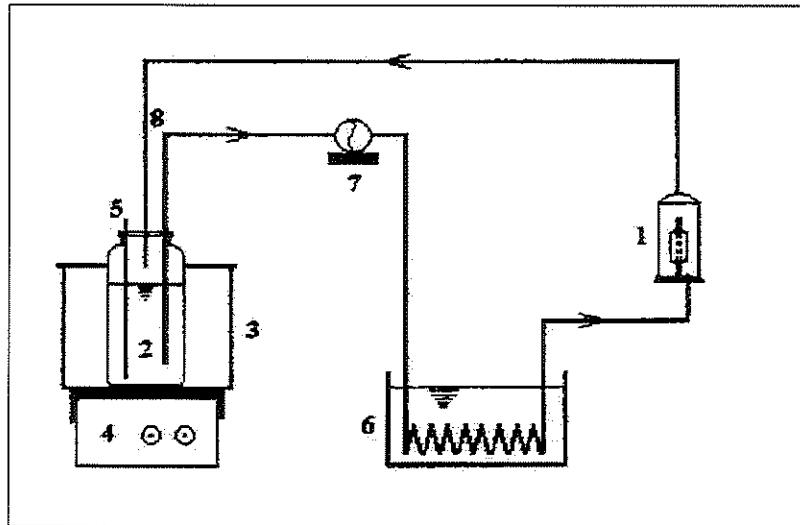
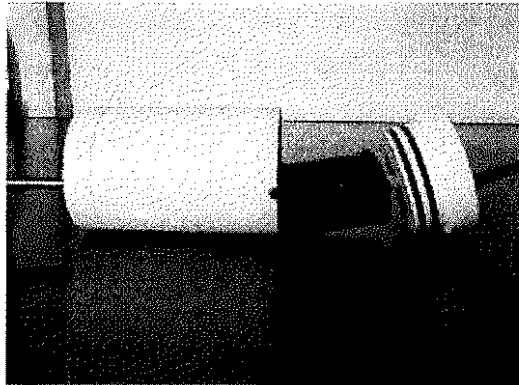


Figura 4.8 – Desenho esquemático do aparato experimental utilizado para o ensaio cinético.

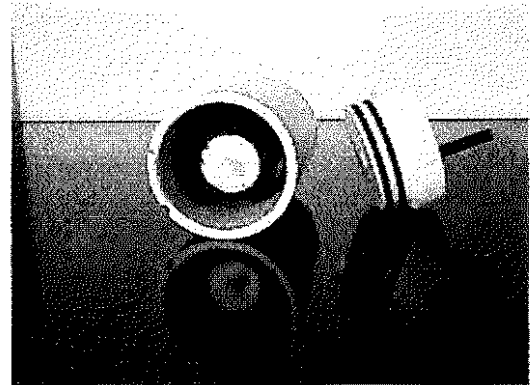
Onde:

- 1 – Reator elemento de volume
- 2 – Frasco com agitação
- 3 – Banho de gelo
- 4 – Agitador magnético
- 5 – Amostrador
- 6 – Trocador de calor
- 7 – Bomba peristáltica Ismatec
- 8 – Manguейras de látex

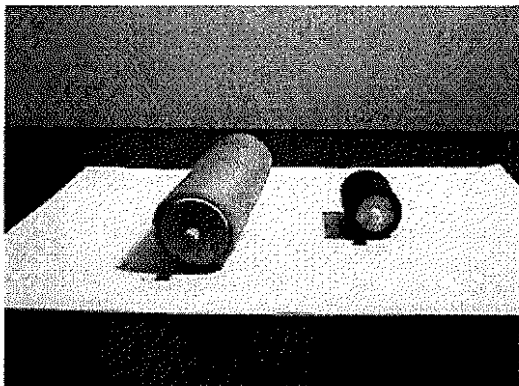
A Figura 4.9 mostra o reator elemento de volume com o suporte utilizado no ensaio cinético e comparações com o reator utilizado no ensaio de desempenho. O reator consistia em um cilindro de PVC dotado de entrada e saída, com 5 cm de altura e 4 cm de diâmetro. Uma das extremidades era fixada por um sistema de “o ring”, o que facilita a montagem e desmontagem do reator.



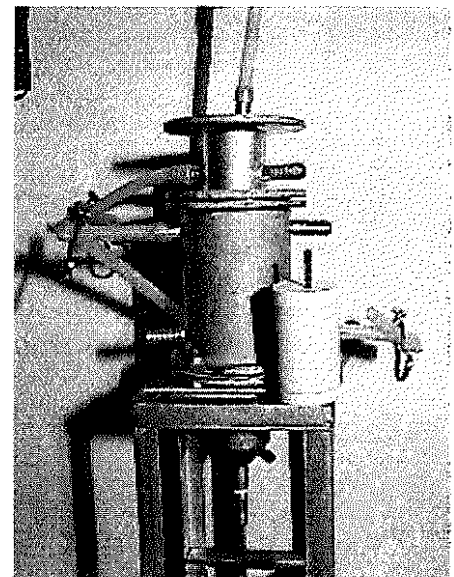
(a)



(b)



(c)



(d)

Figura 4.9 – (a) reator elemento de volume para o ensaio cinético com seu suporte.

(b) detalhe do suporte dentro do reator.

(c) comparação entre o suporte utilizado no reator para ensaio de desempenho e o utilizado no ensaio cinético.

(d) comparação entre o reator utilizado no ensaio de desempenho e o utilizado no ensaio cinético.

Com relação ao suporte utilizado no ensaio cinético procurou-se manter fidelidade às características do suporte utilizado no ensaio principal, sendo este constituído por um cilindro de PVC com 2 cm de diâmetro e 4 cm de altura. Em procedimento idêntico ao do ensaio principal também foi colada a espuma com 5 cm de espessura. O volume do reator era de 60 mL e o volume útil de 38 mL.

O suporte utilizado no ensaio cinético foi inoculado com a biomassa contida no suporte de 31 mm de diâmetro do ensaio principal, ou seja, esse suporte foi raspado, com auxílio de uma espátula, e a biomassa retirada foi então fixada no suporte de ensaio cinético. Como o suporte do ensaio principal era bem maior que o suporte do ensaio cinético, havia quantidade de biomassa suficiente para que esse processo fosse realizado. Dessa maneira, procurou-se reproduzir com a máxima fidelidade os resultados obtidos de em um suporte para o outro. Como mostra o fluxograma da Figura 4.10, ao reator diferencial foram aplicadas 5 vazões, permitindo a aplicação de 5 diferentes velocidades superficiais de líquido (v_s), e para cada vazão foram realizados 2 ensaios. O valor da velocidade superficial de líquido (v_s) foi obtido dividindo-se a vazão pela área útil do reator (área total menos área do suporte). Com a adoção de 2 ensaios consecutivos para cada vazão, procurou-se obter um maior número de medidas, provenientes de situações idênticas. Com essa amostragem maior, valores mais confiáveis são obtidos, garantindo assim maior reprodutibilidade. Portanto, foram realizados 10 ensaios cinéticos, além de 2 ensaios com o reator “vazio”, para verificar se ocorreria degradação sem a presença de biomassa, bem como as limitações do método, totalizando 12 ensaios. No capítulo de resultados, para cada velocidade, serão utilizados os ensaios em que se obteve maior coeficiente de correlação.

O substrato utilizado foi a mesma solução de acetato de sódio presente nos ensaios principais. Nesse sistema, o substrato foi recirculado em um circuito fechado. Em cada experimento bombeava-se 400 mL de substrato do frasco agitado para o reator elemento de volume. Esse frasco era mantido em um banho de gelo com temperatura próxima à 5°C, minimizando a ocorrência de reações bioquímicas fora do reator. Para que a temperatura do substrato voltasse à temperatura de operação do reator nos ensaios principais (30°C) foi utilizado um trocador de calor tipo banho-maria.

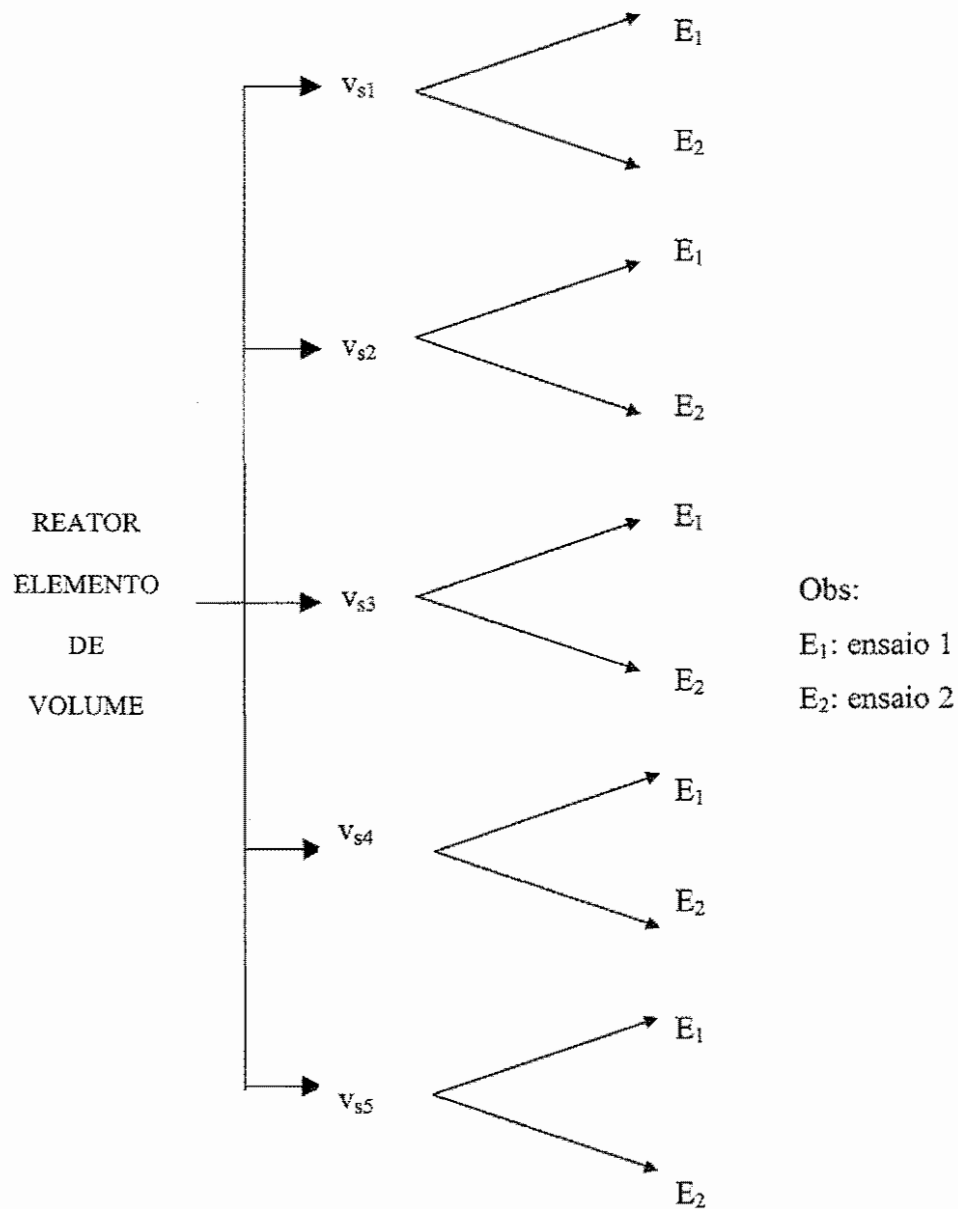


Figura 4.10 – Fluxograma de ensaios cinéticos para 5 velocidades ascensionais superficiais.

Onde:

v_{s1} : velocidade ascensional superficial 1 ($v_{s1} = 0,030$ cm/s)

v_{s2} : velocidade ascensional superficial 2 ($v_{s2} = 0,046$ cm/s)

v_{s3} : velocidade ascensional superficial 3 ($v_{s3} = 0,065$ cm/s)

v_{s4} : velocidade ascensional superficial 3 ($v_{s4} = 0,065$ cm/s)

v_{s5} : velocidade ascensional superficial 3 ($v_{s5} = 0,074$ cm/s)

Cada ensaio teve a duração de 10 horas e foram retirados aproximadamente 6 mL de amostra a cada 2 horas para análise da concentração de substrato na fase líquida (S_b), obtida em termos de DQO filtrada (para se evitar interferências dos sólidos). Esta quantidade permitiu que apenas 7,5 % do volume líquido total fosse alterado durante o período experimental. Após cada experimento, o sistema (mangueiras e frasco) era esterelizado em auto-clave para minimizar possíveis influências que poderiam existir. Nesta etapa, um cuidado especial foi o de reproduzir a mesma DQO de entrada para todos os ensaios (aproximadamente 200 mg/L).

Às variações temporais da DQO (S_b) obtidas para cada v_s aplicada, foram ajustados polinômios de segundo grau, utilizando o programa computacional Origin 6.0. A partir das equações de S_b em função do tempo, foi possível calcular, para cada v_s , as velocidades globais de utilização de substrato observadas (R_{obs}), através do balanço de massa em reator descontínuo:

$$R_{obs}|_{t=t_i} = -\left. \frac{d(S_b)}{dt} \right|_{t=t_i} \quad (4.4)$$

As velocidades específicas de utilização de substrato observadas (r_{obs}) foram obtidas a partir da seguinte relação:

$$r_{obs} = \frac{R_{obs}}{X_f} \quad (4.5)$$

Na equação 4.5, o valor de X_f representa a concentração de biomassa, obtida pela razão entre a massa de sólidos suspensos voláteis (SSV) imobilizados no reator e o volume líquido total do sistema. Como já foi observado, nesse ensaio cinético procurou-se ao máximo repetir as condições que foram estabelecidas no ensaio principal, ou seja, suporte com mesmas formas geométricas (cilíndricos), mesma espuma, mesma espessura de espuma, mesmo substrato e bactérias provenientes do suporte que havia sido utilizado no ensaio principal. Por tudo isso, e por uma questão de facilidade, adotou-se que a concentração de biomassa aqui foi igual à

concentração de biomassa do suporte retirado do reator elemento de volume principal, já que, acredita-se, a proporcionalidade foi mantida, e considerou-se inadequado realizar praticamente o mesmo ensaio 2 vezes e atingir valores muito próximos. Segundo ZAIAT (1996), “a utilização dessa expressão pressupõe que a concentração celular seja constante ao longo de todo o experimento”, portanto, o valor de X_f aqui adotado foi o valor obtido para X_f no ensaio principal, cuja metodologia foi descrita no ítem 4.7 desse mesmo capítulo.

Para finalmente se obter os parâmetros cinéticos intrínsecos é necessário antes que seja feita a estimativa dos coeficientes de transferência de massa na fase líquida. Tal estimativa, segundo ZAIAT (1996) pode ser feita através de correlações existentes na literatura, mas existe uma região de muita imprecisão para faixas de valores de v_s muito baixas, como as aqui utilizadas, além disso, é sempre conveniente obter os parâmetros nas condições específicas de cada experimento, evitando, quando possível, o uso de correlações.

4.8.2 – Estimativa dos coeficientes de transferência de massa na fase líquida

Ao se considerar consumo de substrato representado pelo modelo de primeira ordem, tem-se:

$$R_{obs} = k_1^{app} \cdot (S_b) \quad (4.6)$$

Na equação 4.6, k_1^{app} é a constante cinética aparente de primeira ordem, e no estado estacionário, este consumo global é igual à transferência do substrato na superfície do biofilme, implicando em:

$$k_s a \cdot (S_b - S_i) = k_1 S_i \quad (4.7)$$

Onde:

a: área interfacial por unidade de volume para transferência de massa;

k_s : coeficiente de transferência de massa na fase líquida;

$k_s a$: coeficiente volumétrico de transferência de massa na fase líquida;

S_i : concentração de substrato (DQO) na interface líquido-sólido;

k_1 : constante cinética intrínseca de primeira ordem.

Rearranjando a equação 4.7, obtêm-se:

$$S_i = \left(\frac{k_s a}{k_1 + k_s a} \right) S_b \quad (4.8)$$

A partir da equação 4.8 chega-se a:

$$k_1^{app} = \left(\frac{1}{k_s a} + \frac{1}{k_1} \right)^{-1} \quad (4.9)$$

A equação 4.9 indica que o coeficiente cinético aparente engloba os efeitos combinados dos fenômenos de transferência de massa e cinéticos. Considerando que a velocidade de transferência de massa na fase líquida era muito baixa e limitante do processo, resultando em valores de $k_s a$ muito menores que k_1 , e da equação 4.9, vê-se que:

$$k_1^{app} \cong k_s a \quad (4.10)$$

Portanto, a expressão da velocidade global de consumo de substrato pode ser escrita como:

$$R_{obs} = k_s a \cdot (S_b) \quad (4.11)$$

Assim, com os valores de R_{obs} e S_b , tornou-se possível determinar os valores do coeficiente volumétrico de transferência de massa na fase líquida ($k_s a$). Para o reator utilizado, a área interfacial de transferência de massa por unidade de volume, ou seja, a área em que está ocorrendo a transferência, é dada pela expressão:

$$a = \frac{2\pi R_{\text{sup}} L_{\text{sup}}}{V_p} \quad (4.12)$$

Onde:

R_{sup} : raio do suporte;

L_{sup} : comprimento (ou altura) do suporte;

V_p : volume da biopartícula (para este caso representa o volume de espuma);

$$V_p = (2\pi R_{\text{sup}} L_{\text{sup}}) \cdot e; \quad (4.13)$$

e : espessura da espuma.

Com o valor de a determinado, calculou-se k_s a partir de:

$$k_s = \frac{k_s a}{a} \quad (4.14)$$

Além desse método proposto por ZAIAT (1996), o coeficiente de transferência de massa na fase líquida (k_s) também foi calculado através da expressão teórica desenvolvida para transferência de massa em placas planas (CHARACKLIS & MARSHALL, 1990), dado por:

$$k_s = 0,678 \cdot \frac{D}{L_p} Re^{0,5} Sc^{0,33} \quad (4.15)$$

Onde:

$$Re: \text{número de Reynolds } Re = \frac{v \cdot L}{\nu} \quad (4.16)$$

$$Sc: \text{número de Schimidt } Sc = \frac{\nu}{D} \quad (4.17)$$

$$\nu = \frac{\mu}{\rho} \quad (4.18)$$

ν : viscosidade cinemática do líquido;

v : velocidade do escoamento;

μ : viscosidade do líquido;

ρ : densidade do líquido;

Os coeficientes μ e ρ foram retirados da literatura (PERRY & GREEN, 1984), e como a concentração da solução de acetato era muito pequena, os valores de adotados foram os da água a 30° C, ou seja:

$$\rho = 0,996 \frac{\text{g}}{\text{cm}^3}$$

$$\mu = 0,8007 \text{ CP} = 0,8007 \cdot 10^{-2} \frac{\text{g}}{\text{cm.s}}$$

4.8.3 – Estimativa dos parâmetros cinéticos

Na estimativa dos parâmetros cinéticos intrínsecos, utilizou-se o modelo de Monod:

$$r_s = r_{\text{max}} \cdot \frac{S_b}{K_s + S_b} \quad (4.19)$$

Onde:

r_s : velocidade específica de utilização de substrato;

r_{max} : velocidade específica máxima de utilização de substrato;

S_b : concentração de substrato;

K_s : constante de saturação

Levando em consideração que, na maioria das vezes, esses parâmetros são aparentes, a equação 4.19 fica da seguinte forma:

$$r_{\text{obs}} = r_{\text{max}}^{\text{app}} \cdot \frac{S_b}{K_s^{\text{app}} + S_b} \quad (4.20)$$

Onde:

r_{obs} : velocidade específica de utilização de substrato observada;

$r_{\text{max}}^{\text{app}}$: velocidade específica máxima aparente de utilização de substrato;

K_s^{app} : constante de saturação aparente.

A equação 4.20 também pode ser apresentada da seguinte maneira:

$$\frac{S_b}{r_{\text{obs}}} = \frac{K_s^{\text{app}}}{r_{\text{max}}^{\text{app}}} + \frac{1}{r_{\text{max}}^{\text{app}}} \times S_b \quad (4.21)$$

Desta maneira, a equação 4.21 pode ser escrita na forma $y = b + a.x$, onde:

$$y = \frac{S_b}{r_{\text{obs}}} \quad (4.22)$$

$$b = \frac{K_s^{\text{app}}}{r_{\text{max}}^{\text{app}}} \quad (4.23)$$

$$a = \frac{1}{r_{\text{max}}^{\text{app}}} \quad (4.24)$$

$$x = S_b \quad (4.25)$$

Assim, para cada v_s aplicada, foram gerados valores de S_b e r_{obs} (equação 4.5), permitindo que fossem estimados os parâmetros aparentes $r_{\text{max}}^{\text{app}}$ e K_s^{app} . Esse método é conhecido por linearização de Hanes-Woolf, e a regressão linear foi realizada com auxílio do software Origin 6.0.

O método gráfico para estimativa dos parâmetros intrínsecos a baixas velocidades, desenvolvido por ZAIAT et al. (1997), foi baseado na relação entre a resistência à transferência de massa na fase líquida e na fase sólida, expressa pelo número de Biot (Bi), definido como:

$$Bi = \frac{k_s \cdot e}{D_e} \quad (4.26)$$

Onde:

D_e : difusividade efetiva de substrato na biopartícula;

e : espessura da espuma.

Para a difusividade efetiva de substrato (acetato) na biopartícula (D_e), bem como a difusividade de substrato no líquido (D), vários valores são apresentados na literatura, sendo que uma parte deles é mostrada na Tabela 4.4. Notou-se que os valores de $D_e = 0,87 \text{ cm}^2 \cdot \text{dia}^{-1}$ e $D = 1,09 \text{ cm}^2 \cdot \text{dia}^{-1}$ foram os que mais se repetiram nos artigos, e portanto foram os valores adotados para essa pesquisa. Muitos autores, inclusive os contidos na Tabela 4.4, admitem que a difusividade efetiva de substrato na biopartícula representa até 80 % da difusividade de substrato no líquido, mas como observa ZAIAT (1996), essa afirmação “deve ser utilizada com cautela e não pode ser generalizada”, pois sabe-se que ela é dependente de algumas condições, tais como temperatura, crescimento da biomassa e características do suporte.

Tabela 4.4 – Valores de difusividade efetiva de substrato (acetato) na biopartícula (D_e) e difusividade de substrato no líquido (D).

Valor de D ($\text{cm}^2 \cdot \text{dia}^{-1}$)	Valor de D_e ($\text{cm}^2 \cdot \text{dia}^{-1}$)	REFERÊNCIA
1,09	0,87	BOUWER (1987)
1,16	0,93	NOGUERA et al. (1999)
1,31	1,05	FLORA et al. (1995)
1,09	0,87	RITTMANN & McCARTY (1980b)

NICOLELLA et al. (1999) ainda apresenta uma correlação entre a difusividade de substrato no líquido (D) e a difusividade efetiva de substrato na biopartícula (D_e), dada por:

$$D_e = \left(1 - \frac{X_f}{\rho_b}\right) D \quad (4.27)$$

Onde:

X_f : densidade de biomassa no biofilme;

ρ_b : densidade de biofilme;

A partir do cálculo do número de Biot, a estimativa de r_{\max} e K_s seguiu a seguinte seqüência descrita por ZAIAT (1996):

- (i) Inicialmente, para cada v_s , foram gerados valores de r_{obs} numa faixa de S_b variando de 30 a 200 mg/L de DQO, utilizando-se a expressão cinética tipo Monod (4.20) e os coeficientes cinéticos aparentes estimados previamente.
- (ii) Os valores de r_{obs} foram correlacionados com o inverso do número de Biot para diferentes S_b .
- (iii) A velocidade específica de utilização de substrato que seria observada se não houvesse resistência externa à transferência de massa (r_{obs}^*) foi obtida por extrapolação da correlação de r_{obs} em função de Bi^{-1} , ou seja:

$$r_{\text{obs}}^* = \lim_{Bi^{-1} \rightarrow 0} r_{\text{obs}} \quad (4.28)$$

- (iv) Valores do módulo de Thiele observado (ϕ_{obs}) foram calculados, para cada S_b , para verificar se as velocidades de utilização de substrato eram limitadas pela velocidade de transferência de massa na fase sólida. O

valor de ϕ_{obs} foi obtido através de uma adaptação da expressão definida por BAILEY & OLLIS (1986):

$$\phi_{\text{obs}} = \frac{R_{\text{obs}}}{D_e S_b} \left(\frac{V_p}{A_p} \right)^2 \quad (4.29)$$

Na equação 4.29, V_p e A_p são, respectivamente, o volume e a área superficial da biopartícula. Para este caso, têm-se:

$$\phi_{\text{obs}} = \frac{R_{\text{obs}}}{D_e S_b} \left(\frac{2\pi R_{\text{sup}} L_{\text{sup}} \cdot e}{2\pi R_{\text{sup}} L_{\text{sup}}} \right)^2 = \frac{R_{\text{obs}}}{D_e S_b} \cdot e^2 \quad (4.30)$$

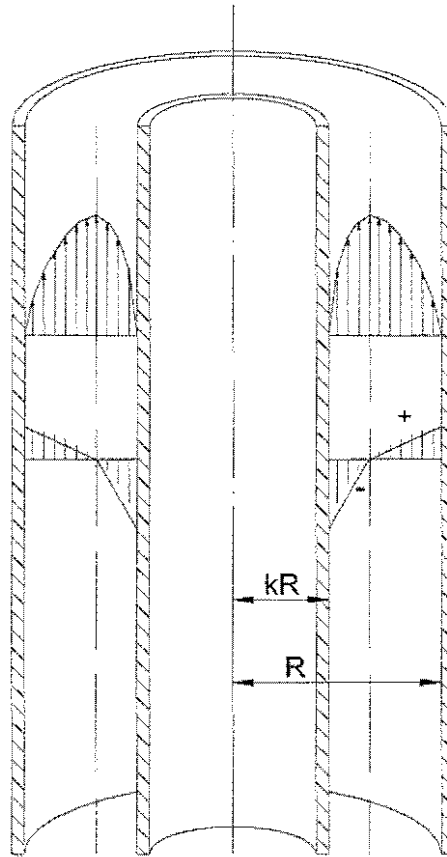
E finalmente:

$$\phi_{\text{obs}} = \frac{r_{\text{obs}}^* \cdot X_f}{D_e S_b} \cdot e^2 \quad (4.31)$$

- (v) Com os valores de S_b e r_{obs}^* , utiliza-se novamente a expressão linearizada de Monod (Hanes-Woolf) e são estimados os parâmetros cinéticos intrínsecos.

4.9 – HIDRODINÂMICA

A geometria do reator foi escolhida visando uma situação onde a equação de Navier – Stokes (BIRD et al., 1960) tivesse solução exata. A Figura 4.11 mostra o comportamento hidrodinâmico em situação similar ao do reator da pesquisa.



**Figura 4.11 – Perfil Hidrodinâmico de configuração semelhante ao reator
(adaptado de BIRD et al, 1960)**

A formulação do problema leva a equação de balanço de quantidade de movimento:

$$\frac{d}{dr}(r\tau_{rz}) = \left(\frac{P_0 - P_L}{L}\right)r \quad (4.32)$$

Onde:

r : coordenada da posição radial;

L_r : comprimento do reator;

τ_{rz} : tensão cisalhante

$$P = p + \rho gz$$

p: pressão;
 z: coordenada da posição axial
 g: aceleração da gravidade;
 ρ : densidade do fluido.

Supondo que o fluido é Newtoniano, isto é:

$$\tau_{rz} = -\mu \frac{dv_z}{dr} \quad (4.33)$$

Onde:

μ : viscosidade do fluido;
 v_z : velocidade axial do fluido;

Substituindo a equação 4.33 em 4.32, têm-se

$$\frac{d}{dr} \left(r \mu \frac{dv_z}{dr} \right) = \left(\frac{P_o - P_L}{L} \right) r \quad (4.34)$$

Com as seguintes condições de contorno:

$$\begin{aligned} r = KR & \quad v_z = 0 \\ r = R & \quad v_z = 0 \end{aligned}$$

Onde:

KR: raio da superfície externa do cilindro interno;
 R: raio da superfície interna do cilindro externo.

A solução da equação diferencial, supondo-se μ constante, e submetida às condições de contorno dadas anteriormente, é a seguinte:

$$v_z = \frac{(P_o - P_L)R^2}{4\mu L} \left[1 - \left(\frac{r}{R}\right)^2 + \left(\frac{1-K^2}{\ln(1/K)}\right) \ln \frac{r}{R} \right] \quad (4.35)$$

$$\tau_{rz} = \frac{(P_o - P_L)R}{2L} \left[\left(\frac{r}{R}\right) - \left(\frac{1-K^2}{2\ln(1/K)}\right) \left(\frac{r}{R}\right) \right] \quad (4.36)$$

A partir das equações 4.35 e 4.36, obtêm-se

(i) Velocidade máxima:

$$v_{z \max} = \frac{(P_o - P_L)R^2}{4\mu L} \left\{ 1 - \left(\frac{1-K^2}{2\ln(1/K)}\right) \left[1 - \ln\left(\frac{1-K^2}{2\ln(1/K)}\right) \right] \right\} \quad (4.37)$$

(ii) Velocidade média:

$$\bar{v}_z = \frac{(P_o - P_L)R^2}{8\mu L} \left(\frac{1-K^4}{1-K^2} - \frac{1-K^2}{\ln(1/K)} \right) \quad (4.38)$$

(iii) Vazão

$$Q = \pi R^2 (1-K^2) \bar{v}_z = \frac{\pi(P_o - P_L)R^4}{8\mu L} \left(\left(1-K^4\right) - \frac{1-K^2}{\ln(1/K)} \right) \quad (4.39)$$

(iv) Força exercida pelo fluido no biofilme

$$F_z = -\tau_{rz} \cdot 2\pi KR = -\pi(P_o - P_L)R^2 K \left(K - \frac{1-K^2}{2\ln(1/K)} \right) \quad (4.40)$$

O procedimento adotado para a obtenção dos valores de (i) a (iv) foi:

- calcula-se \bar{v}_z a partir do valor da vazão, determinada experimentalmente;
- com o valor de \bar{v}_z obtêm-se $(P_o - P_L)$ a partir da equação 4.38;
- com o valor de $(P_o - P_L)$ obtêm-se v_{zmax} , F_z , o perfil de velocidade e o perfil de tensão.

4.10 – VERIFICAÇÃO DA APLICABILIDADE DO MODELO UNIDIMENSIONAL PARA O REATOR PROPOSTO

O equacionamento da transferência de massa em biofilme, proposto inicialmente por WILLIAMSON & McCARTY (1976), já descrito na revisão bibliográfica desse trabalho, admite que ocorrerá simultaneamente utilização do substrato e difusão do substrato para dentro do biofilme, e é dado pela equação diferencial não linear:

$$D_e \frac{d^2 S_f}{dz^2} = \frac{r_{max} \cdot X_f S_f}{K_s + S_f} \quad (3.1)$$

Onde:

D_e : coeficiente efetivo de difusão do substrato no biofilme

S_f : concentração de substrato no biofilme

r_{max} : velocidade específica máxima de utilização de substrato

X_f : concentração de biomassa no biofilme

K_s : constante de saturação

z : coordenada

A aplicabilidade do modelo será verificada através do confronto dos valores de densidade de fluxo de massa previsto pelo modelo com o obtido experimentalmente no reator utilizado. A escolha da solução pseudo analítica de SAEZ & RITTMANN (1992) deve-se ao fato de ser na atualidade a que melhor reproduz a solução numérica da equação 3.1, com suas condições de contorno

clássicas. Inicialmente será calculada a densidade de fluxo experimental, obtida pela expressão para mistura perfeita:

$$J_{\text{exp}} = \frac{Q.(S^{\text{entrada}} - S^{\text{saída}})}{A} \quad (4.41)$$

Onde:

J_{exp} : densidade de fluxo experimental;

Q : vazão de entrada no reator;

S^{entrada} : concentração de substrato na entrada do reator;

$S^{\text{saída}}$: concentração de substrato na saída do reator;

A : área efetiva de troca de massa.

O balanço de massa em um reator de mistura perfeita com reciclo fornece:

$$S^{\text{entrada}} = \frac{Q_R S_R + Q_0 S^{\text{a lim}}}{Q_R + Q_0} \quad (4.42)$$

Onde:

Q_R : vazão de reciclo;

Q_0 : vazão de alimentação;

S_R : concentração de substrato vindo da recirculação;

$S^{\text{a lim}}$: concentração de substrato vindo da alimentação.

A partir do fluxo experimental, é calculada então a concentração de substrato na interface líquido/biofilme (SAEZ & RITTMANN, 1992). Para a determinação de S_s utiliza-se a definição do coeficiente de transferência de massa, já apresentado no capítulo de revisão bibliográfica, isto é:

$$J_{\text{exp}} = k_s (\bar{S} - S_s) \quad (4.43)$$

$$S_s = \bar{S} - \frac{J_{\text{exp}}}{k_s} \quad (4.44)$$

Onde:

k_s : coeficiente de transferência de massa na fase líquida, será utilizada a expressão teórica 4.15 desenvolvida para transferência de massa em placas planas (CHARACKLIS & MARSHALL, 1990);

S_s : concentração de substrato na interface líquido/biofilme;

\bar{S} : concentração média (logarítmica) de substrato no reator;

$$\bar{S} = \frac{S^{\text{entrada}} - S^{\text{saída}}}{\ln\left(\frac{S^{\text{entrada}}}{S^{\text{saída}}}\right)} \quad (4.45)$$

Em seguida serão calculados os seguintes coeficientes adimensionais:

$$S_s^* = \frac{S_s}{K_s} \quad (3.9g)$$

$$J^* = \frac{J}{\sqrt{K_s r_{\text{max}} X_f D_e}} \quad (3.9b)$$

Como já foi observado na revisão bibliográfica, as soluções pseudo analíticas tiveram como ponto de partida a seguinte imposição:

$$j^* = f \cdot J_{\text{profundo}}^* \quad (3.15)$$

e

$$J_{\text{profundo}}^* = \sqrt{2[S_s^* - \ln(1 + S_s^*)]} \quad (3.12)$$

Onde f é a razão entre o fluxo no biofilme real e o fluxo no biofilme profundo. SAEZ & RITTMANN (1992) propuseram para f :

$$f = \operatorname{tgh} \left[\alpha \left(\frac{S_s^*}{S_{\min}^*} - 1 \right)^\beta \right] \quad (3.16)$$

Onde:

$$\alpha = 1,5557 - 0,4117 \operatorname{tgh}(\log S_{\min}^*) \quad (3.17)$$

e

$$\beta = 0,5035 - 0,0257 \operatorname{tgh}(\log S_{\min}^*) \quad (3.18)$$

A aplicabilidade do modelo será então confirmada se, após a operação $\frac{J^*}{J_{\text{profundo}}^*}$, forem obtidos valores de f coerentes, ou seja ($0 < f < 1$), pois nesse caso poderia se obter um valor de f e confrontá-lo com o valor de f vindo da equação 3.16.

5 – RESULTADOS E DISCUSSÃO

5.1 – GENERALIDADES

Nesse capítulo serão apresentados e discutidos os resultados obtidos nessa pesquisa. Para tanto, e por uma questão de facilidade, a seqüência de apresentação adotada aqui segue a mesma ordem da pesquisa, ou seja, os resultados serão ordenados cronologicamente.

Dessa maneira, serão mostrados inicialmente os resultados preliminares, ou seja, àqueles referentes à fase de desenvolvimento do reator. Feito isso, virão os resultados do reator na fase em que seu funcionamento foi considerado satisfatório. Em seguida, serão apresentados os resultados dos parâmetros utilizados nos modelos (tais como densidade de biomassa e parâmetros cinéticos). O comportamento hidrodinâmico do reator e a aplicabilidade do modelo unidimensional são os tópicos que respectivamente completam o capítulo de resultados.

5.2 – RESULTADOS PRELIMINARES

Na fase preliminar, cujo objetivo era o conhecimento e desenvolvimento do reator, foi utilizado primeiramente o suporte de 16 mm de diâmetro, seguido pelo de 31 mm e foram realizadas análises de DQO e monitoramento do pH.

5.2.1 – Ensaio com suporte de 16 mm

O reator foi operado e monitorado com o suporte de 16 mm durante um período de 35 dias, tendo como DQO afluyente valores próximos à 200 mg/L, e como vazões, os seguintes valores:

AFLUENTE → $Q_1 = 0,3 \text{ L/h}$
 RECIRCULAÇÃO → $Q_2 = 9,0 \text{ L/h}$
 EFLUENTE → $Q_3 = 0,3 \text{ L/h}$

No que diz respeito à remoção de DQO, os resultados obtidos são mostrados nas Tabelas 5.1 e 5.2 e nas Figuras 5.1 e 5.2. Convém salientar que nas duas primeiras semanas as análises foram feitas levando em consideração a DQO bruta e filtrada do afluente e do efluente. Porém, como era de se esperar, esses valores não tiveram diferença, além da própria precisão do ensaio, fazendo com que, para todas as outras análises, fosse utilizada somente a amostra bruta. Como dito anteriormente, isso já era esperado porque a influência dos sólidos no reator estudado foi mínima, já que no substrato estavam sob a forma dissolvida e dentro do reator estavam sob a forma de biomassa aderida ao suporte.

Os valores de pH para o afluente e o efluente ficaram muito próximos, com médias de 7,2 e 7,3 respectivamente.

Tabela 5.1 – Valores médios, mínimos, máximos e desvio padrão (σ) dos resultados obtidos para DQO nos ensaios preliminares.

Parâmetro	DQO	DQO
	AFLUENTE (mg/L)	EFLUENTE (mg/L)
Média	191,2	156,2
Mínimo	165,4	135,8
Máximo	214,5	175,5
σ	13,1	9,0

Obs: para 19 amostras coletadas.

Tabela 5.2 – Valores de DQO afluyente, DQO efluente e eficiência de remoção para o suporte de 16 mm.

Operação (dias)	DQO_{afluyente} (mg/L)	DQO_{efluente} (mg/L)	Eficiência (%)
0	177,7	152,3	14,3
2	180,8	147,3	18,5
4	193,7	135,8	29,9
6	202,3	147,3	27,2
8	190,4	155,2	18,5
10	175,0	151,3	13,5
12	183,5	156,4	14,8
14	194,5	159,3	18,1
16	199,3	158,4	20,5
18	202,6	168,3	16,9
20	189,4	155,9	17,7
22	195,3	152,1	22,1
24	209,5	158,4	24,4
26	181,2	160,4	11,5
28	204,3	168,5	17,5
30	175,3	153,4	12,5
32	165,4	148,7	10,1
34	197,2	163,2	17,2
36	214,5	175,5	18,2

A DQO afluyente e efluente média foi respectivamente 191,2 mg/L e 156,2 mg/L, enquanto que a eficiência de remoção média foi de 18,1 %. Os valores máximo e mínimo para a DQO afluyente foram respectivamente 214,5 mg/L e 165,4 mg/L, enquanto que para a DQO efluente o valor máximo foi 175,5 mg/L e o mínimo foi 135,8 mg/L.

Justamente pelo fato de que existiam pequenas variações na massa de acetato de sódio no substrato afluyente, nota-se uma certa variação dos valores de DQO afluyente, com um desvio padrão de 13,1 mg/L. Já na DQO efluente a variação dos valores é menor, com um desvio padrão de 9,0 mg/L, talvez pelo fato de que a alta taxa de recirculação acabou absorvendo as variações de entrada.

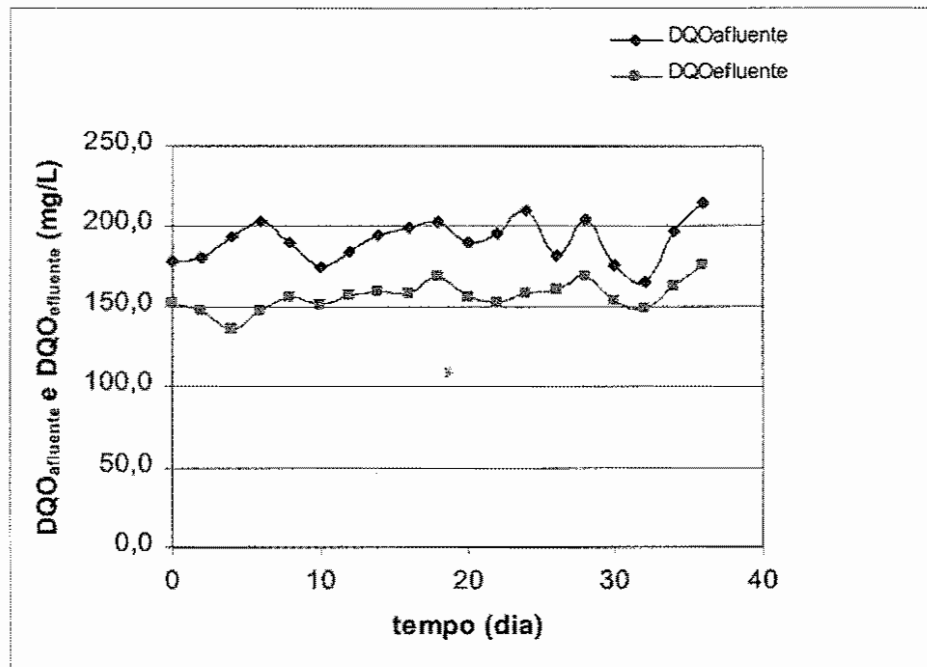


Figura 5.1 – Variação temporal da DQO afluente e da DQO efluente.

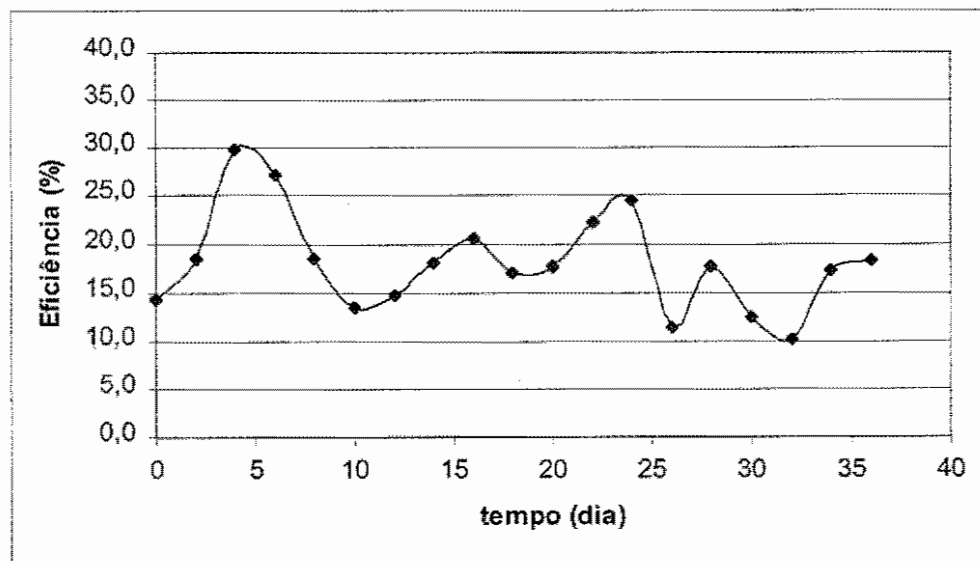


Figura 5.2 – Variação temporal da eficiência de remoção da DQO.

O sistema com o suporte de 16 mm apresentou uma baixa eficiência na remoção de DQO. O que se verificou nos 35 dias de operação com este suporte foi

que a degradação de substrato (na forma de eficiência na remoção de DQO) não ultrapassou os 30 %, com média de 18,1 %, e que muito provavelmente, essa eficiência não iria aumentar de modo significativo com o passar do tempo.

Este problema foi analisado mesmo tendo em vista que a eficiência na remoção de DQO não era a finalidade principal do trabalho, porém o desenvolvimento do reator consistia em etapa importante, bem como o desejo de se ter uma boa formação do biofilme, onde os estudos posteriores pudessem ser realizados satisfatoriamente.

O fato é que o espaço anular que seria percorrido pelo substrato líquido, ou seja, aquele situado entre a parede do reator (com diâmetro de 47 mm) e o suporte (com diâmetro de 16 mm), era razoavelmente grande em comparação com a quantidade de biomassa presente no reator, que por sua vez, ainda estava presa a uma espuma. Tornou-se necessária então a verificação de um outro suporte, optando-se por um com 31 mm de diâmetro para comprovar se tal afirmativa era verdadeira, aumentando assim o contato entre o líquido e a biomassa. Nessa situação, a distância anular ficou apenas em 3 mm.

5.2.2 – Ensaio com suporte de 31 mm

O suporte de 31 mm diâmetro, inoculado com lodo macerado, foi colocado no reator, e devido ao fato de terem sido aplicadas as mesmas vazões estabelecidas para o suporte anterior (16 mm), ocorreu um pequeno arraste de biomassa para fora do reator. Isso foi verificado ao observar que no tanque pulmão, que era transparente, havia presença de biomassa. O que ocorreu foi que a diminuição do espaço anular provocou um aumento da velocidade do fluido nessa região, aumentando assim a velocidade tangencial no biofilme e por conseguinte o arraste de biomassa. Portanto, novas vazões foram aplicadas, menores que as anteriores, mantendo-se a taxa de recirculação em 30:1. São descritas à seguir:

AFLUENTE → $Q_1 = 0,2 \text{ L/h}$

RECIRCULAÇÃO → $Q_2 = 6,0 \text{ L/h}$

EFLUENTE → $Q_3 = 0,2 \text{ L/h}$

É importante salientar que a partir dessa nova configuração o reator apresentou desempenho considerado satisfatório, e portanto, os novos resultados obtidos fazem parte do item 5.3.

5.3 – DESEMPENHO DO REATOR COM SUPORTE DE 31 mm

Com essa configuração descrita no item anterior o reator foi monitorado por um período de 72 dias, época em que foram feitas análises de DQO, alcalinidade e pH, e os resultados obtidos com as respectivas discussões podem ser observados à seguir.

5.3.1 – Acompanhamento da remoção de DQO

Os resultados obtidos para DQO afluente, DQO efluente e eficiência de remoção de DQO são mostrados nas Tabelas 5.3 e 5.4 e nas Figuras 5.3 e 5.4.

Tabela 5.3 – Valores médios, mínimos, máximos e desvio padrão (σ) dos resultados obtidos para a DQO.

Parâmetro	DQO	DQO
	AFLUENTE (mg/L)	EFLUENTE (mg/L)
Média	158,3	55,6
Mínimo	125,5	39,7
Máximo	206,8	78,9
σ	19,1	9,8

Obs: para 37 amostras coletadas.

Tabela 5.4 – Valores de DQO afluente, DQO efluente e eficiência de remoção.

Dia (dias)	DQO _{afluente} (mg/L)	DQO _{efluente} (mg/L)	Eficiência (%)
0	179,7	55,2	69
2	179,0	50,6	72
4	159,0	75,0	53
6	157,8	76,4	52
8	178,6	66,3	63
10	126,7	50,2	60
12	132,8	59,6	55
14	147,9	58,6	60
16	145,4	45,4	69
18	159,9	45,8	71
20	162,3	55,1	66
22	163,7	62,0	62
24	172,4	54,0	69
26	164,1	54,3	67
28	166,2	56,2	66
30	125,7	43,5	65
32	127,8	42,3	67
34	138,6	47,1	66
36	142,1	43,2	70
38	156,9	46,5	70
40	157,6	43,8	72
42	125,5	39,7	68
44	135,6	41,3	70
46	143,9	51,3	64
48	141,5	47,1	67
50	155,2	57,3	63
52	154,5	57,2	63
54	173,4	64,3	63
56	179,9	59,6	67
58	168,9	57,7	66
60	168,3	59,2	65
62	176,8	62,3	65
64	186,6	63,7	66
66	156,9	58,3	63
68	162,5	61,3	62
70	206,8	78,9	62
72	177,9	65,8	63

A DQO afluente e efluente média foi respectivamente 158,3 mg/L e 55,6 mg/L, enquanto que a eficiência de remoção média foi de 64,9 %. Os valores máximo e mínimo para a DQO afluente foram respectivamente 206,8 mg/L e 125,5

mg/L, enquanto que para a DQO efluente o valor máximo foi 78,9 mg/L e o mínimo foi 39,7 mg/L.

Novamente apareceram variações na DQO afluente (com um desvio padrão de 19,1 mg/L), causadas pelo mesmo motivo da etapa de desenvolvimento do reator, ou seja, o fato de que existiam pequenas variações na massa de acetato de sódio utilizado na preparação do substrato afluente. Da mesma forma que nos resultados preliminares, na DQO efluente a variação dos valores foi menor, com um desvio padrão de 9,8 mg/L, também pelo fato de que, muito provavelmente, a alta taxa de recirculação acabou absorvendo as variações de entrada.

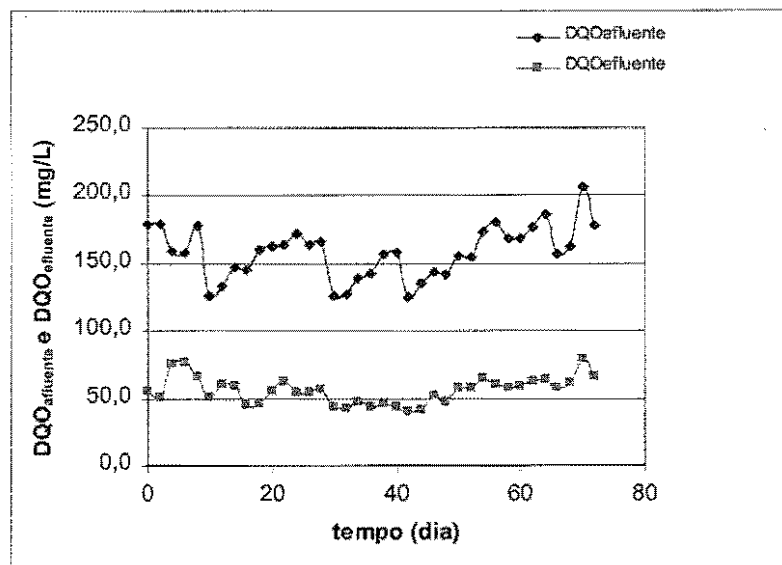


Figura 5.3 – Variação temporal da DQO afluente e da DQO efluente

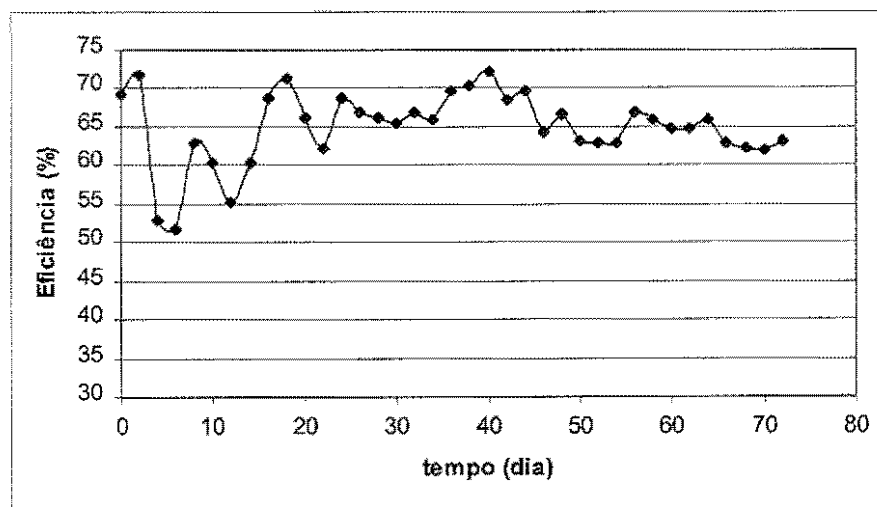


Figura 5.4 – Variação temporal da eficiência de remoção da DQO.

No que diz respeito à eficiência de remoção de DQO, observa-se um comportamento satisfatório do reator, muito embora sua configuração relativamente inédita dificulte que comparações com reatores semelhantes sejam elaboradas. Mesmo assim, reatores elemento de volume (também chamados de diferenciais) com taxas de recirculação semelhantes foram encontrados na literatura (sempre com diferentes configurações de suporte), e apresentaram eficiência de remoção similares, muito embora não faça parte do escopo desse tipo de pesquisa a obtenção de altas eficiências de remoção.

5.3.2 – Alcalinidade

Para casos como este, em que um reator de estudo de pequena escala foi desenvolvido, a complexidade em se analisar a alcalinidade, bem como qualquer parâmetro relacionado à seu desempenho, persiste justamente no fato de se tratar de uma configuração muito particular, em contraste àquelas configurações convencionais, onde um certo comportamento é esperado, e portanto, uma relativa cautela é necessária para efetuar qualquer tipo de comparações. Entretanto a análise dos valores obtidos para alcalinidade, englobando alcalinidade parcial, intermediária e total, permite observar um comportamento similar ao encontrado em reatores convencionais de tratamento, como o utilizado por PICANÇO (2000), como pode ser verificado nas Tabelas 5.5 à 5.7 e nas Figuras 5.5 à 5.7.

Tabela 5.5 – Valores médios, mínimos, máximos e desvio padrão (σ) dos resultados obtidos para a alcalinidade afluente.

Parâmetro	Alc.Parcial	Alc.Intermediária	Alc. Total
	Afluente (mgCaCO ₃ /L)	Afluente (mgCaCO ₃ /L)	Afluente (mgCaCO ₃ /L)
Média	30,9	81,6	112,5
Mínimo	16,9	56,5	73,4
Máximo	52,6	92,3	128,0
σ	9,44	7,12	9,10

Obs: para 37 amostras coletadas.

Os valores médios obtidos para alcalinidade afluente em mgCaCO_3/L foram 30,9 para a alcalinidade parcial, 81,6 para a intermediária e 112,5 para a alcalinidade total.

Tabela 5.6 – Valores médios, mínimos, máximos e desvio padrão (σ) dos resultados obtidos para a alcalinidade efluente.

Parâmetro	Alcalinidade Parcial Efluente (mgCaCO_3/L)	Alcalinidade Intermediária Efluente (mgCaCO_3/L)	Alcalinidade Total Efluente (mgCaCO_3/L)
Média	80,5	59,7	140,2
Mínimo	35,7	6,0	44,6
Máximo	138,9	85,3	173,6
σ	21,34	18,39	30,10

Obs: para 37 amostras coletadas.

Para a alcalinidade efluente, os valores médios encontrados em mgCaCO_3/L foram 80,5 para a alcalinidade parcial, 59,7 para a intermediária e 140,2 para a total. A análise dos dados mostra que o sistema introduziu alcalinidade total no efluente, já que este valor passou de 112,5 mgCaCO_3/L para 140,2 mgCaCO_3/L . Verifica-se também que houve um consumo de alcalinidade intermediária, que caiu de 81,6 mgCaCO_3/L no afluente para 59,7 mgCaCO_3/L no efluente, e uma produção de alcalinidade parcial, que subiu de 30,9 mgCaCO_3/L no afluente para 80,5 mgCaCO_3/L no efluente.

É conhecido que reatores anaeróbios produzem alcalinidade, e o aumento da alcalinidade total foi causado pelo aumento da alcalinidade parcial do sistema, já que houve diminuição da alcalinidade intermediária.

Tabela 5.7 – Valores de alcalinidade parcial, intermediária e total (mg CaCO₃/L) e relação AI/AP.

Operação (dias)	A _{parcial}	A _{parcial}	A _{intermed}	A _{intermed}	A _{total}	A _{total}	A _{intermed/A_{parcial}}
	afluente	efluente	afluente	efluente	afluente	efluente	efluente
	mg CaCO ₃ /L	mg CaCO ₃ /L	mg CaCO ₃ /L	mg CaCO ₃ /L	mg CaCO ₃ /L	mg CaCO ₃ /L	mg CaCO ₃ /L
0	16,9	38,7	56,5	6,0	73,4	44,6	0,2
2	24,8	35,7	88,3	14,9	113,1	50,6	0,4
4	23,8	49,6	80,4	19,8	104,2	69,4	0,4
6	28,8	52,6	84,3	56,5	113,1	109,1	1,1
8	40,7	61,5	78,4	61,5	119,0	123,0	1,0
10	50,6	63,5	74,4	56,5	125,0	120,0	0,9
12	52,6	62,5	63,5	52,6	116,1	115,1	0,8
14	27,8	65,5	82,3	59,5	110,1	125,0	0,9
16	26,8	79,4	75,4	59,5	102,2	138,9	0,8
18	35,7	94,2	88,3	49,6	124,0	143,8	0,5
20	29,8	84,3	80,4	71,4	110,1	155,7	0,8
22	51,6	114,1	76,4	47,6	128,0	161,7	0,4
24	42,7	138,9	79,4	25,8	122,0	164,7	0,2
26	44,6	120,0	80,4	46,6	125,0	166,7	0,4
28	43,6	105,2	73,4	62,5	117,1	167,6	0,6
30	41,7	105,2	79,4	68,4	121,0	173,6	0,7
32	46,6	119,0	74,4	50,6	121,0	169,6	0,4
34	26,8	77,4	81,3	50,6	108,1	128,0	0,7
36	22,8	91,3	90,3	62,5	113,1	153,8	0,7
38	26,8	79,4	91,3	78,4	118,0	157,7	1,0
40	25,8	81,3	82,3	71,4	108,1	152,8	0,9
42	28,8	71,4	83,3	71,4	112,1	142,8	1,0
44	27,8	89,3	90,3	70,4	118,0	159,7	0,8
46	23,8	72,4	81,3	73,4	105,2	145,8	1,0
48	25,8	69,4	81,3	71,4	107,1	140,9	1,0
50	27,8	75,4	81,3	72,4	109,1	147,8	1,0
52	24,8	74,4	85,3	77,4	110,1	151,8	1,0
54	28,8	81,3	82,3	85,3	111,1	166,7	1,0
56	22,8	85,3	86,3	54,6	109,1	139,9	0,6
58	24,8	73,4	83,3	83,3	108,1	156,7	1,1
60	30,8	80,4	81,3	63,5	112,1	143,8	0,8
62	21,8	87,3	92,3	63,5	114,1	150,8	0,7
64	25,8	77,4	83,3	83,3	109,1	160,7	1,1
66	26,8	83,3	83,3	59,5	110,1	142,8	0,7
68	23,8	79,4	89,3	70,4	113,1	149,8	0,9
70	25,8	76,4	87,3	69,4	113,1	145,8	0,9
72	22,8	82,3	85,3	68,4	108,1	150,8	0,8

Segundo RIPLEY et al. (1986), o valor da alcalinidade parcial representa quase que a totalidade da alcalinidade a bicarbonato e a alcalinidade intermediária representa quase a totalidade da alcalinidade a ácidos voláteis. Portanto, para o reator

elemento de volume aqui estudado, os resultados indicam que houve produção de bicarbonatos e consumo de ácidos voláteis nas reações de degradação do substrato.

Percebe-se também pela análise dos valores obtidos que a alcalinidade efluente foi muito mais instável que a alcalinidade afluente, comprovada pelo alto desvio padrão que pode ser verificado no efluente em relação ao afluente.

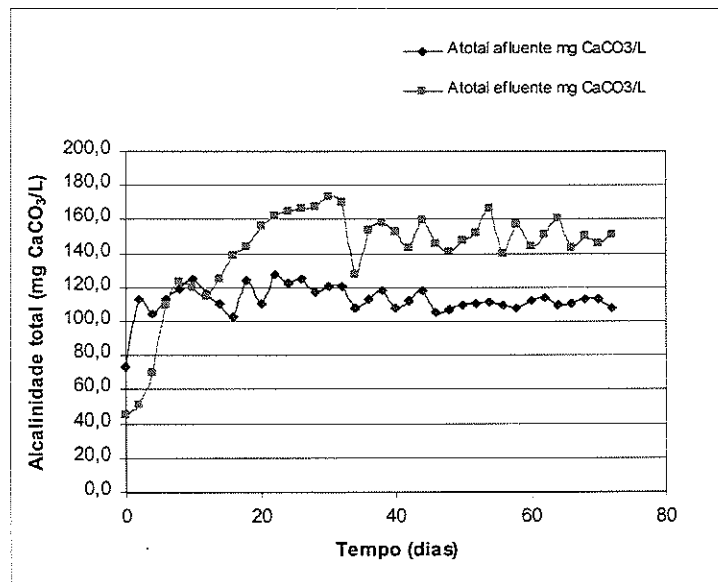


Figura 5.5 – Variação temporal da alcalinidade total afluente e efluente.

Deve-se levar em consideração que a relação AI/AP é usualmente adotada para verificar sistemas convencionais de tratamento, tais como os reatores de manta de lodo alimentados com substratos complexos, como o esgoto doméstico, e particularmente nesse caso, onde foi verificada uma relação média AI/AP de 0,8, é de certa forma precipitado classificar o sistema como instável, já que as características do reator e do substrato são totalmente distintas das condições estudadas pelos pesquisadores. Em seus experimentos, RIPLEY et al. (1986) verificaram que o sistema se mantinha estável com valores de AI/AP próximos a 0,3, mas que a estabilidade também pode ser atingida com valores diferentes à esse.

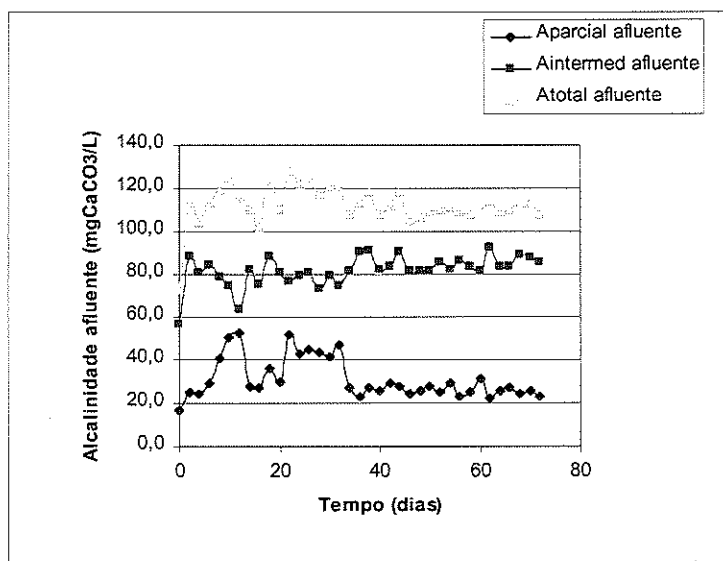


Figura 5.6 – Variação temporal da alcalinidade parcial, intermediária e total do afluente.

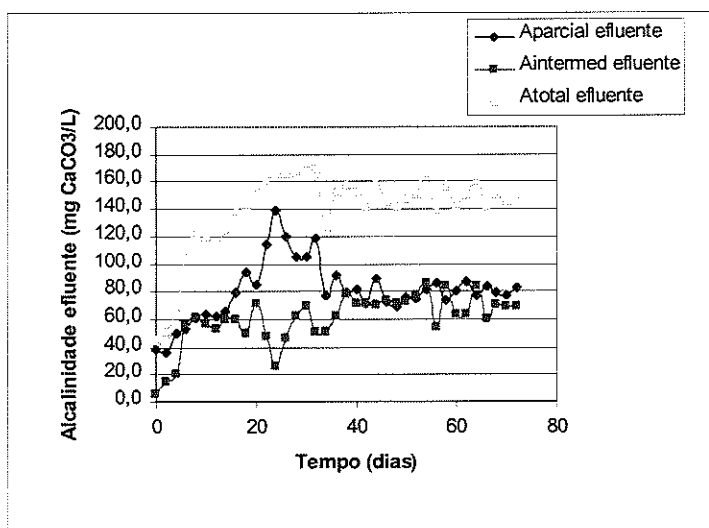


Figura 5.7 – Variação temporal da alcalinidade parcial, intermediária e total do efluente

5.3.3 – pH

Os resultados obtidos para pH afluente e pH efluente são mostrados nas Tabelas 5.8 e 5.9, e na Figura 5.8.

Tabela 5.8 – Valores médios, mínimos, máximos e desvio padrão (σ) dos resultados obtidos para pH afluente e efluente.

Parâmetro	pH	
	Afluente	Efluente
Média	7,3	7,5
Mínimo	7,0	6,6
Máximo	7,8	8,0
σ	0,2	0,3

Obs: para 37 amostras coletadas.

Tabela 5.9 – Valores de pH afluente e pH efluente.

dia	pH _{afluente}	pH _{efluente}	dia	pH _{afluente}	pH _{efluente}
0	7,4	6,6	36	7,3	7,8
2	7,4	6,9	38	7,1	7,6
4	7,1	6,9	40	7,2	7,4
6	7,1	7,1	42	7,1	7,5
8	7,6	7,4	44	7,1	7,5
10	7,5	7,4	46	7,2	7,5
12	7,8	7,3	48	7,3	7,7
14	7,3	7,7	50	7,3	7,6
16	7,1	7,7	52	7,3	7,5
18	7,3	7,6	54	7,1	7,5
20	7,0	7,4	56	7,2	7,6
22	7,6	7,7	58	7,3	7,6
24	7,4	8,0	60	7,2	7,6
26	7,5	7,7	62	7,3	7,7
28	7,5	7,7	64	7,2	7,5
30	7,3	7,5	66	7,3	7,6
32	7,5	7,8	68	7,3	7,7
34	7,2	7,8	70	7,1	7,6
			72	7,2	7,6

O pH afluente e efluente médio foi respectivamente 7,3 e 7,5. Os valores máximo e mínimo para o pH afluente foram respectivamente 7,8 e 7,0, enquanto que para o pH efluente o valor máximo foi 8,0 e o mínimo foi 6,6.

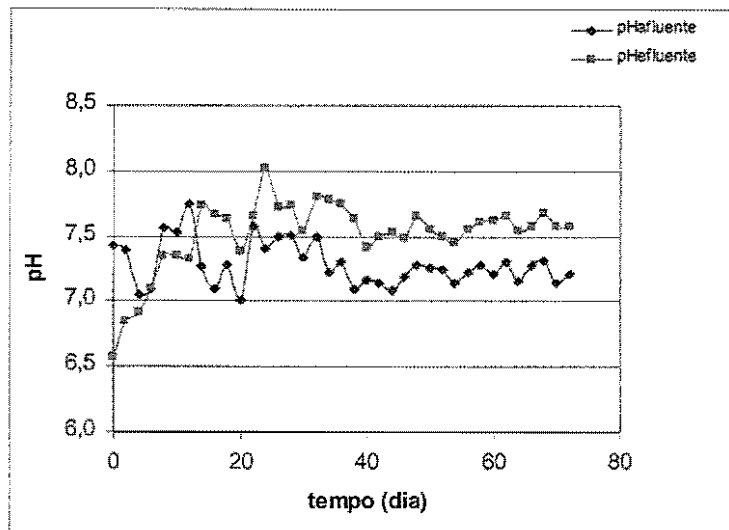


Figura 5.8 – Variação temporal do pH afluente e efluente.

Verifica-se que na maioria das vezes o pH efluente foi maior que o pH afluente, exceto nos primeiros dias de corrida experimental onde, acredita-se, o sistema estava em período de partida e estabilização. Isto se deve às reações de degradação do substrato que produziram, dentre outros compostos, os bicarbonatos, e consumiram os ácidos voláteis, fazendo com que o pH efluente aumentasse, da mesma forma com que ocorreu para a alcalinidade.

As bactérias produtoras de metano, que são as principais responsáveis pela degradação da matéria orgânica (FORESTI, 1987) têm um crescimento ótimo na faixa de pH entre 6,6 e 7,4 (LETTINGA et al., 1996), embora seja possível conseguir esta estabilidade na formação de metano numa faixa mais ampla de pH, entre 6,0 e 8,0. Segundo LETTINGA et al. (1996), o pH ótimo depende do tipo de microrganismo envolvido no processo de digestão, como também do tipo de substrato. Por exemplo, a faixa ótima de pH para a degradação de acetato está situada entre 6,5 e 7,1. A análise dos resultados obtidos para este trabalho permite observar que, na maioria das vezes, as faixas de pH encontradas estiveram dentro ou próximas dos intervalos ótimos reportados na literatura.

No que diz respeito à estabilidade do processo, HENZE & HARREMOËS (1983) indicaram que a metanogênese é a etapa limitante na digestão anaeróbia, pelo fato das bactérias produtoras de metano serem muito mais sensíveis ao pH que as acidogênicas, uma vez que as bactérias acidogênicas podem ainda se mostrar bastante ativas, mesmo para valores de pH tão baixos quanto 4,5. Na prática, isso

significa que a produção de ácidos em um reator pode continuar livremente, apesar da produção de metano ter sido praticamente interrompida devido à baixos valores de pH, tendo como resultado a acidificação do reator.

O pH tem relativa importância como parâmetro de monitoramento do sistema e de verificação da estabilidade do processo, porém menor que a avaliação sistemática da alcalinidade. Isso se deve à escala logarítmica do pH, significando que pequenos abaixamentos de pH implicam no consumo de elevada quantidade de alcalinidade, diminuindo a capacidade de tamponamento do meio.

5.4 – CONCENTRAÇÃO DE BIOMASSA NO BIOFILME (X_f)

Obedecendo a metodologia descrita no item 4.7, o valor encontrado para densidade do biofilme (equação 4.1) foi:

$$\text{Massa do biofilme: } m_b = 12,99 \text{ g}$$

$$\text{Volume do biofilme retirado: } V_b = 30 \text{ mL}$$

$$\text{Densidade do biofilme } \rho_b = 0,43 \text{ g/cm}^3$$

Para efeito de comparação foi também calculada a densidade estimada do biofilme (equação 4.3):

$$\text{Massa do suporte com o biofilme: } m_{sb} = 63,81 \text{ g}$$

$$\text{Massa do suporte: } m_{ss} = 49,52 \text{ g}$$

$$V_v = 0,92.46,2 = 42,5 \text{ cm}^3$$

$$\text{Densidade estimada: } \rho_b^* = 0,34 \text{ g}$$

Como foi observado, essa verificação foi feita a título de curiosidade, já que esses valores não serão utilizados nos cálculos posteriores. A explicação provável para a diferença entre os valores obtidos para as densidades é que a densidade estimada parte de um volume obtido por uma expressão, e pode ser maior do que o volume que realmente foi ocupado pelas bactérias.

Para a concentração de biomassa no biofilme foi utilizada a equação 4.2, e obtido o seguinte valor: $X_f = 89 \text{ mg SSV/L}$

5.5 – ENSAIO CINÉTICO

No ensaio cinético, o reator elemento de volume foi submetido à 5 velocidades superficiais de líquido (v_s), e para cada v_s foram realizados 2 ensaios. Os resultados apresentados aqui correspondem aos ensaios que atingiram maior coeficiente de correlação. Os perfis de concentração de substrato na fase líquida expressa como DQO (S_b) para cada v_s são apresentados na Tabela 5.10:

Tabela 5.10 – Concentração de substrato na fase líquida (S_b) em mg/L de DQO em função do tempo, para diferentes velocidades superficiais de líquido.

S_b (mg/L de DQO)					
t (h)	$v_s = 0,030$	$v_s = 0,046$	$v_s = 0,055$	$v_s = 0,065$	$v_s = 0,074$
0	200,0	200,5	200,1	200,9	200,2
2	181,1	177,9	183,9	177,3	173,4
4	165,1	155,8	155,2	151,6	147,8
6	139,2	132,1	121,1	115,8	110,4
8	120,3	112,9	99,7	90,8	85,7
10	110,1	95,5	87,9	77,7	70,1

Obs: v_s em cm/s

As Figuras 5.9 à 5.13 mostram os perfis de S_b para cada situação já descrita anteriormente. A esses perfis foram ajustados polinômios de segundo grau, utilizando-se o programa computacional Origin 6.0, e também foram obtidos os coeficientes de correlação (R^2) da curva ajustada com os pontos experimentais.

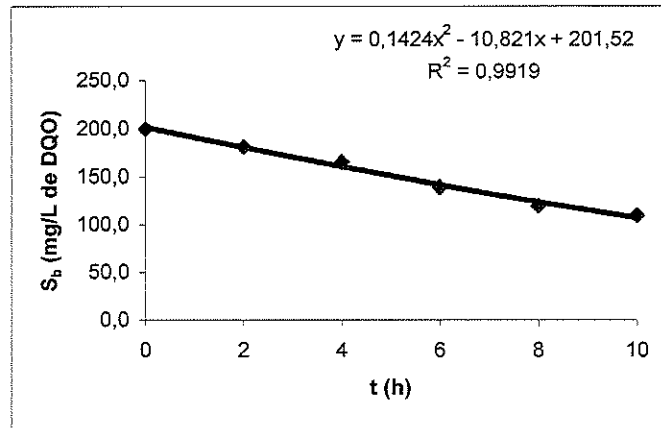


Figura 5.9 – Perfil temporal da concentração de substrato expressa em mg/L de DQO para $v_s = 0,030$ cm/s aplicada.

(□)experimental (—)expressão ajustada

$$S_b = 0,1424t^2 - 10,821t + 201,52 \quad (5.1)$$

$$R^2 = 0,9919$$

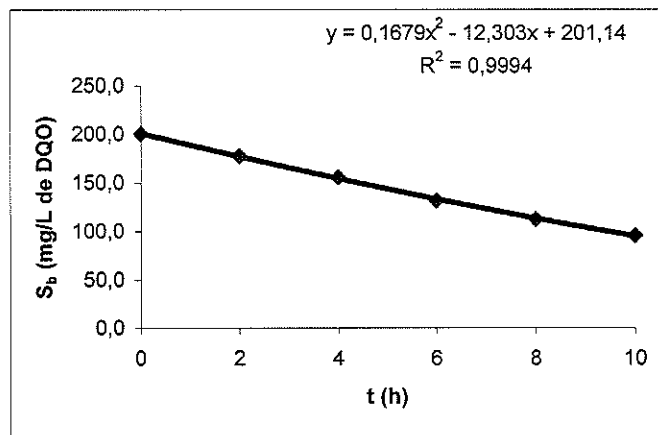


Figura 5.10 – Perfil temporal da concentração de substrato expressa em mg/L de DQO para $v_s = 0,046$ cm/s aplicada.

(□)experimental (—)expressão ajustada

$$S_b = 0,1679t^2 - 12,303t + 201,14 \quad (5.2)$$

$$R^2 = 0,9994$$

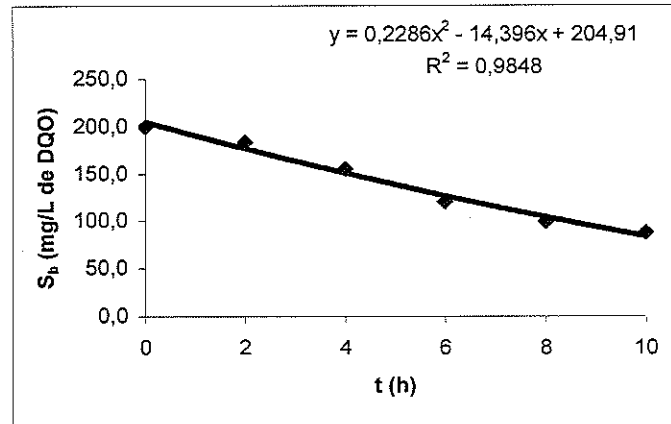


Figura 5.11 – Perfil temporal da concentração de substrato expressa em mg/L de DQO para $v_s = 0,055$ cm/s aplicada.

(□)experimental (—)expressão ajustada

$$S_b = 0,2286t^2 - 14,396t + 204,91 \quad (5.3)$$

$$R^2 = 0,9848$$

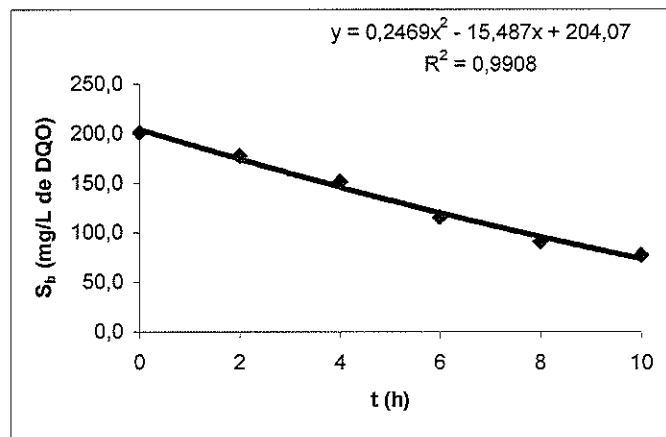


Figura 5.12 – Perfil temporal da concentração de substrato expressa em mg/L de DQO para $v_s = 0,065$ cm/s aplicada.

(□)experimental (—)expressão ajustada

$$S_b = 0,2469t^2 - 15,487t + 204,07 \quad (5.4)$$

$$R^2 = 0,9908$$

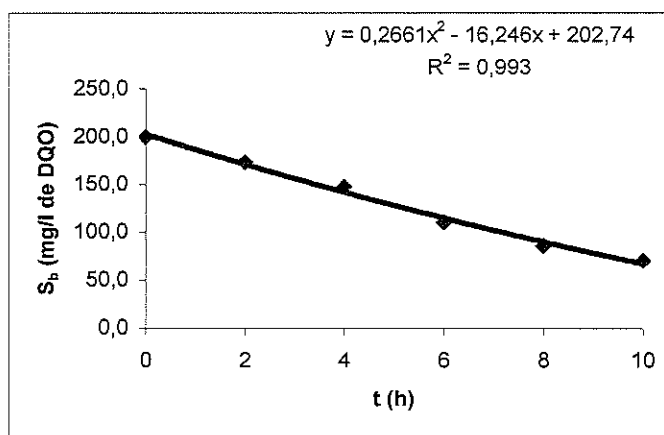


Figura 5.13 – Perfil temporal da concentração de substrato expressa em mg/L de DQO para $v_s = 0,075$ cm/s aplicada.

(□)experimental (—)expressão ajustada

$$S_b = 0,2661t^2 - 16,246t + 202,74 \quad (5.5)$$

$$R^2 = 0,993$$

A partir dos valores de S_b em função do tempo, e das expressões de segundo grau ajustadas 5.1 à 5.5, foram calculados os valores da velocidade global de utilização de substrato observadas (R_{obs}), para cada ensaio e v_s aplicados, com t variando de 0 à 10 horas. Dividindo R_{obs} pela concentração de biomassa no biofilme ($X_f = 89$ mg SSV/L), obtém-se as velocidades específicas de utilização de substrato observadas (r_{obs}), que são mostradas na Tabela 5.11.

Como observaram ZAIAT et al. (1997) e TOMMASO (1999), “na faixa de v_s estudada, a diminuição da camada líquida estagnada ao redor das partículas, responsável pela diminuição gradativa da resistência externa à transferência de massa, foi benéfica ao processo, pois resultou em aumento da velocidade global de reação”. Dessa maneira, por exemplo, explica-se porque a DQO correspondente ao tempo final de ensaio (10 horas) para $v_s = 0,030$ cm/s foi de 110,1 mg/L, e a DQO final para $v_s = 0,074$ cm/s foi de 70,1 mg/L.

Tabela 5.11 – Velocidades específicas de utilização de substrato observadas experimentais (r_{obs}).

r_{obs} (mg DQO.mg ⁻¹ SSV.h ⁻¹)					
t (h)	$v_s = 0,030$	$v_s = 0,046$	$v_s = 0,055$	$v_s = 0,065$	$v_s = 0,074$
0	0,122	0,138	0,161	0,174	0,183
2	0,115	0,131	0,151	0,163	0,171
4	0,109	0,123	0,141	0,152	0,159
6	0,102	0,116	0,131	0,141	0,147
8	0,096	0,108	0,121	0,130	0,135
10	0,090	0,101	0,111	0,119	0,123

Obs: v_s em cm/s

Com os valores de S_b e r_{obs} foi possível a obtenção dos parâmetros aparentes da expressão de Monod, ou seja, para cada v_s aplicada e correspondente ensaio, foram obtidos os pares $\left(S_b, \frac{S_b}{r_{obs}}\right)$. Os valores de S_b já foram mostrados na Tabela 5.10, e os respectivos valores de $\frac{S_b}{r_{obs}}$, podem ser verificados na Tabelas 5.12:

Tabela 5.12 – Valores de S_b/r_{obs} em função do tempo, para cada v_s aplicada

t (h)	S_b/r_{obs} (h^{-1})				
	$v_s = 0,030$	$v_s = 0,046$	$v_s = 0,055$	$v_s = 0,065$	$v_s = 0,074$
0	1644,9	1450,4	1244,2	1154,5	1096,7
2	1572,3	1361,2	1218,2	1088,3	1016,5
4	1517,7	1265,2	1100,0	998,6	931,8
6	1359,6	1142,8	922,9	822,9	752,8
8	1253,3	1044,9	821,6	700,5	636,2
10	1229,0	950,2	788,5	655,5	571,1

Obs: v_s em cm/s

A partir dos valores de $\left(S_b, \frac{S_b}{r_{obs}} \right)$ para cada v_s , foi feita a linearização de

Hanes-Woolf, e os parâmetros cinéticos aparentes r_{max}^{app} e K_s^{app} puderam ser estimados (Tabela 5.13).

Da mesma forma que foi observado em ZAIAT et al. (1997), os valores de r_{max}^{app} aumentaram e os de K_s^{app} diminuíram a medida que se aumentou v_s , resultando em um aumento da velocidade específica de utilização de substrato observada (r_{obs}) causada pela diminuição da camada de líquido estagnada ao redor das biopartículas.

Os valores de velocidades específicas de utilização de substrato observadas, previstos pelo modelo cinético tipo Monod, para cada v_s (expressão 4.20) são apresentados nas Tabelas 5.14 à 5.18.

Tabela 5.13 – Parâmetros cinéticos aparentes da expressão cinética tipo Monod em função da velocidade superficial de líquido (v_s).

v_s (cm/s)	r_{\max}^{app} (mg DQO.mg ⁻¹ SSV.h ⁻¹)	K_s^{app} (mg DQO/L)
0,030	0,2045	139,73
0,046	0,2086	105,05
0,055	0,2307	93,07
0,065	0,2370	78,46
0,074	0,2408	69,61

Tabela 5.14 - Velocidades específicas de utilização de substrato observadas e previstas pelo modelo cinético tipo Monod para $v_s = 0,030$ cm/s.

S_b (mg DQO/L)	r_{obs}	$r_{\text{obs}}^{\text{teorico}}$	Erro (%)
200,0	0,122	0,120	0,97
181,1	0,115	0,115	-0,23
165,1	0,109	0,111	-1,83
139,2	0,102	0,102	0,31
120,3	0,096	0,095	1,42
110,1	0,090	0,090	-0,61

Obs.: $\text{erro} = \left[\frac{r_{\text{obs}} - r_{\text{obs}}^{\text{teorico}}}{r_{\text{obs}}} \right] 100$

Tabela 5.15 - Velocidades específicas de utilização de substrato observadas e previstas pelo modelo cinético tipo Monod para $v_s = 0,046$ cm/s.

S_b (mg DQO/L)	r_{obs}	$r_{obs}^{teorico}$	Erro (%)
200,5	0,138	0,137	0,98
177,9	0,131	0,131	-0,36
155,8	0,123	0,125	-1,18
132,1	0,116	0,116	-0,52
112,9	0,108	0,108	-0,01
95,5	0,101	0,099	1,17

Obs.: erro = $\left[\left(r_{obs} - r_{ons}^{teorico} \right) / r_{obs} \right] 100$

Tabela 5.16 - Velocidades específicas de utilização de substrato observadas e previstas pelo modelo cinético tipo Monod para $v_s = 0,055$ cm/s.

S_b (mg DQO/L)	r_{obs}	$r_{obs}^{teorico}$	Erro (%)
200,1	0,161	0,157	2,08
183,9	0,151	0,153	-1,48
155,2	0,141	0,144	-2,23
121,1	0,131	0,130	0,58
99,7	0,121	0,119	1,67
87,9	0,111	0,112	-0,52

Obs.: erro = $\left[\left(r_{obs} - r_{ons}^{teorico} \right) / r_{obs} \right] 100$

Tabela 5.17 - Velocidades específicas de utilização de substrato observadas e previstas pelo modelo cinético tipo Monod para $v_s = 0,065$ cm/s.

S_b (mg DQO/L)	r_{obs}	$r_{obs}^{teorico}$	Erro (%)
200,9	0,174	0,170	2,04
177,3	0,163	0,164	-0,87
151,6	0,152	0,156	-2,89
115,8	0,141	0,141	-0,41
90,8	0,130	0,127	1,90
77,7	0,119	0,118	0,49

Obs.: $erro = \left[\left(r_{obs} - r_{obs}^{teorico} \right) / r_{obs} \right] 100$

Tabela 5.18 - Velocidades específicas de utilização de substrato observadas e previstas pelo modelo cinético tipo Monod para $v_s = 0,074$ cm/s.

S_b (mg DQO/L)	r_{obs}	$r_{obs}^{teorico}$	Erro (%)
200,2	0,183	0,179	2,12
173,4	0,171	0,172	-0,73
147,8	0,159	0,164	-3,20
110,4	0,147	0,148	-0,70
85,7	0,135	0,133	1,36
70,1	0,123	0,121	1,56

Obs.: $erro = \left[\left(r_{obs} - r_{obs}^{teorico} \right) / r_{obs} \right] 100$

5.5.1 – Coeficientes de transferência de massa

A área interfacial para transferência de massa foi calculada através da equação 4.12:

$$a = \frac{2\pi R_{\text{sup}} L_{\text{sup}}}{V_p} \quad e \quad V_p = (2\pi R_{\text{sup}} L_{\text{sup}}).e$$

$e = 0,5$ cm (espessura da espuma), portanto $a = 1/e = 1/0,5 = 2 \text{ cm}^{-1}$.

Inicialmente foram calculados os coeficientes volumétricos de transferência de massa na fase líquida ($k_s a$). Através de regressão linear, utilizando-se o software Origin 6.0, foram obtidos valores de $k_s a$ que são equivalentes aos parâmetros cinéticos de primeira ordem aparentes (k_1^{app}). Os resultados estão apresentados na Tabela 5.19, com os coeficientes de correlação para obtenção de tais parâmetros.

Tabela 5.19 – Valores de $k_s a$ obtidos para cada v_s .

v_s (cm/s)	$k_s a \cdot 10^2$ (h^{-1})	R^2
0,030	3,22	0,982
0,046	3,27	0,995
0,055	3,90	0,967
0,065	4,07	0,976
0,074	4,18	0,981

Para a estimativa dos coeficientes de transferência de massa na fase líquida (k_s), simplesmente aplicou-se a equação 4.14, e para o número de Biot (Bi) foi utilizada a equação 4.26. Os valores são apresentados na Tabela 5.20:

Tabela 5.20 – Valores de k_s e Biot, obtidos para cada v_s .

v_s (cm/s)	$k_s \cdot 10^2$ (cm.h ⁻¹)	Bi.10 ²
0,030	1,610	0,2221
0,046	1,635	0,2255
0,055	1,950	0,2690
0,065	2,035	0,2807
0,074	2,090	0,2883

De acordo com BAILEY & OLLIS (1986), se Bi for da ordem de 100 ou maior, os efeitos da resistência externa à transferência de massa não serão significativos. Os valores obtidos nesse ensaio foram muito baixos quando comparados com os limites propostos pelos autores. Portanto, a resistência à transferência de massa na fase líquida deve ser levada em consideração.

5.5.2 – Estimativa dos parâmetros cinéticos intrínsecos

Através dos parâmetros aparentes estimados, pôde-se aplicar a metodologia de extrapolação gráfica desenvolvida para estimativa dos parâmetros cinéticos intrínsecos. A partir daí, os parâmetros cinéticos aparentes, obtidos para cada v_s aplicada, foram utilizados na expressão 4.20 para gerar valores de r_{obs} para S_b variando de 20 a 200 mg/L em função do número de Biot (Bi), como apresentado na Tabela 5.21:



Tabela 5.21 – Velocidades específicas de utilização de substrato observadas (r_{obs}) estimadas pela equação de Monod com correspondente número de Biot para diferentes concentrações de substrato na fase líquida.

r_{obs}							
$Bi \cdot 10^2$	$S_b = 200$	$S_b = 170$	$S_b = 140$	$S_b = 110$	$S_b = 80$	$S_b = 50$	$S_b = 20$
0,2221	0,120	0,112	0,102	0,090	0,074	0,054	0,026
0,2255	0,137	0,129	0,119	0,107	0,090	0,067	0,033
0,2690	0,157	0,149	0,139	0,125	0,107	0,081	0,041
0,2807	0,170	0,162	0,152	0,138	0,120	0,092	0,048
0,2883	0,179	0,171	0,161	0,147	0,129	0,101	0,054

Obs: r_{obs} em $mg\ DQO \cdot mg^{-1}\ SSV \cdot h^{-1}$

Posteriormente, foram obtidas correlações de r_{obs} como função de Bi^{-1} através de regressão polinomial de segunda ordem utilizando-se o software Origin 6. Sendo assim:

$$r_{obs} = \alpha + \beta \cdot (Bi^{-1}) + \gamma \cdot (Bi^{-1})^2 \quad (5.12)$$

Os coeficientes α , β e γ e os coeficientes de correlação correspondentes a cada ajuste são apresentados na Tabela 5.22.

Tabela 5.22 – Coeficientes da expressão polinomial de segunda ordem correlacionando r_{obs} com Bi^{-1} e coeficientes de correlação correspondentes (R^2)

Sb	α	β	γ	R
200	0,738	-0,249	0,0252	0,949
170	0,764	-0,266	0,0273	0,946
140	0,791	-0,285	0,0298	0,943
110	0,814	-0,305	0,0324	0,939
80	0,822	-0,320	0,0346	0,936
50	0,774	-0,315	0,0347	0,934
20	0,529	-0,225	0,0254	0,933

A extrapolação das curvas de r_{obs} em função de Bi^{-1} para condição de resistência à transferência de massa na fase líquida desprezível permitiu a obtenção de valores de r_{obs}^* . De acordo com a expressão 4.28, a velocidade que seria observada se não houvesse resistência externa à transferência de massa (r_{obs}^*) equivale ao valor do coeficiente α da expressão polinomial. A fim de se verificar a condição de resistência de massa intraparticular desprezível, os valores de módulo de Thiele observados (ϕ_{obs}) foram calculados através da equação 4.31. Os resultados obtidos para r_{obs}^* e ϕ_{obs} são apresentados na Tabela 5.23.

Tabela 5.23 – Valores de r_{obs}^* para cada concentração de substrato.

S _b (mg DQO/L)	r_{obs}^* (mg DQO.mg ⁻¹ SSV.h ⁻¹)	ϕ_{obs}
200	0,738	1,81
170	0,764	2,20
140	0,791	2,77
110	0,814	3,63
80	0,822	5,03
50	0,774	7,58
20	0,529	12,96

Os valores obtidos para ϕ_{obs} são muito maiores que 0,3 e até 50 vezes maiores dos obtidos por ZAIAT (1996). Isso quer dizer que a resistência de massa intraparticular nessa situação não é desprezível, e portanto fica um forte indício de que o método não se aplica para este caso, já que os valores de r_{obs}^* não podem ser considerados como valores de velocidade de reação que seriam obtidos se não houvesse resistência externa e interna à transferência de massa (r_s). Para efeito de confirmação desse indício, foi admitido mesmo assim que através dos valores r_{obs}^* e S_b mostrados na Tabela 5.23, os parâmetros cinéticos intrínsecos poderiam ser obtidos, e novamente utilizando-se a linearização de Hanes-Woolf, obteve-se:

$$r_{max} = 0,767 \text{ mg DQO.mg}^{-1} \text{ SSV.h}^{-1}$$

$$K_s = 0,208 \text{ mg DQO/L}$$

Apesar dos gráficos linearizados apresentarem um bom comportamento, e mesmo sendo possível ajustar uma função ligando Bi^{-1} com r_{obs} , os parâmetros cinéticos intrínsecos obtidos (r_{max} e K_s) não apresentaram consistência em relação à seqüência obtida para os coeficientes aparentes. Uma outra confirmação dessa discrepância numérica fica evidente quando se utiliza os coeficientes de transferência

de massa obtidos por este método no cálculo da espessura estagnada (L) dado pela expressão:

$$L = \frac{D}{k_s} \quad (5.13)$$

Onde:

D : difusividade de substrato no líquido;

k_s : coeficiente de transferência de massa na fase líquida.

A análise das espessuras da camada estagnada, mostradas na Tabela 5.24, mostra uma incompatibilidade física, já que obteve-se espessuras maiores até mesmo que as próprias dimensões do reator que foi utilizado no ensaio cinético.

Analisando o procedimento utilizado, alguns pontos podem ser considerados discutíveis. O primeiro grande problema, encontrado especificamente para essa pesquisa, é que os valores de R_{obs} são obtidos por um processo de derivação utilizando como base dados experimentais (que apresentam erros embutidos), e as funções que ligam esses pontos são obtidas por ajuste, sem embasamento físico / matemático. Portanto, a própria ineficiência do método é um fator de significativa influência para a obtenção de maus resultados.

Tabela 5.24 – Valores das espessuras estagnadas (L) para cada v_s .

v_s (cm/s)	k_s (cm.h ⁻¹)	L (cm)
0,030	0,01610	2,82
0,046	0,01635	2,78
0,055	0,01950	2,33
0,065	0,02035	2,23
0,074	0,02090	2,17

Outro fator que possivelmente contribuiu para a incoerência nos valores obtidos para os parâmetros cinéticos intrínsecos foi considerar que a velocidade de transferência de massa na fase líquida era muito baixa e limitante do processo, resultando em valores de $k_s a$ muito menores que k_1 . Só com essa hipótese é que foi admitido que:

$$k_1^{\text{app}} \cong k_s a \quad (4.10)$$

E finalmente que:

$$R_{\text{obs}} = k_s a \cdot (S_b) \quad (4.11)$$

Essa condição foi preponderante para que este método pudesse ser utilizado na determinação do coeficiente volumétrico de transferência de massa ($k_s a$). Este mesmo método apresentou bons resultados na determinação dos coeficientes cinéticos intrínsecos para um reator anaeróbio horizontal de leito fixo contendo lodo imobilizado em matrizes cúbicas de espuma de poliuretano (ZAIAT, 1996). No trabalho de TOMMASI (1999), este método, embora não tenha apresentado bons resultados para S_b na forma de DQO, foi viável quando S_b foi quantificado como concentração total de proteínas.

Para efeito de comparação, o coeficiente de transferência de massa na fase líquida (k_s) também foi calculado através da expressão teórica desenvolvida para transferência de massa em placas planas (equação 4.15), e os resultados obtidos são apresentados na Tabela 5.25:

Tabela 5.25 – Valores das espessuras estagnadas (L) para cada v_s utilizando k_s obtido pela equação 4.15.

v_s (cm/s)	k_s (cm.h ⁻¹)	L (cm)
0,030	0,137	0,332
0,046	0,169	0,268
0,055	0,185	0,245
0,065	0,201	0,226
0,074	0,215	0,211

No que diz respeito à espessura da camada estagnada, o resultado obtido utilizando-se a expressão teórica para placas planas apresentou maior coerência de valores, pelo menos dentro de uma faixa de valores possíveis fisicamente, mas ainda assim muito maiores do que os freqüentemente encontrados na literatura (RITTMANN, 1980a), embora a espuma, por sua estrutura complexa, possa dar ao biofilme uma característica muito distinta daquela de um biofilme formado em um suporte não poroso. Não se comparou com suportes similares porque estes simplesmente não foram encontrados na literatura pesquisada.

5.6 – HIDRODINÂMICA

A vazão na entrada do reator é:

$$Q = 6,2 \text{ L/h} = 1,72 \text{ cm}^3/\text{s}$$

Para uma área de escoamento correspondente a $4,15 \text{ cm}^2$, tem-se que a velocidade média de escoamento é dada por:

$$\bar{v}_z = \frac{1,72}{4,15} = 0,415 \text{ cm/s}$$

$$\bar{v}_z = \frac{(P_o - P_L)R^2}{8\mu L} \left(\frac{1-K^4}{1-K^2} - \frac{1-K^2}{\ln(1/K)} \right) \quad (4.38)$$

O valor de K é dado pela razão entre o raio do cilindro menor (r , que corresponde ao raio do suporte) e o raio do cilindro maior (R , que corresponde ao raio do reator), portanto K equivale a $0,87$. Substituindo os valores na expressão 4.38, com:

$$\mu = 0,8007 \text{ CP} = 0,8007 \cdot 10^{-2} \frac{\text{g}}{\text{cm.s}}$$

L : altura do reator ($L = 14 \text{ cm}$)

$$P_o - P_L = 5,98 \frac{\text{dyn}}{\text{cm}^2}$$

Substituindo o valor de $(P_o - P_L)$ na equação 4.35 obtém-se a expressão de velocidade para um valor de r genérico:

$$v_z = \frac{(P_o - P_L)R^2}{4\mu L} \left[1 - \left(\frac{r}{R} \right)^2 + \left(\frac{1-K^2}{\ln(1/K)} \right) \ln \frac{r}{R} \right] \quad (4.35)$$

Sendo assim, têm-se:

$$v_z = 73,651 \left(1 - 0,181 r^2 + 1,746 \ln \frac{r}{2,35} \right)$$

Os valores para $v_{z\max}$, F_z e o perfil de tensão foram obtidos respectivamente pelas equações 4.37, 4.40 e 4.36, e os resultados obtidos são os seguintes:

$$v_{z\max} = 0,623 \text{ cm/s}$$

$$F_z = 12,03 \text{ dyn (força tangencial no biofilme)}$$

$$\tau_{rz} = 6,4 \cdot 10^{-2} \text{ dyn/cm}^2 \text{ (tensão tangencial no biofilme)}$$

$$\text{perfil de tensão: } \tau_{rz} = 0,502 \left[\frac{r}{2,35} - \frac{2,05}{r} \right]$$

Nas condições utilizadas nesse trabalho, o biofilme em regime permanente está submetido à uma tensão tangencial de $\tau_{rz} = 6,4 \cdot 10^{-2} \text{ dyn/cm}^2$. Para se fazer um estudo detalhado e sistemático da influência da hidrodinâmica no cisalhamento do biofilme, diversos outros valores de vazão deveriam ter sido utilizados, para verificar, por exemplo, como se daria a perda de biomassa em função da tensão de cisalhamento no biofilme, entretanto isso fugiria do escopo desse trabalho. Portanto, as equações hidrodinâmicas aqui apresentadas servem mais como motivação para trabalhos futuros.

5.7 – VERIFICAÇÃO DA APLICABILIDADE DO MODELO UNIDIMENSIONAL PARA O REATOR PROPOSTO

Para essa verificação, inicialmente foi calculada a densidade de fluxo experimental:

$$J_{\text{exp}} = \frac{Q \cdot (S^{\text{entrada}} - S^{\text{saída}})}{A} \quad (4.41)$$

$$Q = 6,2 \text{ L/h} = 1,72 \text{ cm}^3/\text{s}$$

$$A: \text{área de transferência de massa; } A = \pi \cdot R_{\text{sup}} \cdot L_{\text{sup}} = 2\pi \cdot 2,05 \cdot 14 = 180,3 \text{ cm}^2$$

Para os valores de concentração de substrato foram utilizados os valores médios de DQO contidos na Tabela 5.3, ou seja:

DQO afluente média: 158,3 mg/L

DQO efluente média: 55,6 mg/L

A concentração real na entrada do reator é dada por:

$$S^{\text{entrada}} = \frac{Q_R S_R + Q_o S^{\text{a lim}}}{Q_R + Q_o} \quad (4.42)$$

$$Q_R = 6,0 \text{ L/h}$$

$$S_R = 55,6 \text{ mg/L}$$

$$Q_o = 0,2 \text{ L/h}$$

$$S^{\text{a lim}} = 158,3 \text{ mg/L}$$

$$S^{\text{entrada}} = 58,9 \text{ mg/L} = 58,9 \cdot 10^{-3} \text{ mg/cm}^3$$

Substituindo todos os valores obtidos na equação 4.41 tem-se:

$$J_{\text{exp}} = 3,152 \cdot 10^{-5} \frac{\text{mg}}{\text{s} \cdot \text{cm}^2}$$

O coeficiente de transferência de massa (k_s) obtido para uma velocidade ascensional de 0,415 cm/s (correspondente a vazão de 6,2 L/h), aplicando a equação 4.15 é dado por:

$$k_s = 1,38 \cdot 10^{-4} \text{ cm} \cdot \text{s}^{-1}$$

O valor da concentração média (logarítmica) de substrato dentro do reator, aplicando a equação 4.37 foi:

$$\bar{S} = 57,2 \text{ mg/L}$$

Portanto, a concentração de substrato na interface líquido/biofilme (S_s):

$$S_s = \bar{S} - \frac{J_{\text{exp}}}{k_s} \quad (4.44)$$

$$S_s = - 0,171 \text{ mg/L}$$

Como o resultado obtido para S_s foi absurdo, a fim de continuar com a rotina de cálculos pré estabelecida, será suposto que o valor de S_s é igual a concentração média, ou seja $S_s = 57,2 \text{ mg/L}$, o que implica resistência à transferência de massa na camada líquida desprezível.

Em seguida foram calculados os coeficientes adimensionais, e como os coeficientes cinéticos intrínsecos não foram obtidos, para a seqüência de cálculos desenvolvida foram utilizados os coeficientes aparentes limites encontrados no ensaio cinético, apresentados a seguir:

$$\begin{aligned} r_{\text{max}1} &= 0,204 \text{ mg DQO.mg}^{-1} \text{ SSV.h}^{-1} & K_{s1} &= 139,75 \text{ mg/L} \\ r_{\text{max}2} &= 0,241 \text{ mg DQO.mg}^{-1} \text{ SSV.h}^{-1} & K_{s2} &= 69,61 \text{ mg/L} \end{aligned}$$

Para o fluxo adimensional, J_{profundo}^* e S_s^* foram então obtidos 2 valores:

$$J_{\text{exp}}^* = \frac{J_{\text{exp}}}{\sqrt{K_s r_{\text{max}} X_f D_e}} \quad (3.9b)$$

$$J_{\text{exp}} = 3,152 \cdot 10^{-5} \frac{\text{mg}}{\text{s.cm}^2}$$

$$X_f = 89 \text{ mg/L} = 89 \cdot 10^{-3} \text{ mg/cm}^3$$

$$D_e = 0,87 \text{ cm}^2/\text{dia} = 1,007 \cdot 10^{-5} \text{ cm}^2/\text{s}$$

$$\text{Portanto: } J^{*1} = 11,83 \text{ e } J^{*2} = 15,46$$

Para $S_s = 57,2 \text{ mg/L}$, tem-se:

$$S_s^* = \frac{S_s}{K_s} \quad (3.9g)$$

Portanto: $S_s^{*1} = 0,409$ e $S_s^{*2} = 0,827$

$$J_{\text{profundo}}^* = \sqrt{2[S_s^* - \ln(1 + S_s^*)]} \quad (3.12)$$

Portanto: $J_{\text{profundo}}^{*1} = 0,363$ e $J_{\text{profundo}}^{*2} = 0,664$

Aplicando a definição de f:

$$f = \frac{J^*}{J_{\text{profundo}}^*} \quad \text{obtém-se então } 32,6 \text{ e } 23,3 \text{ como resultado.}$$

Sabe-se que o maior valor para f é a unidade, uma vez que a maior transferência de massa ocorre para o biofilme profundo, onde a força motriz

$$\frac{S_s - S_L}{L_f} \text{ é máxima.}$$

O fato de J_{exp} conduzir a valores tão elevados de f indica que obteve-se uma densidade de fluxo muito maior do que o modelo prevê, lembrando que J_{profundo}^* já é o máximo possível de se obter, uma vez que assumiu-se que $S_s = \bar{S}$, desprezando portanto a resistência a transferência de massa na camada estagnada. O valor de J_{exp}^* vêm dos valores de concentração obtidos experimentalmente por técnicas já consagradas com desvios de medidas já conhecidos e especificados. Esses desvios em hipótese alguma conduziriam a um f dessa grandeza. Para a determinação da densidade de fluxo é necessário também o conhecimento da área total de transferência de massa, e este parâmetro, em algumas situações é de difícil determinação. É um fato notório que uma estrutura tão complexa como a de uma

espuma, onde existem diversos tipos de poros e rugosidades, e ainda com facilidade de deformações, deve conduzir a uma área efetiva muito maior que a obtida supondo uma placa plana, rígida e lisa. Por exemplo, CHARACKLIS & MARSHALL (1990) reportam que uma superfície rugosa (sem porosidade) pode ampliar em até 3 vezes a transferência de massa comparada com uma superfície lisa equivalente. Além disso, têm-se também que, em reatores catalíticos heterogêneos, utilizando partículas catalíticas porosas (como $\text{SiO}_2 - \text{Al}_2\text{O}_3$), a área específica é grandemente ampliada. Para essas partículas, volumes de poro na faixa de 0,3 a 0,6 cm^3/g conduzem a áreas específicas na faixa de 200 a 500 m^2/g (CARDOSO, 1987). Assim, a determinação da área efetiva de transferência de massa, em reatores com suporte tipo espuma, é um problema que merece uma melhor investigação. Mesmo que a área efetiva de transferência de massa em um reator com espuma fosse bem determinada, sem dúvida o modelo unidimensional aqui analisado não terá muita chance de êxito, pelo fato da espuma ser um material de estrutura muito complexa, onde as hipóteses básicas desse modelo (vide pagina 12) deixam de representar, mesmo que minimamente, a realidade.

NOGUERA et al. (1999) relatam que o número de experimentos desenvolvidos evidencia que o biofilme se apresenta como um conjunto altamente heterogêneo, tanto em estrutura, como em composição, o que contradiz as simplificações assumidas nos modelos unidimensionais. Esse fato tem conduzido os pesquisadores a formular modelos mais realistas, porém de muito mais difícil solução e busca dos parâmetros. Modelos mais recentes, tais como os tri dimensionais, para meios heterogêneos, já admitem a existência de microcolônias, o desenvolvimento de múltiplas colônias e a formação de microcanais, dentre outros aspectos. Somente através de um esforço concentrado entre a modelação e a experimentação é que será possível adquirir conhecimento e habilidade necessária para se dominar a tecnologia do biofilme, tanto em estrutura e funções, como nos fenômenos de transferência.

No presente trabalho, constatou-se que toda a preocupação de NOGUERA et al. (1999) fica ampliada quando se utiliza a espuma como suporte.

6 – CONCLUSÕES

Uma análise dos resultados obtidos para as características específicas desse trabalho, permite observar que:

- a bibliografia sobre a modelação matemática do biofilme vem crescendo em quantidade e em grau de dificuldade nos modelos apresentados. Encontram-se desde os modelos unidimensionais homogêneos, com difusividade do líquido constante, até os poderosos modelos tridimensionais, que incorporam a estrutura complexa do biofilme em sua formulação;
- o processo de inoculação e partida do reator se deu de forma rápida e de fácil acompanhamento;
- no período de ensaios preliminares com o reator, a eficiência média de remoção de DQO foi de 18 % (utilizando o suporte de 16 mm de diâmetro). Após ajustes na vazão e mudança no diâmetro do suporte para 31 mm, o reator teve desempenho considerado satisfatório;
- com o suporte de 31 mm de diâmetro o reator foi operado com uma vazão de alimentação de 0,2 L/h, e uma vazão de recirculação de 6,0 L/h. Nessas condições a eficiência média de remoção de DQO foi de 64,9 %, sendo de 158,3 mg/L a DQO média afluyente, e 55,6 mg/L a DQO média efluente. A alcalinidade total média afluyente foi de 112,5 mg CaCO₃/L e a efluente total média foi de 140,2 mg CaCO₃/L. O valor médio do pH afluyente foi 7,3 e do efluente foi 7,5. A análise dos valores obtidos para alcalinidade e pH permite concluir que, mesmo

para uma configuração inédita, obteve-se comportamento similar ao encontrado na literatura;

- no ensaio cinético, a metodologia utilizada por ZAIAT (1996) mostrou-se adequada para obtenção dos parâmetros cinéticos aparentes, o mesmo não ocorrendo para os parâmetros cinéticos intrínsecos. Os coeficientes de transferência de massa (k_s) obtidos por esse método proporcionaram espessuras de camada estagnada entre 2,2 e 2,8 cm, que eram fisicamente incompatíveis com as próprias dimensões do reator. Utilizando k_s previstos pela equação 4.15, as espessuras da camada estagnada ficaram entre 0,21 e 0,33 cm, fisicamente possíveis devido às dimensões do reator, porém muito maiores que os valores usuais reportados na literatura, embora a espuma, por sua natureza complexa, possa dar ao biofilme uma característica muito distinta à de um biofilme formado em uma superfície não porosa. Os valores encontrados para o módulo de Thiele são muito maiores que 0,3, indicando que a resistência à transferência de massa intraparticular não pode ser desprezada;
- por se tratar de um reator com geometria bem definida, onde a equação de Navier Stokes tem solução exata, apenas com o conhecimento da geometria e da vazão foi possível determinar o perfil de velocidade, de tensão, a velocidade máxima, a força tangencial e a tensão no biofilme;
- a força tangencial no biofilme foi de 12,03 dyn e a tensão tangencial foi de $6,4 \cdot 10^{-2}$ dyn/cm². Como o processo atingiu o estado estacionário, a tensão de $6,4 \cdot 10^{-2}$ dyn/cm² é justamente a que estabelece o equilíbrio entre o crescimento e o desprendimento do biofilme;
- os valores do coeficiente f , obtidos a partir da densidade de fluxo experimental estão entre 23,3 e 32,6, muito distante do máximo valor conceitual possível para f ($f = 1$). Essa discrepância deve-se em parte pela dificuldade de se ter coeficientes de transferência de massa confiáveis, mas deve-se principalmente a grande dificuldade de se obter a área efetiva de troca de massa quando se utiliza

a espuma como suporte. O fluxo é obtido através de 2 dados experimentais confiáveis (vazão e concentração do substrato), enquanto que para a determinação da densidade de fluxo é necessária a determinação precisa da área efetiva de transferência de massa. Adotando-se como essa área o equivalente a de uma placa plana, rígida e lisa, a densidade de fluxo obtida está superestimada;

- mesmo que a área de transferência de massa em um reator com espuma seja bem determinada, sem dúvida o modelo unidimensional aqui analisado não terá muito êxito, pelo fato da espuma ser um material de estrutura muito complexa, onde as hipóteses básicas desse modelo deixam de representar, mesmo que minimamente, a realidade;
- o equacionamento do biofilme sofreu um grande avanço nas 3 últimas décadas, porém faltam estudos mais específicos do conjunto biofilme/suporte, principalmente em materiais com alta porosidade;

Pode-se finalmente concluir que os reatores desenvolvidos são muito úteis para o estudo do biofilme. Entretanto, até o presente momento, o tratamento de um biofilme desenvolvido em espuma não pode ser tratado via modelo unidimensional, sendo que a determinação da área efetiva de troca de massa é um parâmetro cuja investigação se torna urgente.

7 – SUGESTÕES

As sugestões para trabalhos futuros são as seguintes:

- utilização dos reatores desenvolvidos com outros tipos de suporte e substrato;
- desenvolvimento de metodologias para obtenção da área efetiva de transferência de massa para materiais como a espuma e similares;
- desenvolvimento de método específico para determinação dos coeficientes de transferência de massa em condições semelhantes às utilizadas nessa dissertação;
- busca de metodologia para a determinação dos parâmetros cinéticos intrínsecos em sistemas similares;
- estudo sistemático do cisalhamento/ desprendimento no biofilme;
- com o conhecimento detalhado do reator elemento de volume, partir para análise de sistemas mais complexos, como utilizado por VALLERO (1999) e PIKANÇO (2000).

8 - REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- APHA. (1998). *Standard methods for the examination of water and wastewater*. American Public Health Association, Washington, D.C. 19th ed.
- ARAÚJO, J.C. (1995). *Acompanhamento da evolução do biofilme e caracterização química e biológica em reator anaeróbio de leito fluidificado alimentado com esgoto sanitário sintético*. Dissertação (mestrado) - Escola de Engenharia de São Carlos - Universidade de São Paulo. São Carlos, S.P. 158p.
- BAILEY, J.E.; OLLIS, D.F. (1986). *Biochemical engineering fundamentals*. 2nd ed. McGraw-Hill, New York
- BIRD, R.D.; STEWART, W.E.; LIGHFOOT, E.N. (1960). *Transport Phenomena*. Ed. John Wiley & Sons Inc. N.Y. 780p.
- BISHOP, P.L. (1997). *Biofilm Structure and Kinetics*. Wat. Sci. Tech, vol 36, n. 1, pp. 287-294.
- BOUWER, E.J. (1987). *Theoretical investigation of particle deposition in biofilm systems*. Wat. Res., vol 21, n 12, pp 1489 – 1498.
- BROWER, J.B.; BARFORD, C.C. (1997). *Biological fixed-film systems*. Water Environment Research, vol 69, n. 4, pp. 487-500.
- BRYERS, J.D. (1988). *Modeling biofilm accumulation*. In: BAZIN, M. J.; DROSSER, J.I. ed. "Physiological models in microbiology", vol 2, Series in Mathematical Models in Microbioloy, CRC Press, Boca Raton, Florida, pp 109-144.
- BUFFIÉRE, P.; STEYER, J.P.; FONADE, C.P.; MOLETTA, R. (1998). *Modeling and Experiments on the Influence of Biofilm Size and Mass Transfer in a Fluidized Bed Reactor for Anaerobic Digestion*. Water Research, vol 32, n. 3, pp. 657 – 668.
- CAMPOS, J.R. (1994). *Biomassa fixa: reatores anaeróbios*. In: III TALLER Y SEMINARIO LATINO AMERICANO "TRATAMIENTO ANAEROBIO DE AGUAS RESIDUALES". Montevideo, Uruguay, pp. 169-184.
- CARDOSO, D. (1987). *Introdução à catálise heterogênea*. Ed. UFSCar, 226p.

- CHARACKLIS, W.G.; MARSHALL, K.C. (1990). *Biofilms*. 1st ed. John Wiley & Sons, Inc.
- CHAUDHRY, M.A.S.; BEG, S.A. (1998). *A Review on the Mathematical Modeling of Biofilm Processes: Advances in Fundamentals of Biofilm Modeling*. Chem. Eng. Techn. Res., vol 21, n. 9, pp. 701-710.
- FLORA, J.R.V.; SUIDAN, M.T.; BISWAS, P.; SAYLES, G.D. (1995). *A modeling study of anaerobic biofilm systems: I. Detailed biofilm modeling*. Biotech. Bioeng., vol 46, pp. 43 – 53.
- FORESTI (1987). *Efeitos da concentração inicial do substrato no desempenho de reatores anaeróbios de fluxo ascendente com manta de lodo*. Tese de livre-docência – Escola de Engenharia de São Carlos – Universidade de São Paulo, SP. 147p.
- FORESTI, E.; CAMPOS, J.R.; PIRES, E.C.; VAZZOLER, R.F. (1996). *LPA – Projeto temático FAPESP*. Escola de Engenharia de São Carlos – Universidade de São Paulo. São Carlos. SP. 46p.
- GUJER, W.; WANNER, O. (1990). *Modeling mixed population biofilms*. In: CHARACKLIS, W.G.; MARSHALL, K.C. (1990). *Biofilms*. 1st ed. John Wiley & Sons, Inc.
- HEM, L.J. (1994). *Treatment of Forest Industry Wastewaters in Moving Bed Biofilm Reactors*. Proc. 49th Ind. Waste Conf., Purdue Univ., West Lafayette, IN, 509.
- HENZE, M.; HARREMOES, P. (1983). *Anaerobic treatment of wastewater in fixed film reactors – a literature review*. In: HENZE, M. ed. “Anaerobic treatment of wastewater in fixed film reactors”. Wat. Sci. Tech., Vol 15, pp. 1 – 101.
- KIM, B.R.; SUIDAN, M.T.(1989). *Approximate Algebraic solution for biofilm model with the Monod Kinetic Expression*. Wat. Res., vol 22, n. 12, pp.1491-1498.
- LAWRENCE, A.W.; McCARTY, P.L. (1970) J. Sanitary Eng. Div., ASCE. Vol 96, pp.757.
- LETTINGA, G.; HULSHOFPOL, L.W.; ZEEMAN, G. (1996). *Biological Wastewater Treatment. Part I: Anaerobic wastewater treatment*. Lecture Notes. Wageningen Agricultural University, ed. January 1996.

- MANEM, J.A. and RITTMANN, B.E. (1992b). *Removing Trace-Level Organic Pollutants in a Biological Filter*. Journal AWWA, Research and Technology, pp 152 – 157.
- MANEM, J.A.; RITTMANN, B.E. (1992b). *The Effects of Fluctuations in Biodegradable Organic-Matter on Nitrification Filters*. Journal AWWA, Research and Technology, pp 147 – 151.
- MANEM, J.A.; RITTMANN, B.E. (1992a). *Development and Experimental Evaluation of Steady-State, Multispecies Biofilm Model*. Biotechnology and Bioengineering, vol 39; n. 9, pp. 914-922.
- MENDONÇA, N.M. (1999). *Caracterização do material suporte e estudo da partida de um reator anaeróbio de leito expandido utilizado no tratamento de esgoto sanitário*. Dissertação (mestrado) - Escola de Engenharia de São Carlos - Universidade de São Paulo. São Carlos, S.P. 191p.
- MERKEL, W.; SCHWRS, A; FRITZ, S.; REUSS, M.; KRAUTH, K. (1996). *New strategies for estimating kinetic parameters in anaerobic wastewater treatment plants*. Wat. Sci. Tech, vol 34, n.5-6, pp. 393-401.
- MURRAY, W.D.; van der BERG, L. (1981). *Effect of nickel, cobalt, and molybdenum on performance of methanogenic fixed-film reactors*. Appl. Environ. Microbiol. , vol 42, pp. 502.
- NAMKUNG, E.; RITTMANN, B.E. (1986). *Soluble microbial products (SMP) formation kinetics by biofilms*. Wat. Res. Vol 20, n 6, pp 795-806.
- NICOLELLA, C.; van LOOSDRECHT, M.C.M.; HEIJNEN, J.J. (1999). *Identification of mass transfer parameters in three-phase biofilm reactors*. Chem. Eng. Sci., vol 54, pp 3143-3152.
- NOGUERA, D.R.; PIZARRO, Q.; STAHL, D.A.; RITTMANN, B.E. (1999). *Simulation of multispecies biofilm development in three dimensions*. Wat. Sci. Tech., Vol 39, n 7, pp. 123 – 130.
- PARKIN, G.F.; SPEECE, R.E. (1983). *Attached versus suspended growth anaerobic reactors: response to toxic substances*. Wat. Sci. Tech. Vol. 15, Copenhagen, p. 261-289.
- PASSIG, F.H. (1997). *Estudo Comparativo sobre a degradação de compostos orgânicos em biofilmes formados em meio suporte e grânulos desenvolvidos*

- em um filtro biológico*. Dissertação (mestrado) - Escola de Engenharia de São Carlos -Universidade de São Paulo. São Carlos, S.P. 125p.
- PERRY, R.H. and GREEN, D. (1984). *Perry's Chemical Engineers' Handbook*. 5TH Edition . Ed. MacGraw – Hill.
- PICANÇO, A.P. (2000). *Estudoda remoção de matéria orgânica específica e avaliação da atividade biológica dos grânulos e biofilmes formados em diferentes suportes em um reator anaeróbios*. Dissertação (mestrado) - Escola de Engenharia de São Carlos - Universidade de São Paulo. São Carlos, S.P. 152p.
- PRESS, W.H.; FLANNERY, B.P.; TEUKOLSKY, S.A.; VETTERLING, W.T. (1987). *Numerical Recipes. The Art of Scientific Computing*. Cambridge University Press.
- RIPLEY, L.E.; BOYLE,W.C.; CONVERSE, J.C. (1986). *Improved alkalimetric monitoring for anaerobic digestion of high-strength wastes*. J. Water Pollut. Control Fed., vol 58, pp 406-411.
- RITTMANN, B.E. (1982). *Comparative performance biofilme reactor types*. Biotechnology and Bioengineering, Vol 24, pp. 1341-1370;
- RITTMANN, B.E. (1989). *Mathematical Modeling of Fixed-Film Growth*. In: PATRY, G.G.; CHAPMAN, D. ed. "Dynamic Modeling and Expert Systems in Wastewater Engineering, Lewis Publishers, Inv., Chelsea, pp. 39-57.
- RITTMANN, B.E.; BRUNNER, C.W. (1984). *The nonsteady-state-biofilm process for advanced organics removal*. Journal WPCF, vol 56, n. 7, pp. 874-880.
- RITTMANN, B.E.; CRAWFORD, L.; TUCK, C.K.; NAMKUNG, E. (1986). *In Situ Determination of Kinetic Parameters for biofilms: Isolation and Characterization of Oligotrophic Biofilms*. Biotechnology and Bioengineering, vol 28, pp. 1753-1760.
- RITTMANN, B.E.; McCARTY, P.L. (1980a). *Evaluation of Steady-State Biofilm Kinetics*. Biotechnology and Bioengineering, vol 22; pp 2359 - 2373;
- RITTMANN, B.E.; McCARTY, P.L. (1980b). *Model of Steady-State Biofilm Kinetics*. Biotechnology and Bioengineering, vol 22, pp. 2343 – 2357.
- RITTMANN, B.E.; McCARTY, P.L. (1981). *Substrate Flux into Biofilms of Any Thickness*. J. Envir. Eng. Division, ASCE, vol 107, n. EE4, pp. 831-849.

- SÁEZ, P.B. ;RITTMANN, B.E. (1990). *Error Analysis of limiting - case solutions to the steady state biofilm model*. Wat.Res, vol 24, n. 10, pp. 1181-1185.
- SÁEZ, P.B.; RITTMANN, B.E. (1988). *Improved pseudo analytical solution for steady state biofilm kinetics*. Biotechnology and Bioengineering, vol 22, pp. 379-385.
- SÁEZ, P.B.; RITTMANN, B.E. (1992). *Accurate pseudo analytical solution for steady state biofilm kinetics*. Biotechnology and Bioengineering, vol 39, n. 7, pp. 790-793.
- SILVA, E.L. (1995). *Tratamento Aeróbio de Fenol em Reator de Leito Fluidificado Trifásico*. Tese (Doutorado) - Escola de Engenharia de São Carlos - Universidade de São Paulo. São Carlos, S.P. 424p.
- STEWART, P.S. (1993). *A Model of Biofilm Detachment*. Biotechnology and Bioengineering, vol 41, n. 1, pp. 111-117.
- SUIDAN, M.T.; RITTMANN, B.E.; TRAEGER, U.K. (1987). *Criteria establishing biofilm-kinetic types*. Wat.Res., vol 23, n. 4, pp. 491-498.
- TARTAKOVSKY, B. and GUIOT, S.R. (1997). *Modeling and Analysis of Layered Stationary Anaerobic Granular Biofilms*. Biotechnology and Bioengineering Vol 54; n 2; pp 122 – 130.
- THOMAS Jr, G.B. (1968). *Cálculo*, vol I. Ed. Ao Livro Técnico S.A. 494p.
- TOMMASO, G.(1999). *Estrutura, caracterização e cinética de lodo anaeróbio imobilizado em espuma de poliuretano tratando substrato sintético contendo proteína como única fonte de carbono*. Dissertação (mestrado) - Escola de Engenharia de São Carlos - Universidade de São Paulo. São Carlos, S.P. 112p.
- TRUULAR, M. G.; CHARACKLIS, W.G. (1982). *Dynamics of biofilm processes*. J. Water Pollut. Control Fed., vol 54, pp 1288.
- VALLERO, M.V.G.; (1999). *Avaliação da Atividade Biológica das Células Livres e Imobilizadas Formadas em um Reator Anaeróbio*. Dissertação (mestrado) - Escola de Engenharia de São Carlos -Universidade de São Paulo. São Carlos, S.P. 151p.

- van LOODSDRECHT, M.C.M.; EIKELBOOM, D.; GJALTEMA, A.; MULDER, A.; TIJHUIS, L.; HEIJNEN, J.J. (1995). *Biofilm Structures*. Water Science Technology, vol 32, n. 8, pp. 35-43.
- van LOODSDRECHT, M.C.M. and HEIJNEN, S.J. (1993). *Biofilm bioreactor for wast treatment*. Trends in Biotechnology, vol 11, n. 4, pp. 117-121.
- WANNER, O.; REICHERT, P. (1996). *Mathematical Modeling of Mixed-Culture Biofilms*. Biotechnology and Bioengineering, vol 49, n. 2, pp. 172-184.
- WILLIAMSON, K.; McCARTY, P.L. (1976). *A model of substrate utilization by bacterial films*. J. Water Pollut. Control Fed., vol 48, n 1, pp. 9.
- ZAIAT, M. (1996). *Desenvolvimento de Reator Anaeróbio Horizontal de Leito Fixo (RAHLF) para Tratamento de Águas Residuárias*. Tese (Doutorado) - Escola de Engenharia de São Carlos - Universidade de São Paulo. São Carlos, S.P. 156p.
- ZAIAT, M.; VIEIRA, L.G. T.; FORESTI, E. 1996. *Liquid-Phase Mass Transfer in Fixed-Bed of Polyurethane Foam Matrices Containing Immobilized Anaerobic Sludge*. Biotechnology Techniques v 10, n. 2, pp. 121-126.
- ZAIAT, M.; VIEIRA, L.G.T.; FORESTI, E. (1997). *Intrinsic Kinetic Parameters of Substrate Utilization by Immobilized Anaerobic Sludge*. Biotechnology and Bioengineering, vol 53, n. 2, pp. 220 – 225.