

UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO
ESCOLA DE ENGENHARIA DE SÃO CARLOS

Estudo Hidrodinâmico de Reator Aeróbio-Anóxico de Leito Fixo (RAALF)

Aluna: Tais Helena Yassuda de Souza

Orientador: Prof. Dr. Eduardo Cleto Pires

Monografia apresentada ao curso de graduação em Engenharia Ambiental da Escola de Engenharia de São Carlos da Universidade de São Paulo como Trabalho de Graduação.

São Carlos – SP

2012

AUTORIZO A REPRODUÇÃO TOTAL OU PARCIAL DESTE TRABALHO,
POR QUALQUER MEIO CONVENCIONAL OU ELETRÔNICO, PARA FINS
DE ESTUDO E PESQUISA, DESDE QUE CITADA A FONTE.

S731e Souza, Tais Helena Yassuda de
Estudo hidrodinâmico de reator aeróbio-anóxico de
leito fixo (RAALF). / Tais Helena Yassuda de Souza ;
orientador Eduardo Cleto Pires. São Carlos, 2012.

Monografia (Graduação em Engenharia Ambiental) --
Escola de Engenharia de São Carlos da Universidade de
São Paulo, 2012.

1. Pós-tratamento. 2. RAALF. 3. Estudo hidrodinâmico.
I. Título.

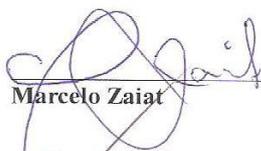
FOLHA DE APROVAÇÃO

Candidato(a): **Tais Helena Yassuda de Souza**

Monografia defendida e aprovada em: **21/06/2012** pela Comissão Julgadora:



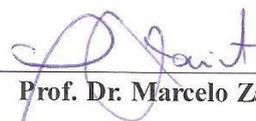
Eduardo Cleto Pires



Marcelo Zaiat



Wiclef Dymurgo Marra Junior



Prof. Dr. Marcelo Zaiat

Coordenador da Disciplina 1800091- Trabalho de Graduação

Dedico este trabalho à minha família, pela educação, incentivo e amor confiados a mim nos mais diversos momentos vividos.

AGRADECIMENTOS

Ao professor Eduardo Cleto Pires pela atenção, disponibilidade e orientação efetiva na elaboração deste trabalho.

Ao professor Eugênio Foresti pela oportunidade concedida para desenvolver meu primeiro trabalho de pesquisa científica no Laboratório de Processos Biológicos.

À minha família pela compreensão e incentivo, principalmente, à minha mãe, Olga, pelo amor incondicional e confiança depositada nos diversos momentos vivenciados desde meu ingresso na Graduação em Engenharia Ambiental.

Ao meu namorado Rafael, pela paciência e apoio dedicados durante a elaboração deste trabalho.

Aos meus amigos, que presentes ou não, sempre contribuíram com palavras de apoio, sendo peças fundamentais para a conclusão deste trabalho.

Aos professores e colaboradores do Departamento de Hidráulica e Saneamento – EESC/USP que de alguma forma ajudaram na realização desta pesquisa.

Ao Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico (CNPq) pelo apoio e recursos financeiros concedidos para elaboração do projeto de pesquisa.

*“Experiência não é o que acontece
com um homem; é o que um homem faz
com o que lhe acontece.”*

Aldous Huxley

RESUMO

Souza, T. H. Y. (2012) Estudo Hidrodinâmico de Reator Aeróbio-Anóxico de Leito Fixo (RAALF). Monografia. Escola de Engenharia de São Carlos, Universidade de São Paulo. São Carlos/SP, 2012. 71p.

Avaliou-se o comportamento hidrodinâmico de uma nova configuração de reator para o pós-tratamento de efluentes de reatores anaeróbios, especialmente UASB (Upflow Anaerobic Sludge Blanket), intitulada Reator Aeróbio-Anóxico de Leito Fixo (RAALF), com fluxo descendente. O reator foi construído em escala de bancada, com altura total de 100 cm e diâmetro de 9,5 cm, e foi preenchido com cubos de espuma de poliuretano de 5 mm de aresta. Dois pontos de injeção de gás foram instalados para possibilitar o estudo da interferência de injeção de gás na câmara aeróbia e injeção de biogás na câmara anóxica. O tempo de detenção hidráulica (TDH) aplicado foi de 1 hora com quatro tipos de traçadores: Cloreto de Sódio, Eosina Y, Azul de Bromofenol e Dextrana Azul. A injeção aplicada foi do tipo pulso. Foram confeccionadas as curvas experimentais de distribuição do tempo de residência. Para efeito de modelagem, foram utilizados modelos matemáticos uniparamétricos para representação do escoamento no reator: modelo de n-reatores de mistura completa em série e de dispersão longitudinal para tanques fechados. O único traçador a prover um bom ajuste aos modelos teóricos foi a Dextrana Azul, testada posteriormente para TDH de 1, 3 e 5 horas. Com base nos resultados com este traçador, pode-se inferir que o RAALF possui escoamento equivalente entre 8 e 11 reatores de mistura perfeita em série.

Palavras-Chave: Pós-Tratamento, RAALF, Estudo Hidrodinâmico.

ABSTRACT

Souza, T. H. Y. (2012) Hydrodynamic Study of Aerobic-Anoxic Fixed Bed Reactor (RAALF). Course Conclusion Monograph. Escola de Engenharia de São Carlos, Universidade de São Paulo. São Carlos/SP, 2012. 71p.

This study evaluated the hydrodynamic behavior of a new reactor configuration for the post-treatment of effluents from anaerobic reactors, entitled Downflow Aerobic-anoxic Fixed Bed (DAAFB). The reactor was built in bench scale with a total height of 100 cm and diameter of 9.5 cm, and was filled with cubes of foam polyurethane, 5 mm edge. Two gas injection points were installed to allow the study of interference of gas injection in the aerobic chamber and injection of biogas in the anoxic chamber. The hydraulic detention time of 1 hour was applied to four types of tracers: sodium chloride, Eosin Y, Bromophenol Blue and Blue Dextran. The injection type applied was pulse injection. Experimental curves of residence time distribution were prepared. For purposes of modeling, uniparametric mathematical models were used to represent flow in the reactor: tanks-in-series model and longitudinal dispersion for closed tanks. The only tracer to provide a good fit to theoretical models was Blue Dextran, and it was subsequently tested for HDT of 1, 3 and 5 hours. Based on the results with this tracer, it can be inferred that RAALF flow pattern tends to 8 to 11 perfect mixing reactors in series.

Keywords: Post-Treatment, RAALF, Hydrodynamic Study.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1- Principais anomalias presentes em escoamentos não ideais – adaptação de Levenspiel (1999).....	23
Figura 2 - Distribuição da curva E em relação ao tempo, à esquerda, e distribuição da curva F em relação ao tempo, à direita.	24
Figura 3 - Gráfico da concentração em função do tempo para um estímulo do tipo pulso ideal.	26
Figura 4 - Gráfico da concentração pelo tempo para um estímulo degrau ideal.	26
Figura 5 - Esquema do Reator Aeróbio-Anóxico de Leito Fixo (RAALF). 1) Recipiente de armazenamento do afluente; 2) Bomba de alimentação do reator; 3) Câmara aeróbia; 4) Câmara anóxica; 5) Entradas para injeção de gás.	38
Figura 6 - Fotografia do aparato experimental utilizada durante ensaio com Dextrana Azul.	38
Figura 7 - Curvas respostas de concentração pelo tempo, obtidas experimentalmente no RAALF, tendo o Cloreto de sódio como traçador ($\theta_h \sim 1$ h) A) Sem injeção de gás; B) Com injeção de gás na câmara superior; C) Com injeção de gás nas duas câmaras.	45
Figura 8 - Curvas respostas de concentração pelo tempo, obtidas experimentalmente no RAALF, tendo a Eosina Y como traçador ($\theta_h \sim 1$ h) A) Sem injeção de gás; B) Com injeção de gás na câmara superior; C) Com injeção de gás nas duas câmaras.	46
Figura 9 - Curvas respostas de concentração pelo tempo, obtidas experimentalmente no RAALF, tendo o Azul de Bromofenol como traçador ($\theta_h \sim 1$ h) A) Sem injeção de gás; B) Com injeção de gás na câmara superior; C) Com injeção de gás nas duas câmaras.	47
Figura 10 – Curvas respostas de concentração pelo tempo, obtidas experimentalmente no RAALF, tendo a Dextrana Azul como traçador ($\theta_h \sim 1$ h) A) Sem injeção de gás; B) Com injeção de gás na câmara superior; C) Com injeção de gás nas duas câmaras.	48
Figura 11 - Curva de distribuição do tempo de residência obtida experimentalmente utilizando o traçador Cloreto de Sódio e modelo de n-reactores de mistura perfeita em série, alta e baixa dispersão.	51
Figura 12 - Curva de distribuição do tempo de residência obtida experimentalmente utilizando o traçador Eosina Y e modelo de n-reactores de mistura perfeita em série, alta e baixa dispersão.	52
Figura 13 - Curva de distribuição do tempo de residência obtida experimentalmente utilizando o traçador Azul de Bromofenol e modelo de n-reactores de mistura perfeita em série, alta e baixa dispersão.	53
Figura 14 - Curva de distribuição do tempo de residência obtida experimentalmente utilizando o traçador Dextrana Azul e modelo de n-reactores de mistura perfeita em série, alta e baixa dispersão.	54
Figura 15 - Curvas respostas de concentração pelo tempo, obtidas experimentalmente no RAALF ($\theta_h \sim 1$ h) - A) sem injeção de gás; B) com injeção de gás nas duas câmaras.	59

Figura 16 - Curvas respostas de concentração pelo tempo, obtidas experimentalmente no RAALF ($\theta h \sim 3 h$) – A) sem injeção de gás; B) com injeção de gás nas duas câmaras.	59
Figura 17 - Curvas respostas de concentração pelo tempo, obtidas experimentalmente no RAALF ($\theta h \sim 5 h$) – A) sem injeção de gás; B) com injeção de gás nas duas câmaras.	60
Figura 18 - Curva de distribuição do tempo de residência obtida experimentalmente e modelos de n-reactores de mistura perfeita em série, alta e baixa dispersão. ($\theta h \sim 1 h$).	61
Figura 19 - Curva de distribuição do tempo de residência obtida experimentalmente e modelos de n-reactores de mistura perfeita em série, alta e baixa dispersão. ($\theta h \sim 3 h$)	62
Figura 20 - Curva de distribuição do tempo de residência obtida experimentalmente e modelos de n-reactores de mistura perfeita em série, alta e baixa dispersão. ($\theta h \sim 5 h$)	62

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 - Características principais dos traçadores e concentração de injeção.	39
Tabela 2 - Condições de operação aplicadas no ensaio experimental (n = número de observações).	40
Tabela 3 - Definição das variáveis utilizadas para a obtenção da função de distribuição do tempo de residência ($E\theta$) pelo tempo de residência médio adimensional (θ).	42
Tabela 4 - Modelos teóricos hidrodinâmicos uniparamétricos.	42
Tabela 5 - Resultados obtidos nos ensaios realizados.	50
Tabela 6 - Coeficientes de correlação obtidos para o ajuste dos modelos teóricos as curvas experimentais obtidas para cada experimento no RAALF para um tempo de detenção hidráulica de 1 hora.	55
Tabela 7 - Parâmetros dos modelos ajustados obtidos para cada experimento no RAALF para um tempo de detenção hidráulica de 1 hora.	57
Tabela 8 - Resultados do tempo de detenção médio para as diferentes condições de aeração, com variância (σ^2) igual a 0,2 para todos os casos.	61
Tabela 9 - Coeficientes de correlação obtidos para o ajuste dos modelos teóricos às curvas experimentais obtidas para cada experimento no RAALF para TDHs de 1, 3 e 5 horas.	63

NOMENCLATURA

C_{in} – Concentração de traçador na solução de injeção do estímulo.

CONAMA – Conselho Nacional do Meio Ambiente.

CSTR – Continuous stirred tank reactor (reator de mistura perfeita).

$C(t)$ – Função da concentração de traçador pelo tempo.

D_{A^oB} – Coeficiente de difusão molecular de um soluto A em um solvente B à diluição infinita.

DBO – Demanda Bioquímica de Oxigênio.

DBO_5^{20} – Demanda Bioquímica de Oxigênio em temperatura de 20°C e para cinco dias de depuração.

DTR – Distribuição do tempo de residência.

$D/\mu L$ – Número de dispersão.

D – Coeficiente de difusão.

D_r – Diâmetro do reator.

$E(t)$ – Função de distribuição do tempo de residência (estímulo pulso).

$F(t)$ – Função de distribuição do tempo de residência (estímulo degrau).

K – constante Boltzmann.

L – Comprimento do reator.

LT – Comprimento total do reator.

LU – Comprimento útil do reator.

M_{in} – Massa de traçador injetada nos ensaios.

M_r – Massa de traçador recuperada nos ensaios.

N – Número de reatores de mistura perfeita em série.

OD – Oxigênio dissolvido.

ODM – Objetivos de desenvolvimento do milênio.

ONU – Organização das Nações Unidas.

RAALF – Reator aeróbio-anóxico de leito fixo.

r_A – Raio atômico da molécula de soluto A.

S = integral da distribuição da concentração durante o ensaio;

T – Temperatura.

t_R – Tempo de residência média.

TDH – Tempo de detenção hidráulica.

UASB – Upflow anaerobic sludge blanket (reator anaeróbio de manta de lodo).

VT – Volume total do reator.

VU – Volume útil do reator.

ν_B - Viscosidade do solvente B.

θ = tempo adimensional;

θ_h – Tempo de detenção hidráulica.

μ – Velocidade de escoamento no reator.

σ^2 – Variância.

Δt_i = intervalo de tempo de medição da concentração.

Sumário

1. INTRODUÇÃO.....	15
2. OBJETIVOS.....	20
2.1. Objetivo Principal	20
2.2. Objetivo Específico.....	20
3. REVISÃO DE LITERATURA	21
3.1. Escoamento não ideal.....	21
3.2. Distribuição do tempo de residência	22
3.3. Métodos experimentais de estímulo e resposta	24
3.3.1. Estímulo do Tipo Pulso	25
3.3.2. Estímulo Tipo Degrau	26
3.4. Modelos Matemáticos	27
3.4.1. Modelo de N-Reatores em Série	27
3.4.2. Modelo de dispersão	28
3.5. Análise das características hidrodinâmicas de reatores e sua aplicação	29
3.6. Difusão em solução líquida diluída	33
3.6.1. Difusão de não eletrólitos	34
3.6.2. Difusão de eletrólitos.....	35
4. MATERIAL E MÉTODOS	37
4.1. Aparato experimental.....	37
4.2. Traçadores	39
4.3. Delineamento experimental	39
4.4. Delineamento matemático.....	41
5. RESULTADOS E DISCUSSÃO.....	45
6. CONCLUSÕES	65
7. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	66

1. INTRODUÇÃO

É sabido que o Brasil ainda apresenta certa deficiência no âmbito do esgotamento e tratamento de efluentes sanitários. Entretanto, o país segue rumo ao desenvolvimento ampliando cada vez mais as áreas atendidas.

De acordo com o Programa das Nações Unidas para o Desenvolvimento em 2010, a cinco anos dos Objetivos de Desenvolvimento do Milênio (ODM), o país precisa acelerar os esforços para cumprir a meta de chegar até 2015 com metade da proporção de pessoas sem esgoto que havia em 1990, como prevêem os ODM. O índice da população urbana com abastecimento de água com canalização interna proveniente de rede geral passou de 82,3%, em 1992, para 91,6%, em 2008, uma evolução dentro do previsto. Já o saneamento básico ainda apresenta muitas inconsistências. Nas grandes cidades a cobertura de coleta de esgotamento sanitário por rede geral ou fossa séptica aumentou mais de 14% desde 1992 e já alcançava 80,5% da população em 2008; no campo, a cobertura nas mesmas condições passou de 10,3%, em 1992, para 23,1% em 2008. Para cumprir a meta estipulada pela ONU, a porcentagem de população sem atendimento de esgotamento sanitário terá de ser 16,95% até 2015. O padrão atual do Brasil (80,5% de moradores urbanos atendidos por saneamento adequado) é inferior ao das áreas urbanas de diversos países, como as de Territórios Palestinos Ocupados (84%), Jamaica (82%) e Filipinas (81%), e pouco superior às de Irã (80%), Angola (79%) e China (74%), segundo dados das Nações Unidas. Apesar do aumento da cobertura, o relatório do Programa das Nações Unidas para o Desenvolvimento acrescenta que a falta de uma solução adequada para o esgoto doméstico ainda atinge cerca de 31 milhões de moradores nas cidades. Contudo, o relatório ainda destaca que o governo brasileiro tem expandido o acesso a água e saneamento básico, investindo no abastecimento de água e esgotamento sanitário, recorrendo a subsídios cruzados para beneficiar famílias de baixa renda.

Dentro desse contexto, destaca-se a importância da ampliação do atendimento da coleta e tratamento de esgotos, fazendo-se necessário aliar eficiência de tratamentos sustentáveis a baixos custos de implantação, operação e manutenção. Sendo assim, os estudos de reatores anaeróbios para tratamento de

águas residuárias merecem atenção, uma vez que são reatores de baixos custos de implantação e que possuem relativa simplicidade operacional; algumas desvantagens de reatores anaeróbios são dificuldades em tolerar cargas tóxicas, liberação de maus odores e necessidade de pós-tratamento.

A partir do início da década de 80, com base em configuração de reator anaeróbio preconizada por Lettinga e colaboradores (Lettinga *et al.*, 1980), houve evolução impressionante do interesse de pesquisadores no desenvolvimento de trabalhos enfocando esse tipo de unidade para tratamento de águas residuárias.

Dentre os reatores anaeróbios, o reator denominado UASB – “Upflow Anaerobic Sludge Blanket Reactor” – ou Reator Anaeróbio de Manta de Lodo, tem aspectos físicos muito simples, que resultam em unidade de fácil execução, proporcionando custos de construção e operação relativamente baixos.

Em meados da década de oitenta, várias estações de tratamento de esgoto sanitário passaram a fundamentar-se em reatores UASB, sendo que o Brasil foi um dos países pioneiros no uso dessa solução. Essa experiência tem demonstrado que a eficiência média desse reator, tratando esgoto sanitário, tem alcançado, preponderantemente, a faixa de 65% a 75%, em termos de remoção de DBO. No entanto, a eficiência de remoção de DBO_5^{20} para sistemas de tratamento de esgoto deve ser de, no mínimo, 80% segundo a legislação brasileira (CONAMA, 2005). Os reatores UASB, mesmo que atingindo significativa remoção da matéria carbonácea dos esgotos, não apresentam eficiência suficiente quanto à remoção de patógenos, implicando em pós-tratamento de seu efluente.

Aparentemente, a concepção original dificilmente levará a eficiência significativamente maior quando se refere ao tratamento de esgoto sanitário. Um fator que demonstra essa afirmação refere-se à velocidade ascensional do meio líquido, a qual é limitada pela natureza dos grânulos ou flocos que constituem a “manta de lodo”, pois aumento excessivo de velocidade pode provocar o “arraste” destes grânulos no efluente.

Considerando-se esse fator, dificilmente poder-se-á reduzir o tempo de detenção hidráulica, de forma considerável, nesse tipo de configuração. O aprimoramento desse tipo de reator é etapa importante na evolução da sua aplicabilidade, já comprovada pelas unidades que se encontram em operação.

A constatação da limitação desses reatores anaeróbios em promover tratamento de esgoto sanitário com eficiência elevada tem exigido que, para se

atender aos limites mais restritivos com relação à qualidade do efluente, seja previsto tratamento complementar do efluente desses reatores, sobretudo no que diz respeito à remoção de nutrientes.

Algumas maneiras de se promover esse tratamento complementar, por via biológica, consistem na utilização de reatores anaeróbios combinados com reatores anaeróbios em série, lagoas, disposição controlada no solo e reatores aeróbios. Também é alternativa para pós-tratamento, o emprego de reatores de leito fixo.

Dentro deste contexto, o enfoque da presente pesquisa é o estudo do escoamento hidrodinâmico do Reator Aeróbio-Anóxico de Leito Fixo (RAALF), de fluxo descendente, uma proposição de mais um sistema alternativo para o pós-tratamento de efluentes de reatores anaeróbios. O RAALF, com relação à remoção de matéria orgânica carbonácea remanescente e nitrogênio, constitui-se como alternativa promissora principalmente devido à sua simplicidade operacional e custos mais baixos, conseguidos com a utilização do biogás produzido no reator UASB como fonte externa de carbono e de elétrons para a desnitrificação. Tal reator tem potencial destacado quando comparado, por exemplo, com as configurações convencionais existentes, pois existe a possibilidade desse reator alcançar a remoção completa de nitrogênio em uma única unidade. Pantoja Filho (2011) utilizou RAALF para pós-tratamento de efluente de UASB, sendo obtida remoção de 98% de matéria carbonácea e de 90% de nitrogênio; o autor concluiu pela viabilidade em se utilizar o biogás produzido no UASB na desnitrificação do RAALF, e observou ainda a produção de um intermediário inconstante (metanol). O reator estudado por Pantoja Filho (2011) mostrou capacidade adicional como um sistema de tratamento de gases (remoção de 100% de sulfeto de hidrogênio e maior que 60% para metano).

As vantagens dos reatores de leito fixo estão devidamente reportadas na literatura, tanto para o tratamento secundário quanto para o tratamento terciário de efluentes (são exemplos de vantagens: possibilidade de manter elevados tempos de retenção celular, condições ambientais aeróbias e anóxicas em uma unidade, exigindo menor área, e gradientes de concentração de oxigênio e substratos favoráveis à nitrificação e desnitrificação); todavia sabe-se que a grande maioria dos reatores contendo biomassa imobilizada tem sido desenvolvida com base em critérios empíricos, sendo que a predominância destes sobre os critérios racionais se deve basicamente à variedade e complexidade dos processos interativos que

ocorrem nestes reatores. Tal fato torna muito dificultoso o estudo de fenômenos fundamentais.

A despeito desse fato, o desenvolvimento de novas configurações de reatores deve, fundamentalmente, subsidiar-se nos critérios racionais de otimização e projeto, abordando fenômenos de transferência de massa, cinética, microbiologia e hidrodinâmica do sistema reacional. A realização de estudos hidrodinâmicos, por sua vez, é obrigatória para que modelos para aumento de escala e projeto sejam obtidos. Sua importância reside no estabelecimento de parâmetros para a simulação, aumento de escala e, principalmente, otimização de reatores contendo biomassa imobilizada. As características de escoamento dos reatores estão ligadas à eficiência e ao desempenho dos mesmos (Nardi, 1997 e de Nardi et al., 1999).

Ademais, estudos detalhados sobre os mecanismos hidráulicos em reatores biológicos permitem: detectar problemas associados a falhas operacionais, de projeto e de aumento de escala; desenvolver modelações matemáticas para caracterizar o escoamento; comparar diferentes configurações de reatores (Zaiat, 2003).

É comum, no âmbito das pesquisas científicas, a aplicação de modelos matemáticos para analisar os aspectos hidrodinâmicos de reatores, contudo, por se tratar de uma nova configuração de reator, se fez necessário um estudo detalhado sobre as características de escoamento do RAALF, principalmente tendo em vista a viabilidade de sua aplicação no pós-tratamento de efluentes de reatores anaeróbios em diferentes escalas, comumente usados nos processos de tratamento de esgoto sanitário nos sistemas de esgotamento brasileiros.

Atualmente o comportamento hidrodinâmico é determinado a partir de basicamente duas abordagens, os modelos uniparamétricos, que interpretam a função DTR por meio de parâmetros simples, como número de reatores de mistura perfeita em série, e a hidrodinâmica computacional que fornece dados mais exatos quanto aos padrões de escoamento (Leclerc et al., 2000). Enquanto a primeira abordagem apresenta-se como uma determinação não exata, a segunda enfrenta limitações devido às dificuldades no entendimento dos complexos procedimentos ocorrentes em reatores.

O estudo hidrodinâmico permite avaliar o escoamento em um sistema, podendo fornecer parâmetros para simulações em reatores, como variações de regime (Carvalho, 2002), para otimização de reatores (Castro, 2010), possibilitando

aumento de escala (Werner, 1995). Permite, ainda, detectar falhas de projeto e operacionais, modelações matemáticas e conseqüentemente a comparação entre diferentes reatores (Zaiat, 2003). No âmbito de sistemas naturais, por exemplo, há casos de estudos hidrodinâmicos correlacionados com variação de sólidos suspensos e turbidez em lagoas (Lopardo, 2002).

Este trabalho apresenta os resultados obtidos para experimentos de estímulo-resposta no RAALF. Foram utilizados quatro traçadores: Cloreto de Sódio, Eosina Y, Azul de Bromofenol e Dextrana Azul com o intuito de determinar o traçador que forneça a resposta mais confiável, com base no ajuste aos modelos teóricos uniparamétricos, a fim de caracterizar o padrão de escoamento do RAALF.

2. OBJETIVOS

2.1. Objetivo Principal

O objetivo precípua deste trabalho foi determinar as características de escoamento em um Reator Aeróbio-Anóxico de Leito Fixo (RAALF), uma nova configuração de reator, utilizada no pós-tratamento de Reator Anaeróbio de Manta de Lodo (UASB), a partir de estímulo-resposta tipo pulso utilizando quatro traçadores de diferentes características, Cloreto de Sódio, Eosina Y, Azul de Bromofenol e Dextrana Azul, em condições de presença ou ausência de injeção de gás.

2.2. Objetivo Específico

Avaliar qual traçador é o mais adequado para os ensaios hidrodinâmicos do reator, além de como suas características influenciam no seu desempenho como traçador durante os ensaios e no ajuste aos modelos matemáticos aqui empregados.

3. REVISÃO DE LITERATURA

Neste capítulo, será apresentada uma revisão da literatura pertinente ao presente estudo. Serão abordados alguns fundamentos de escoamento fora da idealidade, curva de distribuição do tempo de residência, métodos experimentais de estímulo e resposta, modelos matemáticos mais utilizados na caracterização hidrodinâmica em reatores, estudos hidrodinâmicos desenvolvidos até então e suas aplicações, e difusão em solução líquida diluída.

3.1. Escoamento não ideal

Dois tipos de escoamento ideais são conhecidos e empregados em projetos: pistonado e mistura perfeita. Os métodos de projeto baseados nestes modelos de escoamento são relativamente simples e em grande parte dos casos, o escoamento se aproxima com erro desprezível do comportamento ideal. Por outro lado, os projetos que levam em conta os desvios da idealidade são mais complexos. Os desvios podem ser causados pela formação de canais, pelo reciclo de fluido, pelo aparecimento de regiões estagnantes no recipiente, retromistura ou por outros fenômenos não considerados nas hipóteses dos modelos ideais.

Os problemas de escoamento não ideal estão intimamente ligados ao aumento de escala, pois a questão de se partir ou não para as unidades piloto reside em grande parte em possuir o controle de todas as variáveis mais importantes envolvidas no processo. Geralmente, o fator não controlado no aumento de escala é a grandeza da não idealidade do escoamento, e esta, frequentemente, é muito diferente para unidades pequenas ou grandes. Portanto, o desconhecimento desse fator pode levar a erros grosseiros no projeto.

No projeto do reator com escoamento não ideal é necessário saber o que está acontecendo dentro do volume estudado. O ideal é se ter um mapeamento completo da distribuição de velocidade para o fluido, o que é muito difícil de ser obtido. Para superar estas dificuldades, existe um número mínimo de parâmetros que devem ser

determinados a fim de que o projeto seja possível. Em muitos casos, o conhecimento do tempo em que as moléculas individuais permanecem no recipiente, isto é, qual a distribuição do tempo de residência do fluido que está escoando, é suficiente para o projeto.

Nos estudos desenvolvidos por Swaine e Daugulis (1989) e Crespo et al. (1990), nos quais se analisou a retenção de gás e o grau de mistura, foram apontados possíveis desvios da idealidade em biorreatores. Ambos os estudos concluíram pela influência da formação de CO_2 no considerável aumento do grau de mistura.

3.2. Distribuição do tempo de residência

É evidente que elementos de fluido que percorrem diferentes caminhos no reator podem gastar tempos diferentes para passarem através do recipiente. A distribuição destes tempos para a corrente que deixa o recipiente é chamada de distribuição do tempo de residência (DTR) do fluido. Este é um parâmetro fundamental na caracterização de reatores e serve como um parâmetro quantitativo para a avaliação de desempenho no tratamento de efluente (Brandão, 2001).

As curvas DTR são obtidas pela injeção de um composto inerte (traçador) na corrente afluyente em determinado tempo ($t = 0$) e pela medida da concentração desse traçador na corrente efluente em função do tempo. Uma informação importante na prática industrial em reatores é o conhecimento da distribuição de tempos de residência (DTR). Trata-se de um fator importante para se avaliar o comportamento geral de um reator, juntamente com a cinética da reação; a determinação da DTR permite diagnosticar problemas de escoamento no reator.

As principais anomalias são: existência de zonas de estagnação do fluido ou zonas mortas; curto-circuitagem extrema e subpassagem do fluido; existência de canalização, especialmente em operações em contracorrente; dispersão axial em reatores tubulares; segregação, resultante das condições de mistura. A Figura 1 ilustra as possíveis anomalias presentes em escoamentos não ideais.

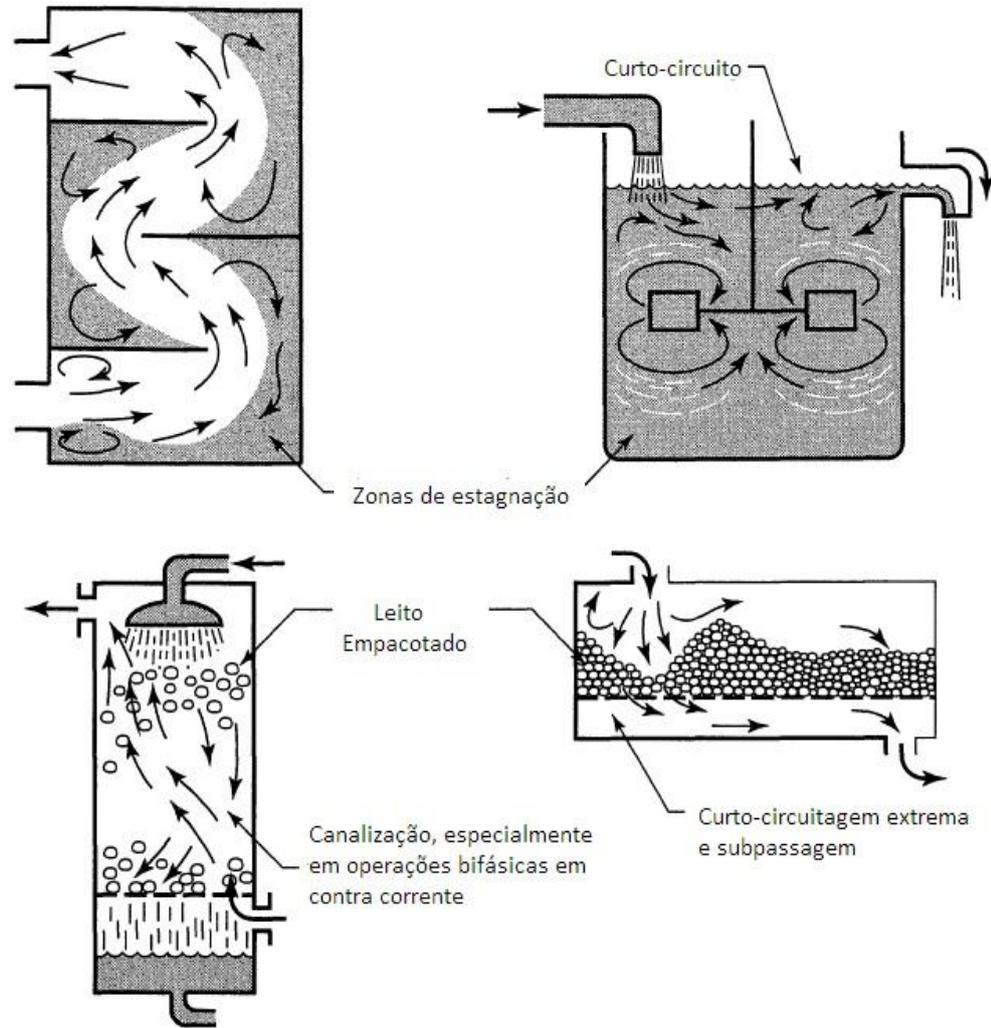


Figura 1- Principais anomalias presentes em escoamentos não ideais – adaptação de Levenspiel (1999).

A quantidade $E(t)$ é chamada de função de distribuição do tempo de residência. Ela é a função que descreve de uma maneira quantitativa em quanto tempo, diferentes elementos de fluido permanecem no reator. A curva F , obtida quando se aplica estímulo em degrau, não é manipulada diretamente para a obtenção dos dados hidrodinâmicos do reator. Na prática, a curva F é transformada na curva DTR (curva E), gerando uma resposta idêntica à obtida quando a injeção se dá na forma de pulso.

Para que as funções E e F sejam relacionadas adequadamente é necessário que se relacione a concentração de saída do reator com a concentração na corrente de entrada por meio da integral de convolução.

Para uma breve ilustração, a Figura 2 representa, genericamente, as curvas E e F.

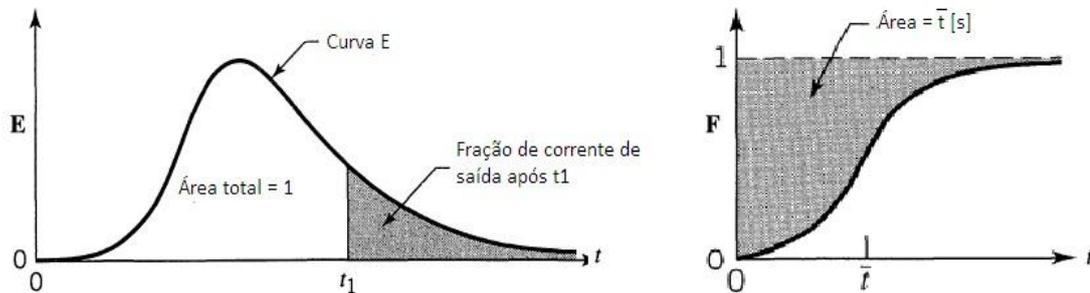


Figura 2 - Distribuição da curva E em relação ao tempo, à esquerda, e distribuição da curva F em relação ao tempo, à direita.

3.3. Métodos experimentais de estímulo e resposta

A forma mais simples e direta de se encontrar a distribuição de tempo de residência é utilizar um traçador físico ou não reativo mais próximo da idealidade, empregando a técnica de estímulo e resposta. A técnica de estímulo e resposta consiste, basicamente, em gerar uma perturbação conhecida em algum ponto do reator, comumente o ponto de entrada de vazão afluyente, e medir a perturbação no ponto de saída da vazão efluente. Vários tipos de experimentos podem ser usados com estímulos do tipo pulso, degrau, periódico ou randômico. Entre estes, o pulso e o degrau são os mais fáceis de serem interpretados. Os ensaios de estímulo-resposta são constantemente utilizados para avaliação da hidrodinâmica, detecção de falhas operacionais e de projeto, otimização de unidades, aumento de escala e comparação entre reatores. Prado (2006) utilizou ensaios estímulo-resposta como investigação preliminar para concepção e estudo de uma unidade compacta para tratamento preliminar de esgoto sanitário composta por separador hidrodinâmico por vórtice e grade fina de fluxo tangencial. Almeida (2010) também utilizou ensaios estímulo-resposta para avaliar as características hidrodinâmicas de reator com leito de biomassa aderida aerado, e a partir daí, analisar o desempenho do reator.

Um traçador ideal consiste naquele que agrega as seguintes características: não reatividade, custos viáveis de aplicação, não adsorção pela matéria orgânica ou leito e paredes do reator, solubilidade no meio estudado, características físicas

similares às do afluente em questão, estabilidade no tempo, apresentar compatibilidade entre a solubilidade e a faixa de leitura dos aparelhos de detecção e baixo coeficiente de difusão molecular, por exemplo. Os isótopos radioativos compreendem os traçadores mais próximos da idealidade; mas é importante ressaltar o fato de apresentarem problemas na disposição do efluente estudado contendo o traçador e com os elevados custos para detecção. Ainda, encontram-se ressalvas na literatura sobre a importância da compatibilidade entre as características do traçador e o efluente a ser analisado, a fim de se obter resultados mais próximos da realidade. Contudo, de acordo com resultados obtidos por Jimenez et al. (1988), a escolha de traçadores com baixo coeficiente de difusão e elevado peso molecular podem aproximar mais os resultados da proposta teórica.

Destarte, os corantes tornam-se traçadores interessantes. Possibilitam uma visualização do fenômeno de transporte durante o escoamento, em geral não apresentam perigos de disposição e os métodos de detecção são relativamente simples e de baixo custo, podendo ser realizados através de métodos colorimétricos (Swaine & Daugulis, 1988). Considerando a massa total necessária para os ensaios, Denbigh e Turner (1984) recomendam o uso de entrada em pulso caso sejam utilizados traçadores perigosos e/ou onerosos.

Estudos sobre o uso de corantes como traçadores foram desenvolvidos por Jimenez et al. (1988) em biorreatores tratando águas residuárias. Foram verificados problemas na análise das curvas DTR, que foram relacionados pelos autores mais com as características de cada traçador do que com os métodos experimentais utilizados. Os traçadores verde de bromocresol, azul de bromofenol, dextrana azul, eosina Y e mordante violeta foram considerados os mais adequados para o caso de tratamento de águas residuárias.

3.3.1. Estímulo do Tipo Pulso

Para uma entrada do tipo pulso, uma quantidade de traçador é repentinamente injetada de uma só vez na corrente de alimentação do reator, em um tempo tão curto quanto possível. A concentração do traçador na corrente efluente é, então, medida ao longo do tempo, obtendo-se a denominada curva C, que relaciona

a concentração com o tempo. A figura 3, a seguir, representa graficamente a curva de concentração pelo tempo para um estímulo tipo pulso ideal.

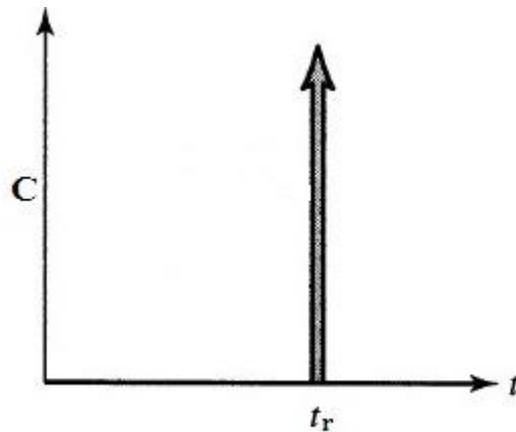


Figura 3 - Gráfico da concentração em função do tempo para um estímulo do tipo pulso ideal.

3.3.2. Estímulo Tipo Degrau

Este tipo de estímulo consiste na introdução de corrente de solução de traçador na alimentação, a qual é mantida durante todo o experimento. A curva-resposta será conseqüentemente, sempre crescente até que se atinja a concentração de traçador aplicada. Na sequência, a figura 4 representa graficamente a concentração pelo tempo para um estímulo tipo degrau ideal.

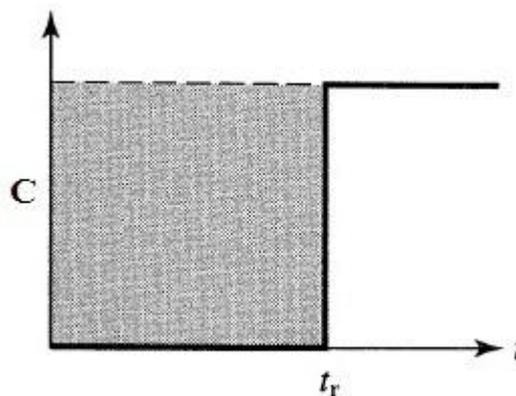


Figura 4 - Gráfico da concentração pelo tempo para um estímulo degrau ideal.

3.4. Modelos Matemáticos

Podemos usar muitos tipos de modelos matemáticos para caracterizar o escoamento em recipientes. Serão abordados neste trabalho os modelos mais simples, uniparamétricos e largamente utilizados.

Segundo Levenspiel (1962), reatores com pequenos desvios do escoamento tubular e leitos empacotados podem ser representados satisfatoriamente pelos modelos de tanques em série e dispersão. O modelo de dispersão tem a vantagem de que todas as correlações para escoamento em reatores reais usam invariavelmente tal modelo, entretanto o modelo de tanques em série é simples, pode ser usado com qualquer cinética e pode ser estendido sem muita dificuldade para qualquer arranjo de compartimentos, com ou sem reciclo.

3.4.1. Modelo de N-Reatores em Série

Esse modelo é baseado no parâmetro unitário (N), que representa o número de reatores de mesmo volume, idealmente agitados, em série, através dos quais o fluido escoar.

Segundo o modelo N-CSTR, quanto maior o valor de N, mais baixo é o grau de mistura e, no caso limite de um número de tanques infinitos, prevalece o escoamento pistonado. Para fluxo pistonado ideal, N deveria ser igual a 50, enquanto valores abaixo de 5 indicariam fluxo pistonado deficiente.

A equação 1 mostra o ajuste para o modelo de n-reatores de mistura perfeita em série

$$E_{\theta} = \frac{N(N\theta)^{N-1}}{(N-1)!} e^{-N\theta} \quad (1)$$

E a variância do modelo de n-reatores de mistura perfeita em série é calculada pela equação 2:

$$\sigma_{\theta}^2 = \frac{1}{N} \quad (2)$$

À medida que o número de tanques em série aumenta, a variância decresce. Para N elevado, a curva DTR torna-se cada vez mais simétrica e aproxima-se da curva normal (gaussiana), característica de escoamento tubular.

Através da comparação das variâncias das curvas C, é possível relacionar os modelos da dispersão e de tanques em série. Para pequenos graus de mistura, $N \geq 10$, o uso de variâncias iguais fornece uma forma exata para comparar os modelos.

3.4.2. Modelo de dispersão

A dispersão longitudinal, por sua vez, indica se no reator ocorre grande ou pequena dispersão no escoamento hidrodinâmico, a qual é representada pela razão $D/\mu L$, denominada número de dispersão, sendo D o coeficiente de difusão, μ a velocidade de escoamento e L o comprimento do reator. O inverso do número de dispersão ($1/(D/\mu L)$) é o conhecido número de Peclet.

O tamanho do número de dispersão indica o grau de mistura. Para tal número igual a zero, o escoamento é tubular, enquanto números muito grandes significam que o sistema é perfeitamente misturado.

Uma vez que a mistura envolve a redistribuição do material por cisalhamento ou por meio de turbilhões, que se repetem inúmeras vezes durante o escoamento, pode-se considerar essas perturbações como sendo de natureza estática análoga à difusão molecular na direção x, dada pela lei de Fick. Portanto, a expressão para o modelo de dispersão é dada pela equação 3 de ajuste para o modelo de dispersão:

$$\frac{dc}{d\theta} = \left(\frac{D}{\mu L}\right) \frac{d^2c}{dz^2} - \frac{dc}{dz} \quad (3)$$

O modelo de dispersão pode ser subdividido em modelo de dispersão de pequena intensidade e modelo de dispersão de grande intensidade.

✓ ***Modelo de dispersão de pequena intensidade, ou Modelo de baixa dispersão:***

Levenspiel & Smith (1957) relatam que a forma do perfil da curva de concentração do traçador não muda significativamente enquanto passa pelo ponto

de observação, caso o número de dispersão seja maior que 100. Assim a curva C ou E não depende das condições de contorno impostas ao reator.

O parâmetro de dispersão e a variância da curva de distribuição de tempos de residência estão relacionados pela equação 4:

$$\sigma_{\theta}^2 = \frac{2}{Pe} \text{ para } Pe \geq 100, \text{ onde } Pe = \frac{\mu L}{D} \quad (4)$$

E a equação 5 mostra o ajuste para o modelo de baixa dispersão:

$$E_{\theta} = \frac{1}{\sqrt{4\pi(D/\mu L)}} \exp \left[\frac{-(1-\theta)^2}{4(D/\mu L)} \right] \quad (5)$$

✓ **Modelo de dispersão de grande intensidade, ou Modelo de alta dispersão:**

Quando o sinal de traçador injetado no sistema é modificado significativamente, a curva obtida será assimétrica, apresentando um prolongamento em forma de cauda. Neste caso, as condições de contorno no ponto de injeção e no ponto de medida influirão na forma da curva C.

Conforme citado por Levenspiel (2000), as experiências mostram que o modelo de dispersão representa bem o escoamento em leitos de enchimento, assim como o escoamento turbulento em tubos.

O parâmetro para tal modelo é o mesmo do modelo de baixa dispersão, e a equação de ajuste para o modelo de alta dispersão está representada por:

$$E_{\theta} = \frac{1}{\sqrt{4\pi(D/\mu L)\theta}} \exp \left[-\frac{(1-\theta)^2}{4\theta(D/\mu L)} \right] \quad (6)$$

3.5. Análise das características hidrodinâmicas de reatores e sua aplicação

Dentro do contexto do aumento de escala de reatores e entendimento das interações que nele acontecem, o estudo hidrodinâmico se mostra como uma ferramenta muito importante.

O principal objetivo do estudo hidrodinâmico é a determinação das curvas de distribuição do tempo de residência do líquido, a partir do qual pode se obter o grau de mistura, dentre outras informações importantes, tais como: zonas mortas, caminhos preferenciais e recirculação interna. As condições de mistura em reatores quaisquer em operação encontram-se entre os modelos de fluxo em pistão e de mistura completa ideal (Levenspiel, 2000). Em um fluxo do tipo pistão ideal o escoamento do fluido ocorre de forma ordenada através do reator, ou seja, não há mistura ou difusão ao longo do caminho de escoamento. Por outro lado, se a concentração de qualquer parâmetro for igual em qualquer ponto do reator tem-se a mistura completa ideal.

A maneira mais comum de realizar o estudo hidrodinâmico é através de testes com traçadores, que podem ser compostos químicos radioativos, fluorescentes, ionizáveis, corantes, dentre outros.

No âmbito do estudo de reatores em regime permanente, Danckwerts (1953) foi um dos precursores em pesquisas na análise de funções de distribuição do tempo de residência estudando os desvios da idealidade em escoamentos. O escoamento em reatores é constantemente classificado como pistonado ou de mistura perfeita, mas segundo Danckwerts (1953), na prática o escoamento não se comporta como esses modelos, fazendo com que o uso dos mesmos possa gerar resultados não muito confiáveis. Isso pode ser explicado pela maneira com que as funções DTR podem ser definidas e mensuradas para esses sistemas. O autor ilustra o uso das funções DTR mostrando como elas podem ser usadas no cálculo de eficiência de reatores. Nesse estudo é mostrado como modelos de escoamento podem ser usados na determinação das funções DTR.

Nauman, E. B. (1969) estudou as análises cinéticas clássicas de distribuição do tempo de residência estendendo-as para reatores agitados em regime transiente. Isso permitiu o estudo de reatores em regime não permanente usando as mesmas considerações de análises cinéticas de reatores com fluxo contínuo.

As pesquisas de estudo e determinação de funções DTR subsidiam a investigação de diversos processos industriais (Leclerc et al., 2000). Segundo o autor, o desenvolvimento da fluidodinâmica computacional implica o aumento da compreensão e otimização desses processos; contudo, considerando que a abordagem de processos industriais complexos ainda agrega dificuldades, a

extensão do conceito das funções DTR apresenta-se como meio alternativo na obtenção de dados hidrodinâmicos, propiciando melhorias a estes processos. Ainda de acordo com Leclerc et al. (2000), como os modelos derivados dos ensaios com traçadores frequentemente consideram reatores elementares simples, tais quais CSTR em série, pistonado com dispersão axial, células de mistura perfeita em troca com zona morta e modelos de compartimentos simples, os resultados são insuficientes para o entendimento dos complexos processos. Para o autor, um melhor entendimento pode ser obtido através da elaboração de uma rede de diversos reatores elementares interligados.

Leclerc et al. (2000) desenvolveram um software para simulação hidrodinâmica de um complexo de compartimentos, possibilitando através da solução da integral de convolução a análise de um sistema em pontos específicos que tenham características de escoamento diferentes uns dos outros. O autor desenvolveu um procedimento genérico para otimização de processos industriais complexos de taxas de fluxo e recirculação inconstantes; foi desenvolvida a função DTR para regimes transientes e gerado automaticamente um modelo de escoamento.

Thackston et al. (1967) avaliaram vários modelos de determinação e análise do coeficiente de dispersão, relativo à mistura longitudinal, e discutiram a aplicabilidade dos mesmos. Foram realizados ensaios hidrodinâmicos através de estímulo-resposta tipo pulso, injetando traçadores em grandes sistemas naturais e criados em laboratório. As metodologias de Levenspiel e Smith (1957) e Harris (1963) foram testadas nos estudos, concluindo que o método dos mínimos quadrados apresentou o menor erro padrão. Os coeficientes para os escoamentos naturais foram compatíveis com as equações derivadas dos dados laboratoriais. Avaliando a influência de zonas mortas no escoamento, os autores ainda criaram um novo modelo de mistura que levasse em consideração tal interferência a fim de gerar resultados mais acurados.

A importância do cuidado na escolha dos métodos de injeção de traçadores foi levantada por Levenspiel e Turner (1970). Se o perfil de velocidade no reator estudado for uniforme, a curva DTR é obtida diretamente, já no caso contrário, o perfil de velocidade deverá ser considerado nos cálculos da mesma.

Levenspiel et al (1970) relataram as possíveis diferenças nas curvas DTR a serem obtidas de reatores com diferentes tipos de escoamentos e difusão desprezível. Os autores utilizaram a técnica de estímulo resposta tipo pulso para mostrar as diferentes curvas obtidas e a relação das mesmas com o modo com que o traçador é distribuído durante o escoamento e como isso é medido.

Em pesquisa de Heertjes e Van Der Meer (1978) para descrever o escoamento de um reator anaeróbio de fluxo ascendente em escala piloto tratando água residuária, foram realizados ensaios de estímulo resposta e lítio como traçador. Verificou-se a distinção entre três zonas no reator: em uma primeira foram detectadas duas regiões de mistura perfeita, havendo caminhos preferenciais e reciclo; na segunda zona, verificou-se mistura perfeita; por fim, em uma terceira zona foi identificado escoamento pistonado. A partir dos resultados e análises obtidas, os autores propuseram o aumento da escala do reator para real (volume de 200 m³), recomendando aumentar o diâmetro do reator e manter a mesma altura do reator em escala piloto.

Seguindo as recomendações de Heertjes e Van Der Meer (1978), Heertjes et al. (1982) continuaram os estudos anteriores, sendo construído o reator em escala real previamente definido. Os autores analisaram as curvas DTR do reator em escala real e do reator em escala piloto desenvolvido em 1978, realizando ensaios hidrodinâmicos com o traçador cloreto de lítio. Heertjes et al.(1982) concluíram que o reator em escala piloto apresentou melhor ajuste ao modelo de três tanques de mistura perfeita; já o reator em escala real se ajustou melhor ao modelo de dois tanques de mistura perfeita. Tal constatação foi justificada pela diferença da proporção da altura do leito de lodo em ambos os reatores, além do fato de o reator em escala real produzir muito mais volume de lodo.

Os estudos de Heertjes e Van Der Meer (1978) e Heertjes et al. (1982) mostraram que a análise hidrodinâmica permite o aumento de escala de reatores sem perder a eficiência, além disso indicaram que a relação entre o diâmetro do reator e a altura do leito de lodo, bem como a quantidade de lodo produzido, afetam o ajuste aos modelos matemáticos de escoamento.

Carvalho et al. (2008) utilizou estudos hidrodinâmicos para analisar interferências de variações cíclicas senoidais da vazão afluyente. Foi utilizada Eosina Y como traçador e os modelos de dispersão de reatores de mistura perfeita em

série. Os autores concluíram que para vazão média afluente constante o escoamento no reator se aproximava de mistura perfeita, enquanto que quando aplicadas interferências de variações cíclicas senoidais da vazão afluente, o fluxo se aproximava do pistonado.

3.6. Difusão em solução líquida diluída

O entendimento do fenômeno de difusão efetiva de um soluto, eletrólito ou não, em um solvente líquido apresenta alta complexidade. Ao contrário do fenômeno de difusão em meio gasoso, no caso dos líquidos não há uma teoria abrangente sobre todas as particularidades. Com isso, o que temos é a base de várias teorias, como a teoria hidrodinâmica, do salto energético e os modelos advindos da mecânica estatística e da termodinâmica dos processos irreversíveis.

A maior dificuldade em determinar o mecanismo de difusão em líquidos encontra-se em definir as estruturas moleculares do soluto e do solvente, que por sua vez relacionam-se com as forças intermoleculares do fenômeno difusivo. Destarte torna-se complexa a definição dos coeficientes de difusividade para solutos em meio líquido.

Dentre as teorias acima citadas, a mais difundida pela literatura para compreensão e quantificação da difusão efetiva é a teoria hidrodinâmica, que também apresenta relativa simplicidade do entendimento das forças em ação de um sistema.

Durante a elaboração da presente pesquisa surgiram algumas questões sobre a influência da difusão no ajuste aos modelos estudados. Uma vez que os ensaios foram realizados conservando as mesmas características de operação e foram verificadas respostas discrepantes variando com os traçadores utilizados, destaca-se a possibilidade da alta influência das características do traçador nas respostas obtidas. No caso, o fenômeno dispersivo chamou atenção, inclusive trazendo à tona a sugestão de que se realize pesquisa similar à presente, mas com enfoque na influência e determinação da dispersão de diferentes traçadores.

Em seguida apresenta-se uma breve explanação sobre o fenômeno de difusão em líquidos, conforme Cremasco (1998).

3.6.1. Difusão de não eletrólitos

Um soluto eletrólito é aquele que se decompõe em íons em contato com o solvente, os quais são transportados por difusão no sistema. Já um soluto não eletrólito é aquele que não se dissolve em íons quando em contato com a solução líquida, ocorrendo o transporte da molécula (molécula-soluto) como um todo no meio.

Uma solução diluída é aquela em que a concentração, ou fração molar, do soluto tende a zero no sistema em que ocorre a difusão, ou seja, em comparação com a fração molar do solvente, há quase ausência de soluto. Em se tratando de sistemas compreendendo soluções diluídas, podemos considerar a existência de uma força que movimenta o soluto no meio; a ação das colisões das moléculas do solvente resulta no transporte das moléculas do soluto, em outras palavras, as moléculas do soluto são movimentadas devido ao arraste causado pelas moléculas de solvente.

Através de relações matemáticas de diferentes teorias, podemos obter a equação 7 que determina o coeficiente de difusão de um soluto:

$$D_{A^{\circ}B} = \frac{kT}{6\pi\mu_B r_A} \quad (7)$$

onde o “ \circ ” representa a diluição infinita do soluto A no solvente B, e a relação é conhecida como equação de Stokes-Einstein; μ_B = viscosidade do solvente B; r_A = raio atômico do soluto A. Ainda, $D_{A^{\circ}B}$ é dado em cm^2/s , μ_B em cp (centipoise), temperatura em K (kelvin) e o raio do soluto (r_A) em Å (angstrom).

Pode-se inferir que o movimento de A ($D_{A^{\circ}B}$) é devido à agitação térmica de B (kT), fenômeno conhecido como movimento browniano. O movimento browniano é consequência do impacto das moléculas de B nas moléculas de A, que passam a adquirir cinética média de B, que por sua vez traduz-se em arraste.

Um grande problema é a determinação do raio da molécula do soluto. Como alternativas disseminadas na literatura, temos o uso da relação entre o raio e volume da partícula ($r_A \propto V_A^{1/3}$) e o uso do raio de giro da molécula, por exemplo.

Ainda que com essa dificuldade, a expressão de Stokes-Einstein é importante pois permite fornecer quantificação adequada para as forças intermoleculares que determinam o mecanismo da difusão em líquidos diluídos. Ainda, tem sua importância já que serve como base para estabelecer correlações experimentais.

Fica claro então, que as características do solvente e soluto analisados são determinantes na quantificação da difusão. Sendo assim, o conhecimento dessas características para o meio a ser estudado em um reator e para o traçador a ser empregado nos ensaios de estímulo-resposta pode fornecer subsídios para um melhor entendimento da análise hidrodinâmica, podendo evitar erros de interpretação de ajustes.

3.6.2. Difusão de eletrólitos

Como os eletrólitos se dissolvem em forma de íons, a velocidade do mecanismo deve variar para cada íon de acordo com seu tamanho. Além disso, a velocidade do mecanismo de difusão torna-se mais elevada para os íons se movimentando do que para o transporte da molécula do eletrólito. Para essas velocidades, são descritas analogamente à teoria de Stokes-Einstein:

Similarmente aos cálculos desenvolvidos para obtenção dos coeficientes de difusão de não eletrólitos, foram desenvolvidas relações para obtenção do coeficiente para eletrólitos. No caso do Cloreto de Sódio, encontramos o coeficiente de difusão à diluição infinita em água a 25°C tabelado, de valor igual a: $D_A^\circ = 1,612 \text{ cm}^2/\text{s} \cdot 10^5$.

A expressão para cálculo do coeficiente segue analogamente as relações para não eletrólitos, mas levando em consideração a presença de diferentes íons e as valências dos mesmos, resultando na seguinte expressão dada pela equação 8:

$$D_A^\circ \equiv \left[\frac{(|z_1|+|z_2|)D_1D_2}{(|z_1|D_1+|z_2|D_2)} \right] \quad (8)$$

Como a difusão fica determinada pela influência de cada íon em separado, os eletrólitos acabam resultando em coeficientes de difusão maiores.

No âmbito da determinação de curvas DTR para análise do comportamento hidráulico de reatores, o efeito da difusão vem sendo amplamente discutido na literatura.

Em experimentos para avaliação hidrodinâmica através de técnicas de estímulo-resposta com uso de traçadores, comumente a curva DTR obtida apresenta uma característica de decaimento vagaroso, incompatível com os modelos matemáticos. A curva apresenta um fenômeno conhecido como fenômeno de cauda, que através de estudos variando os sistemas analisados, foi atribuído a diversos fatores, variando entre adsorção do traçador no leito e paredes do reator, curto-circuitagem, zonas mortas e produção de gases. Contudo, em estudos de Stevens et al. (1986), Jimenez et al. (1988), De Nardi et al. (1999) e Thompson e Worden (1992), os autores atribuíram o fenômeno de cauda ao mecanismo de difusão do traçador durante a passagem do sinal pelo reator.

Destarte, o uso de traçadores não eletrólitos e de elevado raio molecular, como é o caso da Dextrana Azul que é encontrada na forma de grandes cadeias poliméricas, torna-se atrativo quando o objetivo é diminuir os desvios causados nas análises da DTR.

4. MATERIAL E MÉTODOS

4.1. Aparato experimental

Os experimentos foram realizados utilizando basicamente o aparato experimental representado na Figura 5. O RAALF possuía as seguintes dimensões: comprimento total (LT) de 100 cm, comprimento útil (LU) de 85 cm, diâmetro (Dr) de 9,5 cm, que resultam uma relação LT/Dr de 10,5 e LU/Dr de 8,9. O reator possuía um volume total (VT) de 7080 mL, e possuía escoamento do tipo descendente. Também havia dois pontos de injeção de gás no reator, o primeiro situado à 42,5 cm do topo (com a finalidade de suprir gás para a câmara superior, com VT ~ 2480 mL) e o segundo à 92,5 cm do topo (com a finalidade de suprir gás para a câmara inferior, com VT ~ 3540 mL). Para aeração foram utilizadas duas bombas de aquário, cujas vazões foram medidas em um rotâmetro. Cada bomba resultou em uma vazão de aproximadamente 60L/h para aplicação em cada câmara.

O reator foi empacotado com espuma de poliuretano com 5 mm de aresta, densidade aparente de $0,023 \text{ g.cm}^{-3}$, sendo que o arranjo da espuma no leito proporcionou uma porosidade do leito aproximada de 60%. Os ensaios foram realizados à temperatura ambiente ($25 \pm 1^\circ\text{C}$).

Na sequência a figura 5 apresenta o esquema do aparato experimental utilizado.

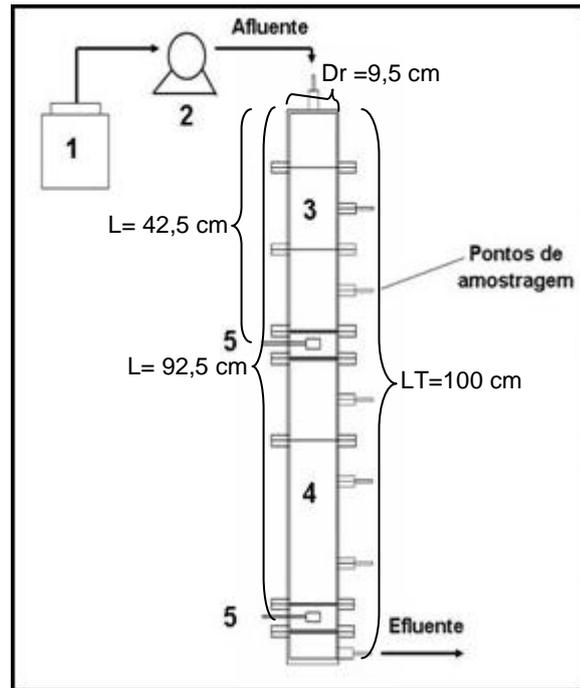


Figura 5 - Esquema do Reator Aeróbio-Anóxico de Leito Fixo (RAALF). 1) Recipiente de armazenamento do afluente; 2) Bomba de alimentação do reator; 3) Câmara aeróbia; 4) Câmara anóxica; 5) Entradas para injeção de gás.

A seguir, a figura 6 apresenta uma fotografia do aparato experimental utilizado. A fotografia foi capturada durante ensaio realizado com a Dextrana Azul.



Figura 6 - Fotografia do aparato experimental utilizado capturada durante ensaio com Dextrana Azul.

4.2. Traçadores

Os traçadores utilizados neste trabalho foram os seguintes: Cloreto de Sódio, Eosina Y, Azul de Bromofenol e Dextran Blue (Tabela 1). Esses traçadores já foram avaliados em outros trabalhos como Jimenez *et al.* (1988), De Nardi *et al.* (1999) e Lima (2001). A escolha dos traçadores de forma a selecionar traçadores com diferentes características. Foram levados em consideração os custos acessíveis à presente pesquisa, solubilidade no meio e diferentes coeficientes de difusão variando entre traçador mais barato e de elevado coeficiente de difusão, o Cloreto de Sódio, e de custo mais elevado e com coeficiente de difusão muito baixo, a Dextrana Azul. Ressalta-se aqui que tal avaliação se deu em reatores com fluxo ascendente e em fluxo horizontal, portanto trata-se da primeira avaliação de tais compostos em reator de fluxo descendente.

Tabela 1 - Características principais dos traçadores e concentração de injeção.

Traçador	Massa Molecular (g/mol)	Concentração de injeção do traçador (C _{in}) (mg/L)	Comprimento de onda (λ) (nm)
Cloreto de Sódio	58	1250	-
Eosina Y	692	250	540
Azul de Bromofenol	669	100	310
Dextrana Azul	2 x 10 ⁶	15	650

4.3. Delineamento experimental

O experimento consistiu de uma série de estudos com traçadores sob diferentes condições de operação (Tabela 2). Tais estudos de avaliação dos

traçadores foram conduzidos a um tempo de detenção hidráulica (θ_h) de, aproximadamente, 1 hora. A Dextrana Azul ainda foi avaliada a tempos de detenção hidráulica de 3 e 5 horas. É importante ressaltar que os ensaios foram realizados em condições similares de oxigênio dissolvido (OD), para cada condição de injeção de gás (sem, com injeção na câmara superior e com injeção nas duas câmaras), a fim de permitir boa precisão quando da avaliação dos resultados entre as diferentes operações (sem, com injeção na câmara superior e com injeção nas duas câmaras).

Tabela 2 - Condições de operação aplicadas no ensaio experimental (n = número de observações).

Traçador	Injeção de gás	n	OD (mg/L)
Cloreto de Sódio	Sem	3	2,4
	Superior	3	3,5
	Dupla	3	4,2
Eosina Y	Sem	3	2,5
	Superior	3	3,5
	Dupla	3	4,2
Azul de Bromofenol	Sem	3	2,1
	Superior	3	3,4
	Dupla	3	3,9
Dextrana Azul	Sem	3	2
	Superior	3	3,7
	Dupla	3	4,5

Os ensaios realizados foram do tipo estímulo-resposta (função pulso). Precauções foram tomadas no sentido de garantir que a injeção do traçador fosse a mais próxima possível de um pulso ideal. O volume da solução do traçador foi muito pequeno comparado ao volume total do reator e o tempo de injeção também foi curto quando comparado com o tempo de detenção hidráulica (injeção de 50 mL e tempo de injeção de 7 segundos).

As concentrações de traçadores utilizadas foram baseadas na solubilidade dos mesmos, havendo o cuidado de permitir sua detecção nas análises colorimétricas.

Para a leitura das absorvâncias dos traçadores corantes (Eosina Y, Azul de Bromofenol e Dextrana Azul) foi utilizado o espectrofotômetro DR-4000 da Hach®.

O cloreto de sódio, particularmente, foi detectado a partir da medida da condutividade. Para tanto, foi utilizado um aparato composto por sonda para detecção de condutividade, acoplada a um transdutor CBL da *Texas Instruments*, que por sua vez foi acoplado a uma calculadora modelo TI-89 de mesma marca.

As amostras de efluente foram coletadas em intervalos de tempo regulares de acordo com o tempo de detenção hidráulico aplicado. Os dados dos ensaios foram ajustados com auxílio do software *Microcal Origin 6.0*. O tempo total de ensaio foi o equivalente a três vezes o θ_h teórico avaliado, ou seja, aproximadamente 3 horas.

4.4. Delineamento matemático

A análise dos dados incluiu a determinação dos termos definidos nas Tabelas 3 e 4, de acordo com Levenspiel (2000).

Tabela 3 - Definição das variáveis utilizadas para a obtenção da função de distribuição do tempo de residência ($E\theta$) pelo tempo de residência médio adimensional (θ).

Variável	Definição
E_i	C_i / S
S	$\sum C_i \Delta t_i$
t_R	$\frac{\sum t_i C_i \Delta_i}{\sum C_i \Delta_i}$
θ	t / t_R
E_θ	$t_R E_i$
σ^2	$\frac{\sum t_i^2 C_i}{\sum C_i} - t_R^2$
σ_θ^2	σ^2 / t_R^2

Tabela 4 - Modelos teóricos hidrodinâmicos uniparamétricos.

Modelo	Parâmetro	Equação
Baixa Dispersão	$\sigma_\theta^2 = (2D/\mu L) - \left[2(D/\mu L)^2 (1 - \exp^{-\mu L/D}) \right]$	$E_\theta = \frac{1}{\sqrt{4\pi(D/\mu L)}} \exp \left[-\frac{(1-\theta)^2}{4(D/\mu L)} \right]$
Alta Dispersão	$\sigma_\theta^2 = (2D/\mu L) - \left[2(D/\mu L)^2 (1 - \exp^{-\mu L/D}) \right]$	$E_\theta = \frac{1}{\sqrt{4\pi(D/\mu L)}} \exp \left[-\frac{(1-\theta)^2}{4\theta(D/\mu L)} \right]$
CSTR em Série	$N = 1/\sigma_\theta^2$	$E_\theta = \frac{N(N\theta)^{N-1}}{(N-1)!} e^{-N\theta}$

Onde,

E_i = concentração adimensional no tempo i (parametrização de valores até o valor unitário);

C_i = concentração experimental no tempo i ;

S = integral da concentração durante o ensaio;

Δt_i = intervalo de tempo de medição da concentração C_i ;

t_R = tempo de residência médio;

θ = tempo adimensional;

E_θ = concentração adimensional;

σ^2 = variância;

σ_θ^2 = variância adimensional;

D = coeficiente de difusão;

μ = velocidade de escoamento no reator;

L = comprimento do reator;

N = número de reatores de mistura perfeita em série.

A concentração pelo tempo foi obtida a partir da relação com a absorvância verificada em espectrofotômetro para os traçadores Eosina Y, Azul de Bromofenol e Dextrana Azul, e com a condutividade obtida a partir do aparato Texas Instruments® para o Cloreto de Sódio, já citados anteriormente.

Nas leituras em espectrofotômetro foram necessárias calibrações para cada traçador, cujas equações obtidas para as curvas de tais calibrações são apresentadas a seguir (equação 9: relação entre absorvância e concentração obtida na calibração com Eosina Y; equação 10: relação entre absorvância e concentração obtida na calibração com Azul de Bromofenol; equação 11: relação entre absorvância e concentração obtida na calibração com Dextrana Azul)

$$C = 216,39 * \text{absorvância} + 0,7807 \quad (9)$$

$$C = 20,964 * \text{absorvância} - 3,0054 \quad (10)$$

$$C = 207,58 * \text{absorvância} - 0,3358 \quad (11)$$

Já no caso do Cloreto de Sódio, a concentração era obtida diretamente pelo equipamento que já relacionava condutividade e concentração.

Com ajuda do programa Excel, foram construídas tabelas com os seguintes dados: tempo, concentração, C^*t , E , $t^2 \cdot C$, Q , $Q \cdot C$, θ e E_θ . Em seguida foram calculados $\sum t$, $\sum C$, $\sum C^*t$, Δt , tR , $\sum t^2 \cdot C$, σ^2 e σ_θ^2 . Também foi calculada a massa de traçador injetada e recuperada através da relação entre vazão e concentração. Por fim, através das variâncias foram obtidos os parâmetros dos modelos.

Foram elaboradas curvas de concentração pelo tempo ($C \times t$), curvas de distribuição do tempo de residência (Curva E) como função do tempo adimensional (θ), bem como a variância (σ^2) foi calculada para cada experimento. Também foram utilizados modelos de N -reatores de mistura completa em série e de dispersão longitudinal para tanques fechados. O modelo de N -reatores em série fornece uma idéia sobre o comportamento do reator se este fosse constituído por uma série de reatores de mistura completa. O número de reatores é apresentado pelo N . A dispersão longitudinal, por sua vez, indica se no reator ocorre grande ou pequena dispersão no escoamento hidrodinâmico. Isso está representado pela razão D/uL , denominada número de dispersão, sendo D o coeficiente de difusão, u a velocidade de escoamento e L o comprimento do reator. Tal parâmetro foi calculado a partir da variância das curvas experimentais (Levenspiel, 2000).

A partir da análise de correlação através de função do Excel, foram obtidos os coeficientes de correlação entre os dados experimentais e os modelos analisados.

5. RESULTADOS E DISCUSSÃO

Nas Figuras 7 a 10 estão dispostos os gráficos de concentração (C) pelo tempo (t) para cada traçador e condição de aeração estudada.

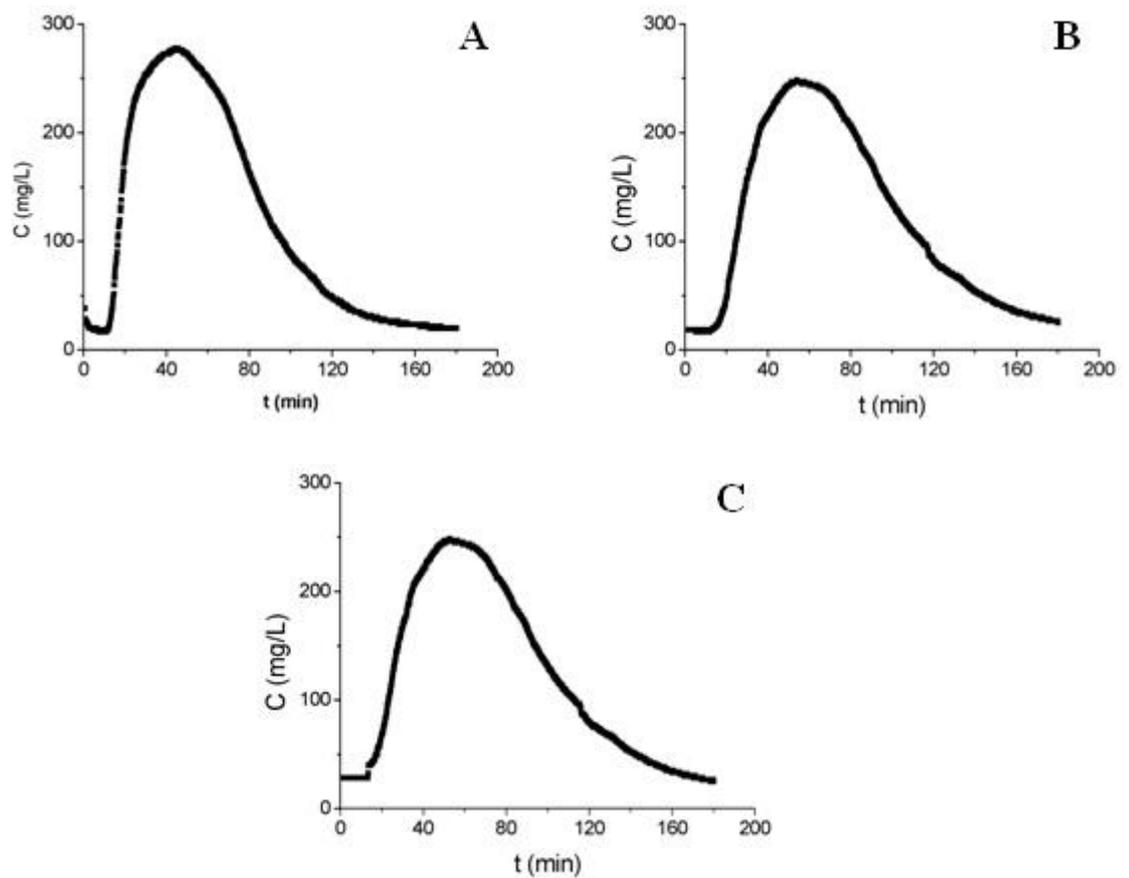


Figura 7 - Curvas respostas de concentração pelo tempo, obtidas experimentalmente no RAALF, tendo o Cloreto de sódio como traçador ($\theta_h \sim 1$ h) A) Sem injeção de gás; B) Com injeção de gás na câmara superior; C) Com injeção de gás nas duas câmaras.

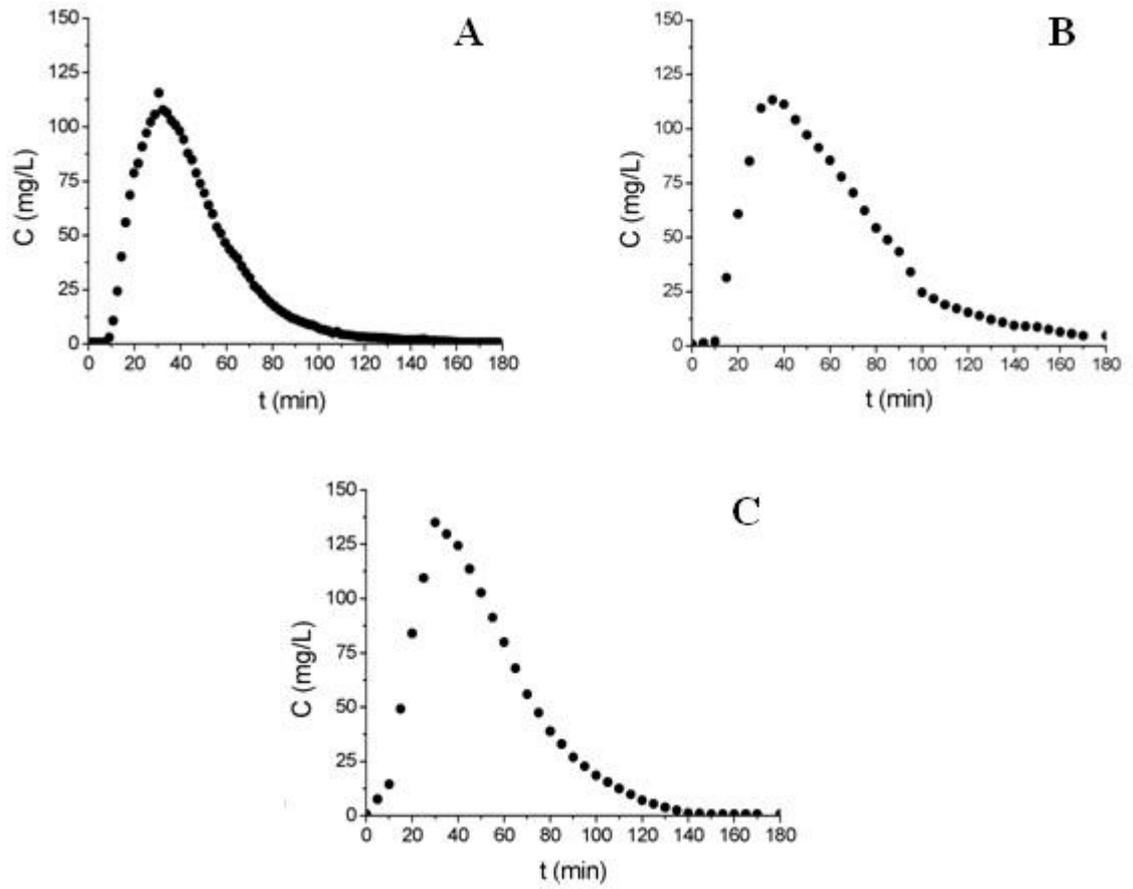


Figura 8 - Curvas respostas de concentração pelo tempo, obtidas experimentalmente no RAALF, tendo a Eosina Y como traçador ($\theta_h \sim 1$ h) A) Sem injeção de gás; B) Com injeção de gás na câmara superior; C) Com injeção de gás nas duas câmaras.

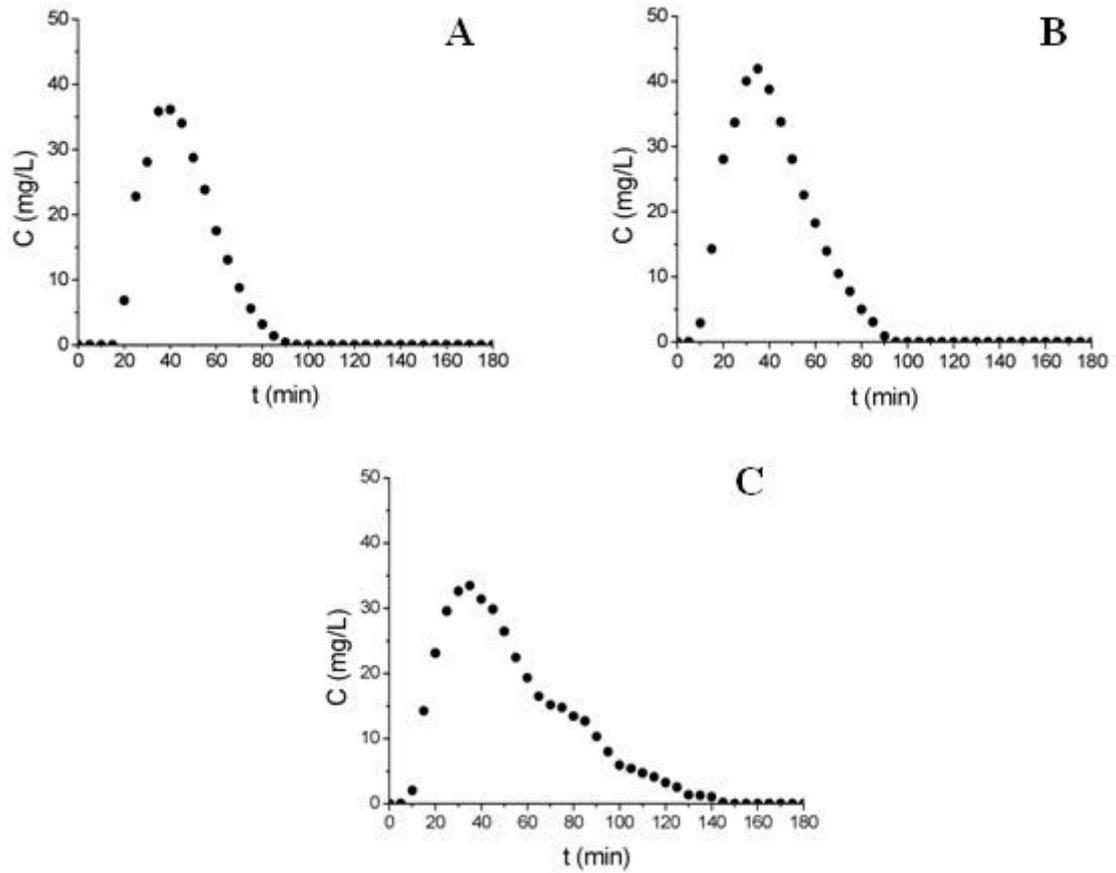


Figura 9 - Curvas respostas de concentração pelo tempo, obtidas experimentalmente no RAALF, tendo o Azul de Bromofenol como traçador ($\theta_h \sim 1$ h) A) Sem injeção de gás; B) Com injeção de gás na câmara superior; C) Com injeção de gás nas duas câmaras.

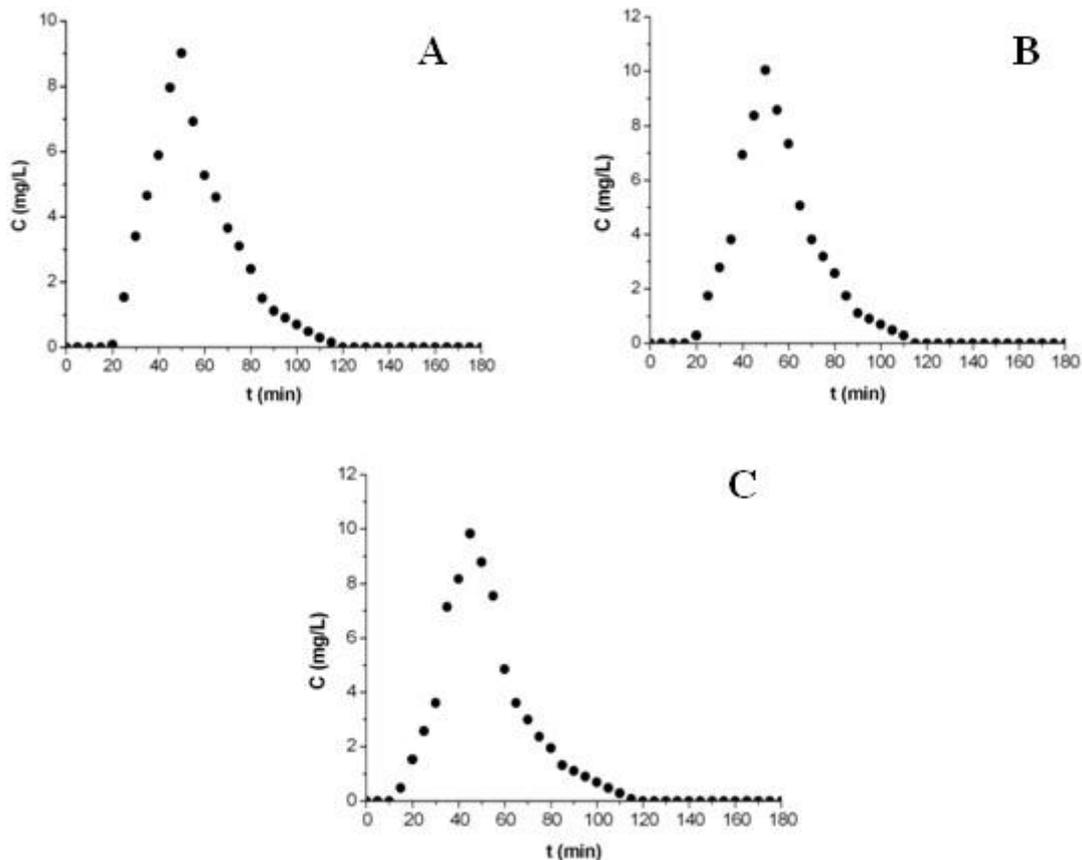


Figura 10 – Curvas respostas de concentração pelo tempo, obtidas experimentalmente no RAALF, tendo a Dextrana Azul como traçador ($\theta_h \sim 1$ h) A) Sem injeção de gás; B) Com injeção de gás na câmara superior; C) Com injeção de gás nas duas câmaras.

De acordo com os gráficos das Figuras 7 a 10, pode-se notar que o efeito de cauda foi percebido nos ensaios realizados com todos os traçadores e em todas as condições experimentais (com e sem aeração), com exceção da Dextrana Azul. As curvas com cauda prolongada refletem o decaimento vagaroso da concentração detectada na saída. Turner (1964) desenvolveu estudos hidrodinâmicos utilizando o traçador cloreto com entrada em degrau para analisar a DTR de reator de leito fixo, com esferas de vidro e resina de troca iônica como recheio. O autor também observou a formação de cauda, e atribuiu o fenômeno à existência de zonas mortas e adsorção do traçador. Stevens et al. (1986) testaram compostos nitrogenados e rodamina WT como traçadores em reator de leito fluidificado, sendo observada a formação de cauda com ambos os traçadores, efeito atribuído pelos autores ao mecanismo de difusão dos traçadores no leito do reator. Este fenômeno também foi notado por Jimenez *et al.* (1988) e De Nardi *et al.* (1999), que testaram, dentre

outros, traçador altamente resistente à adsorção e de elevado peso molecular, obtendo ajustes adequados às curvas, indicando que o efeito da cauda se dá devido aos efeitos da difusão molecular.

Stevens et al. (1986), Jimenez et al. (1988) e De Nardi et al. (1999) atribuíram o efeito de cauda ao processo de difusão do traçador no leito do reator, fluidificado ou poroso. Em um primeiro momento, antes da injeção de traçador, a concentração do mesmo é nula dentro do reator. Com a passagem da concentração de traçador, é formado um gradiente que permite a difusão do traçador para o leito fluidificado ou para os poros do leito. Quando do fim da passagem do traçador, a concentração no caminho de fluxo do reator diminui e o gradiente é invertido, difundindo o traçador para o caminho inverso, o que proporciona um decaimento vagaroso do mesmo na detecção na saída. Yang et al. (1990) observou efeito similar em estudos com reator ascendente de leito fixo, contendo partículas porosas, com correntes de gás e líquido; ainda, os autores observaram a influência da dispersão axial.

Thompson e Worden (1992) também verificaram o efeito da dispersão na determinação da DTR. Os autores utilizaram cloreto de cálcio como traçador em reator trifásico de leito fluidificado com leito poroso, e compararam os números de Peclet calculados considerando ou não o mecanismo de difusão no material de recheio. Quando o efeito difusivo não foi considerado no modelo, observou-se que o número de Peclet era subestimado.

Também é possível notar que a injeção de gás intensificou tal efeito. Kennedy e Droste (1984) estudaram a DTR de reatores anaeróbios de filme fixo estacionário descendente com injeção tipo pulso. Os autores verificaram que o escoamento no reator se aproximou ao de reatores de mistura perfeita, e conferiram a mistura no reator em parte ao efeito do gás.

Young e Young (1988) realizaram estudos hidrodinâmicos em filtro anaeróbio de fluxo ascendente com cloro-36 como traçador. Os ensaios foram realizados variando as condições do sistema: filtro sem recheio, filtro com recheio de blocos de PVC envoltos por camada de Agar e ensaio com simulação de produção de gás através da injeção de ar comprimido na entrada do reator. Dentre as conclusões, os autores apontaram que a presença de recheio aproxima mais o escoamento ao modelo plug-flow e que a injeção de gás aumenta o grau de mistura no reator.

Ressalta-se que a utilização de diferentes traçadores resulta em diferentes curvas-resposta mesmo em se tratando de ensaios realizados com mesmas condições de operação. Isto se deve às características intrínsecas de cada traçador.

De acordo com a Tabela 5, pode ser observado que houve uma oscilação considerável do tempo de residência médio (tR), com o incremento da injeção de gás, exceto pelos ensaios realizados com a Dextrana Azul. Nos ensaios realizados com este traçador, notou-se que a injeção de gás não alterou os valores de tR. Comparativamente dentre os traçadores, verifica-se também que há variação considerável, sendo que o traçador que mais se aproximou de tR foi a Dextrana Azul.

Observa-se que o traçador Cloreto de Sódio foi que o que apresentou menor percentual de recuperação, o qual ficou em torno de 65%. Por outro lado, a Dextrana Azul não apresentou este problema, pois mais de 90% da massa injetada foi recuperada em todos os ensaios.

Tabela 5 - Resultados obtidos nos ensaios realizados.

Traçador	Injeção de gás	tR (min)	Min (mg)	Mr (mg)	Mr / Min
Cloreto de Sódio	Não	63,7	1250	815	0,65
	Simples	76,1		842	0,66
	Dupla	74,3		834	0,67
Eosina Y	Não	45,6	250	192	0,64
	Simples	60,8		236	0,85
	Dupla	49,9		233	0,81
Azul de Bromofenol	Não	44,6	100	52	0,52
	Simples	41		66	0,66
	Dupla	52,8		74	0,74
Dextrana Azul	Não	55,2	15	12	0,82
	Simples	55,4		13	0,90
	Dupla	51,4		14	0,91

Onde:

tR = tempo de residência médio;

M_{in} = massa de traçador injetada (vazão afluyente);

M_r = massa de traçador recuperada na saída (vazão efluente);

M_r/M_{in} = relação entre massa recuperada e injetada (recuperação de massa);

Nas Figuras 11 a 14 estão apresentadas as curvas típicas de distribuição do tempo de residência obtidas para cada traçador e as curvas dos modelos n-reatores de mistura perfeita em série, alta e baixa dispersão.

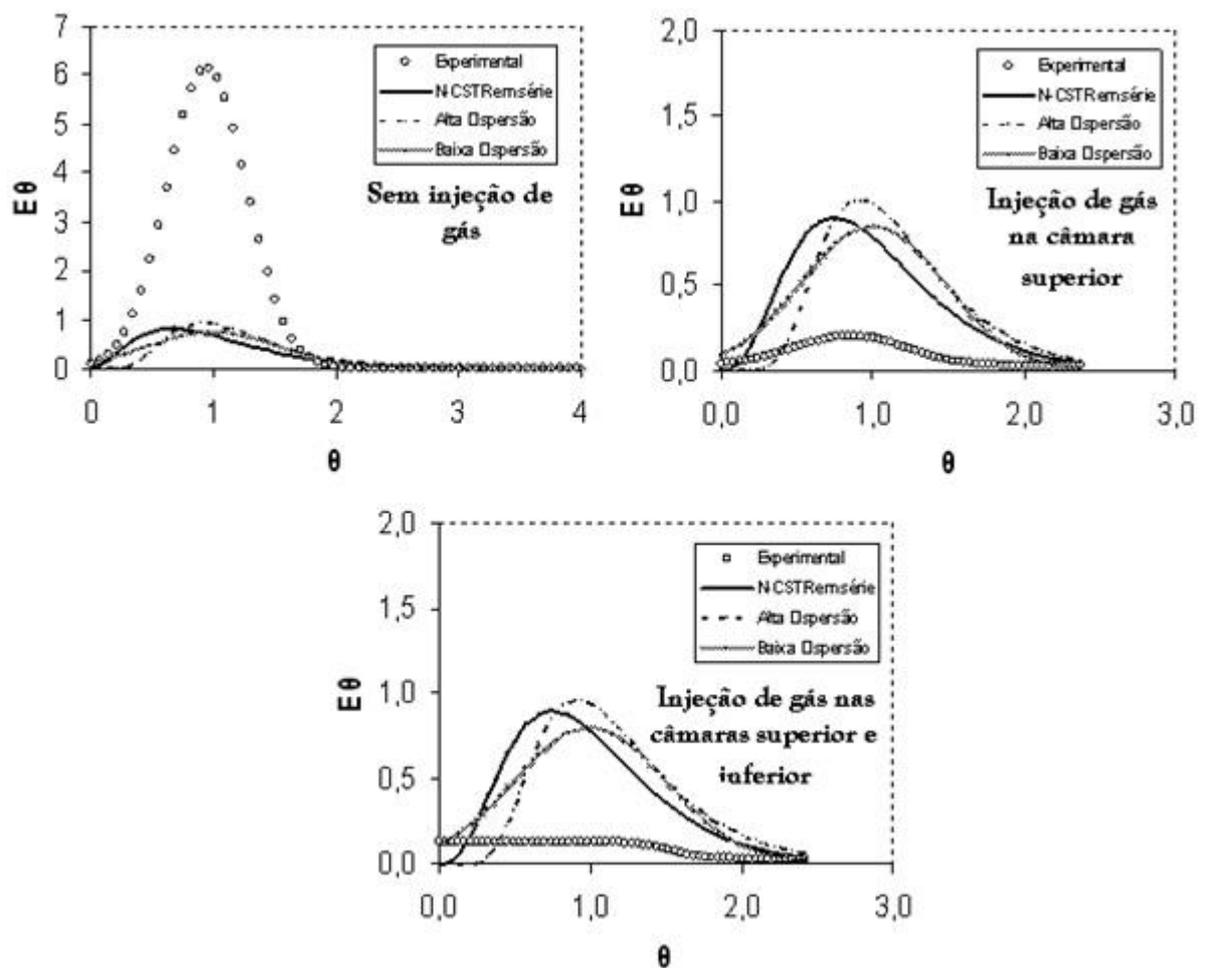


Figura 11 - Curva de distribuição do tempo de residência obtida experimentalmente utilizando o traçador Cloreto de Sódio e modelo de n-reatores de mistura perfeita em série, alta e baixa dispersão.

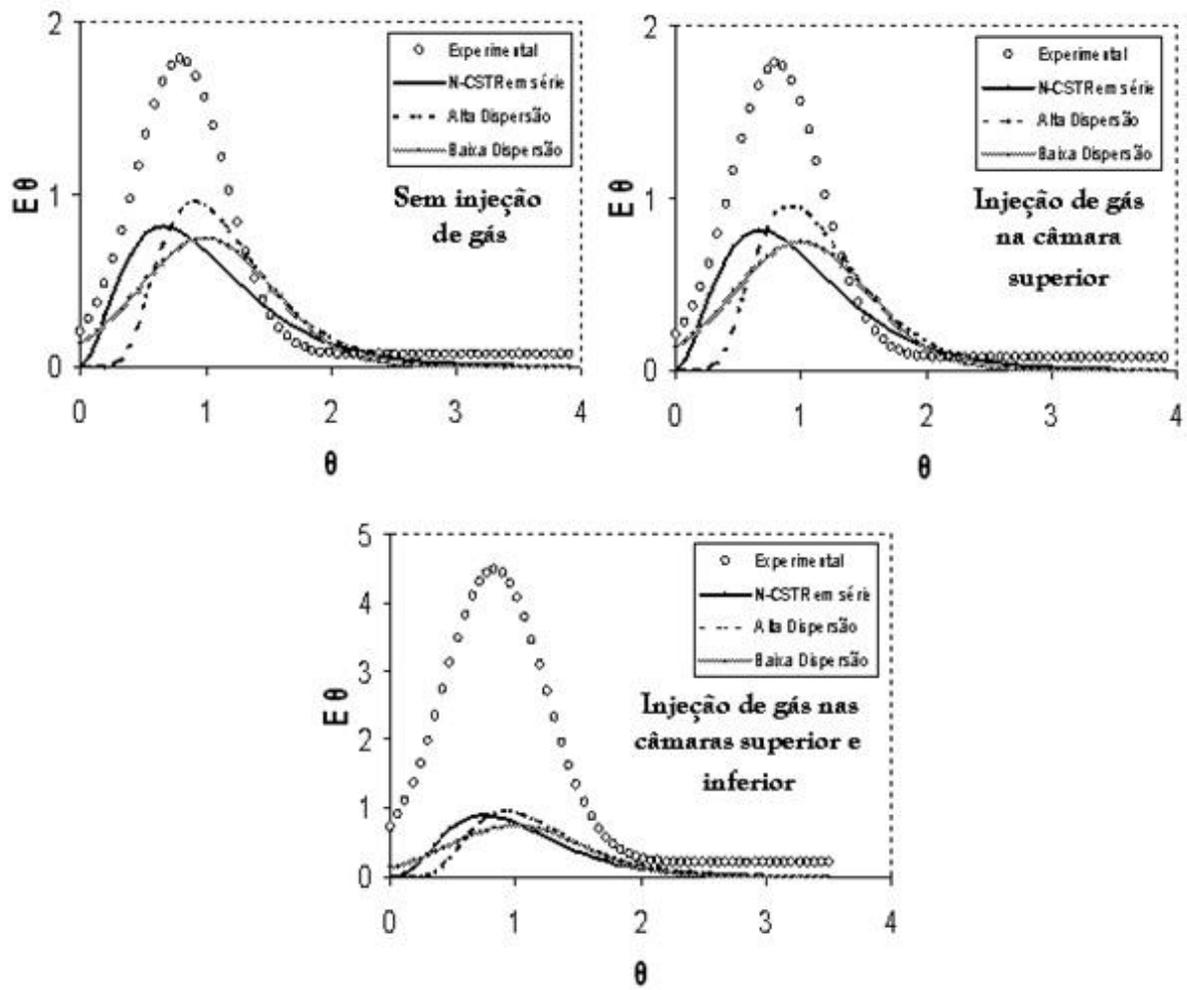


Figura 12 - Curva de distribuição do tempo de residência obtida experimentalmente utilizando o traçador Eosina Y e modelo de n-reactores de mistura perfeita em série, alta e baixa dispersão.

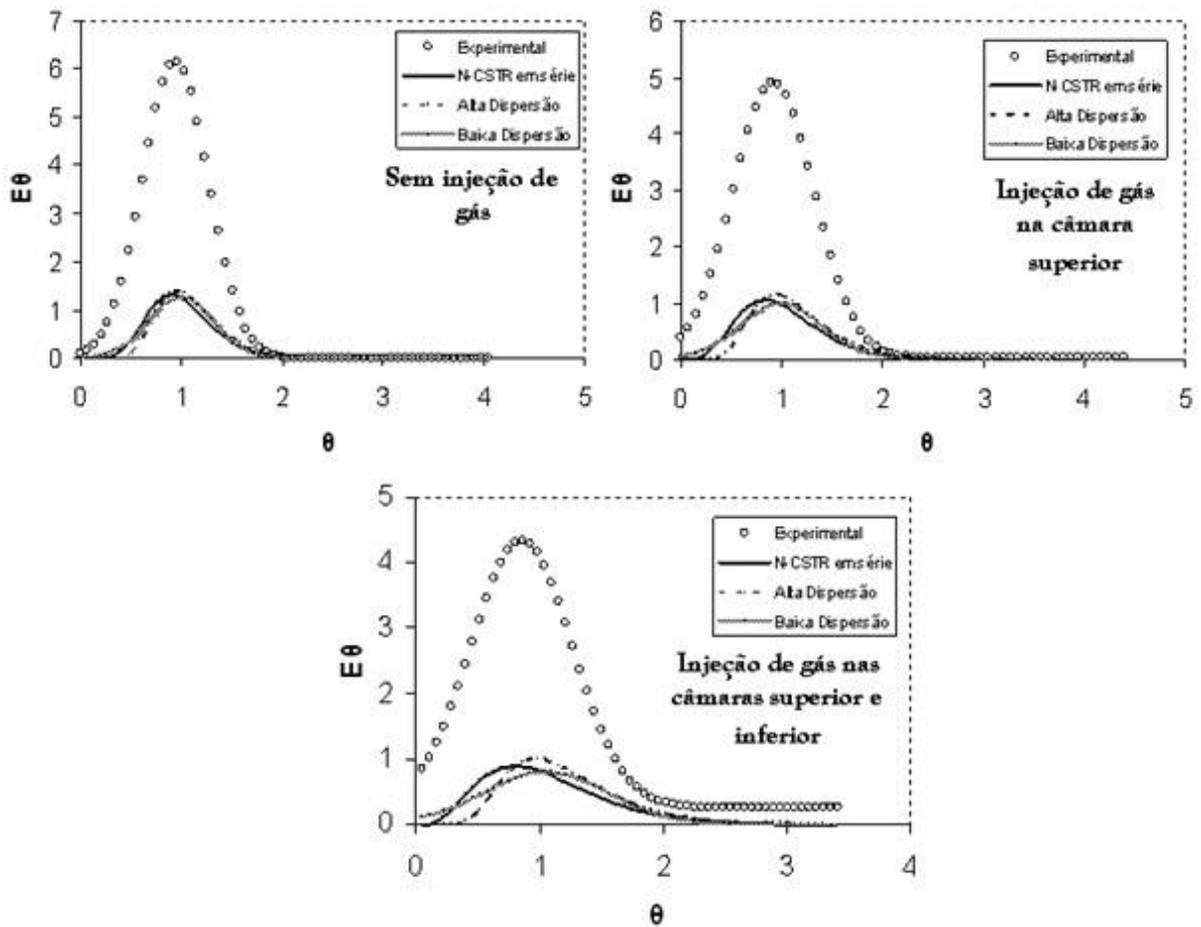


Figura 13 - Curva de distribuição do tempo de residência obtida experimentalmente utilizando o traçador Azul de Bromofenol e modelo de n-reatores de mistura perfeita em série, alta e baixa dispersão.

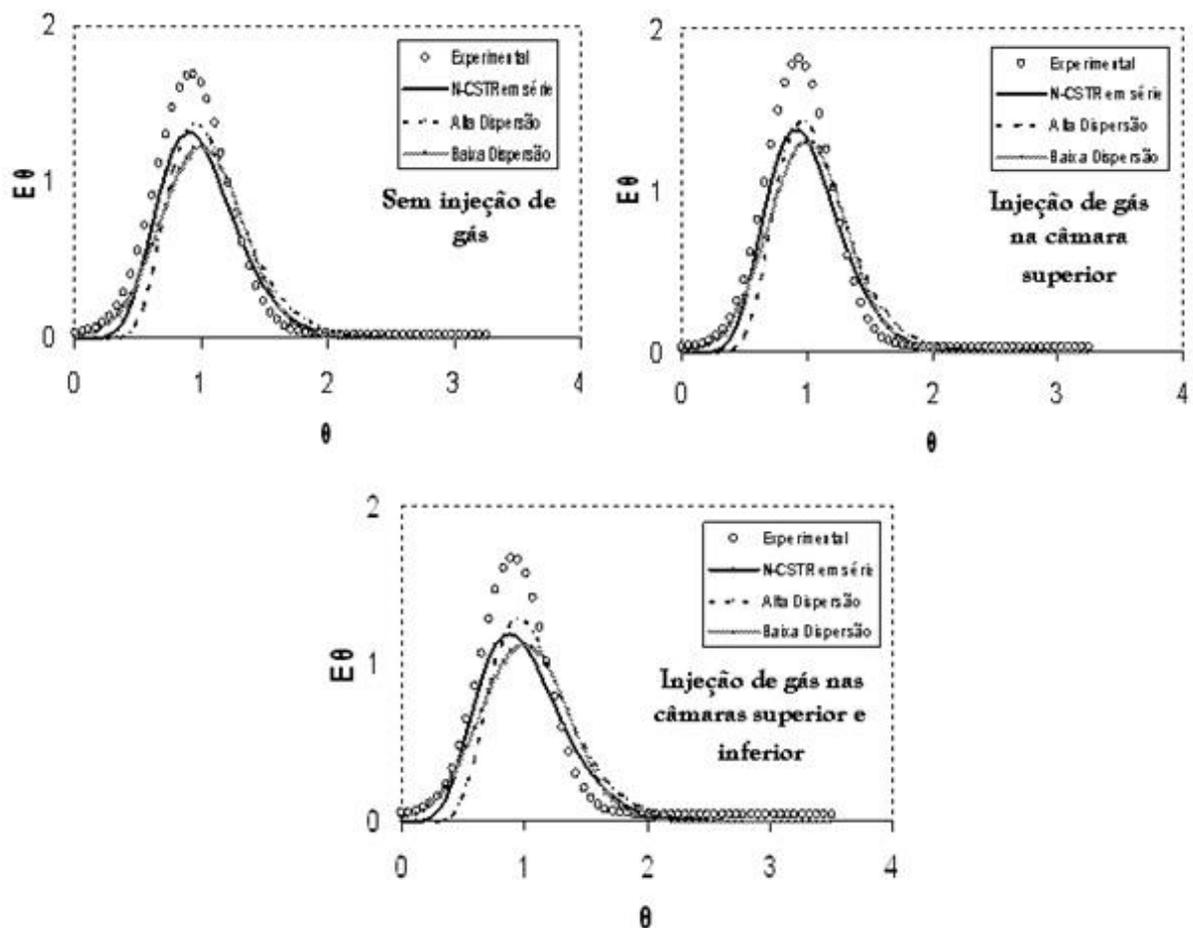


Figura 14 - Curva de distribuição do tempo de residência obtida experimentalmente utilizando o traçador Dextrana Azul e modelo de n-reatores de mistura perfeita em série, alta e baixa dispersão.

A partir da construção das curvas DTR e as respectivas tentativas de ajuste aos modelos uniparamétricos, percebeu-se que os traçadores avaliados não foram satisfatórios, sendo que a única exceção ficou por conta da Dextrana Azul, cuja utilização proporcionou bom ajuste aos modelos, conforme pode ser verificado na Tabela 6. O traçador Cloreto de Sódio foi o que apresentou menor correlação entre os dados experimentais e os modelos. De forma geral, verificou-se que os traçadores utilizados não foram adequados para descrever de forma satisfatória o comportamento hidrodinâmico do RAALF, com exceção da Dextrana Azul.

Como os ensaios foram realizados sob condições abióticas, a explicação mais comum que reside na interação entre a biomassa e o traçador (ex: adsorção ou absorção) não pode ser aplicada neste caso. Logo, pode-se considerar o efeito de

um fenômeno de difusão, também verificado por Jimenez et al. (1988) e De Nardi et al. (1999) no estudo hidrodinâmico em leitos porosos.

Tal fenômeno pode ser explicado da seguinte maneira: antes da introdução do traçador no reator, os poros do material suporte estão preenchidos apenas com água, logo a concentração do traçador nos poros é igual a zero. À medida que o traçador em forma de pulso passa através do leito, a concentração de traçador no escoamento cresce, e um gradiente se forma. Neste momento, a difusão se dá a partir do fluxo principal em direção aos poros do material suporte. Em seguida, quando o pulso passa, a concentração de traçador no fluxo principal tende a diminuir e, eventualmente, se torna menor que a concentração dentro dos poros, o que provoca a inversão do gradiente e a difusão passa a ocorrer em sentido contrário (contra-difusão). Durante os ensaios com os traçadores, esta situação pode ser detectada pelo decaimento vagaroso da curva resposta

Tabela 6 - Coeficientes de correlação obtidos para o ajuste dos modelos teóricos as curvas experimentais obtidas para cada experimento no RAALF para um tempo de detenção hidráulica de 1 hora.

Traçador	Injeção de gás	Coeficiente de Correlação		
		N-CSTR em série	Baixa Dispersão	Alta Dispersão
Cloreto de Sódio	Não	0,325	0,320	0,315
	Simples	0,412	0,396	0,410
	Dupla	0,400	0,395	0,385
Eosina Y	Não	0,889	0,888	0,865
	Simples	0,879	0,875	0,875
	Dupla	0,648	0,620	0,633
Azul de Bromofenol	Não	0,694	0,684	0,689
	Simples	0,767	0,757	0,763
	Dupla	0,632	0,592	0,605
Dextrana Azul	Não	0,956	0,976	0,978
	Simples	0,958	0,986	0,955
	Dupla	0,978	0,988	0,957

No mais, as diferentes características dos traçadores também afetaram os parâmetros. Por exemplo, o número de dispersão, além do parâmetro N, são consideravelmente diferentes de um experimento para outro. Foram verificadas mudanças nos parâmetros em função das diferentes condições de operação (com e sem injeção de gás), bem como pelas próprias características dos traçadores.

Nota-se, com base na Tabela 7, que cada traçador fornece diferentes respostas hidrodinâmicas e a interpretação das características do escoamento é claramente dependente do traçador escolhido para a avaliação do fenômeno. Por exemplo, os dados obtidos com a Dextrana Azul indicam baixo grau de mistura do reator, enquanto um alto grau é predito pelos ensaios realizados com a Eosina Y e Cloreto de Sódio. Percebe-se também que a injeção de gás modifica ligeiramente tais resultados para ensaios realizados com o mesmo traçador.

Considerando que as condições de operação são as mesmas para todos os experimentos pode-se afirmar que determinados traçadores (Cloreto de sódio, Eosina Y e Azul de Bromofenol) são inadequados para prever respostas confiáveis em sistemas heterogêneos contendo meios porosos. Portanto, a utilização de tais traçadores pode levar a erros de projeto e no aumento de escala destes sistemas.

Tabela 7 - Parâmetros dos modelos ajustados obtidos para cada experimento no RAALF para um tempo de detenção hidráulica de 1 hora.

Traçador	Injeção de gás	D/uL _(alta dispersão)	D/uL _(baixa dispersão)	N
Cloreto de Sódio	Não	0,151	0,101	3
	Simples	0,116	0,117	4
	Dupla	0,125	0,130	4
Eosina Y	Não	0,151	0,130	3
	Simples	0,148	0,129	3
	Dupla	0,135	0,129	4
Azul de Bromofenol	Não	0,051	0,060	10
	Simples	0,082	0,100	6
	Dupla	0,133	0,124	4
Dextrana Azul	Não	0,021	0,010	10
	Simples	0,023	0,012	11
	Dupla	0,033	0,018	8

Com base nas Figuras 11 a 14, pode-se notar que houve um ajuste ruim aos modelos para os dados experimentais obtidos para todos os traçadores, exceto para a Dextrana Azul. Isso pode ser devido ao elevadíssimo peso molecular de tal traçador. Deduz-se que há uma forte correlação entre a extensão da cauda na curva resposta e o ajuste dos modelos teóricos aos dados.

Pode ser observado que houve uma oscilação considerável de t_R , com o incremento da injeção de gás, exceto pelos ensaios realizados com a Dextrana Azul. Ou seja, a injeção de gás provocou o aumento de t_R para todos os traçadores, com exceção da Dextrana Azul, que manteve valores similares para as três condições avaliadas.

Comparativamente dentre os traçadores, verifica-se também que há variação considerável, sendo que o traçador que mais se aproximou do θ_h teórico foi a Dextrana Azul.

Já a taxa de recuperação variou entre 0,52 para o Azul de Bromofenol sem injeção de gás para até 0,95 com a Eosina Y com injeção de gás na câmara

superior. A Dextrana Azul também foi o traçador que apresentou maior percentual de recuperação.

No mais, as diferentes características dos traçadores bem como as diferentes condições de injeção de gás aplicadas também afetaram os parâmetros dos modelos matemáticos. Por exemplo, o número de Peclet para baixa e alta dispersão, além do parâmetro N , são consideravelmente diferentes de um experimento para outro. Portanto, têm-se mudanças nos parâmetros em função das diferentes condições de operação (com e sem injeção de gás), bem como pelas próprias características dos traçadores, estas observadas em estudos anteriores por outros autores.

Considerando que as condições de operação são as mesmas para todos os experimentos pode-se concluir que determinados traçadores são inadequados para prever respostas confiáveis em sistemas heterogêneos contendo meios porosos com fluxo descendente. Portanto, a utilização de tais traçadores pode levar a erros de projeto e aumento de escala destes sistemas.

Após toda a análise realizada na primeira parte da pesquisa, tendo a Dextrana Azul como melhor traçador a ser utilizada nos testes hidrodinâmicos, realizaram-se novos ensaios com tal traçador.

Na segunda parte do estudo, foram feitos ensaios com a Dextrana Azul, variando o TDH e as condições de aeração. Os TDHs aplicados foram de 1, 3 e 5 horas, e as condições de aeração testadas foram ora aeração nas duas câmaras do RAALF, com injeção de gás a uma vazão de 60 L/h em cada câmara, ora sem aeração em nenhuma câmara. Os resultados dos gráficos de concentração (C) pelo tempo (t) da Dextrana Azul para diferentes TDHs e condições de aeração estudadas encontram-se nas figuras 15 a 16.

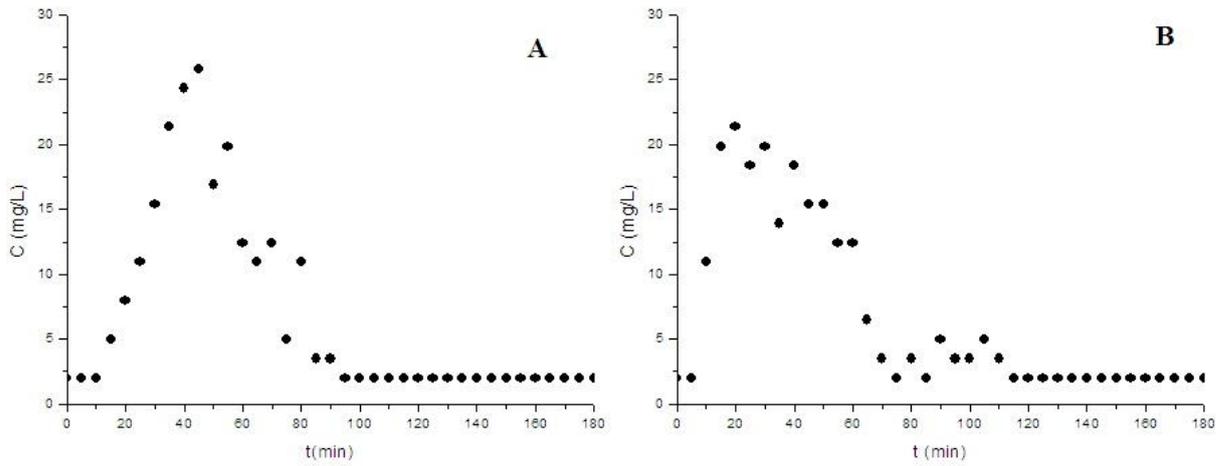


Figura 15 - Curvas respostas de concentração pelo tempo, obtidas experimentalmente no RAALF (θ h ~ 1 h) - A) sem injeção de gás; B) com injeção de gás nas duas câmaras.

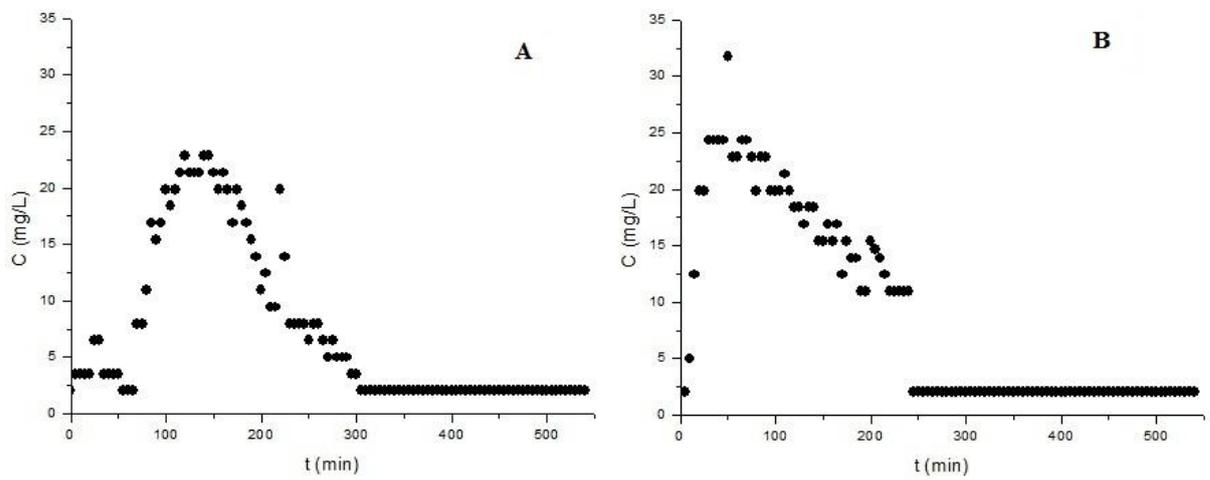


Figura 16 - Curvas respostas de concentração pelo tempo, obtidas experimentalmente no RAALF (θ h ~ 3 h) - A) sem injeção de gás; B) com injeção de gás nas duas câmaras.

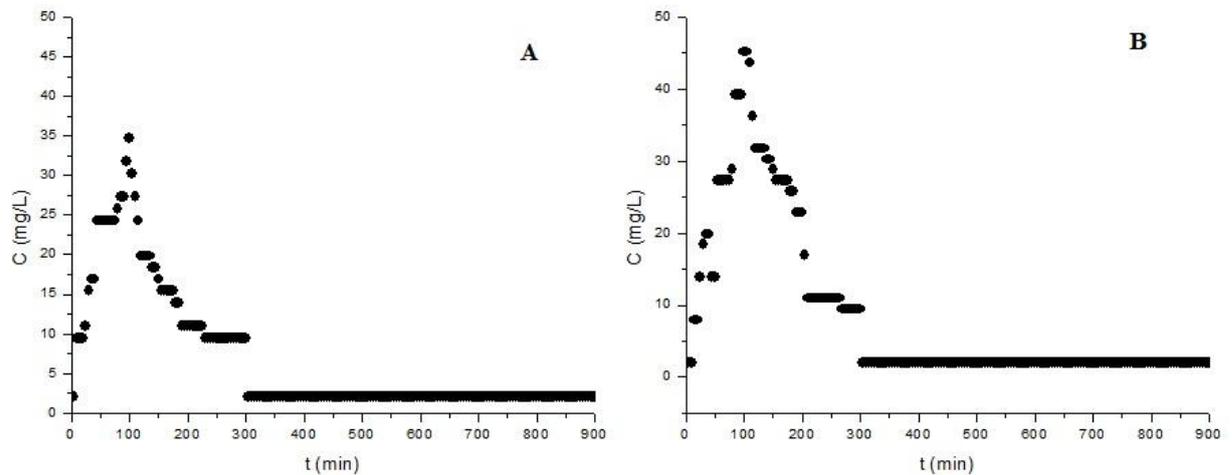


Figura 17 - Curvas respostas de concentração pelo tempo, obtidas experimentalmente no RAALF ($\theta_h \sim 5$ h) – A) sem injeção de gás; B) com injeção de gás nas duas câmaras.

De acordo com os gráficos das Figuras 15 a 17, pode-se notar que o efeito de cauda foi mais evidente para os TDHs de 3 e 5 horas, e ainda assim, é pequeno quando comparado com os resultados dos outros traçadores, obtidos na primeira parte do estudo. A aeração também se mostrou influente, aumentando ligeiramente o efeito de cauda. Essa influência se deve provavelmente ao contato das bolhas ascendentes com o traçador em fluxo descendente.

De acordo com a Tabela 8, pode ser observado que a injeção de gás diminuiu o tempo de residência médio (t_R), contudo não houve uma oscilação considerável do mesmo. Observa-se, portanto, que as bolhas influenciam o tempo de residência médio, uma vez que parte do volume útil do reator é preenchida pelo gás, além do aumento da probabilidade da formação de caminhos preferenciais. No caso deste estudo, isso pode ter sido agravado devido ao tamanho das bolhas de gás liberadas no difusor disponível, cujos poros não eram pequenos o suficiente para minimizar ainda mais o tamanho das bolhas.

Tabela 8 - Resultados do tempo de detenção médio para as diferentes condições de aeração, com variância ($\sigma\theta^2$) igual a 0,2 para todos os casos.

Injeção de gás	TDH (min)	tR (min)
Não	60	60,2
Sim	60	54,2
Não	180	186,5
Sim	180	146,7
Não	300	228,1
Sim	300	212,4

Foram construídas as curvas DTR e realizou-se o ajuste aos modelos uniparamétricos N-CSTR em série, alta dispersão e baixa dispersão.

Nas Figuras 18 a 20 estão apresentadas as curvas típicas de distribuição do tempo de residência obtidas para a Dextrana Azul e as curvas dos modelos n-reatores de mistura perfeita em série, alta e baixa dispersão, para diferentes TDH.

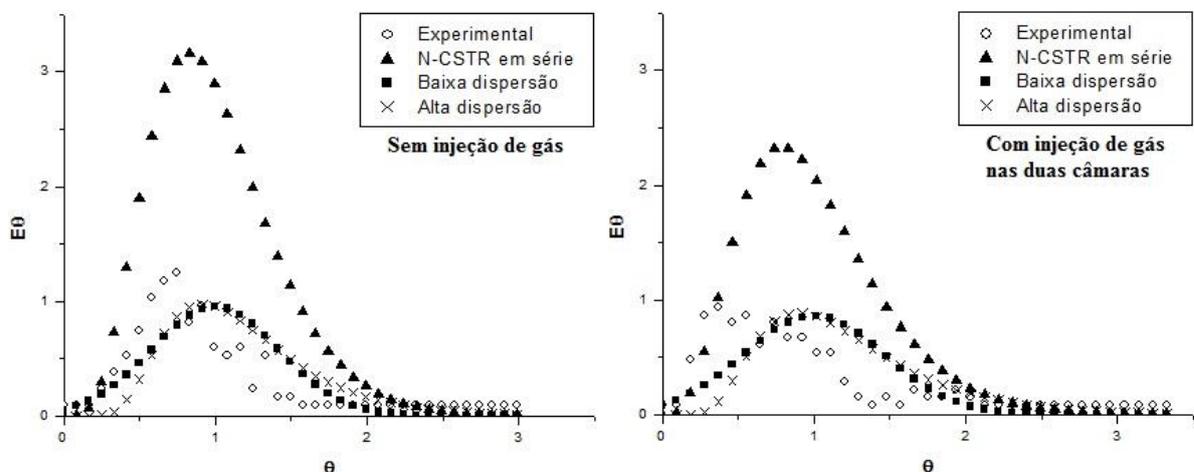


Figura 18 - Curva de distribuição do tempo de residência obtida experimentalmente e modelos de n-reatores de mistura perfeita em série, alta e baixa dispersão. ($\theta h \sim 1$ h).

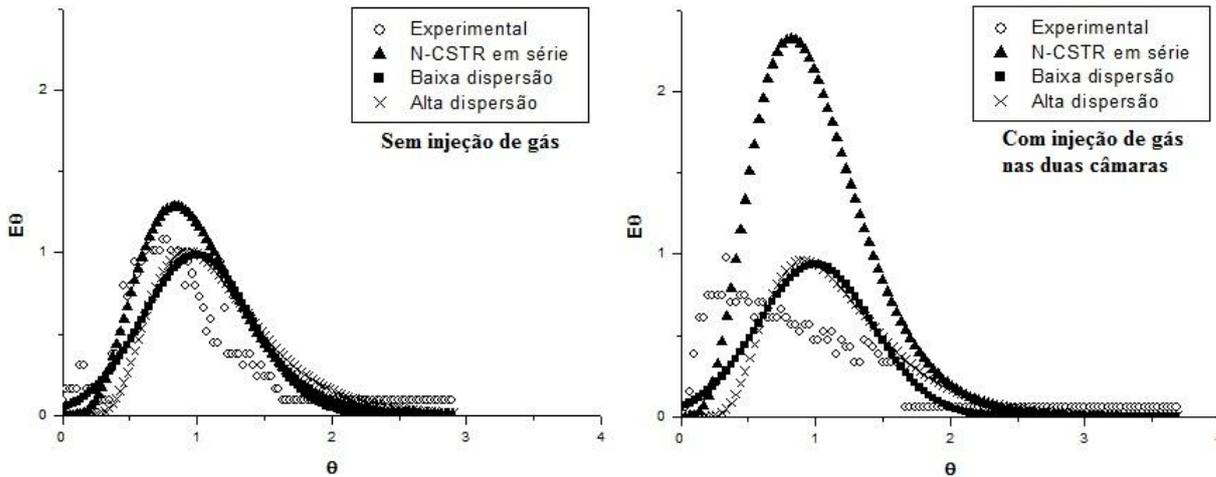


Figura 19 - Curva de distribuição do tempo de residência obtida experimentalmente e modelos de n-reatores de mistura perfeita em série, alta e baixa dispersão. ($\theta h \sim 3 h$).

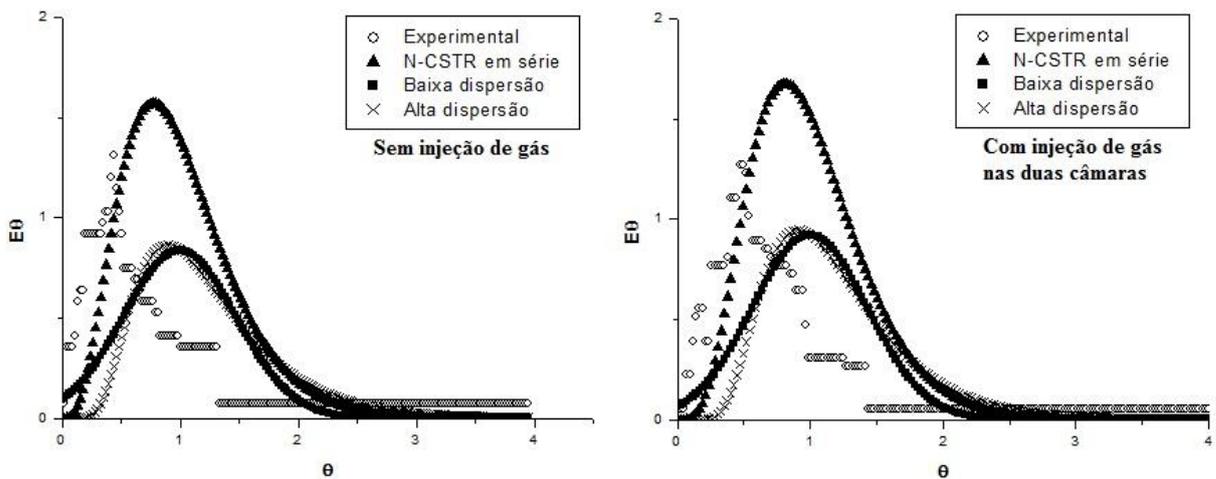


Figura 20 - Curva de distribuição do tempo de residência obtida experimentalmente e modelos de n-reatores de mistura perfeita em série, alta e baixa dispersão. ($\theta h \sim 5 h$).

É visível que para o TDH de 1h, os dados experimentais se aproximam muito mais dos modelos de dispersão. Também pode-se notar o adiantamento do tempo de residência quando se aumenta o TDH, bem como a aproximação ao modelo de n-reatores de mistura perfeita tanto quanto há aumento do TDH como quando há incremento de gás.

Tabela 9 - Coeficientes de correlação obtidos para o ajuste dos modelos teóricos às curvas experimentais obtidas para cada experimento no RAALF para TDHs de 1, 3 e 5 horas.

TDH (h)	Injeção de gás	Coeficiente de Correlação		
		N-CSTR em série	Baixa dispersão	Alta dispersão
1	sim	0,881	0,983	0,978
1	não	0,769	0,983	0,995
3	sim	0,908	0,989	0,984
3	não	0,986	0,986	0,983
5	sim	0,975	0,989	0,986
5	não	0,966	0,985	0,980

Com base nos resultados das correlações obtidas dos modelos teóricos às curvas experimentais, tabela 9, confirmou-se o bom ajuste para o traçador Dextrana Azul. A variação entre as correlações para os diferentes modelos apresentaram-se muito próximas, havendo pequena amplitude para o TDH de 1 hora, que mostrou um ajuste menos próximo do modelo N-CSTR em série, que no caso, apresentou pequena diferença inclusive para a mudança na condição de injeção de gás. Uma vez constatado anteriormente que o RAALF tende ao escoamento pistonado, pode-se concluir que a Dextrana Azul é um bom traçador, principalmente para TDHs menores.

Nota-se que o ajuste ao modelo de N-CSTR em série não foi tão satisfatório. Já os modelos de dispersão apresentaram melhor ajuste. Tendo confiabilidade na Dextrana Azul como traçador, supõe-se que o modelo de N-CSTR em série não é um bom ajuste ao escoamento do RAALF.

Para o TDH de 1 hora, houve certa discrepância nos resultados dos ajustes. Isso pode ser devido ao fato da velocidade de escoamento ser muito menor, podendo haver mais instabilidade quanto a interferências no fluxo.

É importante salientar que para a correlação com os modelos são levados em conta todos os pontos amostrados. No caso, como os ensaios foram realizados de forma a serem três vezes maiores que os respectivo TDH estudados, ocorrem muitos pontos com concentração nula ou quase nula no fim dos ensaios. Esses pontos são responsáveis por aumentar o coeficiente de correlação, já que se aproximam por mais tempo dos modelos. Sendo assim, sugere-se que em estudo futuro sejam analisadas as melhores formas de se determinar a correlação dos modelos a fim de se evitar erros de interpretação da DTR.

6. CONCLUSÕES

A interferência das características dos traçadores nos parâmetros dos modelos matemáticos foi relevante, sendo que todos os traçadores indicaram um grau maior de mistura do RAALF, com exceção da Dextrana Azul. Nos ensaios realizados com a Dextrana Azul, a correlação entre as curvas experimentais e os modelos uniparamétricos foi satisfatória. Essa correlação também se manteve satisfatória para a variação de TDH e condições de injeção de gás. Com base nisso, infere-se que as características intrínsecas ao traçador, especialmente o peso molecular são influentes no estudo hidrodinâmico no reator. A introdução de gás ao sistema provocou aumento do grau de mistura no RAALF. De acordo com os ensaios realizados, conclui-se que o escoamento no RAALF é equivalente a aproximadamente 10 reatores de mistura perfeita em série.

A comparação efetuada a partir das curvas de distribuição do tempo de residência obtidas nos experimentos realizados no RAALF, utilizando diferentes traçadores, permitiu concluir que as características do traçador afetaram demasiadamente a forma das curvas e os parâmetros dos modelos matemáticos. Os traçadores empregados, com exceção da Dextrana Azul não são considerados adequados para a avaliação das curvas DTR, devido ao fenômeno de difusividade efetiva no meio, o qual distorceu a forma das curvas DTR.

7. Referências Bibliográficas

Almeida, A.O. (2010). **Reator com leito de biomassa aderida aerado parcialmente aplicado ao tratamento de esgoto sanitário.** *Tese (Mestrado em Engenharia Hidráulica e Saneamento)* – Escola de Engenharia de São Carlos, Universidade de São Paulo, São Carlos.

Brandão, L.E.B. (2001). **Otimização de Unidades de Tratamento de Águas Residuais Urbanas e Industriais empregando-se Traçadores Radioativos.** *Tese (Doutorado em Energia Nuclear)* – Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro.

Carvalho, K.Q., Salgado, M.T.; Passig, F.H. e Pires, E.C. (2008). **Avaliação Hidrodinâmica de Reator UASB Submetido à Variação Cíclica de Vazão.** *Engenharia Sanitária Ambiental.* 13:226-235.

Castro, F.M.S. (2010). **Estudo do Comportamento Hidrodinâmico de um Nova Proposta de Configuração Interna para Reator UASB.** *Tese (Mestrado em Recursos Hídricos e Saneamento Ambiental)* – Instituto de Pesquisas Hidráulicas, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre.

Conselho Nacional do Meio Ambiente – CONAMA (2005). **Resolução CONAMA nº357, de 17 de março de 2005.** Disponível em: <www.mma.conama.gov.br/conama> Acesso em 17/09/2010.

Cremasco, M.A. (1998) **Fundamentos de Transferência de Masa.** Editora da Unicamp, Campinas-SP.

Crespo, J.P.S.G.; Almeida, J.S.; Moura, M.J.; Carrondo, M.J.T. (1990). **Modeling of Immobilized Cell Reactor for Propionic Acid Fermentation.** *Biotechnology and Bioengineering*. 36:705–716.

Danckwerts, P.V. (1953). **Continuous Flow Systems.** *Chemical Engineering Science*. 2:1–13.

De Nardi, I.R. (1997). **Influência das Características do Traçador nas Curvas de Distribuição de Tempos de Residência em Reator Anaeróbio Horizontal de Leito Fixo.** *Dissertação (Mestrado)* – Escola de Engenharia de São Carlos, Universidade de São Paulo, São Carlos-SP.

De Nardi, I.R.; Zaiat, M.; Foresti, E. (1999). **Influence of the tracer characteristics on hydrodynamic models of packed-bed bioreactors.** *Bioprocess Engineering*. 21:469-476.

Denbigh, K.G.; Turner, J.C.R. (1984). **Chemical Reactor Theory: Na Introduction.** Cambridge University Press, Cambridge.

Domingues, L.M.; Nour, E.A.A. (2005). **Estudo Hidrodinâmico de um Sistema Combinado Filtro Anaeróbio - Biofiltro Aerado Submerso.** *Anais do 23º Congresso Brasileiro de Engenharia Sanitária e Ambiental*. Campo Grande-MS.

Harris, E.K. (1963). **A New Statistical Approach to the One-Dimensional Diffusion Model.** *International Journal of Air and Water pollution*. 7: 799.

Heertjes, P.M. e Van Der Meer, R R. (1978). **Dynamics of Liquid Flow in an UpFlow Reactor Used for Anaerobic Treatment of Wastewater.** *Biotechnology and Biengineering*. 20:1577-1594.

- Heertjes, P.M.; Kuijvenhoven, L.J.; Van Der Meer, R.R. (1982) **Fluid Flow Pattern in Upflow Reactors for Anaerobic Treatment of Beet Sugar Factory Wastewater.** *Biotechnology and Bioengineering*. 24:443-459.
- Jimenez, B.; Noyola, A.; Capdeville, B.; (1988). **Selected Dyes for Residence Time Distribution Evaluation in bioreactors.** *Biotechnology Techniques*, 2:77-82.
- Jimenez, B.; Noyola, A.; Capdeville, B.; Roustan, M.; Faup, G. (1988b). **Dextran blue colorant as a reliable tracer in submerged filters.** *Water Research*, 22:1253-51257.
- Kennedy, K.J. e Droste, R.L. (1990). **Startup of Anaerobic Downflow Stationary Fixed Film (DSFF) Reactors.** *Biotechnology and Bioengineering*. 27:1152-1165.
- Leclerc, J.P.; Claudel, S.; Lintz, H.G.; Potier, O.; Antoine, B. (2000). **Theoretical Interpretation of Residence Time Distribution Measurements in Industrial Processes.** *Oil & Gas Science and Technology*. 55:159–169.
- Lettinga, G.; Van Velsen, A.F.M.; Hobma, S.W.; De Zeew, W.; Klapwijk, A. (1980). **The use of upflow sludge blanket reactor concept for biological waste water treatment, especially for anaerobic treatment.** *Biotechnol. Bioengineer.* 22:699-734.
- Levenspiel, O.; Smith, K. W. (1957). **Notes on the Diffusion Type Model for the Longitudinal Mixing of Fluids in Flow.** *Chemical Engineering Science*. 6:227.
- Levenspiel, O. (1962). **Mixed Models to Represent Flow of Fluids Through Vessels.** *The Canadian Journal of Chemical Engineering*. 40:135-138.

- Levenspiel, O. (2000). **Engenharia das Reações Químicas. Vol. 1 e 2**, Edgard Blucher Ltda, São Paulo-SP.
- Lima, C.A.A. (2001). **Tratamento de Esgoto Sanitário em Reator Anaeróbio Horizontal de Leito Fixo (RAHLF) – Escala Piloto**. *Tese (Doutorado)* - Escola de Engenharia de São Carlos, Universidade de São Paulo, São Carlos.
- Lopardo, N. (2002). **Estudo Hidrodinâmico e Correlação com Sólidos Suspensos e Turbidez na Lagoa Itapeva do Litoral Norte do Estado do Rio Grande do Sul**. *Tese (Mestrado)* – Engenharia de Recursos Hídricos e Saneamento Ambiental, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre.
- Nauman, E.B. (1969). **Residence Time Distribution Theory for Unsteady Stirred Tank Reactors**. *Chemical Engineering Science*. 24:1461–1470.
- Pantoja Filho, J.L.R. (2011). **Remoção de Matéria Orgânica Carbonácea e Nitrogênio em Reator Aeróbio-Anóxico de Leito Fixo (RAALF) Aplicado ao Pós-Tratamento de Efluente de Reator Anaeróbio**. *Tese (Doutorado)* – Escola de Engenharia de São Carlos, Universidade de São Paulo, São Carlos.
- Prado, G.S. (2006). **Concepção e Estudo de uma Unidade Compacta para Tratamento Preliminar de Esgoto Sanitário composta por Separador Hidrodinâmico por Vórtice e Grade Fina de Fluxo Tangencial**. *Tese (Doutorado em Engenharia Hidráulica e Saneamento)* - Escola de Engenharia de São Carlos, Universidade de São Paulo, São Carlos.
- Smart, P.L.; Laidlaw, I.M.S. (1977). **An evaluation of some fluorescent dyes for water tracing**. *Water Resources Research*. 13:15–33.

- Stevens, D.K.; Berthouex, P.M.; Chapman, T.W. (1986). **The Effect of Tracer Diffusion in Biofilm on Residence Time Distributions.** *Water Research.* 20:369-375.
- Swaine, D.E.; Daugulis, A.J. (1989). **Liquid Residence Time Distributions in Immobilized Cell Bioreactors.** *Biotechnology and Bioengineering.* 33: 604–612.
- Thackston, E.L.; Hays, J.R.; Krenkel, P.A. (1967). **Least Squares Estimation of Mixing Coefficients.** *Journal of Sanitary Engineering.* 93:47-58.
- Thompson, V.S.; Worden, R.M. (1992). **The Effect of Tracer Diffusion on Liquid Axial Dispersion in a Three Phase Fluidized Bed Bioreactor.** *Chemical Engineering Science.* 47:3435-3441.
- Turner, J.C.R. (1964). **Dispersion in Flow Through Pipes and Packed Beds.** *British Chemical Engineering.* 9:376-383.
- Yang, X.L.; Euzen, J.P.; Wild, G. (1990). **Residence Time Distribution of the Liquid in Gas-Liquid Cocurrent Upflow Fixed-Bed Reactors with Porous Particles.** *Chemical Engineering Science.* 45:3311-3317.
- Young, H.W. e Young, J.C. (1988). **Hydraulic Characteristics of Upflow Anaerobic Filters.** *Journal of Environmental Engineering.* 114:621-638.
- Werner, S.H. (1995) **Modelagem Hidrodinâmica de Reatores Anaeróbios de Escoamento Ascendente e Manta de Lodo.** *Tese (Mestrado em Engenharia Hidráulica e Saneamento)* - Escola de Engenharia de São Carlos, Universidade de São Paulo, São Carlos.

Zaiat, M. (2003). **Desenvolvimento e Análise de Biorreatores Anaeróbios Contendo Células Imobilizadas para Tratamento de Águas Residuárias.** *Texto (Livre Docência)* - Escola de Engenharia de São Carlos, Universidade de São Paulo, São Carlos.