

ESTIMATIVA DOS PARÂMETROS CINÉTICOS E DE TRANSFERÊNCIA DE MASSA EM UM REATOR AERÓBIO DE LEITO FIXO UTILIZADO NO PÓS-TRATAMENTO DE EFLUENTE ANAERÓBIO

Ajadir Fazolo, Lorena G.T. Vieira, Eugenio Foresti e Marcelo Zaiat

Escola de Engenharia de São Carlos, Universidade de São Paulo, Departamento de Hidráulica e Saneamento, Av. Trabalhador São-Carlense, 400, 13565-770, São Carlos - SP, Brasil. E-mail: zaiat@sc.usp.br

RESUMO

Este trabalho apresenta uma avaliação dos parâmetros cinéticos e de transferência de massa de um reator radial de leito fixo, em escala piloto, com biomassa imobilizada em espuma de poliuretano alimentado com efluente de um Reator Anaeróbio Horizontal de Leito Fixo (RAHLF) que trata esgoto sanitário. Os resultados principais demonstram que as resistências à transferência de massa líquido-sólido e intraparticular afetam significativamente a velocidade global de conversão no sistema. Os valores dos coeficientes volumétricos de transferência de oxigênio ($K_L a$), para vazões de ar entre 2 e 15 l.min⁻¹, variaram entre 15,7 e 38,6 h⁻¹ para água, e 9,4 a 32,4 h⁻¹ para esgoto pré-tratado. A velocidade intrínseca de consumo de oxigênio foi estimada em 0,00554 mg O₂.g SSV⁻¹.s⁻¹. A velocidade de remoção de DQO pôde ser representada pela modelo cinético de primeira ordem e a conversão de nitrogênio seguiu modelo de reações em série, também de primeira ordem, sendo o valor das constantes cinéticas k_1 e k_2 iguais a 0,00419 min⁻¹ e 0,11040 min⁻¹, respectivamente.

PALAVRAS CHAVE

Nitrificação, parâmetros cinéticos, pós-tratamento, reator de leito fixo; transferência de massa.

INTRODUÇÃO

Em sistemas heterogêneos, muitas variáveis podem afetar a velocidade global de reação, podendo-se destacar a velocidade de transferência de massa através das fases, as características hidrodinâmicas do reator e os parâmetros cinéticos intrínsecos.

Nos processos que utilizam células imobilizadas, é importante a quantificação das limitações à transferência de massa para que se possam projetar reatores que apresentem melhor desempenho. Esse desempenho está diretamente relacionado com a minimização dessas limitações, pois a velocidade global de reação nesses sistemas pode ser reduzida devido à transferência de massa entre as fases (Zaiat, 1996). As etapas de transferência de massa ocorrem em série, sendo importante a identificação da etapa que limita o processo, para a otimização do desempenho de reatores contendo biomassa imobilizada.

Em muitos sistemas aeróbios, a disponibilidade de oxigênio para os microrganismos depende da transferência de massa, bem como da velocidade com que o oxigênio dissolvido é utilizado. Por causa da sua baixa solubilidade na água, a velocidade de transferência de oxigênio desde a bolha de gás até as células pode ser o fator limitante, o qual determina a velocidade de conversão biológica (Kargi & Moo-Young, 1985). Hunik et al. (1984) verificaram que a nitrificação com células imobilizadas em gel foi controlada principalmente pela velocidade de transferência do oxigênio.

As principais etapas de transporte de oxigênio desde o meio gasoso até as células consumidoras são ilustradas na Figura 1, na qual se identificam oito possíveis estruturas resistivas à transferência de massa, conforme relatado em Bailey & Ollis (1986) e Chisti (1989). As resistências consideradas nos sistemas trifásicos estão:

- 1 - no filme gasoso dentro da bolha, entre o seio do gás na bolha e a interface gás-líquido;
- 2 - na interface gás-líquido;
- 3 - no filme líquido próximo à interface gás-líquido, entre essa interface e o meio líquido;
- 4 - no meio líquido;
- 5 - no filme entre o meio líquido e a interface líquido-sólido (resistência externa);
- 6 - na interface líquido-sólido;
- 7 - na fase sólida (resistência interna);
- 8 - nos sítios de reação bioquímica (dentro dos microrganismos).

A avaliação da relevância dessas resistências no processo de transferência e consumo do oxigênio em um reator heterogêneo necessita do conhecimento dos seguintes parâmetros:

- coeficiente de transferência de massa gás-líquido;
- coeficiente de transferência de massa líquido-sólido;
- coeficiente de difusividade efetiva do oxigênio no biofilme;
- velocidade específica de consumo de oxigênio pelos microrganismos.

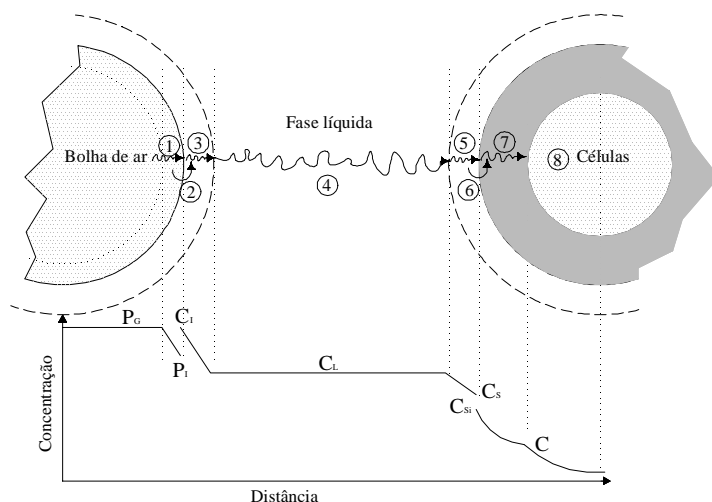


Figura 1- Diagrama esquemático das etapas envolvidas no transporte de oxigênio desde a bolha de ar até o interior da célula. Fonte: adaptado de Bailey & Ollis (1986) e Chisti (1989)

Neste trabalho, foram determinados os parâmetros cinéticos, os coeficientes de transferência de massa gás-líquido e líquido-sólido, e a difusividade efetiva do oxigênio em um reator radial de leito fixo, desenvolvido por Vieira et al. (2000), que recebia efluentes de um reator anaeróbio horizontal de leito fixo (RALHF), concebido por Zaiat et al. (2000), que tratava esgoto sanitário.

METODOLOGIA

Os experimentos foram realizados em dois reatores-piloto: o reator radial de leito fixo, no qual foram realizados os ensaios da estimativa das velocidades de consumo de oxigênio, cinética de remoção de DQO e conversão do nitrogênio, e os estudos hidrodinâmicos; e o reator de leito fixo agitado, no qual foram determinados os parâmetros cinéticos visando estimar a difusividade efetiva. Exceto para os ensaios hidrodinâmicos, os demais experimentos foram feitos em regime de batelada.

Descrição das unidades

A investigação experimental foi realizada nas dependências do Laboratório de Processos Biológicos (EESC-USP), em uma instalação constituída por um reator aeróbio radial de leito fixo (RARLF), desenvolvido por Vieira et al. (2000), e em um reator agitado de leito fixo, alimentados com efluente de um reator anaeróbio horizontal de leito fixo (RAHLF) concebido por Zaiat et al. (2000).

O RAHLF possui 05 estágios interligados em série, construídos em PVC, com diâmetro de 15 cm e comprimento de 300 cm cada, resultando numa relação comprimento / diâmetro igual a 20, conforme apresentado na Figura 2. Cada estágio contém aproximadamente 28 litros de material suporte para a imobilização celular (espuma de poliuretano com densidade de 23 kg/m^3) dispostos em matrizes cúbicas com 1,0 cm de lado. Nos ensaios foram utilizados apenas três módulos, com tempo de detenção hidráulica total de 5 horas.

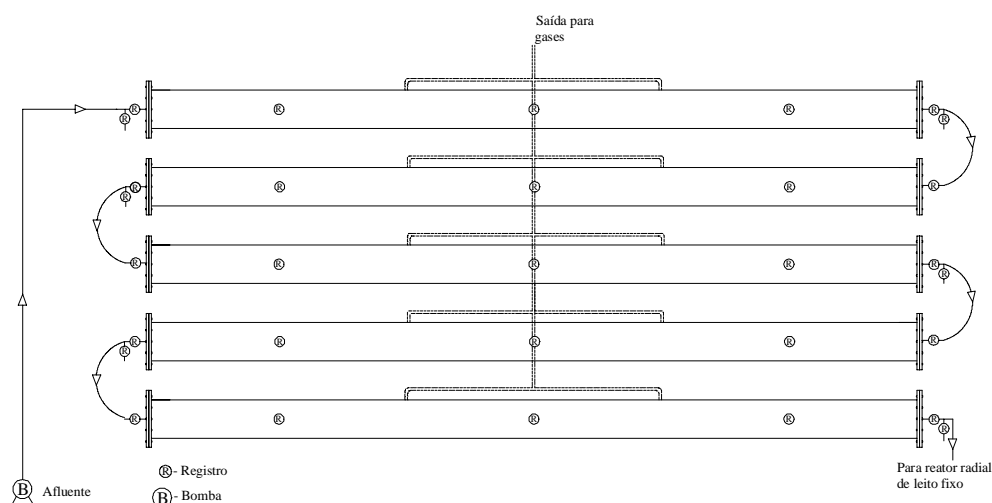


Figura 2 - Esquema do reator anaeróbio horizontal de leito fixo (RAHLF).Fonte: Zaiat et al. (2000)

O reator aeróbio de escoamento radial foi construído em PVC com altura útil de 20,0 cm e diâmetro de 29,0 cm, e foi preenchido por matrizes cúbicas de espuma de poliuretano dispostas em anéis concêntricos com 2 cm de espessura (Figura 3). A capacidade útil do reator era de 12,2 litros, sendo que o líquido ocupava um volume de 10,0 litros e a espuma, 2,2 litros, distribuídos em cinco cilindros concêntricos com diâmetros de 7 cm, 11 cm, 19 cm, 23 cm, formados por telas de aço inox. As matrizes de poliuretano para a imobilização da biomassa ficaram confinadas no segundo e quarto compartimentos do reator e 10 pedras porosas, para a difusão do ar, foram instaladas unicamente no compartimento próximo à parede externa.

O reator agitado (Figura 4), desenvolvido unicamente para estudos cinéticos e de transferência de massa, foi construído em PVC, com altura útil de 20,0 cm e diâmetro de 15,0 cm, e possuía uma tela em aço inox com diâmetro de 9,0 cm para confinamento das espumas. O reator era agitado por meio de dois agitadores com ajuste de velocidade de rotação entre 0 a 1200 rpm. O ar era distribuído por meio de uma pedra porosa instalada sob as paletas do agitador.

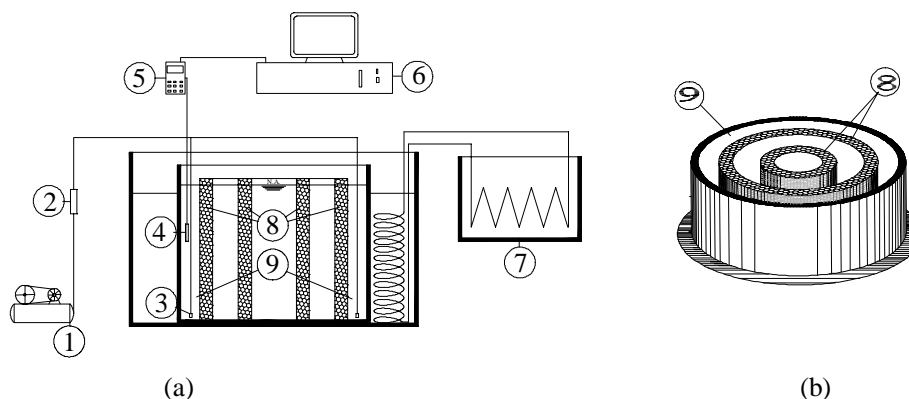


Figura 3 - Esquema do reator aeróbio radial de leito fixo: a- (1) compressor de ar, (2) medidor de vazão de ar, (3) pedras porosas difusoras de ar, (4) sensor de oxigênio dissolvido, (5) medidor de oxigênio dissolvido (6) computador para recebimento dos dados, (7) banho-maria termostaticado. b - (8) anéis contendo espuma confinada, (9) zona aerada (anel externo)

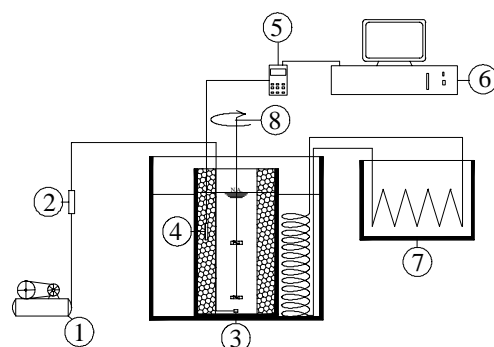


Figura 4 - Esquema do reator aeróbio agitado de leito fixo: a- (1) compressor de ar, (2) medidor de vazão de ar, (3) pedra porosa difusora de ar, (4) sensor de oxigênio dissolvido, (5) medidor de oxigênio dissolvido (6) computador para recebimento dos dados, (7) banho-maria termostaticado, (8) agitador mecânico

Procedimento experimental

Desenvolvimento da biomassa. Para crescimento e desenvolvimento da biomassa aeróbia na espuma de poliuretano, o reator radial foi operado por um período de 72 dias. Paralelamente, com o mesmo objetivo, operou-se outro reator com cinco compartimentos ocupados por espuma cúbica de diferentes tamanhos (5, 10, 15, 20, 25 e 30 mm de lado, aproximadamente), utilizada posteriormente nos estudos cinéticos. Considerou-se em estado de equilíbrio quando foram observadas remoções estáveis de DQO e conversão do nitrogênio amoniacal a nitrato.

Transferência de massa gás-líquido. O ensaio para a determinação do coeficiente volumétrico de transferência de massa ar-líquido (K_La) foi realizado no reator radial utilizando-se o método dinâmico (Atkinson & Mavituna, 1991), em que é medida a variação da concentração de oxigênio dissolvido na água em estado transiente, para uma vazão de ar constante em cada ensaio.

Para a medição da variação do oxigênio dissolvido nos reatores, utilizou-se um medidor de oxigênio dissolvido marca Mettler Toledo - modelo MO128 conectado a um computador, permitindo a aquisição "on-line" de dados com tempo aproximado de 1 (um) segundo. O software de aquisição de dados utilizado foi o Acquire[®] da Mettler Toledo. O tempo de resposta do eletrodo foi avaliado por meio de ensaio em atmosfera de nitrogênio e ar, e apresentou valor igual a 4,13 s. O atraso da resposta do eletrodo foi corrigido, considerando-se o modelo de primeira ordem proposto por Kargi & Moo-Young (1985).

Na realização do ensaio, inicialmente injetou-se nitrogênio gasoso na entrada de ar do reator para a remoção do oxigênio da fase líquida, até ser registrada a concentração próxima de 0,00 mg/L. Em seguida, interrompeu-se a alimentação de nitrogênio e injetou-se uma vazão de ar constante, até que a concentração de oxigênio dissolvido se estabilizasse (aproximadamente 550 s).

Os experimentos foram realizados para diversas vazões de ar, na faixa de 2,0 a 15,0 l.min⁻¹, utilizando-se água do sistema público de abastecimento e esgoto pré-tratado em reator anaeróbio. O reator ficou imerso em banho de água recirculante proveniente de banho termostatzado, mantendo-se a temperatura em 22,7±0,2°C.

Transferência de massa líquido-sólido - Os valores do coeficiente de transferência de massa líquido-sólido (k_s) foram obtidos por meio de correlação que associa o coeficiente ao número de Sherwood (Sh), em função do número de Schmit (Sc), do número de Reynolds de partícula convencional (Re_p) e modificado (Re_p^*), definidos como:

$$Sh = \frac{k_s \cdot d_p}{D_L} \quad (1)$$

$$Sc = \frac{v_L}{D_L} \quad (2)$$

$$Re_p = \frac{v_s \cdot d_p}{v_L} \quad (3)$$

$$Re_p^* = \frac{v_s \cdot d_p}{(1 - \epsilon) \cdot v_L} \quad (4)$$

Foi utilizada a correlação apresentada em Perry & Chilton (1985), válida tanto para sistemas gás-líquido como líquido-sólido, a qual cobre reatores de leito fixo e fluidizado, dentro de uma larga faixa de números de Schmidt (0,6 a 1.400). Para Re_p^* variando de 0 a 30, a expressão é:

$$J_D = 5,7 \cdot (Re_p^*)^{-0,78} \quad (5)$$

Nessa expressão, J_D é o fator de Colburn para a transferência de massa, definidos como:

$$J_D = Sh \cdot (Sc)^{-1/3} \cdot (Re_p)^{-1} \quad (6)$$

Nessas expressões, k_s é o coeficiente de transferência de massa na fase líquida, d_p é o diâmetro da esfera equivalente (1,24 cm); D_L é a difusividade do oxigênio na fase líquida ($2,50 \times 10^{-5}$ cm².s⁻¹ a 22°C), v_L é a viscosidade do líquido ($1,0037 \times 10^{-2}$ cm.s⁻¹ a 22°C), v_s é a velocidade de

líquido através do material suporte, considerada a área da seção líquida do reator (2,70; 1,80 e 1,33 cm.h⁻¹, para tempos de detenção hidráulica na zona aerada de 4, 6 e 8 horas, respectivamente) e ϵ é a porosidade do leito (0,40).

Deve ser ressaltado que, embora tenham sido utilizadas partículas cúbicas, o equacionamento cinético e de transferência de massa foi desenvolvido para partículas esféricas, facilitando a modelagem. Dessa forma, foi utilizado raio de uma esfera equivalente com volume igual ao da partícula cúbica.

Velocidades observadas de consumo de oxigênio. O ensaio para a determinação da velocidade de consumo de oxigênio foi realizado utilizando-se o método dinâmico (Atkinson & Mavituna, 1991), em que é medida a variação da concentração de oxigênio dissolvido na água em estado transiente, logo após a interrupção da aeração.

No reator aeróbio radial de leito fixo, foram realizados ensaios para vazões de ar na faixa de 2 a 15 l.min⁻¹, sendo que cada ensaio teve duração de 06 horas. As determinações foram feitas em intervalos de uma hora.

No reator agitado, as determinações foram feitas para várias concentrações iniciais de oxigênio dissolvido, para cada tamanho de partícula.

Difusividade efetiva e velocidade intrínseca de consumo de oxigênio. O ensaio para a determinação da difusividade efetiva e da velocidade intrínseca de consumo de oxigênio foi realizado no reator agitado de leito fixo contendo espuma colonizada por biomassa aeróbia. Foram feitos experimentos com vários tamanhos de espuma.

Seguiram-se as seguintes etapas: i) para espuma de 3,0 cm (Raio da esfera equivalente - $R_p=1,86$ cm), variou-se a velocidade de rotação do agitador e determinou-se a condição operacional em que a resistência externa fosse minimizada; ii) para cada um dos cinco tamanhos de espuma (5, 10, 15, 20, 25 e 30 mm), variou-se a concentração inicial de oxigênio dissolvido e determinou-se a sua velocidade de consumo; iii) foram ajustadas curvas, para cada tamanho de partícula, de velocidade de consumo de oxigênio em função da concentração; iv) plotou-se o valor das velocidades de consumo de oxigênio aparentes em função do raio equivalente das biopartículas e ajustou-se uma expressão matemática de segundo grau; v) a velocidade intrínseca de consumo de oxigênio foi obtida para raio equivalente igual a zero; vi) estimou-se o fator de efetividade (η) para cada tamanho de partícula, por meio da eq. (7); vii) pela eq.(8) determinou-se o módulo de Thiele (ϕ); viii) determinou-se a difusividade efetiva (D_{ef}) para cada tamanho de partícula.

$$\eta = \frac{R_{obs}}{R} \quad (7)$$

$$\eta = 1 - \left(1 - \frac{2}{3 \cdot \phi_o^2} \right)^{3/2} \quad (8)$$

Nessas expressões, R_{obs} é a velocidade específica de respiração enquanto R é a velocidade inerente (intrínseca). O módulo de Thiele de ordem zero (ϕ_o) é obtido em função do raio equivalente da partícula (R_p), da difusividade efetiva (D_{ef}), da constante cinética intrínseca de ordem zero (k_o) e da concentração de oxigênio dissolvido no meio líquido (C_L), como:

$$\phi_o = \frac{R_p}{3} \sqrt{\frac{k_o}{D_{ef} \cdot C_L}} \quad (9)$$

A magnitude relativa das resistências externa e interna pode ser expressa pelo número de Biot (Bi), o qual relaciona a velocidade de transporte de massa na camada líquida estagnada ao redor da biopartícula com a velocidade de difusão intraparticular:

$$Bi = \frac{k_s \cdot R_p}{D_{ef}} \quad (10)$$

De acordo com Bailey & Ollis (1986), se Bi for da ordem de 100 ou maior, os efeitos de resistência externos não serão significativos.

Cinética de remoção de DQO e conversão de Nitrogênio. Durante os ensaios para a estimativa da velocidade de consumo de oxigênio em reator radial, foram coletadas amostras para a determinação da demanda química de oxigênio (DQO) de amostras filtradas, a cada 15 minutos, durante os primeiros 135 minutos, e amostras para determinações de nitrogênio, a cada hora, durante seis horas. Foram utilizadas as metodologias descritas pelo Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater (1995).

Para a avaliação do modelo cinético de remoção da DQO, utilizou-se o modelo cinético de primeira ordem com resíduo.

A conversão do nitrogênio amoniacal em nitrito e nitrato foi avaliada por meio do modelo de reações em série de primeira ordem, com apenas um intermediário, conforme mecanismo descrito por Levenspiel (1999) como: $[N - \text{amon}] \xrightarrow{k_1} [N - \text{NO}_2^-] \xrightarrow{k_2} [N - \text{NO}_3^-]$. Por meio de balanço de massa em sistema em batelada, o modelo integrado resulta em:

$$[N - \text{amon}] = [N - \text{amon}]_0 \cdot e^{-k_1 \cdot t} \quad (11)$$

$$[N - \text{NO}_2^-] = [N - \text{amon}]_0 \cdot k_1 \left\{ \frac{e^{-k_1 \cdot t}}{k_2 - k_1} + \frac{e^{-k_2 \cdot t}}{k_1 - k_2} \right\} \quad (12)$$

$$[N - \text{NO}_3^-] = [N - \text{amon}]_0 \cdot \left\{ 1 + \frac{k_2}{k_1 - k_2} e^{-k_1 \cdot t} + \frac{k_1}{k_1 - k_2} e^{-k_2 \cdot t} \right\} \quad (13)$$

Ensaio hidrodinâmico. O ensaio para a avaliação do comportamento hidrodinâmico do reator radial consistiu em injetar-se um pulso de um determinado traçador na entrada do reator em operação, e medir a variação que esse pulso provoca na saída do reator em um intervalo de tempo (Levenspiel, 1999).

Nos ensaios realizados, utilizou-se como pulso 1,0 ml de ácido sulfúrico (H₂SO₄) concentrado (95-98%). Como detector da perturbação causada por esse pulso, utilizou-se um medidor de pH marca Orion 250-A ligado a um computador, permitindo a leitura dos dados em tempo real em intervalos de 2 (dois) minutos.

Foram utilizadas vazões de água afluyente ao reator de $0,63 \pm 0,01 \text{ l.h}^{-1}$, $0,89 \pm 0,04 \text{ l.h}^{-1}$ e $1,59 \pm 0,04 \text{ l.h}^{-1}$, sendo que a vazão de ar também variou de $2,0 \text{ l.min}^{-1}$, $6,0 \text{ l.min}^{-1}$ e $15,0 \text{ l.min}^{-1}$.

Após o início do ensaio, injeção do pulso, a variação do pH foi medida num intervalo de tempo igual a 3 (três) vezes o tempo de detenção hidráulica suposto para cada vazão, permitindo a eliminação, quase totalmente, do pulso pelo reator.

RESULTADOS E DISCUSSÃO

Em todos os experimentos em que curvas foram ajustadas aos dados experimentais, utilizou-se o método de regressão não linear de Levenberg-Marquardt (Microcal Origin 6.0[®]).

Transferência de massa

Coeficiente volumétrico de transferência de massa gás-líquido (K_{La}). Com os valores experimentais da variação da concentração de oxigênio dissolvido com o tempo, após o reinício da aeração, ajustou-se a curva da eq. (14) para a obtenção dos valores de K_{La} , apresentados na Tabela 1.

$$C = C_L - (C_L - C_0)e^{-K_{La}(t-t_0)} \quad (14)$$

Nessa expressão, C_L é a concentração de oxigênio no meio líquido, t_0 e C_0 são, respectivamente, o tempo e a concentração em que se reinicia da aeração.

Tabela 1 - Variação dos coeficientes volumétricos de transferência de oxigênio, para água e esgoto pré-tratado, com a vazão e velocidade superficial de ar e potência aplicada por volume

Vazão de ar (l.min ⁻¹)	Veloc. Superficial (cm.s ⁻¹)	K_{La} água (h ⁻¹)	K_{La} esgoto (h ⁻¹)	P/V (W.m ⁻³)
02	0,136	15,7	9,4	10,91
03	0,204	17,9	12,2	16,36
04	0,272	21,9	12,2	21,82
05	0,340	22,8	18,9	27,27
06	0,408	24,4	20,4	32,72
07	0,476	26,1	19,8	38,18
08	0,544	29,6	24,5	43,63
09	0,612	31,7	26,8	49,09
10	0,680	31,2	25,4	54,54
11	0,749	34,5	25,3	59,99
12	0,817	36,3	28,5	65,45
13	0,885	38,6	24,5	70,90
14	0,953	37,0	32,1	76,35
15	1,021	36,7	32,4	81,81

Com os valores gerados de K_{La} em função da vazão de ar, foram ajustadas curvas tomando-se por base a equação de potência (Figura 5 e Tabela 2).

Os valores de K_{La} para água foram superiores aos apresentados para esgoto pré-tratado, nas vazões de ar testadas. Entretanto o valor do expoente na expressão de potência para o esgoto (0,56464) foi superior ao verificado para a água (0,46428), indicando que, com o aumento da vazão de ar e conseqüentemente da potência introduzida no sistema, o aumento do K_{La} será mais efetivo no meio contendo esgoto pré-tratado.

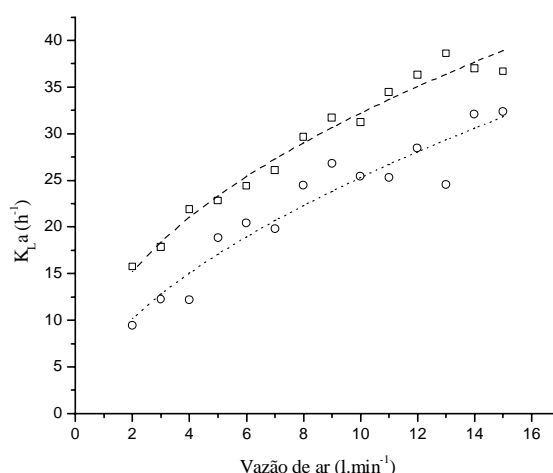


Figura 5 - Dados experimentais dos valores de K_{La} em função da vazão de ar para água do sistema público de abastecimento (\square) e esgoto sanitário pré-tratado em reator anaeróbio (\circ) e as respectivas curvas de ajuste

Tabela 2 - Parâmetros das curvas ajustadas dos valores de K_{La} em função da vazão de ar (Q_{ar}) com base na equação de potência ($K_{La} = \alpha \cdot Q_{ar}^\beta$)

Meio	α ($min^{\beta-1} \cdot l^{-\beta}$)	β	R^2
Água	$0,1843 \pm 0,0104$	$0,46428 \pm 0,02455$	0,97942
Esgoto	$0,1149 \pm 0,0157$	$0,56464 \pm 0,05843$	0,91550

Coefficiente de transferência de massa líquido-sólido (k_s). Os valores de k_s foram estimados por meio da eq.(6), considerando-se as velocidades correspondentes aos tempos de detenção hidráulica de 4, 6 e 8 horas na zona aerada do reator radial de leito fixo. No parâmetro k_{sa} , a é a área dividida pelo volume da biopartícula, que, para o caso de espumas cúbicas, é equivalente a 6. Os valores obtidos são apresentados na Tabela 3.

Tabela 3 - Valor dos coeficientes de transferência de massa líquido-sólido, para diversos tempos de detenção hidráulica e velocidades intersticiais do líquido

Tempo de detenção hidráulica (h)	Veloc. Superficial ($cm.h^{-1}$)	k_s ($cm.h^{-1}$)	k_{sa} (h^{-1})
4,0	2,70	1,21	7,28
6,0	1,80	1,11	6,65
8,0	1,33	1,04	6,26

Comparando-se os valores de K_{La} com k_{sa} , verifica-se que a resistência líquido-sólido é mais significativa se comparada com o coeficiente de transporte gás-líquido, para as condições operacionais estudadas. Isso se deve principalmente, às baixas velocidades intersticiais do líquido através da espuma.

Difusividade efetiva e velocidade intrínseca de consumo de oxigênio. Os dados experimentais apresentados na Figura 6 referem-se à velocidade de consumo de oxigênio para espuma de 3,0 cm ($R_p = 1,86$ cm). Observa-se que a velocidade de respiração aumentou até que a rotação alcançasse 500 rpm, permanecendo estável para velocidades de rotação acima desse valor, indicando a condição operacional do reator agitado em que a resistência externa foi minimizada. Dessa forma, adotou-se a frequência de 600 rpm para os ensaios cinéticos de determinação da velocidade de consumo de oxigênio com os vários tamanhos de espuma (raio equivalente de 0,31, 0,62, 0,93, 1,24, 1,55 e 1,86 cm).

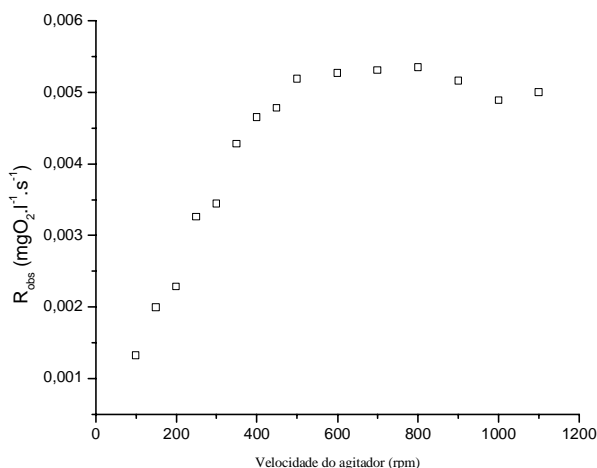


Figura 6 - Variação da velocidade de consumo de oxigênio em função da velocidade de rotação do agitador, para espuma com 3,0 cm de lado ($R_p = 1,86$ cm)

Para as partículas de diferentes tamanhos, verificou-se que as velocidades observadas de consumo de oxigênio (R_{obs}) aumentaram com a elevação da concentração de oxigênio dissolvido no meio líquido, seguindo o modelo cinético de Monod (Figura 7 e Tabela 4). Os resultados demonstraram também, uma tendência de aumento da velocidade máxima de consumo de oxigênio observada (R_{obs}^{max}) com a diminuição dos tamanhos das espumas. Esse comportamento era esperado, uma vez que tamanhos de partículas menores, em geral, oferecem menos resistência interna à transferência de massa.

Os valores das constantes de saturação (K_s) podem não estar adequadamente estimadas, uma vez que, para baixas concentrações de oxigênio dissolvido no reator, inferior a uma concentração crítica para os microrganismos, as estimativas das velocidades de consumo de oxigênio se tornam imprecisas, uma vez que a redução na concentração de OD, com o tempo, deixa de ser linear.

Seguindo metodologia proposta por Ryu et al. (1984), os valores das velocidades máximas observadas de consumo de oxigênio (R_{obs}^{max}) foram plotados em função do raio equivalente das biopartículas (Figura 8). Ajustou-se uma função de segundo grau por meio do método de regressão não-linear de Levenberg-Marquardt (Microcal Origin 6.0®). Extrapolando-se a expressão ajustada para raio zero, obtendo-se a velocidade intrínseca de consumo de oxigênio, sendo o valor de $0,00554 \pm 0,00079$ $mgO_2.gSSV^{-1}.s^{-1}$.

O fator de efetividade (η) e o módulo de Thiele (ϕ), considerando-se as velocidades máximas de consumo de oxigênio, isto é, considerando-se ordem zero, estão apresentados na Tabela 5. Verifica-se uma diminuição no fator de efetividade (η) com o aumento do raio equivalente das biopartículas, causada pelo aumento da resistência interna. Pelos valores do módulo de Thiele, constata-se que a velocidade de reação é menor que a de difusão para partículas com tamanho inferior a 0,93 cm de raio equivalente, enquanto que, para espumas maiores, a velocidade de difusão afeta mais significativamente a velocidade de conversão.

A difusividade efetiva foi estimada por meio da eq. (9); entretanto, exceto para raio de partícula de 0,31 cm, os resultados foram superiores aos verificados para difusão na água limpa. Os valores foram $2,4 \times 10^{-6}$; $5,07 \times 10^{-5}$; $1,41 \times 10^{-4}$; $2,76 \times 10^{-4}$; $3,88 \times 10^{-4}$ e $1,12 \times 10^{-3}$ $cm^2.s^{-1}$ para os raios de partícula de 0,31; 0,62; 0,93; 1,24; 1,55 e 1,86 cm, respectivamente. Isso indica, provavelmente, que outros mecanismos de transporte estejam atuando, além da difusão, como sugerido por de Beer et al. (1997) e Siegrist & Gujer (1985) entre outros.

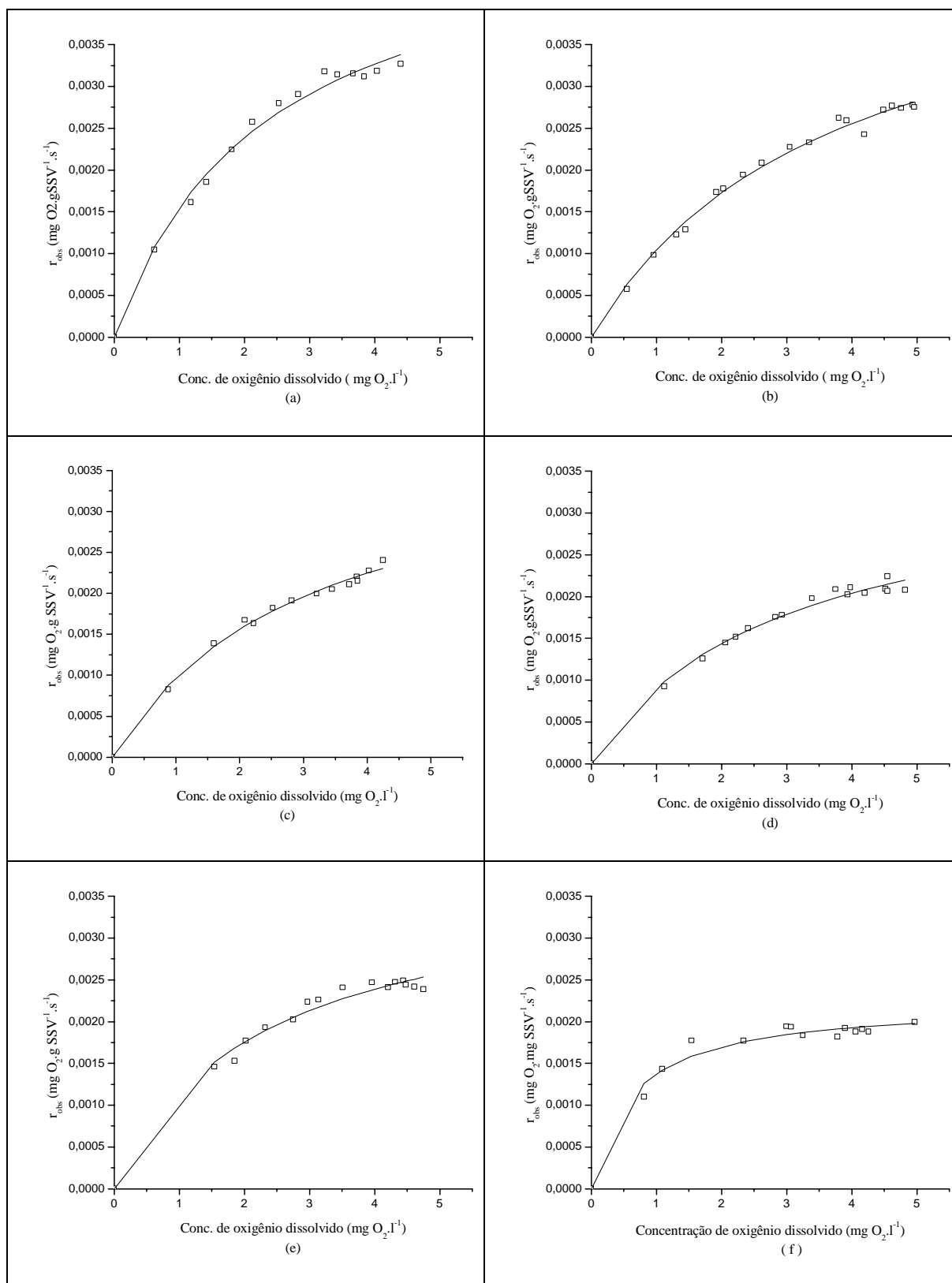


Figura 7 - Curvas ajustadas para a velocidade observada de consumo de oxigênio (R_{obs}) em função da concentração de oxigênio dissolvido, para raios equivalentes de partículas de (a) 0,31 cm, (b) 0,62 cm, (c) 0,93 cm, (d) 1,24 cm, (e) 1,55 cm e (f) 1,86 cm

Por esse motivo, a difusividade efetiva foi estimada seguindo critério de de Beer et al. (1997) para difusividade em biofilmes, que, para substâncias com baixo peso molecular, tal como oxigênio, adota o valor de 0,9 da difusão em água, levando a um valor de $2,25 \times 10^{-5} \text{ cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$.

Tabela 4 - Valores da velocidade específica máxima observada de consumo de oxigênio e da constante de saturação para vários tamanhos de espuma

Espuma		$R_{\text{obs}}^{\text{máx}}$	K_s	R^2
L (cm)	R_{ep} (cm)	($\text{mgO}_2/\text{gSSV}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$)	($\text{mg O}_2 \cdot \text{l}^{-1}$)	
0,5	0,31	$0,00519 \pm 0,00026$	$2,35 \pm 0,27$	0,99037
1,0	0,62	$0,00491 \pm 0,00022$	$3,68 \pm 0,32$	0,99254
1,5	0,93	$0,00399 \pm 0,00021$	$3,10 \pm 0,32$	0,99399
2,0	1,24	$0,00351 \pm 0,00018$	$2,89 \pm 0,33$	0,98785
2,5	1,55	$0,00374 \pm 0,00020$	$2,26 \pm 0,31$	0,98285
3,0	1,86	$0,00222 \pm 0,00008$	$0,62 \pm 0,11$	0,97415

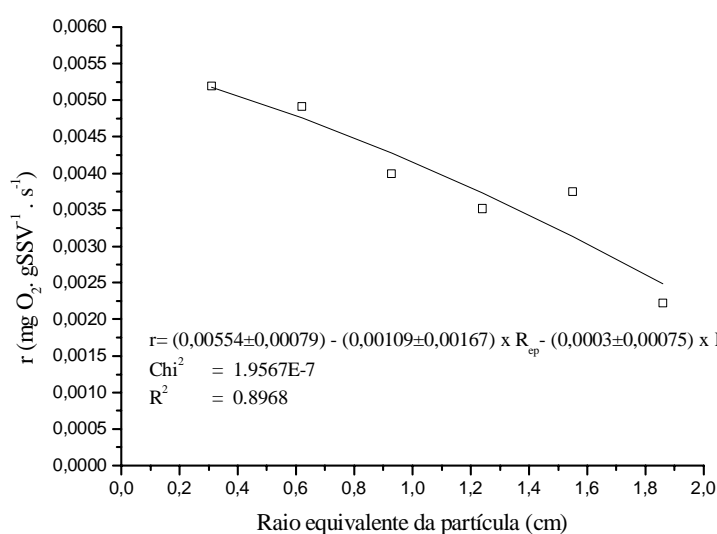


Figura 8 - Curva de ajuste das velocidades específicas máximas observadas de consumo de oxigênio em função do raio equivalente da partícula

Tabela 5 - Estimativa do fator de efetividade e módulo de Thiele para cada tamanho de partícula

Espuma (cm de lado)	Raio equivalente (cm)	Fator de efetividade (η)	Módulo de Thiele (ϕ)
0,5	0,31	0,936823	0,8905
1,0	0,62	0,886282	0,9334
1,5	0,93	0,720217	1,079
2,0	1,24	0,633574	1,169
2,5	1,55	0,67509	1,124
3,0	1,86	0,400722	1,519

O número de Biot foi calculado por meio da eq. (10) e apresentou valores variando entre 8,0 e 9,3, indicando, pelo critério de Bailey & Ollis (1986), uma significativa resistência externa à transferência de massa.

Cinética de remoção de DQO e conversão de Nitrogênio. Os valores iniciais de DQO filtrada variaram de 77 a 114 $\text{mg} \cdot \text{l}^{-1}$, com média de $97 \pm 12 \text{ mg} \cdot \text{l}^{-1}$. A DQO residual oscilou entre 39 e 68 $\text{mg} \cdot \text{l}^{-1}$, com valor médio de $54 \pm 8 \text{ mg} \cdot \text{l}^{-1}$, constituindo-se de uma fração de difícil degradação.

Observa-se na Figura 9, uma tendência crescente da constante cinética aparente de primeira ordem com a vazão de ar. Esta tendência pode ser explicada pela diminuição da resistência externa à transferência de massa à medida que a vazão de ar foi aumentada. O valor da constante cinética para vazão de ar de 12 l.min^{-1} foi excluído por estar fora da faixa, possivelmente devido a erro experimental.

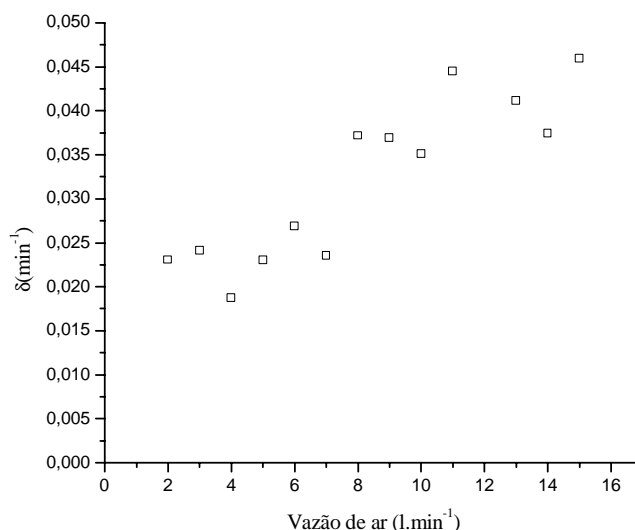


Figura 9 - Variação da constante cinética de primeira ordem (δ) de remoção de DQO em função da vazão de ar

Para a conversão do nitrogênio, os valores iniciais de nitrogênio amoniacal variaram de 46 a 62 mg.l^{-1} , com valor médio de $48 \pm 6 \text{ mg.l}^{-1}$. O ajuste para o modelo cinético de reações em série de primeira ordem, descrito em Levenspiel (1999), apresentou valores médios de $0,00419 \pm 0,00095 \text{ min}^{-1}$ e $0,1104 \pm 0,01105 \text{ min}^{-1}$ para k_1 e k_2 , respectivamente, indicando que a conversão do nitrogênio amoniacal a nitrito é a etapa limitante do processo. A velocidade da primeira etapa ($[\text{N} - \text{amon}] \xrightarrow{k_1} [\text{N} - \text{NO}_2^-]$) é cerca de 25 vezes menor que a velocidade de conversão de nitrito a nitrato. O ajuste do modelo é apresentado na Figura 10.

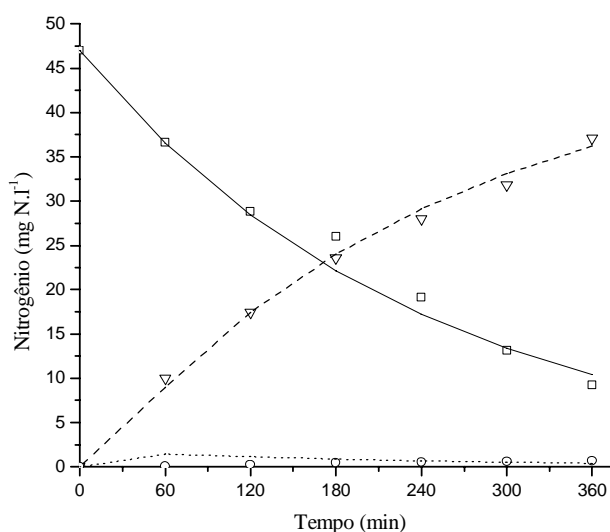


Figura 10- Dados experimentais e curvas ajustadas para conversão do nitrogênio amoniacal em nitrito e nitrato, segundo modelo de reações em série de primeira ordem. (□) nitrogênio amoniacal (o) nitrito (▽) nitrato

Velocidade de consumo de oxigênio. A velocidade de consumo de oxigênio no reator radial de leito fixo apresentou valores variando na faixa de 0,0024 a 0,0048 mg O₂.g SSV⁻¹.l⁻¹, com valor médio de 0,00364±0,00022 mg O₂.g SSV⁻¹.l⁻¹.

Os sólidos em suspensão voláteis no sistema foram avaliados em 8,7 gramas, correspondendo a 5,6 gramas de SSV por litro de espuma. Determinações do NMP (número mais provável) indicaram populações de 2,4 x 10⁸ células heterotróficas, 7,0 x 10⁶ células oxidadoras do íon amônio e 2,4 x 10⁶ células oxidadoras de nitrito por ml de espuma. A metodologia para determinação do NMP de bactérias nitrificantes foi inicialmente descrita para o estudo dessas microbiotas no solo por Schmidt & Belser (1984) e adaptada no Laboratório de Processos Biológicos da EESC/USP por Gianotti, E.P. (Comunicação pessoal).

Hidrodinâmica. De acordo com os dados experimentais, o comportamento hidrodinâmico do reator radial pode ser bem representado pelo modelo de reatores de mistura perfeita em série, com o número de tanques variando entre 3,30 e 4,16 (Tabela 6). A variação das vazões de água e de ar não interferiu significativamente neste comportamento.

Tabela 6- Dados gerais dos ensaios hidrodinâmicos

Etapa	Qar (l.min ⁻¹)	Qágua (l.h ⁻¹)	TDH (h)	Tmédio (h)	Tpico (h)	N-CSTR	R ²
01	02	1,55	6,4	5,0	2,9	3,61	0,978
	06	1,60	6,2	5,1	2,9	3,91	0,985
	15	1,62	6,2	4,4	2,4	3,59	0,987
02	02	0,91	10,9	7,9	5,3	3,85	0,985
	15	0,86	11,6	6,7	3,9	3,77	0,987
03	02	0,61	16,3	9,8	6,3	4,16	0,986
	06	0,63	15,7	9,1	6,0	4,05	0,900
	15	0,63	15,7	9,0	4,9	3,30	0,987

Observando-se a Figura 11, que representa o comportamento hidrodinâmico típico do reator, verifica-se uma tendência do tempo médio calculado como inferior ao tempo de detenção hidráulica esperado. De acordo com Levenspeil (1999), esse comportamento indica a presença de zonas mortas no reator. Para vazões mais elevadas, verifica-se uma pequena tendência de redução na razão entre o tempo médio e o tempo de detenção hidráulica, talvez por causa de melhor aproveitamento do volume reacional. do sistema.

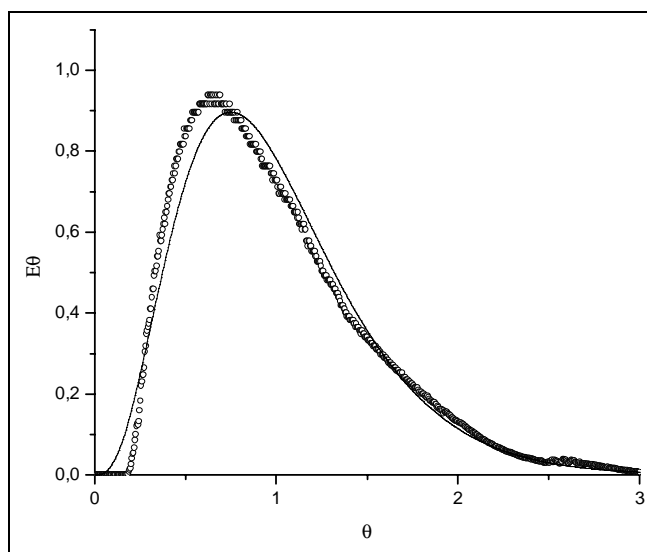


Figura 11- Distribuição dos tempos de residência (o) obtida para tempo de detenção hidráulica de 10,9 horas e vazão de ar de 2 l.min⁻¹ e curva ajustada para modelo de tanques em série

CONCLUSÕES

Os resultados obtidos permitem concluir que:

- ✓ os valores de K_{La} aumentaram com a vazão de ar, seguindo uma equação do tipo potência;
- ✓ a velocidade específica observada de consumo de oxigênio aumentou com a elevação da concentração de oxigênio dissolvido no meio líquido, seguindo modelo de Monod, e cresceu com a redução no tamanho das partículas;
- ✓ a velocidade intrínseca específica de consumo de oxigênio foi de $0,00554 \text{ mgO}_2.\text{gSSV}^{-1}.\text{s}^{-1}$;
- ✓ os valores do fator de efetividade, módulo de Thiele e número de Biot, indicam que as resistências externa e intraparticular foram significativas nas condições operacionais estudadas;
- ✓ a cinética de remoção de DQO seguiu o modelo de decaimento exponencial de primeira ordem com resíduo, e a conversão do nitrogênio pode ser descrita por equações em série de primeira ordem;
- ✓ o reator radial de leito fixo apresenta elevado grau de mistura, 3 a 4 N-CSTR pelo modelo de tanques em série, e as vazões de ar e água tiveram pouca influência sobre esse comportamento.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- ATKINSON, B.; MAVITUNA, F. (1991). *Biochemical Engineering and Biotechnology Handbook* Macmillan Publishers Ltda, p.1115. 2^{ed}, NY.
- BAILEY, J.E.; OLLIS, D.F. (1986) *Biochemical Engineering Fundamentals*. 2^{ed} McGraw-Hill, New York.
- CHISTI, M.Y. (1989). *Airlift bioreactors*. Elsevier Science Publishers Ltda. New York. p. 245.
- de Beer, D., STOODLEY, P.; LEWANDOWSKI, Z. (1997) Measurement of local diffusion coefficients in biofilms by microinjection and confocal microscopy. *Biotechnology and Bioengineering*. v.53 p.151-158.
- HUNIK, J.H.; TRAMPER, J.; WIJFFELS, R.H. (1994). A strategy to scale up nitrification with immobilized cells of *Nitrosomonas europaea* and *Nitrobacter agilis*. *Bioprocess Engineering*. n.11 p.73-82.
- KARGI, F.; MOO-YOUNG, M. (1985). Transport phenomena in bioprocess. In. *Comprehensive Biotechnology*, 1^a edição, Pergamon Press, v.2, p.5-56.
- LEVENSPIEL, O. (1999). *Chemical reaction engineering*: 3^a ed. John Wiley & Sons
- PERRY, R.H.; CHILTON, C.C.(1985). *Chemical engineers handbook*, 50th ed. McGraw-Hill.
- RYU, D.D.Y.; KIM, H.S.; TAGUCHI, H.(1984). Intrinsic fermentation kinetic parameters of immobilized yeast cells. *Journal of Fermentation Thechnology*, v.62, n.3, p. 255-261.
- SCHMIDT, E.I. & BELSER, I.W. (1984) Nitrifying Bacteria. In: PAGE, L., MILLER, R.H & KEENEY, D.R. (eds). *Methods of Soil Analysis . Part 2. Chemical and Microbiological Properties*. 2 ed. Madison, Wisconsin: USA. p.1027-1042.
- SIEGRIST, H., GUJER,W. (1985) Mass transfer mechanisms in a heterotrophic biofilm. *Water Research*. v.19, n. 11, p. 1369-1378.
- Standards Methods for the Examination of Water and Wastewater* (1995). 19th edn, American Public Health Association/American Water Works Association/Water Environment Federation, Washington, DC, USA.
- VIEIRA, L.G.T., Fazolo A., Zaiat, M., Foresti, E. (2000). Desenvolvimento de reator de leito fixo para remoção de nitrogênio de esgoto sanitário pré-tratado em reator anaeróbio. In: *Pós-tratamento de efluentes de reatores anaeróbios*. C.A.L. Chernicharo (Coordenador). Coletânea de trabalhos técnicos vol.1, p.135-142.

- ZAIAT, M. (1996). *Desenvolvimento de reator anaeróbio horizontal de leito fixo para tratamento de águas residuárias*. São Carlos. SP. Tese (Doutorado) - Escola de Engenharia de São Carlos, Universidade de São Paulo.
- ZAIAT, M.; PASSIG, F.H.; FORESTI, E. (2000). A mathematical model and criteria for designing horizontal-flow anaerobic immobilized biomass reactors for wastewater treatment. *Bioresource Technology*, v. 71, n. 3, p. 235-243.