

UNIVERSIDADE ESTADUAL DE CAMPINAS

FACULDADE DE ENGENHARIA QUÍMICA

**ÁREA DE CONCENTRAÇÃO:
CIÊNCIA E TECNOLOGIA DE MATERIAIS**

TÍTULO DA TESE

**O USO DE PARTÍCULAS POLIMÉRICAS PARA ADESÃO MICROBIANA
EM TRATAMENTO BIOLÓGICO DE RESÍDUOS**

Autora: Rosângela Bergamasco

Orientadora: Prof^ª Dr^ª Lúcia Helena Innocentini

Co-Orientadora: Prof^ª Dr^ª Célia Regina Granhen Tavares

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

Outubro - 1996
Campinas, SP - BRASIL



93 000 20

UNIDADE	BC
N.º CHAMADA:	T/UNICAMP
	B452u
V.	E.
TEMPO BC/	29433
PROC.	281/97
C	<input type="checkbox"/>
D	<input checked="" type="checkbox"/>
PREÇO	R\$ 11,00
DATA	16/04/97
N.º CPD	

CM-00098832-2

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

B452u Bergamasco, Rosângela
O uso de partículas poliméricas para adesão microbiana
em tratamento biológico de resíduos / Rosângela
Bergamasco.--Campinas, SP: [s.n.], 1996.

Orientadoras: Lúcia Helena Innocentini Mei, Célia
Regina Granhen Tavares.

Tese (doutorado) - Universidade Estadual de Campinas,
Faculdade de Engenharia Química.

1. Leito fluidizado. 2. Reatores fluidizados. 3.
Biodegradação. 4. Águas residuais - Purificação -
Tratamento biológico. I. Mei, Lúcia Helena Innocentini.
II. Tavares, Célia Regina Granhen. III. Universidade
Estadual de Campinas. Faculdade de Engenharia Química.
IV Título.

Aos meus pais, Avelino e Angelina.

Ao Luiz e Laiza com carinho.

AGRADECIMENTOS

À Prof^a Dr^a Lúcia Helena Innocentini Mei, pela orientação recebida durante a realização deste trabalho.

À Prof^a Dr^a Célia Regina Granhen Tavares, do Departamento de Engenharia Química (DEQ), da Universidade Estadual de Maringá (UEM), pela amizade e companheirismo com os quais orientou este trabalho, e ainda sou grata pelo seu incentivo e por ter facultado a realização de uma parte desta pesquisa na “Université de Montpellier II”, Montpellier - França.

Ao Prof. Dr Alain Grasmick da “Université de Montpellier II”, pela sua orientação e dedicação, conduzindo parte do trabalho experimental.

Ao Departamento de Análises Clínicas (DAC) da Universidade Estadual de Maringá (UEM) em especial ao Prof. Celso Nakamura e a Marinete pelas análises de identificação das bactérias, e pela contribuição nas discussões dos resultados.

A todos os professores e funcionários do Departamento de Engenharia Química da Universidade Estadual de Maringá que, direta ou indiretamente colaboraram para a realização deste trabalho.

Aos professores e funcionários da Faculdade de Engenharia Química da UNICAMP, que contribuíram para a realização deste trabalho.

À CAPES e ao CNPq, pelo apoio financeiro para a realização desta pesquisa.

SUMÁRIO

CAPÍTULO I

INTRODUÇÃO E OBJETIVOS	02
------------------------------	----

CAPÍTULO II

REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

II.1 - Processos Biológicos Aeróbios de Tratamento de Efluentes	06
II.1.1 - Reatores com Biomassa em Suspensão	07
II.1.2 - Reatores com Biomassa em Fixa.....	08
II.2 - Bio-reatores de leito fluidizado	11
II.2.1 - Aspectos Hidrodinâmicos.....	13
II.2.1.1 - Velocidade Mínima de Fluidização.....	13
II.2.1.2 - Retenção (“Hold-up”) das Três Fases	14
II.2.1.3 - Velocidade Superficial do Gás e do Líquido.....	16
II.2.2 - Modelagem Hidrodinâmica da Fase Líquida do Bio-Reator de Leito Fluidizado.....	18
II.3 - Transferência de Oxigênio	19
II.4 - Microrganismos no Processo Aeróbios	22
II.5 - Desenvolvimento e Características dos Filmes Microbianos	24
II.6 - Material Suporte	31
II.6.1 - Caracterização do Suporte	35
II.6.1.1- Microscopia Acústica	35
II.6.1.2- Calorimetria Diferencial de Varredura (DSC)	38
II.6.2 - Suportes Poliméricos	40
II.7 - Comentários.....	47

CAPÍTULO III

MATERIAIS E MÉTODOS

III.1 - Instalação Experimental	49
III.2 - Materiais Suporte Empregados	50
III.2.1 - Caracterização Superficial dos Suportes.....	50
III.2.1.1- Microscopia Acústica.....	51
III.2.1.2- Calorimetria Diferencial de Varredura (DSC).....	51
III.2.1.3- Microscopia Eletrônica de Varredura	51
III.3 - Efluente Utilizado	51
III.4 - Inóculos Utilizados.....	52
III.5 - Condições Operacionais.....	52
III.6 - Métodos de Determinação dos Parâmetros Hidrodinâmicos	53
III.6.1 - Velocidade Mínima de Fluidização	53
III.6.2 - Porosidade do Leito	54
III.7 - Método de Determinação de Modelos de Escoamento da Fase Líquida	54
III.8 - Método de Determinação de $K_L a$	55
III.9 - Métodos Analíticos	55
III.9.1 - Análises da Fase Líquida	55
III.9.2 - Análises da Fase Sólida.....	56
III.10 - Métodos de Cálculo.....	57
III.10.1 - Eficiência de Remoção	57
III.10.2 - Produção Específica do Lodo	57
III.10.3 - Coeficiente Específico de Despredimento.....	57

CAPÍTULO IV

APRESENTAÇÃO E DISCUSSÃO DOS RESULTADOS

IV.1 - Parâmetros Hidrodinâmicos e Transferência de Oxigênio	60
--------------------------------------------------------------------	----

IV.2 - Modelagem do Reator.....	68
IV.3 - Estudo do Tratamento Aeróbio.....	71
IV.3.1 - Influência do Tratamento Superficial	71
IV.3.2 - Influência do Tipo de Suporte	89
IV.3.3 - Influência da Inoculação.....	94

CAPÍTULO V

CONCLUSÕES E SUGESTÕES	105
------------------------------	-----

APÊNDICES

Apêndice I - Procedimento Experimental para Ativação das Partículas de Poliestireno, PVC e PVC+DOP	110
Apêndice II - Metodologia de Análise e Isolamento das Culturas Microbianas.	111
Apêndice III - Porosidade Experimental para Determinação da Porosidade do Leito.....	112
Apêndice IV - Procedimento Experimental da Determinação de DQO por Micro-Método.	113
Apêndice V - Dosagem de Proteínas - Método de Lowry.	114
Apêndice VI - Dosagem de Polissacarídeos - Método de DUBOIS	116
Apêndice VII - Tabela VII.1 - Porosidade do Leito a Várias Velocidades de Líquido para a Partícula de Poliestireno.....	118
- Tabela VII.2 - Porosidade do Leito a Várias Velocidades de Líquido para a Partícula de PVC	118
- Tabela VII.3 - Porosidade do Leito a Várias Velocidades de Líquido para a Partícula de PVC + DOP.....	119

Apêndice VIII - Figura VIII.1 - Temperatura em Função do Tempo (ensaio 6).....	120
Figura VIII.2 - Porcentagem O ₂ Dissolvido em Função do Tempo (ensaio 6).....	120
Figura VIII.3 - Valores de pH em Função do Tempo (ensaio 6)	120
Apêndice IX - Valores Obtidos nos Ensaios	121
REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....	135
ABSTRACT.....	146

NOMENCLATURA

SIMBOLOGIA

a	- área interfacial de troca	[L ⁻¹]
A	- área sob a curva concentração - tempo.	[M.L ⁻³ .T]
b _s	- coeficiente específico de desprendimento	[T ⁻¹]
c	- concentração de oxigênio dissolvido no líquido	[M.L ⁻³]
C(t)	- concentração de traçador em função do tempo	[M.L ⁻³]
c ₀	- concentração de oxigênio dissolvido no instante zero	[M.L ⁻³]
c _s	- concentração de oxigênio dissolvido na fase líquida em equilíbrio com o gás	[M.L ⁻³]
d _i	- diâmetro da coluna	[L]
d _p	- diâmetro médio da partícula	[L]
E(t)	- função distribuição dos tempos de retenção	[T ⁻¹]
g	- aceleração da gravidade	[L.T ⁻¹]
H	- altura do leito expandido	[L]
H ₀	- altura inicial do leito	[L]
K _L a	- coeficiente volumétrico de transferência de oxigênio	[T ⁻¹]
L	- altura da seção de teste	[L]
M _s	- massa total de suportes	[M]
Q	- vazão de alimentação	[L ³ .T ⁻¹]
S	- seção transversal da coluna	[L ²]
S _{cons.}	- concentração de substrato consumido	[M.L ⁻³]
S _e	- concentração do efluente na saída do reator em termos de DQO _{sólúvel}	[M.L ⁻³]
S ₀	- concentração do efluente à entrada do reator em termos de DQO _{sólúvel}	[M.L ⁻³]
T	- temperatura	[°C, K]
t	- tempo	[T]
\bar{t}_r	- tempo de residência	[T]
U _G	- velocidade superficial do gás	[L.T ⁻¹]
U _L	- velocidade superficial do líquido	[L.T ⁻¹]

U_{mf}	- velocidade mínima de fluidização	$[L.T^{-1}]$
V	- velocidade de propagação de ondas do material poroso	$[L.T^{-1}]$
V_0	- velocidade de propagação de ondas do material não poroso	$[L.T^{-1}]$
V_f	- velocidade do fluido no interior dos poros	$[L.T^{-1}]$
V_{liq}	- velocidade da onda acustica no líquido de acoplamento	$[L.T^{-1}]$
V_s	- velocidade de propagação de ondas de superfície	$[L.T^{-1}]$
X_e	- concentração de biomassa PN à saída do reator	$[M.L^{-3}]$
X_{pt}	- biomassa (PN) aderida ao suporte	$[M.M^{-1}]$
Y	- produção específica do lodo	

LETRAS GREGAS

ρ_s	- densidade do sólido	$[M.L^{-3}]$
ρ_ℓ	- densidade do líquido	$[M.L^{-3}]$
ε	- porosidade do leito	
ε_ℓ	- retenção líquido	
ε_s	- retenção sólida	
ε_g	- retenção gasosa	
η	- eficiência de remoção	$[\%]$
ΔP	- variação da perda de carga	$[L]$
μ	- viscosidade de líquido	$[cp]$
τ	- tempo de retenção hidráulica	$[T]$
λ_0	- comprimento de onda dentro do líquido de acoplage	$[L]$
θ_s	- ângulo crítico da onda de superfície	
ϕ	- taxa de poros	$[\%]$
ΔZ	- variação de deslocamento	$[L]$
ΔZ_f	- frequência de operação do microscópio	$[L]$

- σ_θ - variância da curva de distribuição do traçador no fluxo de saída do reator em função do tempo adimensional
- σ^2 - variância da curva de distribuição de concentração de traçador

NÚMEROS ADMENSIONAIS

$$G_a = \frac{d_p^3 \rho_\ell (\rho_s - \rho_\ell) g}{\mu^2} \quad - \text{número de Galileu}$$

$$R_{emf} = \frac{U_{mf} d_p \rho_\ell}{\mu} \quad - \text{número de Reynolds nas condições mínimas de fluidização}$$

$$R_e = \frac{d_s \cdot U_L \cdot d_p}{\mu} \quad - \text{número de Reynolds}$$

ABREVIATÕES

- DQO_S - demanda química de oxigênio da fração solúvel
- DQO_T - demanda química de oxigênio total
- DSC - calorimetria diferencial de varredura
- MES - materiais sólidos em suspensão
- MEV - microscopia eletrônica de varredura
- OSBG - “Optimized Support for Biological Growth”
- PN - concentração de proteína
- PS - concentração de polissacarídeos
- PVC - cloreto de polivinil
- PVC+ácido - cloreto de polivinil com tratamento superficial ácido
- PVC+DOP+ácido - cloreto de polivinil com tratamento “DOP Plasticizer” e com tratamento ácido.

TABELAS

Tabela II.1 - Alguns Trabalhos Referentes ao Emprego de Suportes Poliméricos em Bio-Reatores de Leito Fluidizado Trifásico para o Tratamento de Efluentes.

Tabela III.1 - Características do Material Suporte.

Tabela III.2 - Composição do Efluente.

Tabela III.3 - Condições Operacionais dos Ensaios Realizados.

Tabela III.4 - Acompanhamento Analítico dos Ensaios.

Tabela IV.1 - Velocidade Superficiais de Líquido e Porosidade do Leito.

Tabela IV.2 - Microcaracterização Acústica do PVC+DOP com ou sem Tratamento.

Tabela IV.3 - Coeficiente Específico de Desprendimento.

Tabela IV.4 - Performance do Processo de Tratamento Biológico.

Tabela IV.5 - Resultados Médios dos Ensaios onde Verificou-se a Influência da Inoculação no Processo de Tratamento.

Tabela VII.1 - Porosidade do Leito a Várias Velocidades de Líquido para a Partícula de Poliestireno.

Tabela VII.2 - Porosidade do Leito a Várias Velocidades de Líquido para a Partícula de PVC.

Tabela VII.3 - Porosidade do Leito a Várias Velocidades de Líquido para a Partícula de PVC + DOP.

Tabela IX .1 - Valores de $K_L a$ (m^{-1}) em Função da Velocidade Superficial de Líquido e de Gás.

Tabela IX .2 - Valores de $K_L a$ (m^{-1}) em Função da Velocidade Superficial de Líquido e de Gás.

Tabela IX.3 - Valores de Concentração (g/L) Experimental e Ajustado pela Equação (IV.4) em Função do Tempo.

Tabela IX.4 - Resultados Obtidos no Ensaio 1 (valores médios).

Tabela IX.5 - Resultados Obtidos no Ensaio 2 (valores médios).

Tabela IX.6 - Resultados Obtidos no Ensaio 3 (valores médios).

Tabela IX.7 - Resultados Obtidos no Ensaio 4 (valores médios).

Tabela IX.8 - Resultados Obtidos no Ensaio 5 (valores médios).

Tabela IX.9 - Resultados Obtidos no Ensaio 6 (valores médios).

Tabela IX.10 - Resultados Obtidos no Ensaio 7 (valores médios).

Tabela IX.11- Resultados Obtidos de MES nos Ensaio 1 a 4 (valores médios).

Tabela IX.12- Resultados Obtidos de MES nos Ensaio 5 a 7 (valores médios).

Tabela IX.13- Resultados Obtidos (médios) da Eficiência de Remoção de DQO ($\eta\%$) nos Ensaio de 1 a 4.

Tabela IX.14- Resultados Obtidos (médios) da Eficiência de Remoção de DQO ($\eta\%$) nos Ensaio de 5 a 7.

FIGURAS

Figura II.1 - Reator de Leito Fluidizado Trifásico: Sistema OXYTRON.

Figura II.2 - Determinação de K_La pelo Método Transiente.

Figura II.3 - Representação Esquemática do Desenvolvimento de Colônias Bacterianas sobre um Suporte.

Figura II.4 - Interpretação Esquemática da Acumulação do Biofilme sobre a Superfície do Suporte de Rugosidade de Diferentes.

Figura II.5 - Esquema dos Principais Percursos no Interior da Lente Acústica quando ela está Desfocalizada.

Figura III.1 - Esquema Geral da Instalação Experimental.

Figura IV.1 - Evolução K_La em Função da Velocidade Superficial de Líquido.

Figura IV.2 - Evolução de K_La em Função da Velocidade Superficial de Líquido.

Figura IV.3 - Evolução de K_La em Função da Velocidade Superficial do Líquido.

Figura IV.4 - Evolução de K_La em Função da Velocidade Superficial de Gás.

Figura IV.5 - Evolução de K_La em Função da Velocidade Superficial de Gás.

Figura IV.6 - Evolução de K_La em Função da Velocidade Superficial de Gás.

Figura IV.7 - Evolução de K_La em Função da Velocidade Superficial de Líquido.

Figura IV.8 - Evolução de K_La em Função da Velocidade Superficial de Líquido.

Figura IV.9 - Evolução de K_La em Função da Velocidade Superficial de Líquido.

Figura IV.10 - Evolução de K_La em Função da Velocidade Superficial de Gás.

Figura IV.11 - Evolução de K_La em Função da Velocidade Superficial de Gás.

Figura IV.12 - Evolução de K_La em Função da Velocidade Superficial de Gás.

Figura IV.13 - Comparação dos Resultados dos Teste de Traçador com o Modelo Ajustado em Reator de Leito Fluidizado Trifásico.

Figura IV.14 - Microcaracterização Acústica do PVC+DOP com e sem Tratamento.

Figura IV.15 - Calorimetria Diferencial de Varredura (DSC) para o PVC sem Tratamento.

Figura IV.16 - Calorimetria Diferencial de Varredura (DSC) para o PVC com Tratamento.

Figura IV.17 - Calorimetria Diferencial de Varredura (DSC) para o PVC+DOP sem Tratamento

Figura IV.18 - Calorimetria Diferencial de Varredura (DSC) para o PVC+DOP com Tratamento.

Figura IV.19 - Vista da Superfície do PVC+DOP sem Tratamento (x1000)

Figura IV.20 - Vista da Superfície do PVC+DOP com Tratamento (x1000).

Figura IV.21 - Evolução do Teor de Proteínas (PN) Aderidos ao Suporte

Figura IV.22 - Evolução do Teor de Polissacarídeos (PS) Aderidos ao Suporte.

Figura IV.23 - Evolução do Teor de Proteínas (PN) Aderidas ao Suporte.

Figura IV.24 - Evolução do Teor de Polissacarídeos (PS) Aderidas ao Suporte.

Figura IV.25 - Evolução do Teor de Proteínas (PN) Aderidas ao Suporte.

Figura IV.26 - Evolução do Teor de Polissacarídeos (PN) Aderidas ao Suporte.

Figura IV.27 - Evolução do Teor de Proteínas (PN) da Biomassa em Suspensão à Saída do Reator.

Figura IV.28 - Evolução do Teor de Polissacarídeos (PN) da Biomassa em Suspensão à saída do Reator.

Figura IV.29 - Evolução do Teor de Proteínas (PN) da Biomassa em Suspensão à saída do Reator.

Figura IV.30 - Evolução do Teor de Polissacarídeos (PS) da Biomassa em Suspensão à Saída do Reator.

Figura IV.31 - Evolução do Teor de Proteína (PN) da Biomassa em Suspensão à Saída do Reator.

Figura IV.32 - Evolução do Teor de Polissacarídeos (PS) da Biomassa em Suspensão à Saída do Reator.

Figura IV.33 - Evolução da Eficiência de Remoção da DQO em Função do Tempo de Operação (ensaio 2) Suporte PVC Inoculado com Lodo Ativado.

Figura IV.34 - Evolução da Eficiência de Remoção da DQO em Função do Tempo de Operação (ensaio 3) do Suporte PVC+DOP+ácido Inoculado com Lodo Ativado.

Figura IV.35 - Evolução da Eficiência de Remoção da DQO em Função do Tempo de Operação (Ensaio 5) do Suporte PVC+DOP+ácido Inoculado com *E. coli*.

Figura IV.36 - Evolução da Eficiência de Remoção da DQO em Função do Tempo de Operação (Ensaio 6) do Suporte PVC Inoculado com *Klebsiella*.

Figura IV.37 - Evolução da Eficiência de Remoção da DQO em Função do Tempo de Operação (Ensaio 7) do Suporte PVC+Ácido Inoculado com *E. coli*.

Figura IV.38 - Evolução do Teor de Proteínas (PN) Aderidas ao Suporte.

Figura IV.39 - Evolução do Teor de Polissacarídeos (PS) Aderidos ao Suporte.

Figura IV.40 - Vista da Superfície do Poliestireno (x1000)

Figura IV.41 - Evolução do Teor de Proteínas (PN) da Biomassa em Suspensão à saída do Reator.

Figura IV.42 - Evolução do Teor de Polissacarídeos (PS) da Biomassa em Suspensão à saída do Reator.

Figura IV.43 - Evolução da Remoção de DQO (ensaio 1), com o Suporte Poliestireno Inoculado com Lodo Ativado.

Figura IV.44 - Evolução do Teor de Proteínas (PN) Aderidos ao Suporte.

Figura IV.45 - Evolução do Teor de Polissacarídeos (PS) Aderidos ao Suporte.

Figura IV.46 - Evolução do Teor de Polissacarídeos (PS) Aderidos ao Suporte.

Figura IV.47 - Evolução do Teor de Polissacarídeos (PS) Aderidos ao Suporte.

Figura IV.48 - Evolução do Teor de Proteínas (PN) da Biomassa em Suspensão à Saída do Reator.

Figura IV.49 - Evolução do Teor de Proteínas (PN) da Biomassa em Suspensão à Saída do Reator.

Figura IV.50 - Evolução do Teor de Polissacarídeos (PS) da Biomassa em Suspensão à Saída do Reator.

Figura IV.51 - Evolução do Teor de Polissacarídeos (PN) da Biomassa em Suspensão à Saída do Reator.

Figura IV.52 - Evolução da Eficiência de Remoção de DQO em Função do Tempo de Operação (Ensaio 4), PVC+DOP Inoculado com *Klebsiella*.

Figura VIII.1 - Temperatura em Função do Tempo (ensaio 6).

Figura VIII.2 - Porcentagem O₂ Dissolvido em Função do Tempo (ensaio 6).

Figura VIII.3 - Valores de pH em Função do Tempo (ensaio 6).

RESUMO

A utilização de partículas poliméricas para adesão microbiana, para tratamento aeróbio de efluente sintético, foi avaliada em um reator de leito fluidizado trifásico (1 litro).

Três suportes poliméricos: poliestireno, PVC e PVC+DOP "Plasticizer" com diâmetros médios de 2,33; 3,36 e 4,68 mm e densidade de 1140, 1297 e 1205 kg/m³, respectivamente, foram estudados no processo de tratamento aeróbio.

Esses suportes passaram por um tratamento ácido, de modo a acrescentar-lhes características superficiais como: rugosidade, porosidade e carga elétrica, com a perspectiva de melhorar a adesão microbiana e a performance do processo de tratamento biológico.

A influência do tratamento superficial sobre as características dos suportes poliméricos foi avaliada pelas técnicas de microscopia acústica, calorimetria diferencial de varredura (DSC) e microscopia eletrônica de varredura.

Três diferentes inóculos: lodo ativado, culturas puras de *Klebsiella sp.* e *E. Coli*, isolados do lodo ativado, foram utilizados com o objetivo de verificar a influência da cultura microbiana na performance do processo.

Além dos controles e análises usuais do processo (DQO, MES, O₂ dissolvido, pH, etc...), foram analisados os teores de proteína e polissacarídeos no biofilme aderido ao suporte e à saída do reator.

Realizou-se durante os ensaios um acompanhamento do desenvolvimento e crescimento microbiano.

O estudo do comportamento hidrodinâmico do reator mostrou que os valores de $K_L a$, de um modo geral, aumentam com o aumento das velocidades de gás e líquido, na faixa de 9,9 a 91 m/h e 1 a 17 m/h, respectivamente. A introdução de partículas no sistema de gás-líquido (reator trifásico) levou à diminuição dos valores de $K_L a$.

Da análise da curva obtida e da distribuição do tempo de residência, verificou-se que o reator apresentou um escoamento muito próximo a um reator de mistura.

Os resultados do estudo aeróbio mostraram que o tratamento superficial das partículas suportes levou ao desenvolvimento de condições favoráveis à acumulação de biofilmes ativos e densos, bem como ao bom desempenho do processo de tratamento.

As partículas de PVC+DOP apresentaram uma melhor retenção bacteriana e o seu uso levou a melhores eficiências de remoção de DQO. Os biofilmes formados na superfície desses suportes se mostraram menos passíveis de arraste pelas correntes líquidas e gasosas.

A inoculação com culturas puras de *E. coli* e *Klebsiella* não levou a melhoras significativas na eficiência de remoção, porém, observou-se uma maior estabilidade nesses ensaios.

As análises dos resultados permitiram observar que o processo de tratamento biológico, em reator de leito fluidizado trifásico, que utiliza partículas poliméricas, para o crescimento microbiano, apresenta-se como uma alternativa aos processos convencionais com eficiência de remoção de DQO que variaram de 51 a 89,5%.

Palavras Chaves: Leito Fluidizado, Suportes Poliméricos e Adesão Microbiana.

INTRODUÇÃO E OBJETIVOS

CAPÍTULO I

INTRODUÇÃO E OBJETIVOS

O crescente rigor dos padrões de qualidade de resíduos e a necessidade de plantas de tratamento que ocupam o menor espaço possível são fatores que indubitavelmente contribuíram sobremaneira para o desenvolvimento de processos de tratamento, que pudessem de maneira eficaz e eficiente funcionar como uma alternativa aos processos convencionais.

De um modo geral, os processos convencionais de tratamento utilizam biomassa em suspensão, necessitando de grandes espaços físicos para sua instalação e de mecanismos de manutenção de concentrações razoáveis de biomassa no interior do processo, tal como o seu reciclo.

Os processos de tratamento biológico com biomassa fixa a suportes se apresentam como alternativas bastante viáveis, uma vez que nestes processos podem-se manter altas concentrações de microrganismos nos reatores, possibilitando, desta forma, que o processo possa operar com elevadas cargas, reduzindo assim as dimensões das instalações de tratamento.

Os reatores de leito fluidizado têm uma importância fundamental neste sentido pois, dentre os diversos processos com biomassa imobilizada, apresentam vantagens suplementares, como a de evitar a colmatagem do leito, tão comum nos processos com leito fixo, além de promover uma rápida difusão do substrato pela biomassa.

Um problema encontrado no funcionamento desses reatores é o controle da formação e do crescimento do biofilme aderido à superfície das partículas suporte. O crescimento do biofilme sobre o suporte modifica as características das partículas, aumentando o seu tamanho e diminuindo sua densidade. Esse crescimento pode não ser uniforme, prejudicando a fluidização. Essas variações de espessura de biofilme

levam a alterações do funcionamento do reator, no seu aspecto hidrodinâmico, bem como na sua performance operacional (Diniz Leão, 1989).

De acordo com Tavares (1992), a acumulação de microrganismos sobre superfícies sólidas é o resultado de complexos fenômenos biológicos e físicos, nos quais intervêm fatores como as características e a dinâmica da população microbiana, o tempo de retenção hidráulica, as características do material suporte, etc.

Ainda segundo Tavares (1992), os mecanismos da adesão não são muito claros e várias teorias tentam elucidá-las. As pesquisas bibliográficas apontam, no entanto, para os fenômenos de atração entre microrganismos e material suporte e a produção de exopolissacarídeos por estes microrganismos.

Tradicionalmente, nos reatores de leito fluidizado eram empregados como suporte, materiais como argila, areia, etc., que apresentam altas densidades, em decorrência, a obtenção de condições adequadas de fluidização exigia o emprego de partículas de pequeno diâmetro. O crescimento do biofilme, combinado com as elevadas velocidades de fluidização exigidas, provocava arraste de biopartículas do interior do reator.

Autores como Jeris (1977) & Grasmick *et al.*(1981) *apud* Tavares (1992), propuseram algumas medidas para solucionar esse problema, tais como: acoplar um decantador na saída do reator para separar as partículas de maior tamanho, que após a limpeza eram retornadas ao reator. Outra medida apresentada foi fazer uma modificação do topo do reator.

Essas medidas, no entanto, se mostraram pouco efetivas, uma vez que a modificação das características das partículas, após a formação e o crescimento do biofilme, dificulta o controle do processo de arraste.

Lertpocasombut *et al.* (1988) propuseram a utilização de partículas menos densas, de material polimérico, passíveis de tratamento químico prévio, para otimização de suas propriedades de superfície (porosidade e carga elétrica).

Os materiais poliméricos apresentam, como principais vantagens, compatibilidade com o crescimento do biofilme (grande superfície para colonização e

manutenção da densidade da biopartícula) quando do crescimento do biofilme (densidade do suporte próxima à densidade da biopartícula).

Com base no exposto, este trabalho tem como objetivo geral estudar a utilização de materiais poliméricos sintéticos como suporte para o crescimento microbiano em reator de leito fluidizado trifásico. Os principais objetivos específicos são:

- (i) verificar a influência da característica superficial do suporte na formação de biofilme;
- (ii) verificar a influência de inóculos, em particular, de culturas puras na performance do processo de tratamento biológico;
- (iii) testar novos métodos de caracterização da superfície de suportes poliméricos.

REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

CAPÍTULO II

REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

Neste capítulo abordar-se-á alguns aspectos fundamentais dos leitos fluidizados trifásicos: (i) processos biológicos aeróbios de tratamento de efluentes; (ii) bio-reatores de leito fluidizado trifásico; (iii) transferência de oxigênio; (iv) desenvolvimento e características microbianas; (v) material suporte.

II.1 - Processos Biológicos Aeróbios de Tratamento de Efluentes

O processo biológico de tratamento consiste basicamente na degradação da matéria orgânica pela ação de microrganismos.

A degradação da matéria orgânica pode se dar em ambiente sem oxigênio ou em presença de oxigênio, o que distingue os dois tipos de processos biológicos de tratamento: anaeróbios e aeróbios. De maneira geral, nos processos aeróbios a taxa de crescimento microbiano é maior, permitindo uma degradação mais rápida do material orgânico poluente, o que significa menor área ocupada. Em contrapartida, os processos anaeróbios são chamados de produtores de energia, uma vez que podem gerar quase toda a energia necessária para seu funcionamento. Com relação aos processos com biomassa fixa a suporte, pode-se dividi-los em dois grupos: suporte imóvel, como é o caso dos filtros biológicos convencionais e filtros submersos, e suporte móvel como nos sistemas rotativos (RBC) mais conhecidos como biodiscos.

As metas tradicionais do tratamento aeróbio são a oxidação da matéria orgânica e de amônia. Uma característica que o torna tão interessante é a retenção celular que induz à acumulação de grande quantidade de biomassa, resultando em completa e rápida oxidação.

Nos reatores biológicos, a biomassa pode estar em suspensão, sob a forma de flocos biológicos ou fixa a um suporte. A classificação como biomassa em suspensão engloba os processos de lodos ativados e suas variantes.

Nas últimas décadas, uma nova geração de bio-reatores de leito expandido, turbulento e fluidizado, empregando suportes granulares de pequenos tamanhos, tem sido investigada. Nesses tipos de reatores, todo o leito se movimenta continuamente.

II.1.1 - Reatores com Biomassa em Suspensão

O princípio desses processos consiste em que a atividade microbiana ocorra com culturas em suspensão. Esses processos utilizam tanques de sedimentação para separação das fases e reciclam uma parte da biomassa. Muitas estações de tratamento de efluentes utilizam este tipo de processo, chamado de “lodos ativados”. Entretanto, esse processo convencional tem a desvantagem de necessitar de grandes espaços para instalações (Lazarova & Manem, 1994).

As tecnologias desenvolvidas para esses reatores nos últimos 10 anos visaram à otimização da mistura das fases e da transferência de oxigênio produzindo bio-reatores mais compactos, baseados em dois princípios (Lazarova & Manem, 1994):

- (i) aumento da altura dos reatores;
- (ii) retenção da biomassa com a utilização de membranas.

Segundo Lazarova & Manem (1994), atualmente existem dois tipos de “reatores altos” sendo utilizados para tratamento de efluentes:

a) Reatores Biológicos tipo Torre (Biotowers) (Bayer AG) e 1310 HOCH (Hoechst AG) com 15 a 30 metros de altura. A mais importante inovação tecnológica nesses reatores é o sistema de injeção de ar, disperso pela energia cinética do líquido. A primeira instalação industrial, operada com esse processo, apresentou taxas de remoção de 2 a 3 vezes maiores do que os processos convencionais, combinada com redução de 20% de excesso de lodo (Leistner, 1979; Austrup, 1985; Fouhy, 1992 *apud* Lazarova & Manem, 1994).

b) Bio-reatores “Deep-Shaft” e Multireatores. O desenvolvimento dos reatores “Deep-Shaft” é baseado em dois princípios tecnológicos: (i) aeração air-lift que produz grandes velocidades de circulação do líquido (1,2 - 1,5 m/s) em reatores de mistura, com profundidades maiores que 200 m. Atualmente, mais de 50 dessas

unidades tratam águas residuárias industriais e domésticas (Fields, 1992 *apud* Lazarova & Manem, 1994).

Nos Multireatores o líquido percola através de uma série de câmaras aeradas em instalações de 20 a 60 metros.

Segundo os autores, tais como: Diesterwey *et al.*, (1980); Pascik & Mann, (1994) e Fields, (1992), *apud* Lazarova & Manem (1994), esses reatores atingem altas eficiências de oxigenação, cerca de 60-75% na unidade tipo torre e 87 a 90% em reatores “Deep-Shaft”.

O consumo de energia é reduzida em mais de 50% (Fouhy, 1992 *apud* Lazarova & Manem, 1994), quando comparada com o processo convencional de lodos ativados. A separação da biomassa é integrada ao reator biológico e reutilizada por sedimentação ou flotação (Multireatores).

Esses reatores apresentam problemas, tais como: (i) má qualidade do lodo, pois este não sedimenta bem; (ii) a diferença de pressão entre a superfície e o fundo pode alterar a atividade da biomassa e a integridade dos flocos do lodo ativado; (iii) exigem grandes investimentos.

Recentemente, uma nova geração de processos de tratamento de águas residuárias tem combinado as técnicas de separação por membranas e reatores biológicos denominados de bio-reatores acoplados a membrana (BRM). Essa tecnologia tem apresentado vantagens como: efluente de excelente qualidade, alta flexibilidade, sistemas compactos e baixa produção de lodo. A desvantagem desses bio-reatores são os altos custos (Duclert, 1990).

II.1.2 - Reatores com Biomassa Fixa

As novas tecnologias implementadas a processos que utilizam biofilmes aderidos a suportes tem-se mostrado como uma alternativa para resolver os problemas de limitação dos processos de biomassa em suspensão.

Vários estudos têm mostrado a alta atividade específica dos microrganismos fixos nesses processos (Audic *et al.*, 1984).

Para se obter progressos, nos reatores de biomassa fixa, tem-se estudado a otimização de um biofilme, requerendo assim parâmetros importantes, tais como: condições ótimas para o metabolismo das bactérias, controle da espessura do biofilme e uma melhor transferência de oxigênio (Lazarova & Manen, 1994).

Segundo Disler (1995), a presença de uma grande quantidade de biomassa aderida ao suporte desses biofilmes, apresenta as seguintes vantagens: maiores taxas de remoção por unidade de volume, menores tempos de retenção hidráulica, instalações compactas, resultados menos dependentes da fase de sedimentação e maior resistência a choques de cargas hidráulicas e tóxicas.

Nos processos de filtros biológicos de percolação (“trickling filters”) os microrganismos são imobilizados em suportes imóveis que formam um leito permeável. Esses processos foram desenvolvidos na Inglaterra em meados do século XIX, a partir da prática de irrigação com esgotos.

Os filtros biológicos foram bastante utilizados no início deste século e tiveram um maior impulso nos últimos anos, com algumas modificações implementadas, como recirculação e dupla filtração, melhorando assim a eficiência do processo.

Esses reatores apresentam como desvantagem: (i) eficiências de remoção não muito elevadas; (ii) problemas de colmatagem do leito; (iii) odores desagradáveis.

As principais vantagens dos processos de filtros biológicos estão na sua simplicidade e baixo custo de operação.

Em processos com suporte móvel, os microrganismos são imobilizados em suportes mecanicamente movimentados (reatores de discos biológicos) e hidraulicamente movimentados (reatores de leito fluidizado) (Tavares, 1992).

Os processos que utilizam reatores de discos biológicos consistem numa série de discos unidos por um eixo comum que gira, estando parcialmente submersos no despejo, onde um filme microbiano cresce e fica aderido nos discos.

O sistema de aeração se dá por contato alternado da superfície coberta com biomassa com despejo, para remoção de matéria orgânica, e exposição à atmosfera para absorção de oxigênio.

Segundo Lens & Verstraete (1992), esses discos biológicos operam com cargas orgânicas de 2 a 3 kg DQO solúvel/m³.dia.

Esses tipos de reatores tem muitas características favoráveis incluindo instalações compactas, simplicidade de construção e operação, baixo consumo de energia em comparação com outros processos aeróbios de tratamento, porém apresenta alguns aspectos negativos como constantes problemas mecânicos e falta de flexibilidade operacional.

Segundo Tavares (1992), a tendência de se trabalhar com processos que além de eficientes tivessem seus custos de operação reduzidos, levou ao desenvolvimento de processos que combinavam as vantagens dos processos de filmes fixos com processos de microrganismos suspensos.

O interesse pelos reatores biológicos de leito fluidizado surgiu devido ao crescente rigor dos padrões de lançamento dos efluentes e problemas como o de espaço disponível para a instalação de sistemas de tratamento de efluentes.

As principais vantagens dos reatores biológicos de leito fluidizado são: grande área superficial para o crescimento microbiano, altas taxas de remoção, tamanhos mais compactos e baixos tempos de retenção hidráulica.

Em 1970 surgiu o primeiro processo de leito fluidizado, desenvolvido para tratamento da água, e foi patenteado nos Estados Unidos pela "Ecolatrol" (Sutton & Mishra, 1990).

De acordo com Lazarova e Manem (1994), atualmente há um grande número desses reatores em escala laboratorial e piloto que estão sendo analisados.

Os reatores de leito fluidizado trifásico têm sido considerados competitivos nos tratamentos aeróbios, anóxicos e de nitrificação de alguns efluentes industriais. Porém, o seu desenvolvimento em escala industrial tem sido limitado por inúmeros

problemas de controle da expansão do leito, espessura do biofilme, bem como no sistema de distribuição e saturação de oxigênio (Sutton & Mishra, 1990).

De acordo com Sutton & Mishra (1990), o reator de leito fluidizado (Figura II.1) que utiliza em geral oxigênio puro para oxigenar a zona de reação tem se mostrado como atrativo para a desnitrificação no tratamento de águas industriais.

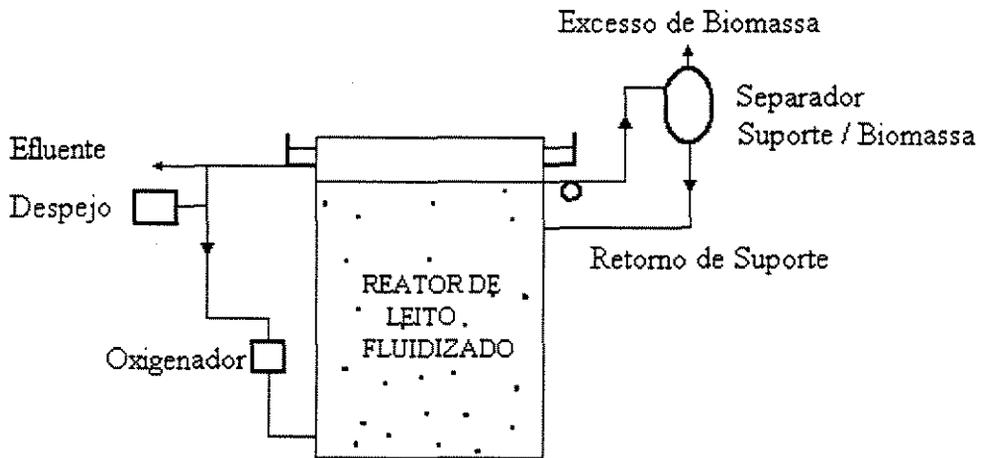


Figura II.1 - Reator de Leito Fluidizado Trifásico: Sistema OXYTRON, Fonte: Sutton & Mishra (1990).

Segundo Trinet *et al.* (1991), os reatores de leito fluidizado trifásico resolvem em parte os problemas apresentados pelos reatores de leito fluidizado bifásico, devido à injeção simultânea de líquido e de ar que melhora a transferência de massa líquido/sólido e promove um aumento das forças de cisalhamento que servem como reguladoras da espessura do biofilme.

II.2 - Bio-Reatores de Leito Fluidizado Trifásico

A partir da década de 70 houve um aumento no número de trabalhos com leitos fluidizados.

As primeiras aplicações demonstraram a viabilidade do processo na oxidação carbonácea, nitrificação e desnitrificação de efluentes.

De um modo geral, os trabalhos de Ngiam & Martin (1980), Epstein (1981) e Wild *et al.* (1982) se preocuparam em elucidar os mecanismos da fluidização, avançar o conhecimento sobre o tema e prever suas perspectivas de utilização industrial.

Os autores Nelson *et al.* (1985) e Capdeville *et al.* (1988), enfocavam estudos quanto ao desenvolvimento dos biofilmes, o desempenho e a modelagem dos reatores.

A partir principalmente de meados da década de 80, nota-se uma preocupação com a influência das partículas suporte, no comportamento hidrodinâmico, na performance do processo de depuração, no desenvolvimento de biofilmes finos e densos refletida sobretudo nos trabalhos de Nouvion (1985), Lertpocasombut *et al.* (1988 e 1989), Hatzifotiadou (1989), Trinet *et al.* (1991), Tavares (1992), Costa (1992) e Distler (1995).

Estes autores, trabalhando com partículas poliméricas, com densidade próxima da água, de um modo geral submetidas a tratamentos químicos com o intuito de modificar suas características superficiais, para um melhor crescimento e adesão microbiana, verificaram a obtenção de biofilmes bem menos espessos e que o crescimento microbiano em tais partículas não levou a grandes variações de densidade e da biopartícula (suporte + biofilme), diminuindo, portanto, o seu arraste do interior do reator.

Foi verificado ainda por estes autores que as condições de velocidade de líquido e de ar que induzem o atrito e o cisalhamento entre as partículas em movimento são responsáveis pelo controle do crescimento do biofilme, que leva a operações mais estáveis do reator.

Outra importante observação feita nestes trabalhos é que, como as partículas poliméricas apresentam menor densidade, as condições de fluidização são conseguidas com menores velocidades de líquido e/ou ar, o que leva a processos menos onerosos do ponto de vista de instalação e operação.

É importante ressaltar que a utilização dos leitos fluidizados no tratamento biológico de resíduos encontra-se em fase laboratorial ou de escala piloto, porém as pesquisas apontam uma tendência de sua utilização com materiais suportes poliméricos, pelos motivos já expostos anteriormente, com a necessidade, no entanto, de se solucionarem alguns pontos críticos, como o esquema de distribuição de líquido e ar, que influenciam de maneira direta na transferência de oxigênio, tão importante para a eficiência de degradação nos processos biológicos.

II.2.1 - Aspectos Hidrodinâmicos

A hidrodinâmica de um leito fluidizado pode ser caracterizada, entre outros, pelos seguintes parâmetros: (i) velocidade mínima de fluidização; (ii) retenção (“Hold-up”) das três fases; (iii) queda de pressão; (iv) velocidade superficial do gás e do líquido. Esses parâmetros serão descritos a seguir.

II.2.1.1 - Velocidade Mínima de Fluidização

Nos reatores fluidizados bifásicos, o comportamento do leito é uma função da velocidade ascensional do líquido, enquanto que nos reatores trifásicos este comportamento é função das velocidades de líquido e gás.

Nos reatores de leito fluidizado, a fluidização é caracterizada por uma velocidade de líquido superior à velocidade mínima de fluidização, sendo assim importante sua determinação (Hatzifotiadou, 1989).

A velocidade mínima de fluidização depende da densidade e tamanho das partículas e das propriedades do líquido, tais como densidade e viscosidade. Como estas últimas são função da temperatura, a velocidade mínima de fluidização será também função da temperatura. Um aumento da temperatura torna o líquido menos viscoso e facilita a fluidização, mesmo em velocidades superficiais de líquido menores (Fan, *et al.* 1987).

A velocidade mínima de fluidização para partículas esféricas e cilíndricas pode ser calculada a partir das correlações empíricas de Wen & Yu (1966) para leitos fluidizados sólido-líquido.

$$\text{Re}_{mf} = [33,7^2 + 0,0408 \text{ Ga}]^{0,5} - 33,7 \quad (\text{II.1})$$

Onde:

$$\text{Re}_{mf} = \frac{d_p \rho_\ell U_{mf}}{\mu_\ell} \quad (\text{II.2})$$

$$\text{Ga} = \frac{d_p^3 \cdot \rho_\ell (\rho_s - \rho_\ell) g}{\mu^2} \quad (\text{II.3})$$

Experimentalmente, a velocidade mínima de fluidização é determinada em leito bifásico pela medida da variação da perda de carga (ΔP) através do leito em função da velocidade ascensional do líquido (U_L).

A perda de carga através do leito aumenta com a velocidade do líquido enquanto o leito é fixo, após o que ela permanece constante, caracterizando o leito fluidizado.

Uma curva de $\ln(\Delta P)$ versus $\ln(U_L)$ pode então ser feita e a interseção das duas retas corresponde à velocidade mínima de fluidização.

II.2.1.1 - Retenção (“Hold-up”) das Três Fases

A retenção de cada fase representa a fração volumétrica ocupada por esta fase e a soma delas é igual a um, ou seja:

$$\varepsilon_\ell + \varepsilon_s + \varepsilon_g = 1 \quad (\text{II.4})$$

A porosidade do leito é definida pela soma das retenções gasosa e líquida.

$$\varepsilon = \varepsilon_g + \varepsilon_\ell = 1 - \varepsilon_s \quad (\text{II.5})$$

Geralmente, o leito fluidizado apresenta no topo uma zona bifásica, onde as partículas sólidas não são encontradas. Estimativas das frações líquida e gasosa em um leito fluidizado trifásico podem ser feitas adaptando-se relações que caracterizam um leito fluidizado bifásico.

$$\varepsilon_g + \varepsilon_\ell = 1 \quad (\text{II.6})$$

A retenção gasosa pode ser considerada igual à retenção gasosa global, quando se trabalha com vazões de gás e líquido suficientes para que o leito trifásico ocupe praticamente a totalidade do reator, diminuindo ou anulando a zona bifásica das retenções gasosa, líquida e sólida em leitos fluidizados trifásicos. O método é baseado no perfil de pressão citado por Hatzifotiadou (1989). No entanto, é bastante fácil de ser empregado, evitando o uso de correlações preditivas.

A retenção sólida, por sua definição, pode ser calculada pela seguinte expressão:

$$\epsilon_s = \frac{M_s}{\rho_s \cdot S \cdot H} \quad (\text{II.7})$$

onde:

M_s = massa total de suportes

ρ_s = densidade do sólido

S = seção transversal da coluna

H = altura do leito

Quando se trabalha com partículas grandes e/ou densas, a altura H pode ser medida diretamente por observação visual do leito, uma vez que a interface leito trifásico e leito bifásico é bastante nítida na parte superior do leito. Para partículas pequenas e/ou leves esta interface não é bem definida, principalmente devido ao seu arraste, causado por altas velocidades do gás, ou pela coalescência das bolhas, que provocam turbulência e flutuações no nível do leito, prejudicando a leitura direta de sua altura.

Neste caso, tem sido sugerida a sua determinação através do gradiente de pressão ao longo do leito (Kim *et al.*, 1972; Epstein, 1981; Wild *et al.*, 1984). O método baseia-se no fato de a densidade do sólido ser maior do que a do líquido, então a pressão varia mais rapidamente na seção trifásica do que na seção bifásica (líquido-gás) que fica acima do leito fluidizado. No gráfico de pressão em função da altura pode-se ter duas retas, uma para cada seção de leito. A abcissa de tal intersecção determina o valor estimado de H .

Segundo Begovich & Watson (1978), esse método não é adequado, já que o gradiente de pressão medido produz um valor de H baseado num leito homogêneo irreal. Mas, no caso de partículas com uma densidade de sólidos próxima a do líquido (como no caso dos reatores de leito fluidizado com recheio de material polimérico que tem sido usado para tratamento de efluentes industriais), o método é muito usado (Tang & Fan, 1989).

II.2.1.3 - Velocidade Superficial do Gás e do Líquido

A velocidade superficial do líquido e a velocidade superficial do gás são parâmetros importantes na caracterização e concepção do leito fluidizado trifásico. De acordo com Grasmick *et al.* (1981) *apud* Tavares (1992), os reatores de leito fluidizado trifásicos podem ser limitados pela transferência insuficiente de oxigênio para a fase líquida, devido à rápida coalescência das bolhas que, por sua vez, é consequência de uma fluidização ineficiente.

Fan (1984), investigou em seu trabalho a mistura de sólidos em um leito fluidizado trifásico contendo uma mistura de duas partículas. Através de observações visuais o autor classificou a mistura em três estados: segregação, parcialmente misturados e completamente misturados. Inicialmente, foi observada a mistura entre partículas de diâmetros 3 mm e 4 mm. Quando o leito é fluidizado apenas por um líquido de velocidade 0,0828 m/s, exibe um estado de completa segregação, onde as partículas de 3 mm e 4 mm são separadas no topo e na base do reator, respectivamente. Este estado de segregação observado é consistente com o critério de segregação proposto por Wen & Yu (1966), onde a segregação em leito bifásico ocorre com partículas com diâmetro maior que 1,3 mm.

Com a introdução do gás, as partículas se misturam parcialmente, e um aumento na velocidade do gás de 0,0176 m/s para 0,0352 m/s proporcionou um estado de mistura completa entre as partículas.

Também foi observado que o aumento na velocidade do líquido, até então mantida constante, iniciou um estado de mistura parcial, só retornando ao de mistura completa com o aumento da velocidade do gás. Isto o levou a concluir que, se o

aumento da velocidade do líquido não estiver combinado com o aumento na velocidade do gás, pode haver um estado de segregação do leito.

O efeito da velocidade superficial de líquido sobre a concentração de biomassa aderida ao suporte (medida através dos sólidos voláteis) em um leito fluidizado foi analisado por Shieh *et al.* (1981) que concluiu que a concentração da biomassa diminui com o aumento da velocidade superficial de líquido, sendo este fato mais significativo quando o biofilme é mais espesso.

Também foi observado que, para um dado tamanho de suporte, existe uma velocidade superficial de líquido, na qual duas espessuras diferentes de biofilme produzirão a mesma concentração de biomassa no reator.

De acordo com Muroyama & Fan (1985), Hatzifotiadou (1989) e outros, citados por Tavares (1992), a introdução de ar em um leito bifásico expandido provoca uma diminuição e às vezes um aumento da altura do leito. No primeiro caso este fenômeno, que é denominado contração do leito (mais acentuado quanto maior for a velocidade ascensional do líquido), aumenta com o aumento da velocidade do gás, e é observado principalmente quando se trabalha com partículas com densidade relativamente elevadas e/ou partículas de pequeno diâmetro.

No segundo caso, o fenômeno denominado expansão do leito é observado, via de regra, quando se trabalha com partículas de densidade mais baixa, independente das vazões de gás e líquido, bem como da expansão do leito bifásico.

A presença de uma fase gasosa mostra-se importante para a obtenção de um biofilme fino. O efeito da passagem do ar no reator contribui para aumentar o atrito entre as partículas (contração do leito) e o cisalhamento pela água (efeito das turbulências locais). Resultados experimentais de Heim da Costa (1989), Costa (1991) e Tavares (1992) demonstraram uma apreciável influência de U_G no biofilme aderido às partículas. Para o regime de maior U_G , biofilmes mais finos e ativos foram obtidos.

II.2.2 - Modelagem Hidrodinâmica da Fase Líquida do Bio-Reator de Leito Fluidizado.

Diferentes autores tem desenvolvido modelos para explicar o comportamento dos leitos fluidizados para tratamento de efluentes e como ferramenta para o projeto desse tipo de sistema. Em geral, esses modelos propõem:

- Uma relação entre a concentração de biomassa e a velocidade ascensional do líquido e as propriedades do material suporte.
- Uma relação entre a cinética de consumo de substrato e a produção de biomassa.
- Uma descrição da distribuição de tempos de residência do fluxo de líquido no reator

Neste trabalho daremos ênfase à medida da distribuição de tempo de residência.

A mistura das fases num reator influencia consideravelmente a eficiência do processo de tratamento.

Os modelos de escoamento mais conhecidos são: tipo pistão (plug flow), onde, nesse caso, as partículas escoam com velocidade constante e escoamento de mistura perfeita (CSTR), quando a composição interna é mantida no interior de todo o volume de líquido.

Geralmente os escoamentos reais desviam-se dos dois tipos ideais apresentados, devido a caminhos preferenciais seguidos por partes do líquido, ou, ainda, pela criação de regiões estagnantes no reator.

Diferentes autores têm desenvolvido modelos para explicar o comportamento de leitos fluidizados.

Nguyen-Tien *et al.* (1985), desenvolveram reator fluxo pistão e um modelo de tanques em séries.

El-Temtanuy *et al.* (1979 - I e II) analisaram reatores fluxo pistão com dispersão axial e radial.

Tang & Fan (1990) aplicaram em um reator de leito fluidizado o modelo de fluxo pistão com dispersão axial, para representar a fase líquida, concluindo que o

“grau de mistura axial do líquido é significativamente menor do que aquele correspondente ao caso de leitos de partículas densas”.

Rocha (1992) verificou o comportamento hidrodinâmico de um reator de leito fluidizado trifásico, considerou que o reator era constituído por duas regiões: uma próxima à entrada e a outra no resto da coluna, onde a mistura era feita pelo arraste do líquido através das bolhas de ar. Aplicou um modelo de tanques em série com volumes diferentes e obteve uma boa aproximação de um reator de mistura perfeita.

Distler (1995) concluiu em seu trabalho que o comportamento do reator estudado estava próximo ao de mistura perfeita como o encontrado por Rocha (1992). Simões (1994) encontrou similaridade entre o comportamento de reatores em série com reciclo e o reator de leito fluidizado trifásico.

II.3 - Transferência de Oxigênio.

De acordo com Tavares (1992), em tratamento aeróbio de efluentes, a eficiência de remoção de matéria orgânica depende da disponibilidade de oxigênio dissolvido na fase líquida. Desse modo, é de grande interesse o estudo da transferência de massa gás-líquido, bem como a determinação dos parâmetros que podem, em maior ou menor escala, afetar esta transferência em reatores de leito fluidizado trifásico. A eficiência do transporte de oxigênio é, portanto, crucial para o desempenho do processo, e está diretamente relacionada à economia de energia na operação do reator.

A transferência de matéria gás-líquido é comumente estudada através da determinação do coeficiente volumétrico de transferência de oxigênio, $K_L a$, em água, sendo o produto entre o coeficiente da fase líquida K_L e a área interfacial de troca “a”. O $K_L a$ depende, em maior ou menor grau, dos seguintes fatores: velocidade superficial de gás, velocidade de líquido, retenção sólida e gasosa, tamanho das partículas suporte, sistema de distribuição de ar.

Segundo Hatzifotiadou (1989), as duas técnicas mais utilizadas para a determinação experimental do coeficiente $K_L a$ são:

- (a) método com absorção física de um soluto gasoso;
- (b) método com absorção seguida de reação química lenta.

Como, de um modo geral, as determinações através do método de absorção física são bastante imprecisas, a menos que se tenha uma transferência extremamente eficiente, procurar-se-á explicar mais detalhadamente os métodos com absorção seguida de reação química.

Para aplicação deste método é necessário promover uma reação química lenta, na fase líquida, onde a absorção é independente da composição do líquido e do seu grau de mistura.

Deve-se escolher um sistema químico que não modifique a hidrodinâmica do meio, e que forneça, ainda, reações lentas.

Dentre os métodos utilizados para a determinação experimental do coeficiente $K_L a$, o que mais se utiliza é a desoxigenação da água por sulfito de sódio.

Durante o ensaio de determinação do $K_L a$, em regime transiente, a aeração é mantida, e a água é desoxigenada através da adição de excesso de sulfito de sódio na presença de cobalto como catalisador. Quando o sulfito é completamente oxidado, a concentração de oxigênio dissolvido na água aumenta, tendendo à concentração de saturação c_s . Nestas condições de ensaio, a seguinte equação é válida.

$$\frac{dc}{dt} = K_L a (c_s - c) \quad (\text{II.8})$$

Integrando-se a equação (II.9) e considerando c_s constante, tem-se:

$$\int_{c_0}^c \frac{dc}{dt} = K_L a \int_0^t dt \Rightarrow \ln \frac{c_s - c}{c_s - c_0} = -K_L a \cdot t \quad (\text{II.9})$$

Onde:

c_s = concentração de oxigênio dissolvido na fase líquida em equilíbrio com o gás.

c = concentração de oxigênio dissolvido no líquido.

c_0 = concentração de oxigênio dissolvido no instante zero. Considera-se que c_0 é igual a zero.

O valor de $K_L a$ é obtido através do coeficiente angular da reta $\ln(c_s - c) / c_s$ versus o tempo, como ilustrado na Figura II.2.

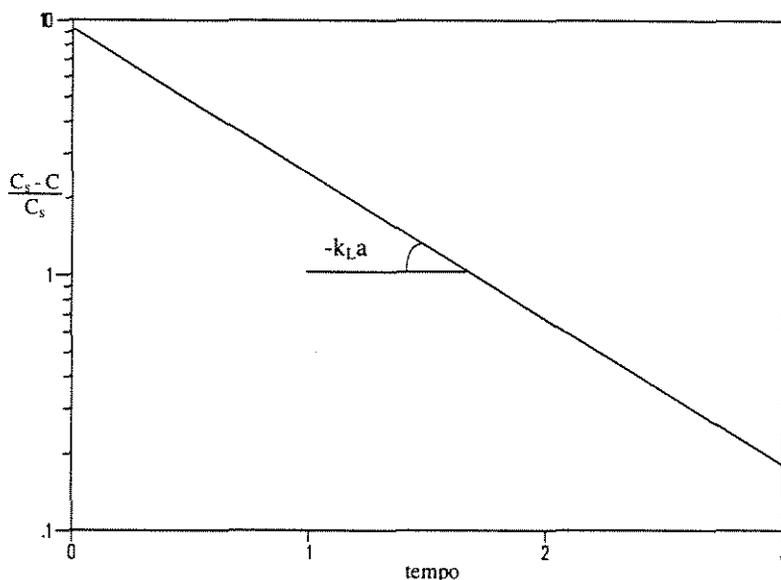


Figura II.2 - Determinação de $K_{L,a}$ pelo Método Transiente

Como a temperatura pode variar durante o ensaio para determinação de $K_{L,a}$, deve-se corrigir para a temperatura de 20°C, através da equação de Bewtra (Chao *et al.*, 1987a, 1987b):

$$K_{L,a}(20^{\circ}\text{C}) = K_{L,a}(T) \times 1,024^{(20-T)} \quad (\text{II.10})$$

onde T é a temperatura em Graus Celsius.

Parâmetros como velocidade superficial do gás, velocidade superficial de líquido e carga de sólidos, podem afetar de maneira mais ou menos acentuada os valores de $K_{L,a}$ em reatores de leito fluidizado trifásico. A literatura porém, com exceção da influência de velocidade do gás, não apresenta um consenso sobre o efeito de cada um desses parâmetros.

A grande maioria dos autores concorda que o $K_{L,a}$ aumenta com o aumento da velocidade superficial do gás.

Tavares & Sant'Anna Jr. (1993) observaram que o $K_{L,a}$ depende fortemente da velocidade superficial do gás. Contudo, a influência da velocidade superficial do líquido sobre $K_{L,a}$ atualmente é bastante discutida.

Os autores Chang *et al.* (1986), Alvares & Nevemberg (1981), Rocha (1992), concluíram em seus estudos que o $K_{L,a}$ é uma função crescente de U_L . Nguyen

et al. (1985) estudando a influência das partículas no K_{La} , concluíram que K_{La} é uma função crescente de U_L para partículas de diâmetros menores, sendo porém o K_{La} independente de U_L para partículas de diâmetros maiores.

Num reator operando com o sistema gás/líquido, Tavares & Sant'Anna Jr. (1993) observaram uma diminuição nos valores de K_{La} para maiores valores de U_L . Provavelmente, segundo os autores, este fato está relacionado com a diminuição da área de troca (menor "hold-up" gasoso), causado pelo arraste das bolhas de ar pelo fluxo de líquido ascendente.

Kin *et al.* (1975) e Kang *et al.* (1990) introduziram um dispositivo em reatores de leito fluidizado trifásico, com o objetivo de quebrar as bolhas de ar, proporcionando assim um aumento do coeficiente de transferência de oxigênio. Kang *et al.* (1990) observaram um aumento maior que 25% no K_{La} , após a introdução desse dispositivo para quebra de bolhas.

De acordo com esses autores, os coeficientes de transferência de massa em um leito fluidizado trifásico, sem dispositivo para quebra de bolhas, operando com partículas de diâmetros relativamente pequenos, são mais baixos do que quando determinados em reatores que utilizam este dispositivo, devido ao tamanho das bolhas serem maiores nos reatores sem dispositivo. Observaram também que em reatores de leito fluidizado trifásico, as bolhas tendem a aumentar de tamanho, quando se trabalha com partículas pequenas, isto devido à sua coalescência.

Simões (1994) estudou a influência da carga de suporte sobre o K_{La} , e observou que o fenômeno de coalescência das bolhas foram intensificados com o aumento da carga de suporte dentro do reator, diminuindo o valor de K_{La} .

II.4- Microrganismos nos Processos Aeróbios

Nos processos aeróbios, o mecanismo envolvido na biodegradação processada por bactérias é a respiração celular que promove a oxidação dos compostos orgânicos com quebra das moléculas complexas, transformando-as em moléculas mais simples e mais estáveis.

Portanto, é o oxigênio o principal acceptor dos elétrons envolvidos na degradação desses compostos (Lehninger, 1976). Além disso, durante o metabolismo respiratório, ocorre a liberação de energia necessária para o crescimento e para manutenção das células bacterianas.

Em sistemas aquáticos com microrganismos suspensos de um modo geral, os organismos presentes não são necessariamente os mesmos de ambientes naturais de água doce. Isso porque o processo apresenta características específicas, como turbulência, por causa da aeração e turbidez, devido ao material em suspensão.

Apenas uma microfauna é encontrada nesses processos, pois a turbulência não permite o desenvolvimento de organismos maiores. Normalmente, são encontrados vários tipos de bactérias, entre elas as filamentosas, formando a biomassa, protozoários e, às vezes, fungos.

As bactérias filamentosas, presentes tanto em forma de flocos como livres, igualmente degradam a matéria orgânica, mas o seu crescimento deve ser controlado, pois pode causar problemas na decantação do lodo (Pipes, 1967).

A preservação da microfauna é um importante indício do bom funcionamento do processo e é utilizado como indicador biológico. A identificação de bactérias é um processo em geral mais lento e oneroso em comparação com a identificação de protozoários, o que dificulta sua utilização como indicadores.

As espécies microbianas reagem aos fatores de seleção do meio (tróficos ou físico-químicos), individualmente, segundo as suas características próprias. O fato da microfauna sofrer a ação simultânea de todos os parâmetros do processo, e de subsistir em condições não ideais, torna-a um indicador extremamente sensível.

A microfauna é indicadora, portanto, do conjunto de parâmetros de funcionamento de processos biológicos de tratamento, uma vez que sua natureza varia com o nível de depuração, com a concentração de oxigênio dissolvido, com a presença de substâncias tóxicas, etc. (Bich, 1972).

- Principais Bactérias encontradas nos Processos Biológicos.

As bactérias unicelulares mais freqüentes nos processos biológicos de tratamento, além da *Zoogloea ramigera*, considerada por muito tempo como a única responsável pela floculação, pertencem aos gêneros *Achromabacterium*, *Chromobacterium* (*Flavobacterium*) e *Pseudomonas*. São bastonetes gram-negativos, com ação proteolítica. A *zoogloea* forma massas gelatinosas.

Dentre as bactérias filamentosas, a *Sphaerotilus natans* é a mais comum nos processos biológicos de tratamento de resíduos.

Há outras bactérias que podem estar presentes no processo, como *Thiotrixm*, *Beggiatoa*, *Nocardia*, *Esccherichia coli* e *Klebsiella*.

II.5- Desenvolvimento e Características dos Filmes Microbianos

Muitos sistemas avançados de bio-reatores requerem que o biocatalisador, isto é, microrganismos, plantas ou células animais sejam imobilizados no interior ou na superfície de um material sólido para evitar perdas e assim aumentar significativamente a concentração do biocatalisador. Este artifício assegura um ótimo contato com o substrato.

Alguns microrganismos e outros materiais celulares têm uma inclinação natural para aderir a superfícies e, deste modo, ficarem imobilizados. As primeiras propostas de imobilização de células, no início do século XIX, tiravam vantagem da imobilização microbiana para produzir ácido acético, usando um filme biológico ancorado em um filtro de percolação (Chibata, 1978). Desde esta época experiências similares vêm sendo desenvolvidas para o tratamento de esgotos.

Há poucos anos atrás muitas técnicas novas foram e continuam sendo desenvolvidas, envolvendo imobilização de células por encapsulamento ou aprisionamento.

Uma série de encontros bianuais intitulados “Enzyme Engineering” deram enfoques formais sobre a imobilização de biocatalisadores, incluindo algumas considerações sobre os sistemas celulares (Scott, 1987).

A aplicação de células imobilizadas em processos de tratamento de águas residuárias tem avançado ultimamente, de modo especial em sistemas de tratamento contínuos, como em leitos compactos ou bio-reatores de leito fluidizado.

Segundo Scott (1987), os sistemas com culturas mistas, formando um filme biológico no suporte de superfície, são os mais utilizados nesses reatores. Entretanto, sistemas com células encapsuladas com populações microbianas definidas estão sendo estudadas. (Macaskie & Dean, 1985 *apud* Scott, 1987).

Muitas pesquisas recentes com aplicações de células imobilizadas têm sido direcionadas para nitrificação e desnitrificação em tratamento de águas residuárias, existindo também um grande interesse na remoção de substâncias orgânicas dissolvidas (Archambault *et al.*, 1990; Barton & Mackeown, 1991; Friday & Portier, 1991; Cizinská *et al.*, 1992).

Para melhor compreender o processo biológico de tratamento de efluentes, é necessário o conhecimento de alguns aspectos sobre adesão microbiana, formação do biofilme e seu desenvolvimento em suportes sólidos.

Via de regra, um biofilme pode ser definido como uma coleção de microrganismos e seus produtos extracelulares ligados a uma superfície sólida ou biológica. Essa acumulação de microrganismos é resultado de um grande número de fenômenos físicos e biológicos e pode ser subdividida em três etapas:

- (a) adsorção de microrganismos, etapa reversível onde a natureza do suporte, a superfície dos microrganismos, e o meio ambiente têm grande importância;
- (b) fixação irreversível, durante a qual intervêm os polímeros extracelulares, que exercem um papel fundamental na ligação entre as superfícies;
- (c) colonização da superfície do sólido ligada ao crescimento e à multiplicação dos microrganismos aderidos, acompanhada do desprendimento dos constituintes do biofilme (Marshall, 1980; Bryers & Characklis, 1982).

Existem várias teorias sobre a adesão de microrganismos à superfície de suportes sólidos. Mceldowney & Fletcher (1986), *apud* Tavares (1992), verificaram que a adesão de microrganismos sobre uma superfície sólida é dependente sobretudo das forças de atração entre as duas superfícies. Contudo, forças de repulsão podem ocorrer e contrabalançar as forças de atração, inibindo a adesão.

Essas forças físico-químicas são, em geral, forças de forte interação, como: eletrostáticas e forças de Van der Waals, e forças de fraca interação (interações químicas e hidrofóbicas).

A adesão está, também, freqüentemente associada com a produção de polímeros extracelulares (exopolissacarídeos) (Fletcher, 1977; Bryers & Characklis, 1982; Nguyen, 1989; Trinet *et al.*, 1991).

Acredita-se que os polímeros extracelulares agem como agentes de cimentação para reforçar a ligação dos microrganismos à superfície sólida.

De acordo com Corsterton *et al.* (1978), as cadeias polissacarídicas são constituídas de moléculas glucídicas e são produzidas graças à ação das enzimas bacterianas denominadas polimerases. Uma massa desses polímeros adere às superfícies vizinhas, drenando para as bactérias diversos nutrientes, açúcares, aminoácidos e ions minerais.

Segundo Tavares (1992), muito pouco é conhecido sobre como a bactéria adere à superfície e quais condições favorecem esta aderência. Sabe-se que a produção de polímeros extracelulares vem freqüentemente acompanhada do fenômeno de aderência e, em certos casos, a adesão bacteriana é dependente desta produção. Se os polímeros excretados pelas bactérias forem polissacarídeos, eles terão uma importância fundamental na aderência a suporte polar, uma vez que os polissacarídeos são capazes de formar pontes de hidrogênio, ou interações do tipo dipolo-dipolo.

Sabe-se, no entanto, que certas bactérias aderem rapidamente e firmemente ao suporte não polar, sugerindo que processos fisiológicos como a excreção de polímeros, podem não ser essenciais para o início da aderência, e que forças físico-químicas podem predominar (Fletcher, 1977).

Fletcher (1977), trabalhando com uma cultura de *Pseudomonas* de origem marinha, observou que a aderência desta bactéria foi influenciada por quatro fatores: (a) concentração da cultura, (b) tempo permitido para aderência, (c) idade da cultura e (d) temperatura. Segundo o autor, a dependência da aderência com o tempo e a concentração da cultura era esperada. Um aumento nestes fatores leva a um aumento no número de colisões bacterianas com a superfície, e daí um aumento na oportunidade de aderência. Provavelmente dois fatores são responsáveis pela influência da idade da cultura sobre a aderência bacteriana: mudanças na mobilidade das células e mudanças na qualidade ou quantidade de polímeros na superfície das células.

Jarmam *et al.* (1978) estudaram o efeito das condições do meio ambiente, sobre a síntese de exopolissacarídeos por *Nitrobacter vinelandie*, observando que exopolissacarídeos foram produzidos sob todas as condições de limitação, com exceção das condições limitadas em O₂, que diminuíram significativamente a produção desses polímeros. Os autores fizeram estudos em batelada e em cultura contínua. A produção de exopolissacarídeos, em batelada, foi grande quando se tinha excesso de carboidrato no meio, sendo, no entanto, o crescimento limitado por outro nutriente que não o carbono. Nos estudos em cultura contínua, a maior taxa de produção de polissacarídeos ocorreu quando se trabalhou com meio limitado em nitrogênio.

Uhlinger & White (1983), trabalharam com uma cultura de *Pseudomonas atlantica* e verificaram quais fatores afetaram a composição e quantidade de glicocalyx (definido como estruturas que contém polissacarídeos, de origem bacteriana, ligados à superfície dos elementos das membranas externas de células gram-negativas), na cultura em batelada desse organismo. Os autores verificaram que a formação do glicocalyx aumentou com o aumento da fonte de carbono, conseguida através da inclusão de galactose no meio de cultura, assim como o aumento da área superficial, conseguida através da adição de areia ao meio de cultura.

Segundo Characklis & Cooksey (1983) e Belkhadir (1986), nas primeiras etapas de formação do biofilme, os microrganismos formam colônias repartidas ao acaso sobre a superfície, a medida que essas colônias aumentam, elas constituem um filme relativamente contínuo, onde a espessura não é necessariamente idêntica em toda

superfície recoberta. Ainda segundo Belkhadir (1986), o biofilme aeróbio não apresenta, como o biofilme anaeróbio, uma estrutura externa regular e uniforme, e é formada por filamentos que se movem na fase líquida.

Esquemáticamente (Figura II.3) o biofilme aeróbio é composto por duas camadas: na primeira, caracteriza-se pela disponibilidade de oxigênio, as bactérias têm um metabolismo aeróbio; na segunda, privada de oxigênio, as bactérias têm um metabolismo anaeróbio.

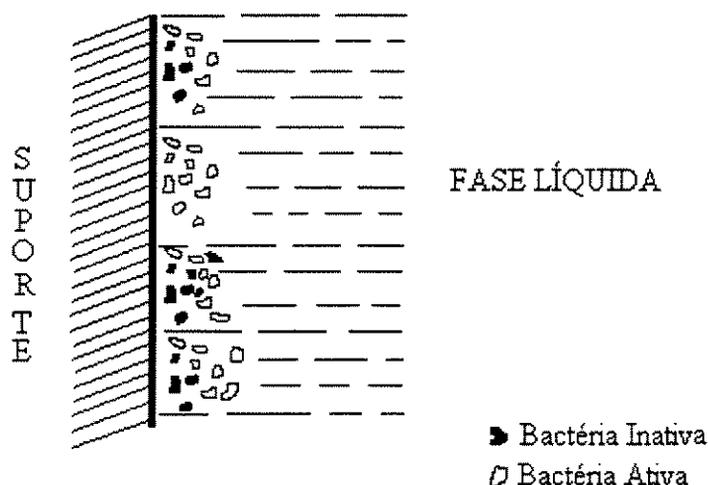


Figura II.3 - Representação Esquemática do Desenvolvimento de Colônias Bacterianas sobre um Suporte (Fonte: Belkhadir, 1986).

Oga *et al.* (1991) utilizaram contactores biológicos rotativos, para estudar propriedades de adesão de biofilmes nitrificantes e heterotróficos. Verificaram propriedades como: espessura, densidade, atividade e o desprendimento do biofilme causado por forças de cisalhamento. Concluíram que o biofilme formado por organismos nitrificantes era mais denso e de menor espessura. Este também apresentou propriedades de adesão mais fracas, isto é, havia um maior desprendimento do biofilme quando comparado com o biofilme heterotrófico.

Alguns autores como: Characklis (1981); Bryers & Characklis (1982), têm sugerido que o desprendimento da biomassa do biofilme é altamente dependente das condições hidrodinâmicas do sistema, velocidade do fluido ou força de cisalhamento.

Siebel & Characklis (1991) estudaram a acumulação (biofilme) de uma população binária de *Klebsiela pneumoniae* e *Pseudomonas aeruginosa* e a monopopulação dos biofilmes de *K. pneumoniae* e *P. aeruginosa*. Analisaram parâmetros como: acumulação de biofilme, progressão da espessura do biofilme, distribuição de espécies no biofilme, velocidade específica da formação do produto e velocidade (taxa) estequiométrica de glicose-oxigênio.

Concluíram que a velocidade específica de formação do produto e a relação estequiométrica glicose-oxigênio na população binária dos biofilmes não foram afetadas em presença de outras espécies.

A *K. pneumoniae* e *P. aeruginosa* estão presentes no biofilme em igual concentração mássica, embora a velocidade máxima específica de crescimento celular da *K. pneumoniae* seja cinco vezes maior do que a da *P. aeruginosa*. Sugerem que outros fatores, além da taxa de crescimento específico, como, por exemplo: morfologia colonial, podem influenciar significativamente na distribuição das células e conseqüentemente no número de células no biofilme.

Shreve *et al.* (1991) trabalharam com o desenvolvimento de biofilmes de uma cultura pura de *Pseudomonas putida* e observaram a acumulação deste biofilme em suportes de diferentes materiais. Concluíram que o desenvolvimento do biofilme está diretamente relacionado com o suporte, indicando que as interações, ou seja, as atrações do microrganismo pelo suporte, ocorrem por diferentes mecanismos, dependendo de como o suporte se apresenta no sistema.

Lazarova *et al.* (1992) verificaram em um bio-reator de leito fluidizado trifásico, as propriedades de dois biofilmes diferentes, formados por microrganismos *Ps. stutzeri* e *Ps. aeruginosa*. Utilizaram partículas OSBG (Optimized Support for Biological Growth) como suporte.

O suporte foi inoculado em leito fluidizado com as bactérias em suspensão e o processo permaneceu em batelada durante 24 horas, para que ocorresse a interação da bactéria com o suporte. Após esse período num sistema contínuo, foi introduzido um substrato sintético de nitrato de potássio e acetato de sódio mantendo uma relação C/N = 1,5.

A espessura do biofilme e estrutura foram determinadas através da microscopia estereoscópica, com observação imediata após a retirada da biopartícula do leito fluidizado. As análises de proteína celular total e exopolímeros aderidos ao suporte foram feitas pelo método de Lowry *et al.* (1951) e fenol-ácido sulfúrico de Dubois *et al.* (1956), respectivamente.

Segundo os autores, uma alta concentração de polissacarídeo foi observada no biofilme do *Ps. aeruginosa* que apresentou uma menor densidade e maior fragilidade.

O biofilme formado com o *Ps. stutzeri* apresentou uma maior atividade que foi caracterizada devido a esse apresentar uma maior densidade e concentração de proteína.

Os resultados mostraram que a performance do biofilme depende das características fisiológicas do microrganismo predominante no biofilme. Uma maior taxa de remoção de nitrato ocorreu com o biofilme do *Ps. stutzeri* 3,3 - 6,6 kg N-NO₃⁻/m³.dia e não foi observada nenhuma acumulação de nitrito.

Num trabalho recente de Lazarova *et al.* (1994), quatro tipos de reatores diferentes (leito fixo, leito fluidizado, leito turbulento e air-lift) foram utilizados para caracterização do biofilme e controle da atividade da biomassa em processos de tratamento de águas residuárias.

Diversas metodologias de análise foram testadas em diferentes biofilmes nitrificantes.

Os autores concluíram que a microscopia binocular pode ser utilizada com um método rápido e de eficiente informação na localização e organização espacial para biofilmes de espessura pequena. A proteína total pode ser usada como um método simples, rápido e de baixo custo como parâmetro para estimar e comparar a atividade bacteriana.

Os resultados apresentados concluíram que o controle e monitoramento do tratamento de efluentes pode ser obtido integrando-se os seguintes parâmetros: teor de proteína total, quantidade de biomassa aderida e teor de polissacarídeos.

Através dos aspectos expostos, pode-se notar quão complexa é a caracterização dos filmes microbianos em reatores biológicos de leito fluidizado, devido, entre outros fatores, à natureza do substrato, a diversidade das espécies microbianas presentes no processo, a natureza e o tipo de suporte.

II.6 - Material Suporte

A influência da natureza química do suporte sobre a fixação bacteriana é muito difícil de ser avaliada, uma vez que as características da superfície sólida, dependendo das condições experimentais, podem aumentar, inibir, não causar nenhum efeito, ou ainda, causar vários destes efeitos sobre a atividade bacteriana, ainda que não esteja claro se a adesão à superfície é um pré-requisito para o efeito observado (Navarro *et al.*, 1984; Fletcher, 1985 *apud* Tavares, 1992). Não obstante isso, vários autores são unânimes em afirmar a importância da superfície do sólido, na sua colonização bem como na fixação dos microrganismos.

Os efeitos das propriedades de superfície de suportes podem ser classificados em duas categorias:

• Carga da Superfície *versus* Adesão Bacteriana.

A superfície do microrganismo em condições de pH usuais é carregada negativamente, e esta carga também é apresentada em muitos materiais considerados como suportes potenciais, sendo a maior parte polímeros orgânicos. Uma modificação, seja da superfície do suporte ou da superfície do microrganismo, é necessária para diminuir a repulsão elétrica e assim criar uma atração entre a bactéria e o suporte.

A modificação da superfície pode ser obtida adicionando cargas positivas através de ácidos (Liu, 1994) ou outras técnicas, que empregam íons metálicos, tais como: Fe^{3+} e Al^{3+} (Changui *et al.*, 1987, Lertpocasombut, 1991).

Hermesse *et al.* (1988) mostram que *Acetobacter A.* aderiu à superfície de poliestireno, e de polimida-nylon 6. Somente após estas partículas serem tratadas com íons Fe^{+3} . As superfícies diminuíram as cargas negativas e com isso a repulsão que existia entre o suporte e a bactéria.

• Hidrofobicidade das Superfícies *versus* Adesão Bacteriana.

A hidrofobicidade é uma afinidade habitualmente considerada como uma força de curta distância entre a superfície do suporte e a bactéria, sendo necessário levar em conta as seguintes interações: dipolo-dipolo, dipolo induzido, íon-dipolo e pontes de hidrogênio.

Segundo Rutter (1980), esses efeitos de curta distância são particularmente importantes dentro nos sistemas aquosos que podem ser repulsivos, ou atrativos, dependendo da natureza das superfícies.

Muitas pesquisas mostram que as bactérias hidrófobas têm uma preferência pelas superfícies hidrófobas. Marschall *et al.* (1973); Fletcher *et al.* (1979); Busscher *et al.* (1984, 1986) observaram uma relação quase linear entre a adesão bacteriana e a hidrofobicidade para uma série de materiais poliméricos, tais como: nylon 6, poliestireno, polietileno, etc...

• Efeito da Rugosidade na Adesão Microbiana

O efeito da rugosidade do material suporte sobre a adesão microbiana é um assunto que vem merecendo especial atenção por parte de vários pesquisadores, porém resultados conclusivos são bastante difíceis de se obterem, principalmente devido à dificuldade de realização de medidas quantitativas da rugosidade.

No entanto, é necessário assinalar que o efeito negativo das forças de cisalhamento sobre o desenvolvimento do biofilme foi largamente observado (Rittmann, 1982; Trulear & Charaklis, 1982; Speitel & Digiano, 1987).

Segundo Liu (1994), pode-se subdividir a rugosidade superficial em duas classes distintas:

Microrugosidade, que se refere a uma baixa rugosidade de superfície, como a apresentada na camada viscosa de um material polimérico sem tratamento.

Macrorugosidade, caracterizadas pela rugosidade superficial maior que a da camada viscosa de um material polimérico bruto.

Ainda segundo o autor, para um suporte pouco rugoso, as colônias microbianas são expostas a forças de cisalhamento do líquido, conduzindo a um grande desprendimento e à formação de um filme homogêneo e fino.

Em contrapartida, de acordo com Liu (1994), para suportes que apresentam macrorrugosidade, a situação é diferente, pois o biofilme se desenvolve inicialmente apenas dentro das cavidades da superfície, onde os microrganismos são protegidos das forças de cisalhamento. As bactérias ficam firmemente ligadas à superfície do suporte, porém o biofilme formado é irregular e não homogêneo. O autor conclui então que a rugosidade da superfície influencia a morfologia do biofilme. A Figura II.4 ilustra o exposto.

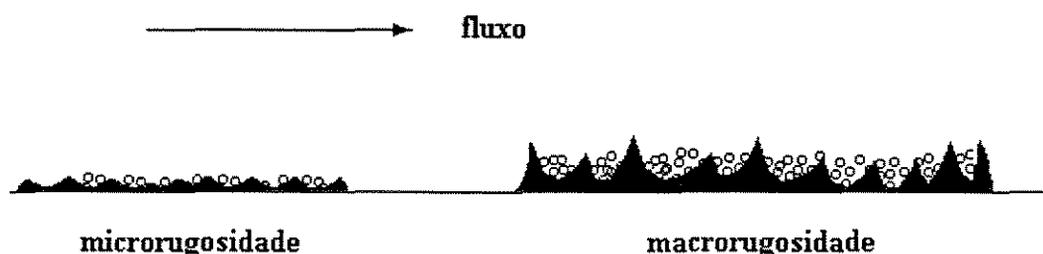


Figura II.4 - Interpretação Esquemática da Acumulação do Biofilme sobre a Superfície do Suporte de Rugosidade Diferentes. Fonte: Liu (1994).

Moreau (1993), trabalhando em reator turbulento tipo “airlift”, com bactérias nitrificantes, concluiu que essas não aderiam facilmente à superfícies de suportes de poliestireno bruto, mas que a colonização era mais evidente quando o suporte era recoberto com carvão ativo, nas mesmas condições operacionais. Observando o biofilme em microscópio eletrônico, confirmou que os microrganismos estavam firmemente fixados dentro das zonas cruzadas criadas pelo carvão ativo.

Sob um outro ponto de vista, Messing *et al.* (1979) estudaram de maneira detalhada os efeitos da dimensão dos poros da superfície do suporte sobre a acumulação das bactérias. Seus resultados mostraram que a dimensão ótima do poro é dada pela acumulação biológica de diferentes microrganismos, e plotando um gráfico

do número de células viáveis ou biomassa/grama, em função do diâmetro médio do suporte, verificaram que a máxima acumulação de biomassa viável e estável obtida foi para um diâmetro médio do poro compreendido entre 1 a 5 vezes o tamanho médio dos diferentes microrganismos.

Faup (1982), trabalhando com a fixação de nitrobactérias à superfície de pérolas de vidro, observou uma diminuição da atividade específica ligada ao aumento da concentração bacteriana no reator. Para este autor, a granulometria não parece ter um papel importante na fixação bacteriana, mas a presença de poros e de cavidades na superfície do material parece ser indispensável.

Navarro *et al.* (1984), *apud* Tavares (1992), ressaltaram a importância do estudo da superfície do material suporte. Estudaram a velocidade de colonização de diferentes suportes granulares, por *Nitrobacter sp* e verificaram que materiais como pérolas de vidro e areia, apresentam resultados muito inferiores aos materiais rugosos e porosos tipo biolite L e carvão ativo.

Fletcher & Marschall (1982), Rusten (1984) e Oger (1984) confirmaram também a necessidade do desenvolvimento de uma superfície específica grande, e a importância da presença de poros e de cavidades, para aumentar as zonas de fixação.

Diniz Leão (1984) e posteriormente Boespflug *et al.* (1986), observaram que a colonização do suporte pelas bactérias leva a uma modificação de suas características, alterando consideravelmente seu diâmetro e sua densidade, levando muitas vezes à situação em que a espessura da biopartícula ficasse superior ao diâmetro do suporte. As condições de fluidização variam então com o tempo, o que torna difícil a obtenção do regime permanente no reator biológico.

Do exposto pode-se concluir que a rugosidade da superfície influencia na morfologia e no desenvolvimento de biofilme. Entretanto, é difícil afirmar qual é a rugosidade ótima para se obter uma melhor acumulação de biomassa.

Surge então a necessidade de se estabelecerem características mínimas que deveria possuir um material para ser empregado como suporte, para a imobilização de microrganismos em reatores de leito fluidizado.

De acordo com Oger (1984), *apud* Heim da Costa (1989), o material suporte deve possuir as seguintes propriedades:

- deve se caracterizar por um estado de superfície essencialmente poroso, permitindo uma melhor aderência da biomassa;
- deve apresentar superfície específica a maior possível;
- permitir a adsorção das substâncias poluentes a serem tratadas e das enzimas extracelulares produzidas pelos microrganismos;
- deve apresentar uma boa resistência mecânica;
- deve possuir um tamanho ótimo para as condições de funcionamento do reator.

Os resultados apresentados até o momento não são conclusivos e muito ainda deve ser feito para que se determine de maneira precisa e completa a real influência da rugosidade superficial do suporte, sobre a adesão microbiana.

II.6.1 - Caracterização do Suporte

Aborda-se neste item duas técnicas para a caracterização das propriedades de superfície de materiais termoplásticos: Microscopia Acústica e Calorimetria Diferencial de Varredura (DSC).

II.6.1.1 - Microscopia Acústica

O microscópio acústico de varredura é um instrumento de caracterização, das propriedades elásticas e estruturais de materiais homogêneos espessos ou de sistemas em multicamadas através da técnica denominada assinatura acústica $V(z)$.

Recentemente esta técnica também tem sido aplicada a materiais homogêneos, porosos ou apresentando um gradiente de propriedades químicas ou mecânicas.

Além desta técnica, o microscópio acústico pode detectar defeitos através da técnica de imageamento acústico, que permite visualizar tanto a superfície como o interior do material pesquisado.

Atualmente os microscópios acústicos podem operar dentro de uma banda de frequência muito larga, de 1 MHz à 2 GHz e estão sendo muito utilizados em micro-eletrônica (Despaux *et al.*, 1991), biologia (Briggs, 1992), polímeros (Fonseca *et al.*, 1994) e metalurgia (Despeaux *et al.*, 1993).

Os princípios da assinatura acústica $V(z)$ e das técnicas de imageamento têm sido descritos por vários pesquisadores (Dullien, 1979; Guillot, 1982).

O microscópio acústico é constituído de quatro partes distintas:

1) A parte acústica do microscópio, essencialmente composta de um captor, e o local de transporte de informações proveniente do material examinado.

2) A parte eletrônica que permite excitar o captor acústico, e em seguida separar e detectar o sinal portador de informações ligadas as propriedades acústicas dos materiais.

3) A mecânica de deslocamento que tem por objetivo posicionar o captor acústico em relação à amostra estudada.

4) O tratamento do sinal numérico que constitui a interface homem-máquina, permitindo representar sob a forma de imagem ou de curvas os parâmetros elásticos (velocidade, módulo de Young, coeficiente de absorção, etc...) dos materiais.

A parte essencial do microscópio é um transdutor piezoelétrico que converte o sinal de excitação elétrica, fornecido por um sintetizador de frequências, em ondas ultrasonoras. Estas ondas são focalizadas na superfície da amostra através de uma lente acústica.

Como o microscópio acústico opera em frequências elevadas (de 1 Megahertz à 1 Gigahertz), um líquido de acoplamento é necessário para transmitir as ondas acústicas da lente até o material.

No modo $V(z)$, ocorre um processo de interferência entre dois tipos de onda (Figura III.5) a onda A, cuja trajetória não é desviada pela lente, e a onda B que se propaga na interface líquido/material.

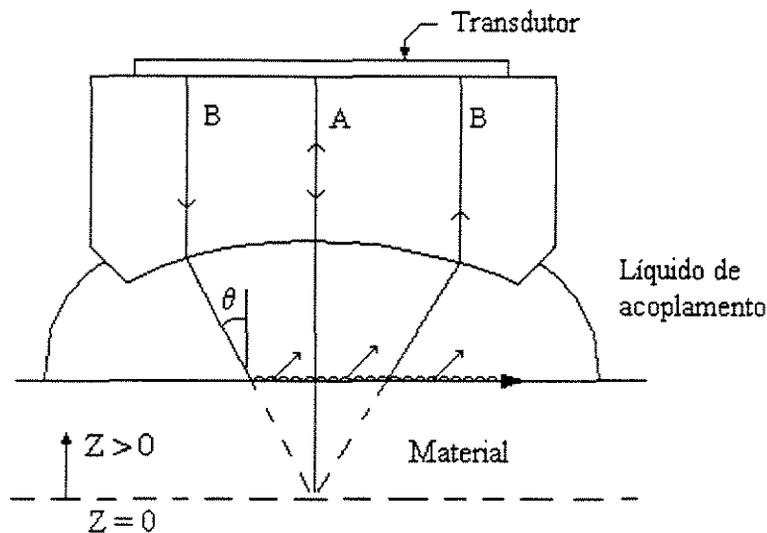


Figura II.5 - Esquema dos Principais Percursos no Interior da Lente Acústica quando ela está Desfocalizada.

A assinatura é obtida ao registrar a variação do sinal acústico em função da desfocalização da amostra, ou seja, a distância " Z ". Conforme " Z " varia, as fases destas ondas mudam em taxas diferentes, de tal modo que elas alternarão entre interferências construtiva e destrutiva. Sob estas condições a voltagem de saída $V(z)$ fornecida pelo transdutor apresentará pseudo-oscilações que constituem a assinatura acústica do material. A partir do período ΔZ destas pseudo-oscilações, pode-se determinar a velocidade V_s das ondas acústicas de superfície e, então, as propriedades mecânicas locais do material (Fonseca *et al.*, 1993).

Bertoni (1984) calculou o valor de ΔZ comparando a fase de raios refletidos pelo objeto e as ondas da superfície.

$$\Delta Z = \frac{\lambda_0}{2(1 - \cos\theta_s)} \quad (\text{II.11})$$

Onde: λ_0 - é o comprimento de onda dentro do líquido de acoplamento.

θ_s - o ângulo crítico da onda de superfície.

A partir de II.11 e da Lei de Snell-Descartes, $\text{sen}\theta_s = V_{\text{liq}}/V_s$, obtém-se a expressão que permite calcular a velocidade de propagação de ondas de superfície V_s .

Essa velocidade é dada pela seguinte expressão:

$$V_s = V_{\text{liq}} \left[\left(1 - \left(1 - \frac{V_{\text{liq}}}{2\Delta Z_f} \right)^2 \right)^{-1/2} \right] \quad (\text{II.12})$$

Onde: V_{liq} - é a velocidade da onda acústica no líquido de acoplamento.

ΔZ_f - frequência de operação do microscópio.

As velocidades acústicas também permitem a determinação da taxa de poros ϕ no material, utilizando a seguinte equação (Briggs, 1992; Fonseca *et al.*, 1995).

$$V = V_0 (1 - \phi) + V_f \phi \quad (\text{II.13})$$

Onde: V e V_0 - são as velocidades do material poroso e não poroso, respectivamente.

V_f - é a velocidade do fluido no interior dos poros.

II.6.1.2 - Calorimetria Diferencial de Varredura (DSC)

Quando um material passa por uma modificação de estado físico como uma fusão ou de uma forma cristalina a outra, ou se este composto reage quimicamente, ele absorve ou libera calor.

Tais processos podem provocar um aumento de temperatura do material.

Os calorímetros diferenciais de varredura são conhecidos por determinar a entalpia destes processos. Medem o fluxo de calor diferencial necessário para manter a amostra do material e uma referência inerte na mesma temperatura (Turi, 1981).

Esta técnica permite também a determinação de parâmetros termodinâmicos e cinéticos.

A DSC está sendo utilizada para caracterizar uma variedade de produtos: petrolíferos (Pochetti, 1971), polímeros (Era & Savolainen, 1971) e materiais metálicos (Mortiner, 1969), *apud* (Rouby, 1995).

II.6.2 - Suportes Poliméricos

Os materiais tradicionalmente usados como partículas fluidizantes são: carvão ativado, areia e vidro. Carvão ativado é vantajoso para suporte microbianos, pois as suas propriedades adsorventes enriquecem a concentração de substrato na interface sólido-líquido e ajudam a remover a poluição orgânica. Areia de pequeno diâmetro é empregada em escala piloto e comercial com partículas de diâmetro de 0,2 a 0,3 mm (Ryhiner *et al.*, 1988). O vidro já foi também estudado, com partículas de 375 μm e massa específica 2,5 g/L (Trinet *et al.*, 1988) e com partículas de 6 mm (Reiber & Stensel, 1985).

Mais recentemente, tem-se estudado outros materiais como partículas fluidizantes ou suporte de microrganismos para leito fluidizado trifásico.

Materiais poliméricos OSBG (Optimized Support for Biological Growth), patente francesa nº 8703611 - março 1987, com diâmetro da partícula entre 2,7 a 3,5 mm e massa específica entre 1,18 - 1,36 g/L foram estudados por diversos autores: Hatzifotiadou *et al.* (1988); Lerptocasombut (1988, 1989); Tavares (1992); Lazarova & Manem (1994); Lazarova *et al.* (1994); Tavares *et al.* (1994).

Polímeros como poliestireno têm sido muito utilizados como suporte (Tavares, 1992; Simões, 1994; Distler, 1995; Toledo, 1995).

Tang & Fan (1989), estudaram polímeros como poliestireno de diâmetro de 2 μm e massa específica de 1,05 g/L; acetato vinil com diâmetro de 1 μm e massa específica 1,3 g/L; acrílico de diâmetro de 1,5 μm e massa específica de 1,18 g/L e nylon de diâmetro de 6,35 μm e massa específica 1,15 g/L.

Hatzifotiadou *et al.* (1988) comentam que a presença de biofilme tem efeito insignificante para partículas grandes, ou seja, de diâmetro da ordem de mm ou cm. Entretanto, a presença de biofilme para partículas de tamanho da ordem de μm , principalmente com densidade muito maior que a densidade do biofilme, afeta a hidrodinâmica de forma bastante pronunciada.

Esses autores concluíram ainda que para as condições de seu trabalho a partícula de aproximadamente 3 mm de diâmetro e densidade aproximada de 1,2 g/L

foi a que menos influenciou significativamente a hidrodinâmica pela presença do biofilme.

A partir do trabalho de Hatzifotiadou *et al.* (1988), um grupo de pesquisadores franceses começou a desenvolver suportes poliméricos para tratamento de efluentes em reatores de leito fluidizado.

Lertpocasombut (1991) testou um reator de leito fluidizado trifásico, para remoção de matéria orgânica de um efluente sintético, usando como material suporte “OSBG” (Optimized Support for Biological Growth) com um diâmetro de 2,7 mm e uma massa volumétrica de 1180 kg/m³. Esse suporte foi otimizado através da modificação de suas propriedades superficiais, para permitir uma boa colonização de sua superfície, pelo biofilme aeróbio.

A eficiência de remoção de DQO_T (Demanda Química de Oxigênio Total) foi de 90%, para várias cargas orgânicas, e a produção de lodo foi da ordem de 0,3 kg MVS/ kg DBO_{removido}. A alta eficiência de remoção e a pequena produção de lodo indicam a obtenção de biofilmes bastante finos e ativos e que a metabolização das células tende a manter a reação. Análises microscópicas mostram que as partículas otimizadas permitiram uma boa colonização pelas bactérias.

Tavares (1992) estudou o tratamento aeróbio de efluentes sintéticos em reatores biológicos de leito fluidizado trifásico de 0,3 litros (bancada) e 8,3 litros (piloto). Três suportes poliméricos, quitina, poliestireno e “OSBG” com tamanhos de 0,37; 2,0 e 2,7 mm e densidades de 1400, 1037 e 1180 kg/m³, respectivamente, foram testados com o objetivo de obter-se biofilmes finos, densos e ativos.

Tratamento superficial foi aplicado aos suportes de poliestireno e “OSBG” de modo a acrescentar-lhes características de rugosidade e carga elétrica, que são muito importantes para uma adequada colonização.

Vários regimes de operação foram investigados, variando-se o tempo de retenção hidráulica (10 a 30 min.), o tipo de suporte, a composição do efluente (relação proteína/carboidrato de 0 e 0,27) e a velocidade superficial do gás.

Eficiências de remoção de DQO de 55 a 83% foram observadas para o conjunto de condições estudadas que corresponderam a cargas orgânicas na faixa de 6,8 a 24,5 kg DQO/m³.dia.

O aumento do tempo de retenção hidráulica, na faixa estudada, não levou a elevações apreciáveis na eficiência de remoção de DQO.

O teor de polissacarídeos no biofilme e a massa de biofilme aderido ao suporte foram influenciados pela relação proteína/carboidrato presente no efluente, sendo maiores para o efluente isento de proteínas.

Os melhores resultados relativos à eficiência do processo e ao controle do biofilme foram obtidos com o suporte "OSBG". Comparando os resultados obtidos nos dois reatores, considerou viável o "scale-up" do processo e com bom potencial para o tratamento de efluentes menos concentrados.

Rocha (1992) estudou aspectos relacionados à hidrodinâmica e à transferência de oxigênio em um reator de leito fluidizado trifásico operado com baixas vazões de líquido. Dois suportes poliméricos, PVC e poliestireno com diâmetros de 2,5 e 2,4 mm e densidade 1,10 e 1,17 g/mL, respectivamente, foram utilizados.

Inicialmente, estudou a influência da carga de sólidos no reator sobre a retenção gasosa, variando a velocidade superficial de gás.

No caso das partículas de poliestireno, verificou uma tendência de aumento da retenção gasosa do sistema trifásico em relação ao bifásico (ausência de sólidos). Para as partículas de PVC a retenção gasosa foi inferior àquela observada para o sistema bifásico, tornando-se esse efeito mais acentuado à medida que a carga de sólidos era aumentada.

Determinou o coeficiente de transferência de oxigênio ($K_L a$), empregando o método transiente, para distintas cargas de sólidos (0,3 e 8%), diferentes vazões de ar e duas velocidades de líquido (0 e 3,3 cm/s).

Observou uma tendência de diminuição do K_{La} para sistemas trifásicos e uma forte influência da vazão de ar. O aumento da velocidade superficial do líquido levou a um acréscimo do K_{La} .

Simões (1994) investigou o efeito da carga de suporte (esferas de poliestireno), variando de 17% a 42% em volume, na performance do reator.

Outros aspectos operacionais como: capacidade de transferência de oxigênio do reator, produção de lodo, morfologia e características dos biofilmes também foram observados por Simões (1994).

Eficiências de remoção de DQO de 55% a 77% foram observadas para o conjunto das condições estudadas. A eficiência de remoção aumentou com a carga de suporte, atingindo porém um valor constante. Observou a formação de filmes microbianos mais finos e ativos com o aumento da carga suporte.

Observou ainda que o teor de polissacarídeos e proteínas nos biofilmes foram também influenciados pelo carregamento de sólidos no reator, sendo menores para o experimento com maior quantidade de material suporte, devido ao maior atrito entre as partículas.

Verificou uma diminuição de K_{La} com o aumento da carga de suporte decorrente de problemas de coalescência de bolhas no leito.

Distler (1995) avaliou o desempenho de um bio-reator de leito fluidizado trifásico de 48 litros no tratamento de esgoto doméstico sendo utilizado o efluente dos decantadores primários da estação de tratamento de esgoto da Penha (CEDAE/RJ).

Utilizou partículas de poliestireno de 2,5 mm de diâmetro médio e densidade de 1010 kg/m^3 .

Variou o tempo de retenção hidráulica (TRH), em 1 e 2 horas, e a retenção de partículas suporte (ϵ_s), 0,12 e 0,18.

Trabalhando com cargas volumétricas entre 3,3 e 5,4 $\text{kg DQO}_T/\text{m}^3 \cdot \text{dia}$, as comumente empregadas nas unidades de tratamento aeróbio, foram atingidas eficiências de remoção de 44 a 76% para DQO_T , 64 a 87% para DBO_{5T}

Os resultados obtidos na unidade de tratamento da Estação da Penha, que opera um reator convencional de lodo ativado, foram, respectivamente, DQO total (77%), DBO₅ (90%) valores semelhantes aos do bio-reator de leito fluidizado.

Concluiu que os bio-reatores de leito fluidizado trifásico, operando sem reciclo, podem ser uma alternativa promissora no tratamento de esgotos domésticos.

Na Tabela II.1 estão reunidos alguns dados publicados sobre a utilização de suportes poliméricos empregados no tratamento aeróbio de efluentes em reator de leito fluidizado trifásico.

Riedel (1995) estudou o comportamento hidrodinâmico e a transferência de massa de um reator de leito fluidizado trifásico. Os fluidos utilizados foram a água e o ar comprimido.

A fase sólida constitui-se de partículas de PVC com densidades entre 1,3 e 1,4 g/mL de forma cilíndrica, cúbica e irregular.

Seus resultados demonstraram que as expansões do leito fluidizado foram diferentes para as três partículas utilizadas. O “holdup” da fase gasosa aumentou com a vazão do gás e diminuiu com a vazão ou velocidade do líquido e não se distinguiu o efeito da forma das partículas.

A presença de partículas na maioria das condições de operação fez com que valores de coeficiente de transferência de massa volumétrico no leito fossem levemente maiores que os do coeficiente de transferência de borbulhamento (sem partículas). Indicando estes resultados que as partículas possuíram um leve efeito de quebrar as bolhas.

Toledo (1995), trabalhou com partículas de poliestireno com diâmetro de 2,4 mm e densidade 1,015 g/cm³, aumentou a rugosidade da superfície, utilizando um tratamento ácido com uma solução sulfocrômica 10% durante 40 minutos com agitação contínua. Eficiências de remoção de DQO de 54% a 71% foram observadas para cargas orgânicas volumétricas na faixa de 3,90 a 11,83 kg DQO/m³.dia.

Os resultados indicaram que a eficiência de remoção aumenta com a carga volumétrica até um certo valor constante que corresponde a uma DQO de aproximadamente de 350 g/L e a partir daí a eficiência diminui.

Concluiu, em seu trabalho, que é possível utilizar um bio-reator de leito fluidizado trifásico para tratamento de efluentes apresentando uma DQO inicial de até 350 mg/L, que correspondeu a uma carga orgânica volumétrica de 8,0 kg DQO/m³.dia.

Tabela II.1 - Alguns Trabalhos Referentes ao Emprego de Suportes Poliméricos em Bio-reatores de Leito Fluidizado Trifásico para o Tratamento de Efluentes.

Referência	Volume do Reator (L)	Tipo de Suporte/Diâmetro	Fluidização	U_L / U_G (m/h)	Efluente	Conc. Efluente	η (%)
Lerptocasombut (1988)	8,6	OSBG 2,7 mm	líquido	95 12	sintético	340 mg/L COT	88 - 94 DQO _T
Tavares (1992)	0,3 - 8,3	OSBG Poliestireno 2,7 e 2 mm	líquido gás	4,8 - 99 29 - 0	sintético	140 - 190 mg/L DQO	76 83 DQO _s
Rocha (1992)	3,9	PVC Poliestireno 2,5 e 2,4 mm	gás	0 - 118,8 24,5 - 52,9	sintético	-	-
Simões (1994)	0,72	Poliestireno 2,4 mm	gás	3 - 13,5 14,3 - 72	sintético	150 mg/L DQO _s	58 - 77 DQO _s
Distler (1995)	48	Poliestireno 2,5 mm	gás	10 - 12,5 6 - 10	esgoto doméstico	240 DQO _T (mg/L)	44 - 76 DQO _T
Riedel (1995)	20,6	PVC 2,9 - 3,9 mm	líquido	2,9 - 225,3 1,8 - 14,4	-	-	-
Toledo (1995)	1,3	Poliestireno 2,38 mm	líquido	16	sintético	350 mg/L DQO	54 - 67

II.7 - Comentários

A pesquisa bibliográfica realizada mostra que a utilização de reatores aeróbios de leito fluidizado vem despertando um crescente interesse para o tratamento de efluentes urbanos e industriais.

Os trabalhos apontam ainda a grande preocupação dos pesquisadores com relação ao suporte empregado, sobretudo no que se refere à obtenção de biofilmes densos, finos e ativos. Neste sentido, a utilização de suportes poliméricos vem surgindo como uma alternativa viável, devido às suas características que permitem o desenvolvimento de biofilmes finos e densos, com uma melhor adesão microbiana.

Foi observado também que a grande maioria dos trabalhos foi realizada em escala laboratorial ou em pequenas instalações semi-industriais, o que coloca estes resultados na condição de resultados preliminares. No entanto, é interessante ressaltar que estes resultados indicam uma possível utilização em nível industrial, para efluentes com baixas concentrações em matéria orgânica, como é o caso das águas residuárias urbanas e grande parte de resíduos tóxicos.

Alguns pontos, no entanto, exigem a necessária atenção, para que se aponte a utilização desses reatores em escala industrial com operação eficiente, como a distribuição de líquido e gás no reator industrial e o estudo do consumo energético do sistema.

MATERIAIS E MÉTODOS

CAPÍTULO III

MATERIAIS E MÉTODOS

III.1 - Instalação Experimental

A instalação experimental, Figura III.1, era constituída de uma coluna de acrílico transparente de 0,39 m de altura, e 0,044 m de diâmetro interno (zona de reação). Na sua parte superior existia uma coluna de 0,07 m de altura e 0,087 m de diâmetro (zona de desagregação), que permitia a separação das três fases.

A alimentação de líquido e de gás era feita de modo concorrente, com entrada pela parte inferior da coluna, para assegurar uma boa distribuição ao longo do reator por bombeamento, através de uma bomba peristáltica. O efluente era estocado em uma câmara fria com temperatura aproximada de 6°C.

O ar era distribuído ao reator através de um difusor de vidro sinterizado, localizado na base da coluna.

O efluente de saída passava por um decantador, onde se operava a separação daquelas partículas que eram arrastadas pelo líquido. O sobrenadante era recirculado por intermédio de uma bomba centrífuga, à base do reator, permitindo assim a fluidização do suporte.

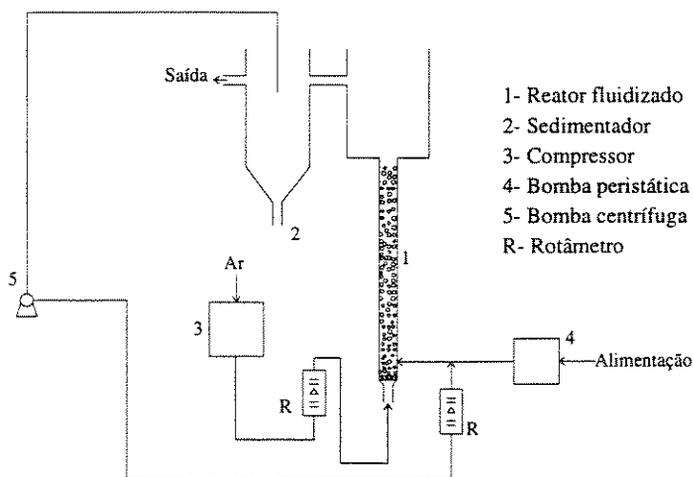


Figura III.1 - Esquema Geral da Instalação Experimental

III.2 - Materiais Suporte Empregados

Para se verificar a influência da característica superficial do suporte no crescimento microbiano, foram, estudados três suportes poliméricos: poliestireno, e duas partículas de PVC (cloreto de polivinil) diferentes. Uma com tratamento “DOP Plasticizer” e a outra sem esse tratamento.

As partículas de poliestireno foram fornecidas pela Hidrongal, subsidiária da Basf do Brasil S.A e as partículas de PVC e PVC + DOP pela Rodia - Santo André - SP.

As principais características dessas partículas estão apresentadas na Tabela III.1.

Tabela III.1 - Características do Material Suporte

Características	Material Suporte		
	poliestireno	PVC	PVC + DOP
Diâmetro Médio (mm)	2,33	3,36	4,68
Densidade das Partículas (kg/m ³)	1140	1297	1205
Veloc.Mínima de Fluidização (m/h)	17,5	49,1	53,6

Esses suportes sofreram um tratamento de superfície com solução de ácido nítrico concentrado (Apêndice I) com o objetivo de promover uma maior rugosidade e conseqüentemente verificar a influência deste tratamento na adesão dos microrganismos à superfície.

III.2.1 - Caracterização Superficial dos Suportes

Na caracterização superficial dos suportes foram utilizados nesse trabalho os seguintes métodos: (i) microscopia acústica de varredura; (ii) calorimetria diferencial de varredura (DSC) e (iii) microscopia eletrônica de varredura (MEV).

III.2.1.1 - Microscopia Acústica

A metodologia utilizada para a microscopia acústica foi de acordo com a descrita no ítem (II.6.2.1).

O microscópio utilizado foi do laboratório de Microscopia de Montpellier, Université de Montpellier II, França.

As medidas de $V(z)$ foram realizadas na frequência de 570 mHz, utilizando uma lente com 50° de abertura angular e água ($V_{liq} = 1500$ m/s) como líquido de acoplamento.

III.2.1.2 - Calorimetria Diferencial de Varredura (DSC)

As medidas de fluxo de calor diferencial foram efetuadas com um calorímetro DuPont 912 Dual Sample DSDSC, desenvolvido pela sociedade americana DuPont de Nemours e representado atualmente pela Thermal Analysis Instruments.

III.2.1.3 - Microscopia Eletrônica de Varredura

As micrografias foram realizadas com um microscópio eletrônico de varredura, marca JEOL, modelo JXA 840A, do Departamento de Engenharia de Materiais da Faculdade de Engenharia Mecânica (UNICAMP).

III.3 - Efluente Utilizado

Foi utilizado um resíduo sintético, que simulava o resíduo de uma indústria de laticíneos com DQO média de 380 mg/L, cuja composição e procedência dos seus constituintes são apresentados na Tabela III.2.

Tabela III.2 - Composição do Efluente

Constituinte	Concentração (mg/litro)	Procedência
Leite Integral	150,0	Nestlé
Glicose p.a.	150,0	Reagen
Urea p.a.	14,4	Reagen
Fosfato	7,2	Merck

O efluente era preparado com água da torneira e conservado sob refrigeração à temperatura média de 6°C.

III.4 - Inóculos Utilizados

Para verificar a influência da cultura bacteriana na performance do processo de tratamento, 3 inóculos diferentes foram utilizados. Lodo de esgoto proveniente da estação de tratamento de esgoto na cidade de Londrina-PR. Cultura pura de *Klebsiella* e cultura pura de *E. coli*, isolada do lodo utilizado. A metodologia de análise e isolamento destas culturas encontra-se no Apêndice 2.

III.5 - Condições Operacionais

Com o objetivo de se avaliar o comportamento dos suportes poliméricos, em diferentes condições, foram realizados 7 ensaios em regime contínuo.

Em todos os ensaios a partida do reator se deu após inoculação com 100 mL de inóculo, previamente aclimatado ao efluente sintético.

Também para todos os ensaios a partida se dava em circuito fechado, durante 1 hora, após o que se iniciava a operação em contínuo, aumentando gradativamente a vazão de alimentação, até atingir (após 24 horas) o valor estabelecido. A taxa de expansão do leito foi fixada em 100%, pelo ajuste da vazão de líquido (U_L). A Tabela III.3 apresenta o resumo das condições operacionais de todos os ensaios realizados.

Tabela III.3 - Condições Operacionais dos Ensaio Realizados.

Ensaio	Suporte Utilizado	Inóculo	Enchim. do Leito (%)	U_G (m/h)	U_L (m/h)	Tempo de Operação (dias)
1	poliestireno + tratamento ácido	lodo ativado	49	2,1	36,4	30
2	PVC+DOP	lodo ativado	54,5	3,8	113,3	31
3	PVC+DOP + tratamento ácido	lodo ativado	54,5	3,8	113,3	42
4	PVC+DOP + tratamento ácido	<i>Klebsiella</i>	54,5	3,8	113,3	61
5	PVC+DOP + tratamento ácido	<i>Eccherichia coli</i>	54,5	3,8	113,3	61
6	PVC	<i>Klebsiella</i>	54,5	3,8	113,3	69
7	PVC + tratamento ácido	<i>Eccherichia coli</i>	54,5	3,8	113,3	44

Carga Volumétrica Aplicada: 7,35 (kg.DQO/m³.dia)

Tempo de Retenção: 40 min.

Temperatura: 30°C

pH: 6,0 - 7,0

III.6 - Métodos de Determinação de Parâmetros Hidrodinâmicos

III.6.1 - Velocidade Mínima de Fluidização

Para a determinação da velocidade mínima de fluidização do líquido foi usada a correlação empírica de Wen e Yu (1966), equação (II.2), com algumas hipóteses:

(i) uma vez que as partículas usadas eram aproximadamente esféricas, não foi julgado necessário corrigir a equação (II.2) através de um coeficiente de esfericidade.

(ii) foi considerada uma temperatura constante de 30°C, e os valores de densidade e viscosidade da água foram tirados da literatura para esta temperatura.

III.6.2 - Porosidade do Leito

A porosidade do leito determinada em leito bifásico (sólido-líquido) foi obtida a partir de medidas visuais da altura do leito fluidizado em função da vazão de líquido, conhecendo-se a altura e a fração de vazios do leito em repouso. O procedimento experimental da determinação da porosidade do leito está apresentado no Apêndice 3.

III.7 - Método de Determinação de Modelos de Escoamento da Fase Líquida

O modelo de escoamento da fase líquida foi determinado através da técnica de estímulo-resposta (Levenspiel, 1972). Esta técnica consiste na injeção de uma certa massa de traçador na corrente de entrada do equipamento e medição de sua concentração ao longo do tempo à saída do reator.

Inicialmente, foi preparada uma solução de cloreto de sódio (300 mg/L) e daí foram feitas diluições para obtenção de uma larga faixa de concentração. Um condutivímetro, CD-20 da Digimed, foi utilizado para medir a condutividade das soluções de cloreto de sódio, traçando-se a partir destes pontos a curva padrão.

Como estímulo, foi utilizada uma injeção de 2 mL (NaCl 300 mg/L) na corrente de entrada. Imediatamente após a injeção, iniciava-se a coleta de amostras junto à saída da zona de desagregação. Eram coletadas amostras em intervalos de tempo constantes para leitura da condutividade, que era posteriormente convertida em concentração através da curva padrão.

Com as medidas de concentração, foi construída a curva $C(t)$.

Foi feita então a adimensionalização desta concentração, agora denominada $E(t)$ e, através desta, foi determinado o modelo de escoamento que melhor atende aos resultados experimentais obtidos.

Neste experimento foi utilizada água e partículas de poliestireno como fase líquida e sólida, respectivamente.

III.8 - Método de Determinação de $K_L a$

Para determinação do coeficiente volumétrico de transferência de oxigênio foi utilizado o método do regime transiente a várias vazões de gás e líquido, descrito no Capítulo II - Item 3.

III.9 - Métodos Analíticos

O controle da operação do reator alimentado em contínuo foi feito através de um extenso conjunto de medidas analíticas, apresentados a seguir.

III.9.1 - Análises da Fase Líquida

As análises foram efetuadas em amostras coletadas instantaneamente à entrada, dentro e à saída do reator. Mediu-se DQO solúvel, MES (material em suspensão), pH e concentração de O_2 dissolvido.

A determinação da demanda química de oxigênio (DQO), para os ensaios realizados, foi feita por micrométodo, cujo procedimento experimental encontra-se descrito no Apêndice 4.

A quantidade de material em suspensão (MES) foi determinada através de uma filtração em papel de filtro millipore ($0,45 \mu m$) e posterior pesagem do resíduo filtrado seco como recomendado pelo Standard Methods, APHA (1980).

A concentração de oxigênio dissolvido foi medida por meio de um oxímetro (YSI - modelo 5300).

Para medida do pH foi utilizado um pHmêtro (Orion - modelo 520A).

A biomassa livre (em suspensão) no reator, foi analisada em termos de concentração de proteína (PN), feita pelo método de Lowry *et al.* (1951). Esta biomassa foi ainda expressa em termos de concentração de polissacarídeos (PS), feita pelo método Fenol-Ácido Sulfúrico de Dubois *et al.* (1956).

III.9.2 - Análises da Fase Sólida

O biofilme aderido à superfície dos suportes foi avaliado quantitativamente e qualitativamente em termos do seu teor de proteínas e polissacarídeos e através da identificação microbiológica de acordo com o descrito no Apêndice 2.

As dosagens de proteínas (PN) foram feitas segundo o método de Lowry *et al.* (1951) adaptado por Tavares (1992), após extração prévia com hidróxido de sódio 1N, cujo procedimento encontra-se no Apêndice 5. Foram expressos em mg de soro albumina bovina (BSA) por litro de reator.

As dosagens de polissacarídeos (PS) foram feitas pelo método Fenol-Ácido Sulfúrico de Dubois *et al.* (1956) modificado (Apêndice 6).

A modificação da metodologia foi necessária devido à impossibilidade do ataque direto de ácido à superfície das partículas poliméricas. As concentrações foram expressas em mg de glicose por litro de reator.

A Tabela III.4 sumariza o acompanhamento analítico dos ensaios em contínuo, indicando os parâmetros medidos e sua frequência.

Tabela III-4 - Acompanhamento Analítico dos Ensaiois.

	Frequência Analítica / Quantidade de Amostras		
	corrente entrada	interior do reator	corrente saída
DQO	diária / triplicata	diária / triplicata	diária / triplicata
Proteínas	diária / triplicata	diária / triplicata	diária / triplicata
Polissacarídeos	diária / triplicata	diária / triplicata	diária / triplicata
MES	-	3 vezes (semana) / duplicata	3 vezes (semana) / duplicata
pH	diária	-	diária
Temperatura	-	diária	-
O ₂ dissolvido	-	diária (média instantânea)	-

III.10 - Métodos de Cálculo

III.10.1 - Eficiência de Remoção

A eficiência de remoção foi calculada através do consumo de DQO solúvel:

$$\eta(\%) = \frac{S_o - S_e}{S_o} \times 100 \quad (\text{III.1})$$

Onde: S_o e S_e são as concentrações do efluente à entrada e à saída do reator em termos de DQO solúvel.

III.10.2 - Produção Específica de Lodo

A produção de lodo no caso de um substrato sintético solúvel, onde não existe material em suspensão, representa a taxa de conversão definida como relação entre a quantidade de biomassa produzida e a quantidade de substrato consumido (Lertpocasombut, 1991).

A produção específica do lodo neste trabalho vem definida como a quantidade de biomassa produzida, expressa em termos de teor de proteína (PN) do material em suspensão, pela variação da concentração de substrato consumido em DQO, que pode ser calculado pela expressão a seguir:

$$Y = \frac{X_e}{S_{\text{cons.}}} \quad (\text{III.2})$$

Onde:

X_e = teor de proteína do material em suspensão (kg.(PN)/L).

$S_{\text{cons.}}$ = variação da concentração do substrato (kg.DQO/L).

III.10.3 - Coeficiente Específico de Desprendimento

O coeficiente específico de desprendimento do biofilme (b_s) é, de acordo com Rittmann (1982), a relação entre o fluxo de biomassa não aderida e perdida no efluente de saída e a biomassa aderida às partículas. Nesse trabalho utilizaram-se os

teores de proteína (PN) como parâmetro de medida da biomassa. O coeficiente específico “bs” pode ser calculado pela expressão:

$$b_s = \frac{Q \cdot X_e}{M_s \cdot X_{pt}} \quad (\text{III.3})$$

Onde:

b_s = taxa específica de desprendimento (dia^{-1})

Q = vazão de alimentação (L/dia)

M_s = massa total de suporte (g)

X_{pt} = biomassa aderida ao suporte mg(PN)/g(suporte)

APRESENTAÇÃO E DISCUSSÃO DOS RESULTADOS

CAPÍTULO IV

APRESENTAÇÃO E DISCUSSÃO DOS RESULTADOS

Este capítulo apresenta os resultados obtidos nos ensaios de tratamento biológico realizados no reator de leito fluidizado trifásico.

Primeiramente, são apresentados os parâmetros hidrodinâmicos, bem como os coeficientes volumétricos de transferência de oxigênio, determinados em sistema gás-líquido e no sistema trifásico.

Os resultados da caracterização hidrodinâmica do fluido no reator e o ajuste do modelo adequado ao sistema são apresentados e discutidos a seguir.

Finalmente, são apresentados e discutidos os resultados do estudo do tratamento aeróbio, considerando-se os seguintes aspectos: (i) influência do tratamento superficial do suporte; (ii) influência do tipo de suporte e (iii) influência da inoculação.

Nesses itens é abordada a importância de parâmetros, tais como: teor de proteínas e polissacarídeos, MES, produção específica do lodo, etc., na performance do tratamento aeróbio.

IV.1 - Parâmetros Hidrodinâmicos e de Transferência de Oxigênio

Para se avaliar o desempenho do reator no estudo de tratamento aeróbio, analisaram-se preliminarmente os parâmetros hidrodinâmicos e de transferência de oxigênio.

Na determinação das retenções das três fases, encontrou-se dificuldade na medida visual da queda de nível de água, uma vez interrompidas as correntes gasosa e líquida. Indicando, assim, uma baixa retenção gasosa, não possibilitando a obtenção de valores satisfatórios.

Os valores obtidos para velocidade superficiais do líquido, bem como a porosidade do leito para partículas de poliestireno, PVC e PVC+DOP, nas velocidades experimentais, são apresentadas na Tabela IV.1.

Tabela IV.1 - Velocidade Superficial de Líquido e Porosidade do Leito.

Partículas	U_L (m/h)	Porosidade
Poliestireno	36,5	0,76
PVC	113,3	0,67
PVC+DOP	113,3	0,58

A porosidade do leito a várias velocidades superficiais de líquido para essas partículas estão apresentadas no Apêndice VII.

Os experimentos sobre a transferência de oxigênio permitiram avaliar a influência das velocidades superficiais do gás e líquido, sobre os coeficientes volumétricos de transferência (K_La), bem como a influência da introdução de partículas no sistema líquido/gás, sobre estes coeficientes.

Os resultados reportados às Figuras IV.1 a IV.12 mostram que os valores de K_La obtidos na coluna gás-líquido são superiores àqueles obtidos no reator trifásico. Estes resultados parecem indicar que o sistema de distribuição de gás utilizado, associado à presença de partículas levou à coalescência das bolhas de gás, diminuindo assim a área de transferência gás-líquido.

Estes resultados mostram ainda que o coeficiente volumétrico de transferência de oxigênio aumenta com o aumento das velocidades de gás e de líquido.

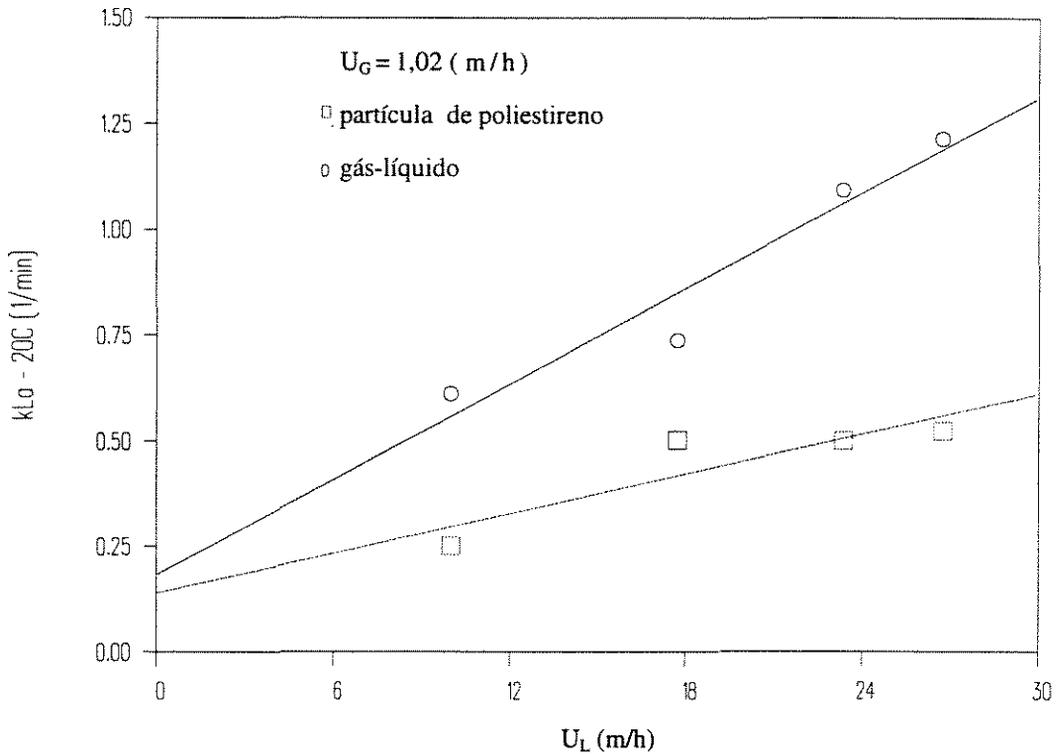


Figura IV.1 - Evolução $K_L a$ em Função da Velocidade Superficial de Líquido.

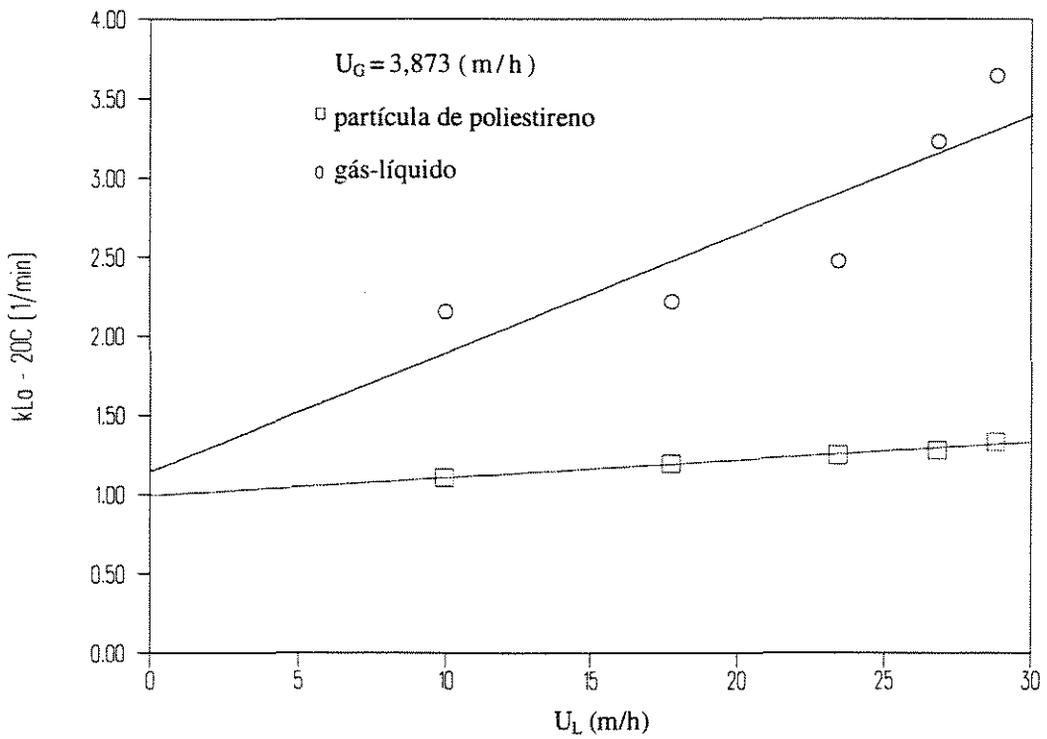


Figura IV.2 - Evolução de $K_L a$ em Função da Velocidade Superficial de Líquido.

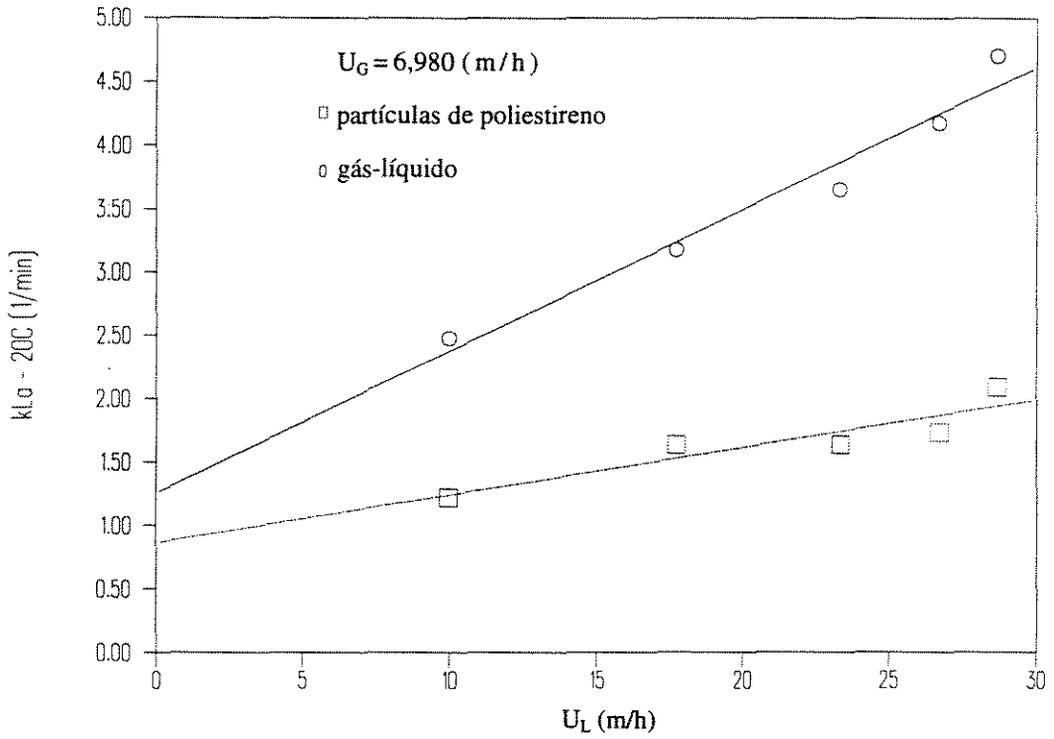


Figura IV.3 - Evolução de $K_L a$ em Função da Velocidade Superficial do Líquido.

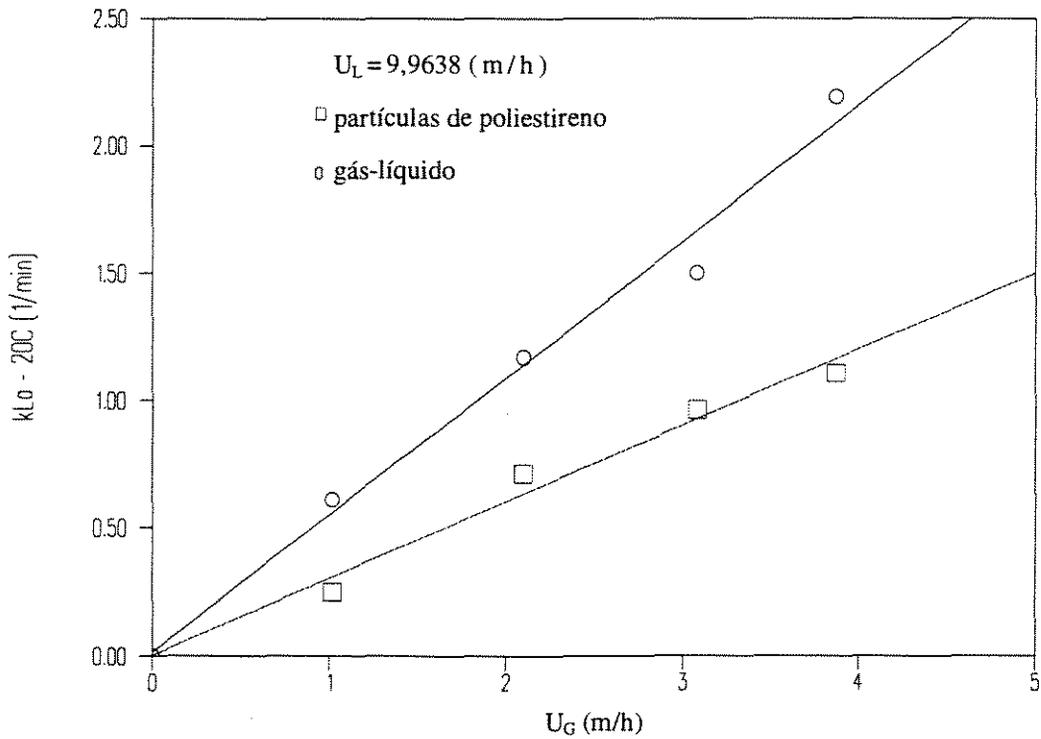


Figura IV.4 - Evolução de $K_L a$ em Função da Velocidade Superficial de Gás.

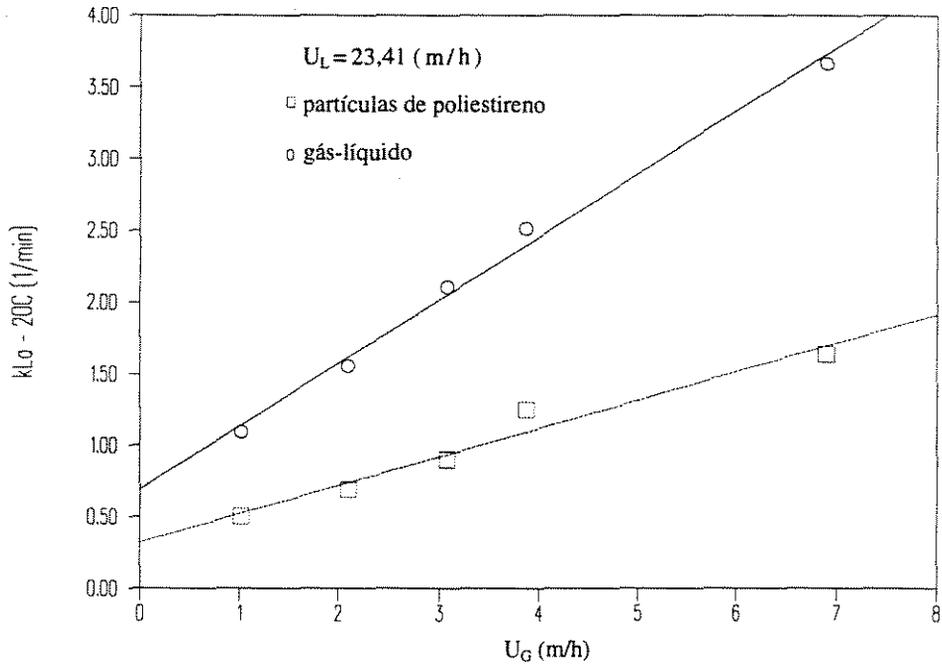


Figura IV.5 - Evolução de $K_L a$ em Função da Velocidade Superficial de Gás.

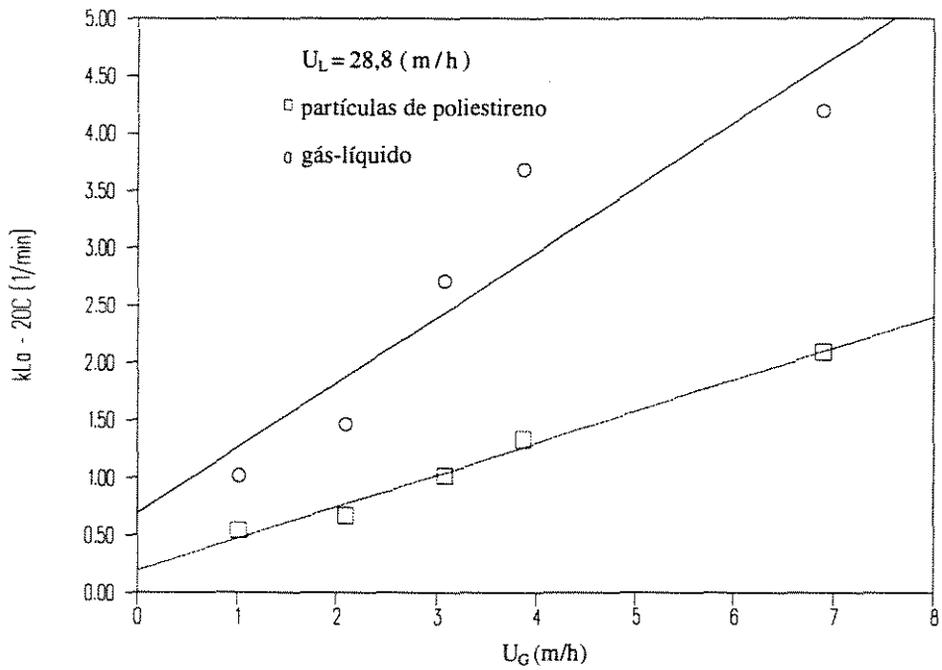


Figura IV.6 - Evolução de $K_L a$ em Função da Velocidade Superficial de Gás.

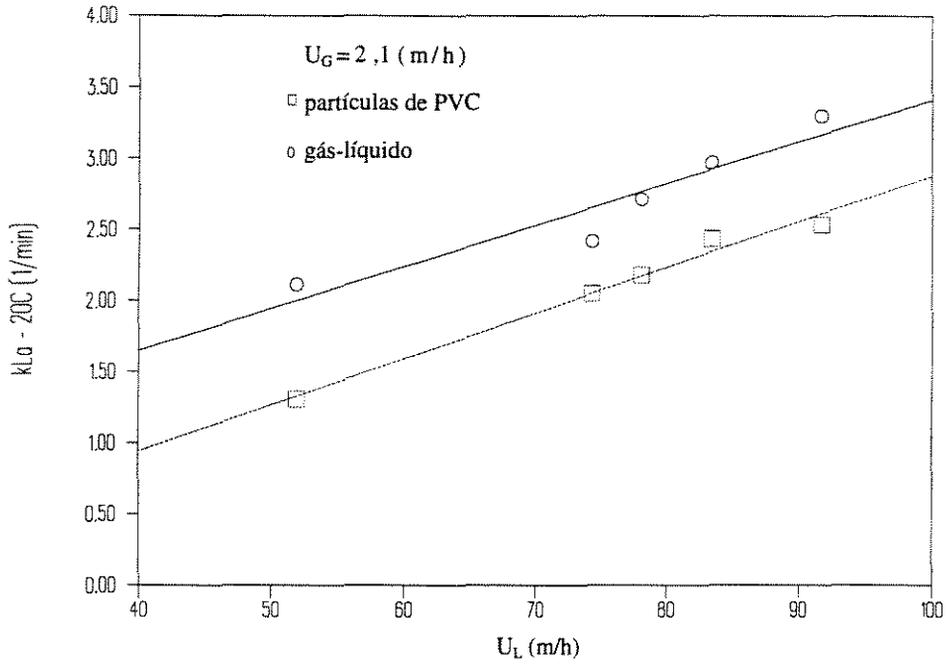


Figura IV.7 - Evolução de $K_L a$ em Função da Velocidade Superficial de Líquido.

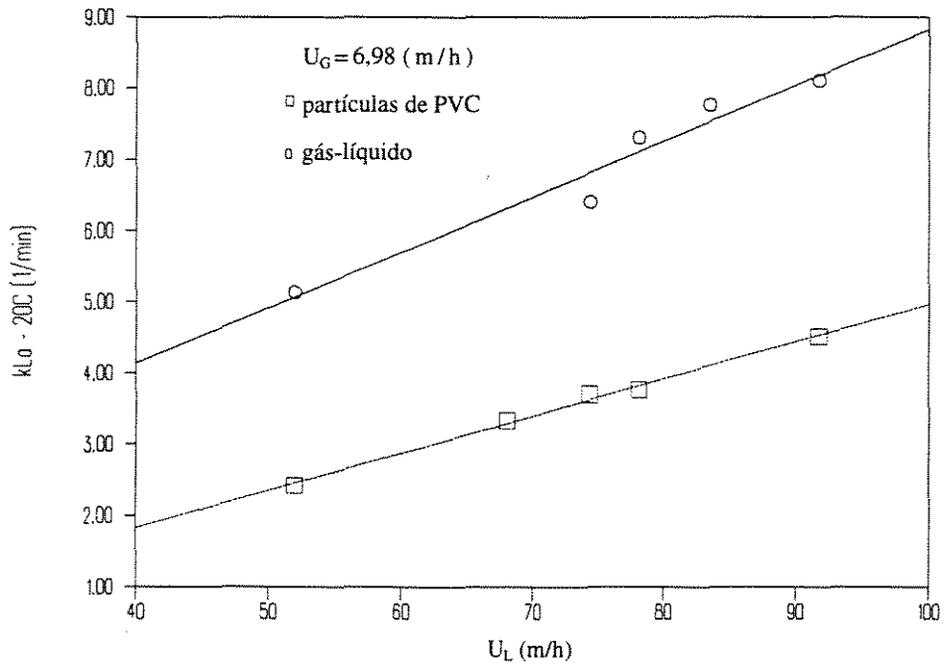


Figura IV.8 - Evolução de $K_L a$ em Função da Velocidade Superficial de Líquido.

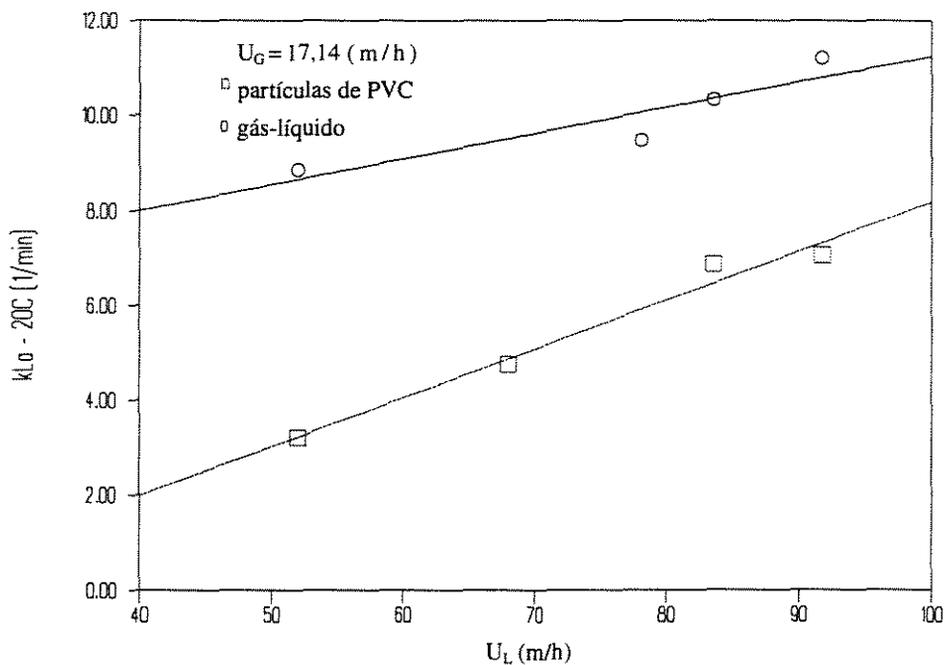


Figura IV.9 - Evolução de $K_L a$ em Função da Velocidade Superficial de Líquido.

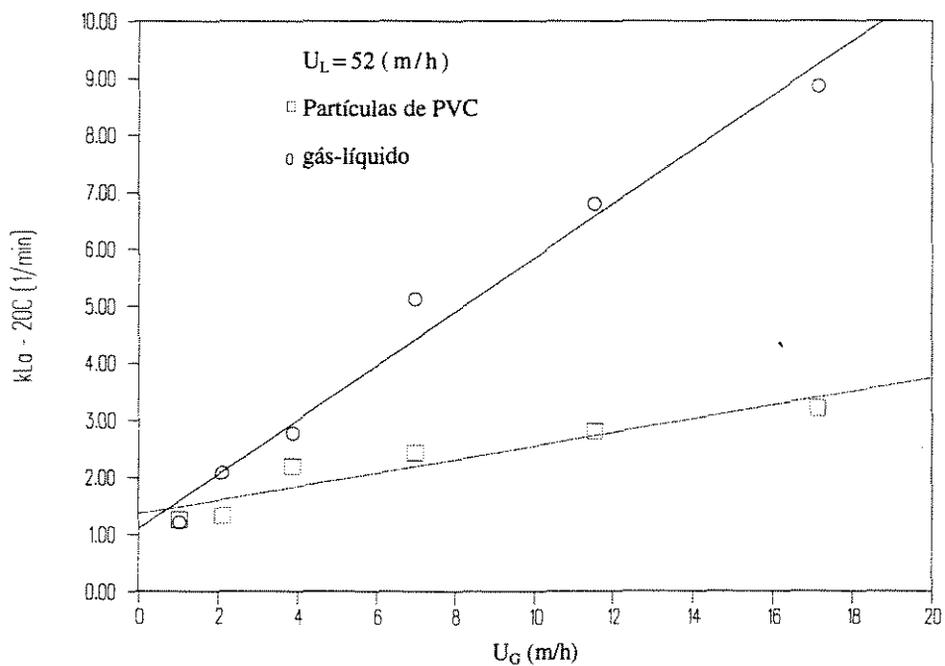


Figura IV.10 - Evolução de $K_L a$ em Função da Velocidade Superficial de Gás.

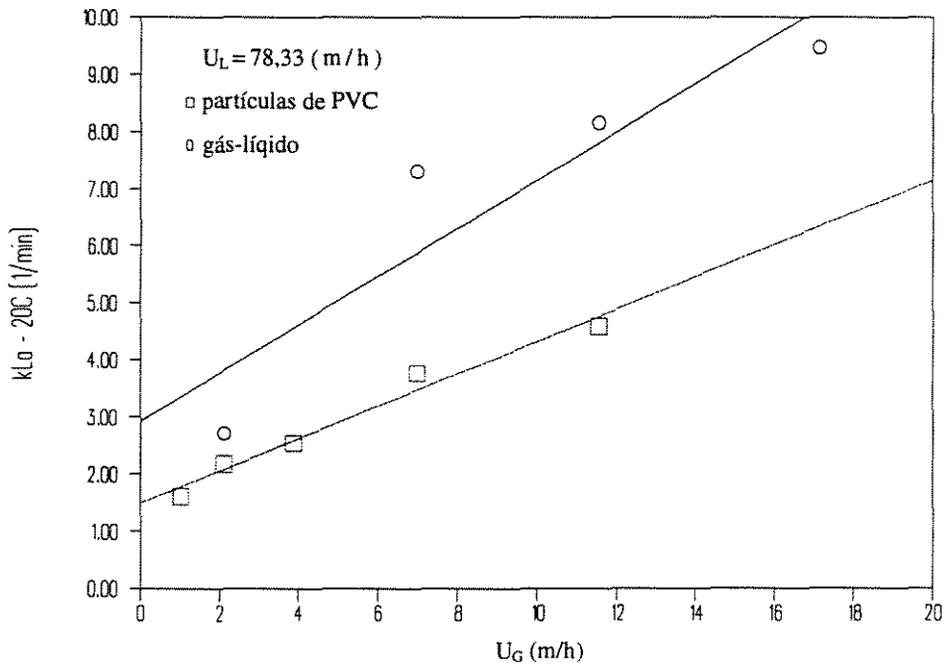


Figura IV.11 - Evolução de $K_L a$ em Função da Velocidade Superficial de Gás.

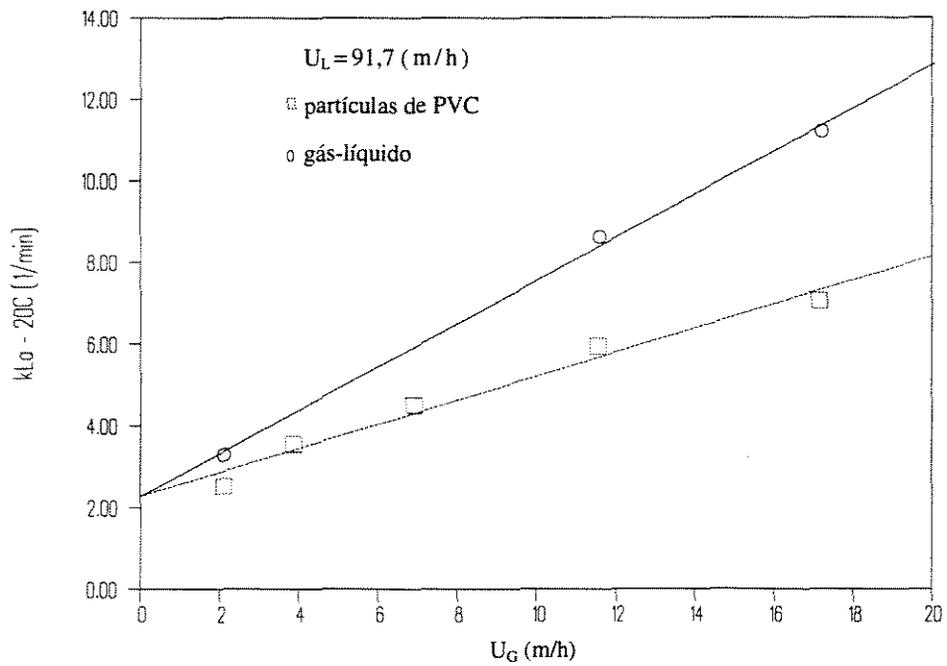


Figura IV.12 - Evolução de $K_L a$ em Função da Velocidade Superficial de Gás.

Autores como Hatzifotiadou (1989), Bigot (1990) e Tavares (1992) verificaram em seus trabalhos que o aumento na velocidade superficial do gás leva a um aumento nos valores de $K_L a$, independentemente do tipo de distribuidor de gás. Estas observações foram confirmadas neste trabalho.

Não há na literatura um consenso quanto à influência da velocidade superficial de líquido sobre o coeficiente volumétrico de transferência de massa. Hatzifotiadou (1989) e Tavares (1992) verificaram que o aumento na velocidade superficial de líquido levou a uma diminuição nos valores de $K_L a$, para sistemas gás-líquido. Os resultados obtidos neste trabalho, porém, mostram um comportamento diferente, ou seja, o $K_L a$ como uma função crescente da velocidade superficial de líquido e estão de acordo com os resultados obtidos por Alvares & Nerenberg (1981), Chang *et al.* (1986), Rocha (1992) e Simões (1995).

Os valores de $K_L a$ da ordem de 1,2 a 7 min^{-1} obtidos neste trabalho são sensivelmente superiores aos valores obtidos por Ryhiner *et al.* (1988) e Tavares (1992) que trabalharam com distribuidores semelhantes. Este fato deve-se principalmente à força propulsora da fluidização, que neste trabalho foi a velocidade superficial do líquido, que propiciava um fracionamento muito maior das bolhas de ar, levando a um aumento na área de troca.

É interessante ressaltar que a variedade de condições de operação, de reatores, os métodos experimentos utilizados, podem ser os principais responsáveis pela grande dispersão dos resultados obtidos nos diferentes trabalhos. Há que se ter então um grande cuidado quando se pretende comparar ou utilizar resultados encontrados na literatura.

IV.2 - Modelagem do Reator.

Neste item apresentam-se e discutem-se os resultados de caracterização hidrodinâmica do fluido no reator de leito fluidizado para modelagem do reator, onde foi testado o modelo teórico de mistura perfeita (CSTR).

O critério para escolha do modelo foi devido ao perfil da curva DTR (Distribuição do Tempo de Residência) apresentado pelo reator.

- **Distribuição do Tempo de Residência**

A análise dos resultados apresentados na Figura IV.13 mostra que o reator de leito fluidizado aproxima-se a um reator de mistura perfeita, sendo estes resultados experimentais ajustados através da equação IV.4, que representa um escoamento em mistura perfeita (Levenspiel, 1972), pelo programa “ajuste de curvas” (Leatherbarrow, 1987).

$$C(t) = (A/\bar{t}_r) \cdot \exp(-t/\bar{t}_r) \quad (\text{IV.4})$$

Onde:

$C(t)$ - concentração de traçador na saída do reator (g/L).

A - área sob a curva concentração-tempo : $50,28 \pm 0,45$ (g.min/L)

t - tempo (min)

\bar{t}_r - tempo de residência : $151,22 \pm 1,62$ (min)

O ajuste do modelo como um reator de mistura perfeita já era esperado, estando de acordo com resultados obtidos por Rocha (1992), Simões (1994), Distler (1995) e Toledo (1995), já citados anteriormente.

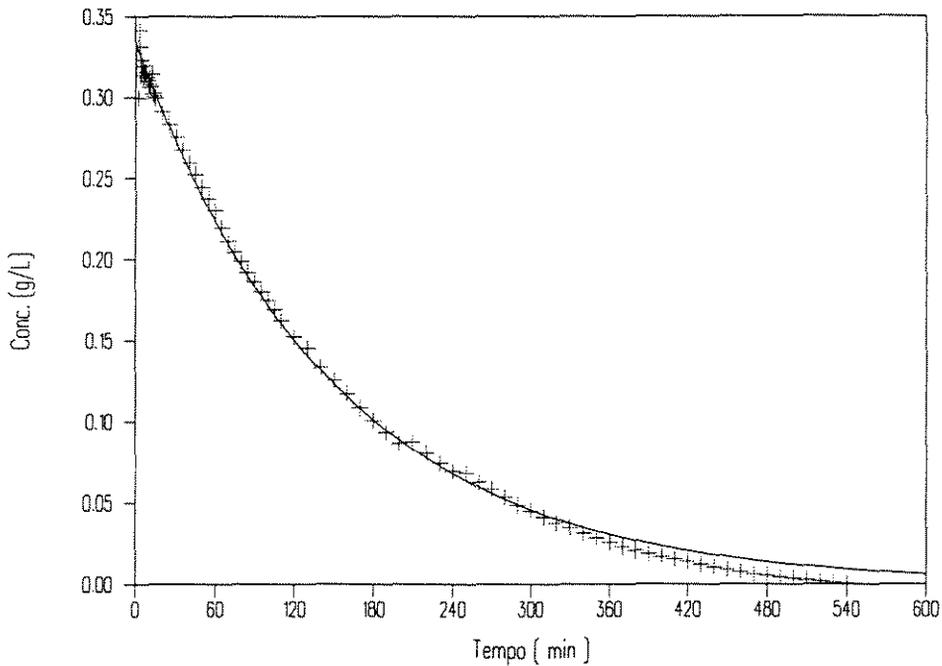


Figura IV.13 - Comparação dos Resultados do Teste de Traçador com o Modelo Ajustado em Reator de Leito Fluidizado Trifásico.

IV.3 - Estudo do Tratamento Aeróbio

Neste item são apresentados e discutidos os resultados obtidos no estudo do tratamento aeróbio, utilizando suportes poliméricos, considerando-se os seguintes aspectos: (i) influência do tratamento superficial; (ii) influência do tipo de suporte; e, (iii) influência da inoculação.

IV.3.1 - Influência do Tratamento Superficial

Com a perspectiva de melhorar a adesão microbiana e a performance do processo de tratamento biológico, submeteram-se os suportes poliméricos utilizados a tratamentos superficiais ácidos.

A caracterização superficial dos suportes foi feita através das técnicas de microscopia acústica, DSC (Calorimetria Diferencial de Varredura) e de MEV (Microscopia Eletrônica de Varredura).

A influência do tratamento superficial é discutida de acordo com as características de rugosidade superficial, morfologia dos suportes, adesão microbiana e qualidade do efluente tratado.

A Figura IV.14 apresenta os resultados de microscopia acústica do PVC+DOP com e sem tratamento ácido. Pode-se observar claramente que existe uma diferenciação no número de pseudo-oscilações presentes na curva. Isto indica que o tratamento ácido realizado alterou a velocidade de propagação de ondas longitudinais do material. Essa modificação é devida ao aumento da quantidade de poros pelo tratamento.

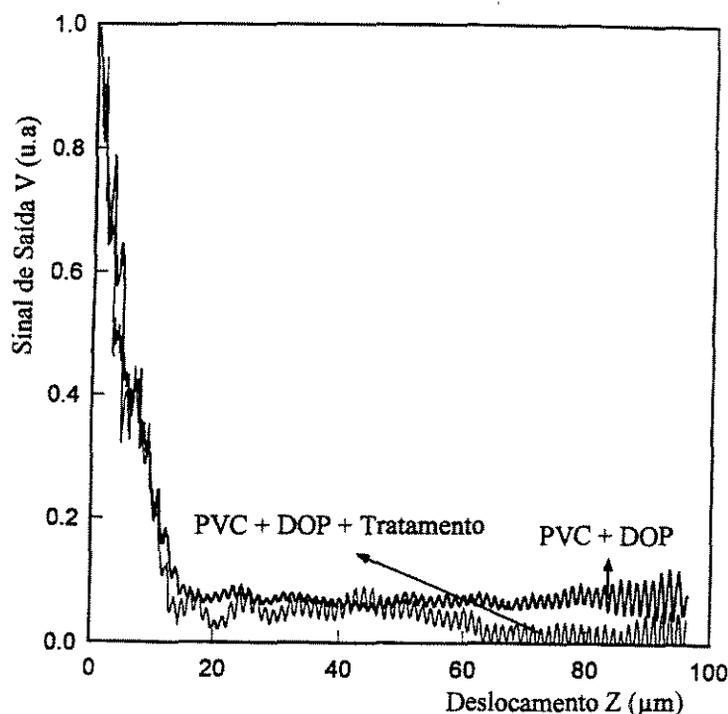


Figura IV.14 - Microcaracterização Acústica do PVC+DOP com e sem Tratamento.

A Tabela IV.2 apresenta os resultados de velocidade de propagação (V_s) de ondas, dos dois tipos de PVC com e sem tratamento.

Tabela IV.2 - Velocidade de Propagação de Ondas.

Suporte	V_s (m.s ⁻¹)
PVC+DOP	2980 ± 6
PVC+DOP+ácido	2815 ± 7
PVC	2295 ± 5
PVC+ácido	2255 ± 5

Estes resultados de velocidade de onda longitudinal para o PVC estão de acordo com valores obtidos na literatura (Briggs, 1992). A partir destes valores foi estimado um erro experimental de aproximadamente 0,2%.

As velocidades acústicas que permitem a determinação da taxa de poros (ϕ) do material foram obtidas através da equação (II.13), apresentada no item II.6.2.1.

$$V = V_0 (1 - \phi) + V_f \phi \quad (\text{II.13})$$

A partir destes resultados, foi obtida uma taxa de poros (ϕ), de 6,2% para o PVC+DOP com tratamento ácido e de 2,0% para o PVC com o mesmo tratamento.

Estas diferenças foram confirmadas através das análises de calorimetria diferencial de varredura (DSC) Figuras IV.15 a IV.18. Resultados estes que mostram a diferença entre os dois tipos de PVC, com e sem plastificante DOP. Para estes, as curvas DSC apresentam o mesmo comportamento térmico, tanto para os que passaram por tratamento ácido, como os que não passaram. Por outro lado, as curvas DSC para o PVC+DOP, com e sem tratamento ácido são bem distintas, confirmando que o tratamento permitiu mudanças de características físico-químicas do material polimérico.

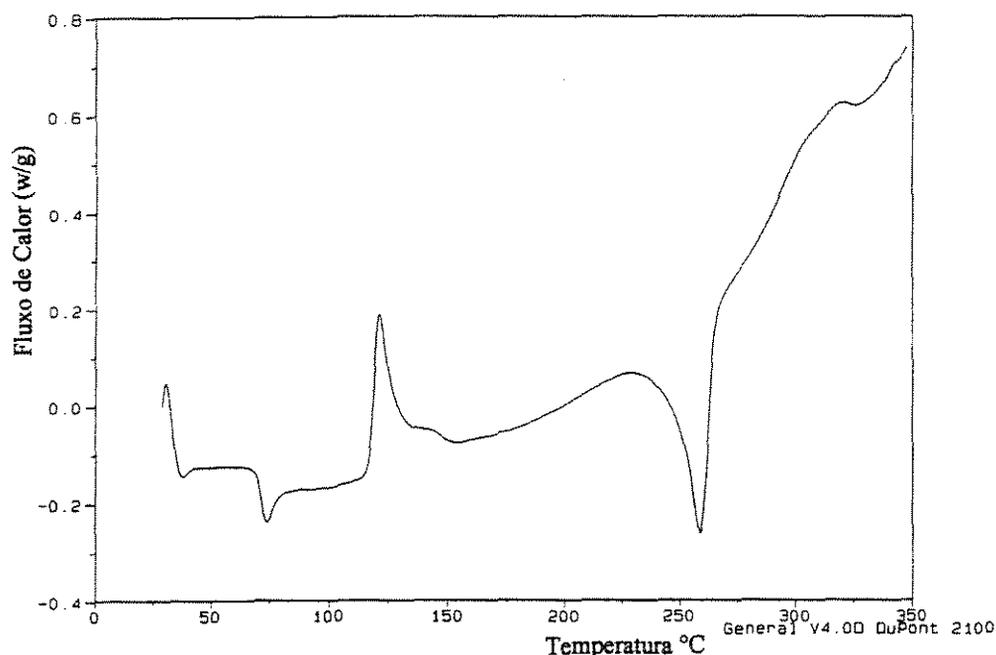


Figura IV.15 - Calorimetria Diferencial de Varredura (DSC) para o PVC sem Tratamento.

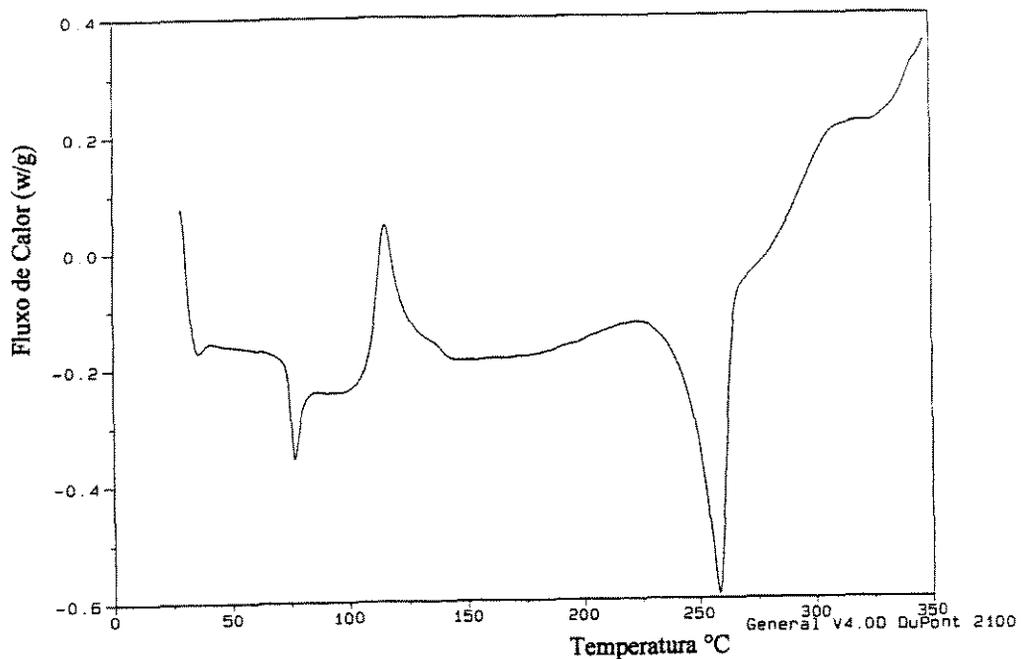


Figura IV.16 - Calorimetria Diferencial de Varredura (DSC) para o PVC com Tratamento.

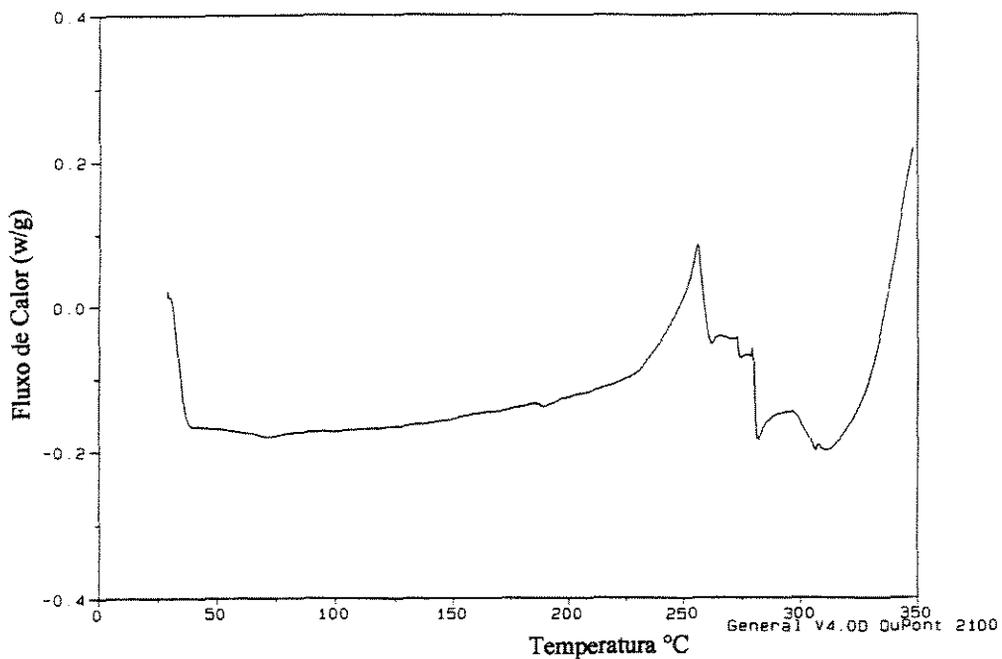


Figura IV.17 - Calorimetria Diferencial de Varredura (DSC) para o PVC+DOP sem Tratamento

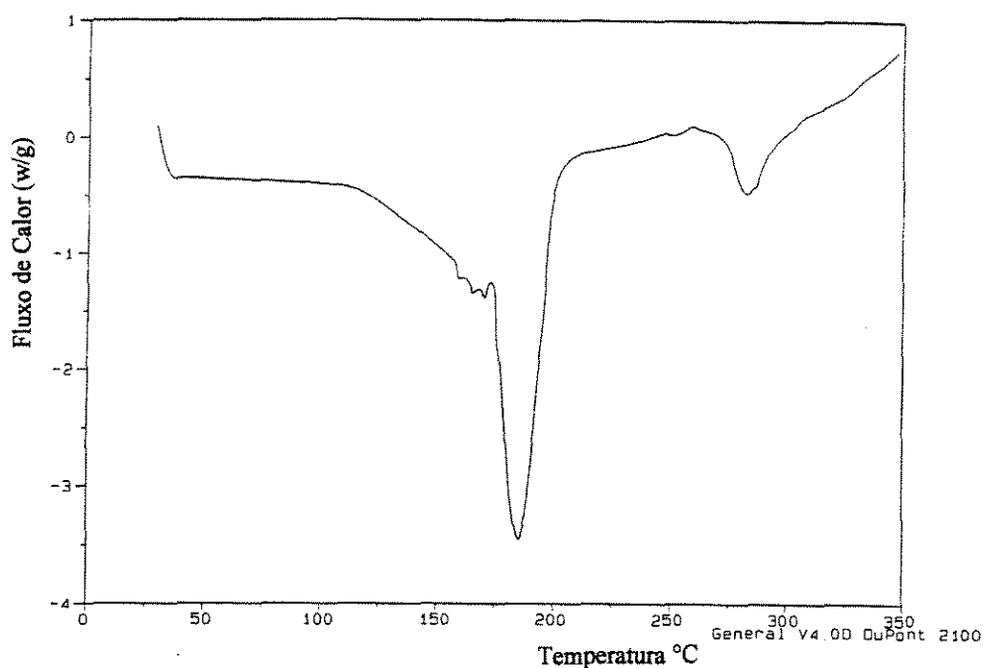


Figura IV.18 - Calorimetria Diferencial de Varredura (DSC) para o PVC+DOP com Tratamento.

A importância do tratamento químico superficial do suporte na obtenção de superfícies mais rugosas e com características de macroporosidade foi observada neste trabalho, também através de análises de microscopia eletrônica de varredura (MEV), para o material suporte PVC+DOP.

Essas micrografias que são apresentadas nas Figuras IV.19 e IV.20 mostram que o tratamento superficial com ácido nítrico modificou de maneira acentuada as características superficiais do suporte.

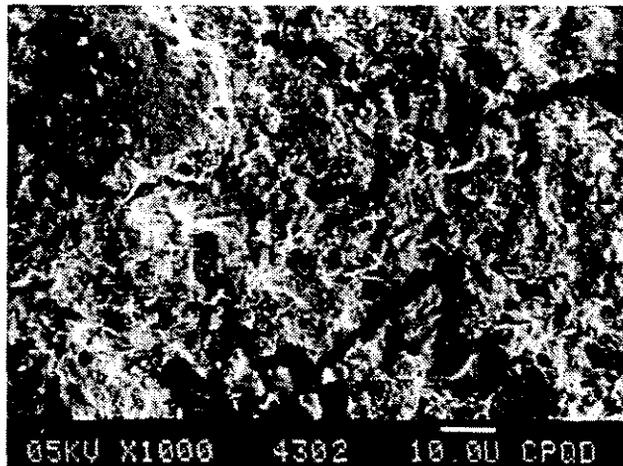


Figura IV.19 - Vista da Superfície do PVC+DOP sem Tratamento (x1000)

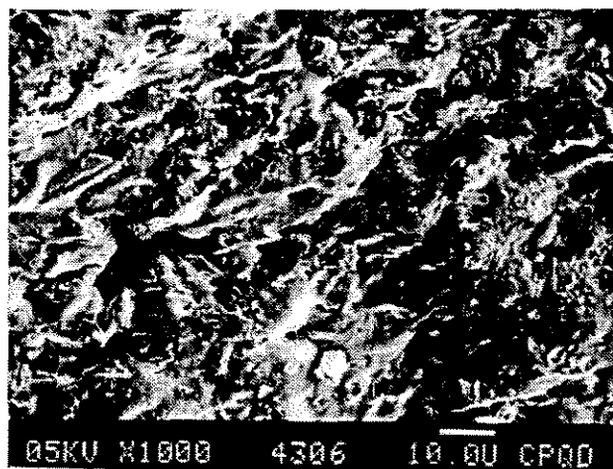


Figura IV.20 - Vista da Superfície do PVC+DOP com Tratamento (x1000).

A análise destas micrografias permite observar que o PVC+DOP, mesmo sem passar por tratamento superficial, já apresenta características de rugosidade, que poderiam ser classificadas como microcavidades que permitiriam uma adesão microbiana mais superficial com formação de biofilmes mais sujeitos à ação das forças de cisalhamento.

Esses resultados foram semelhantes aos encontrados por Distler (1995), onde o autor também constatou que o aumento gradativo da concentração ácida e o tempo de agitação, modificou de forma acentuada as características superficiais do suporte.

Liu (1994), em seu trabalho, caracterizou suportes poliméricos (poliestileno, polipropileno, poliestireno e PVC) por outros métodos como hidrofobicidade, SCA (electron spectroscopy for chemical analysis) e também concluiu que o tratamento superficial ácido modifica a morfologia do suporte.

A maior ou menor influência do tratamento superficial e da formação de macroporos pode ser avaliada através da adesão microbiana nas partículas suportes.

Neste trabalho, a biomassa aderida aos suportes foi quantificada em termos do seu conteúdo de proteínas e polissacarídeos, uma vez que os suportes poliméricos não permitiram a quantificação em termos de sólidos voláteis em suspensão.

Para verificar a influência do tratamento superficial sobre a adesão microbiana e na performance do processo de tratamento, foram realizados os ensaios discriminados a seguir.

Ensaio 2, 3, 5, 6 e 7 (Tabela III.3), nos quais foram utilizados dois tipos de PVC, com e sem o DOP. Para realização dos ensaios 3, 5 e 7, os suportes PVC+DOP e PVC passaram por tratamento com ácido nítrico.

O reator foi inoculado com lodo ativado nos ensaios 2 e 3, e nos ensaios 5, 6 e 7 com culturas puras de *Klebsiella* e *E. coli*.

A influência do tratamento superficial sobre a adesão microbiana pode ser analisada através dos resultados apresentados nas Figuras IV.21 a IV.26.

As Figuras IV.21 e IV.22 apresentam a adesão microbiana expressa em termos do teor de proteína (PN) e polissacarídeos (PS) dos ensaios 2 e 3, onde se trabalhou com suportes PVC e PVC+DOP+ácido.

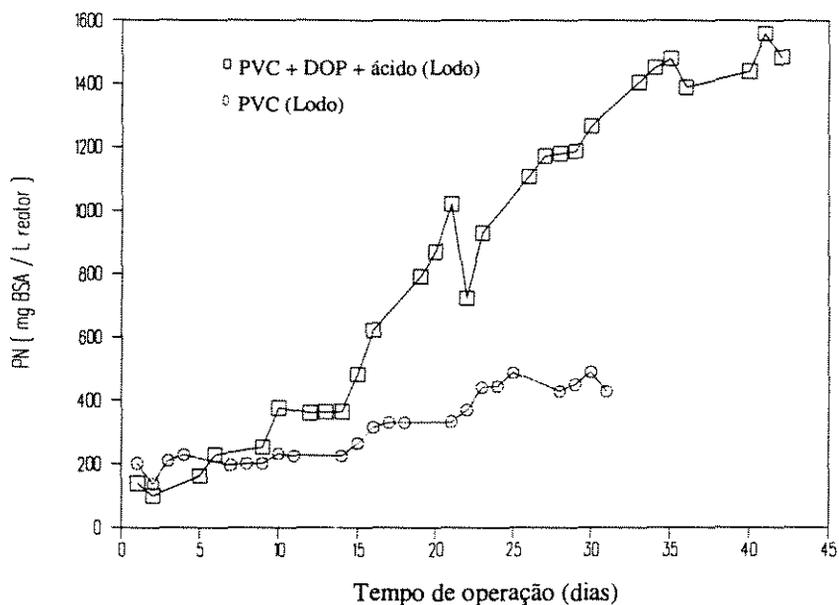


Figura IV.21 - Evolução do Teor de Proteínas (PN) Aderidos ao Suporte

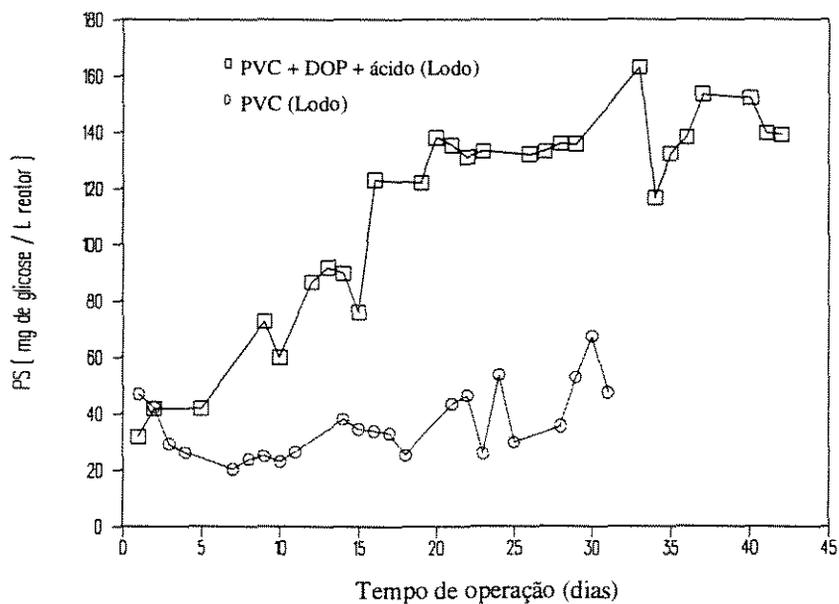


Figura IV.22 - Evolução do Teor de Polissacarídeos (PS) Aderidos ao Suporte.

As figuras IV.23 e IV.24 apresentam os resultados obtidos nos ensaios 5 e 7, onde se trabalhou com os suportes PVC e PVC+DOP, com tratamento superficial ácido, inoculados com cultura pura de *E. coli*.

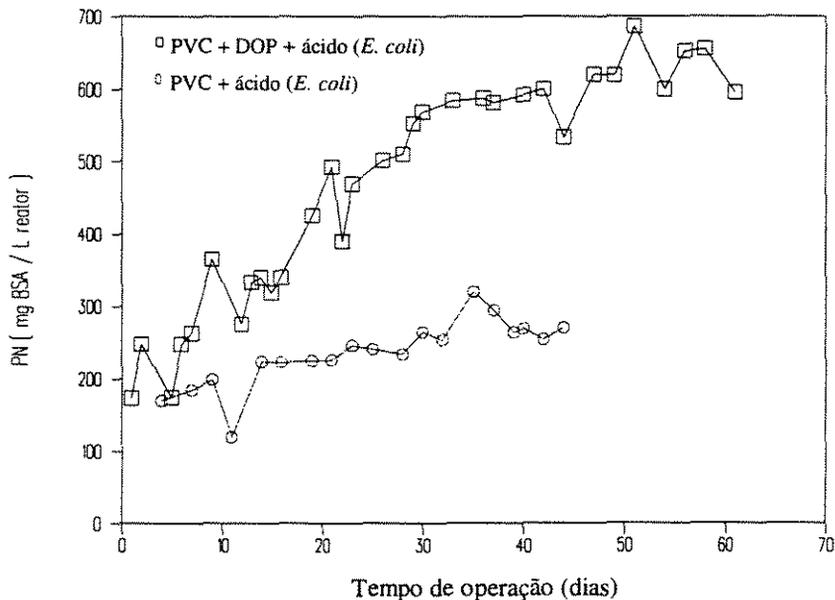


Figura IV.23 - Evolução do Teor de Proteínas (PN) Aderidas ao Suporte.

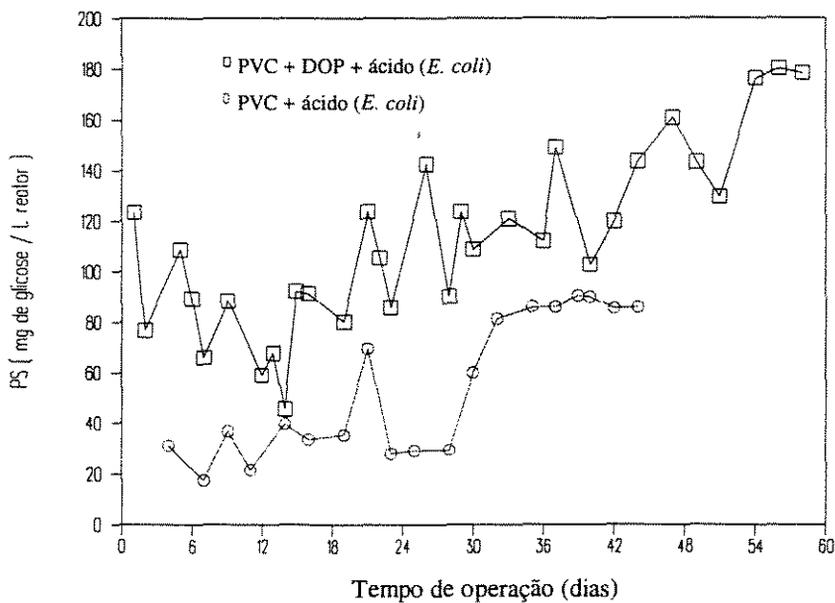


Figura IV.24 - Evolução do Teor de Polissacarídeos (PS) Aderidas ao Suporte.

Nas figuras IV.25 e IV.26 apresentam-se os resultados obtidos nos ensaios 6 e 7, onde se trabalhou com o suporte PVC, com e sem tratamento superficial ácido inoculados com culturas puras diferentes.

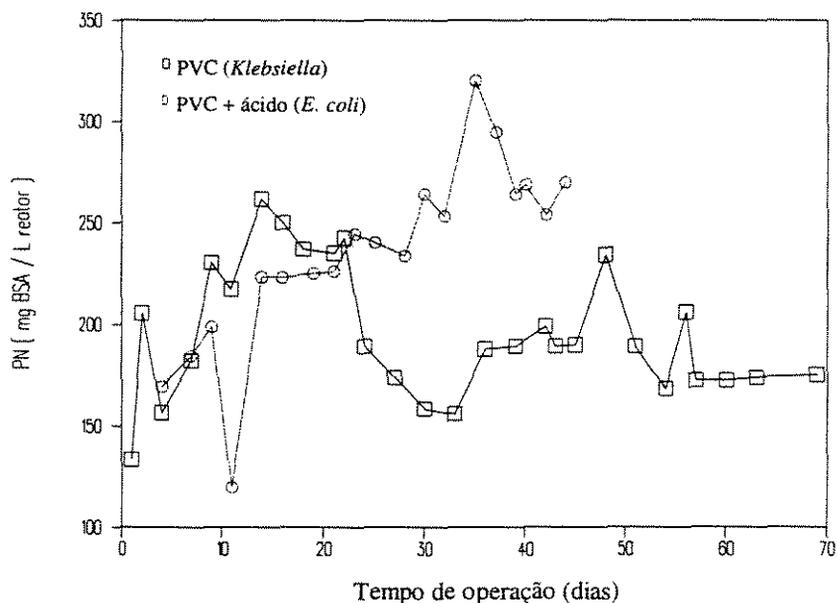


Figura IV.25 - Evolução do Teor de Proteínas (PN) Aderidas ao Suporte.

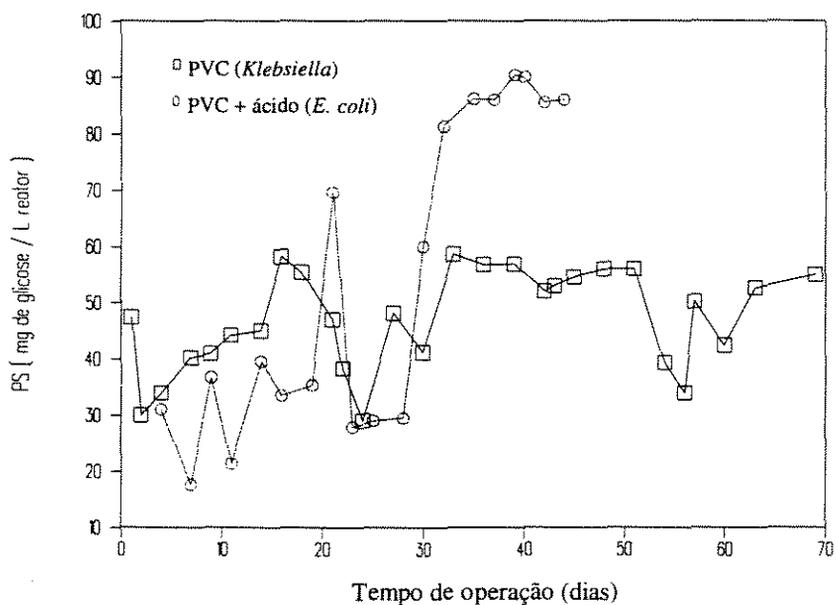


Figura IV.26 - Evolução do Teor de Polissacarídeos (PN) Aderidas ao Suporte.

Verifica-se, através destes resultados, que o PVC que passou por tratamento com plasticizer e ácido nítrico foi o suporte que apresentou, em média, melhores resultados de adesão microbiana, medida como já mencionado em termos de teores de proteínas e de polissacarídeos aderidos ao suporte.

Estes resultados confirmam as observações sobre a importância dos macroporos na formação de biofilme mais densos já mencionado por outros pesquisadores (Characklis, 1990; Mueller *et al.*, 1992 e Moreau, 1993).

O mecanismo de adesão microbiana em partículas com estas características se dá através da colonização no interior dos poros, ficando os microrganismos menos sujeitos à ação de “stress” pela passagem do líquido e gás.

Estes resultados são confirmados ainda pela análise dos resultados dos teores de proteína e polissacarídeos à saída do reator, Figuras IV.27 a IV.32, e dos coeficientes específicos de desprendimento.

Verifica-se, através destes resultados, que os teores de proteína e polissacarídeo à saída do reator para todos os ensaios e, em especial para os ensaios com PVC+DOP, foram bem inferiores aos valores medidos no suporte, reforçando a suposição de forte adesão microbiana, confirmada pelos mais baixos valores do coeficiente específico de desprendimento apresentados na Tabela IV.3

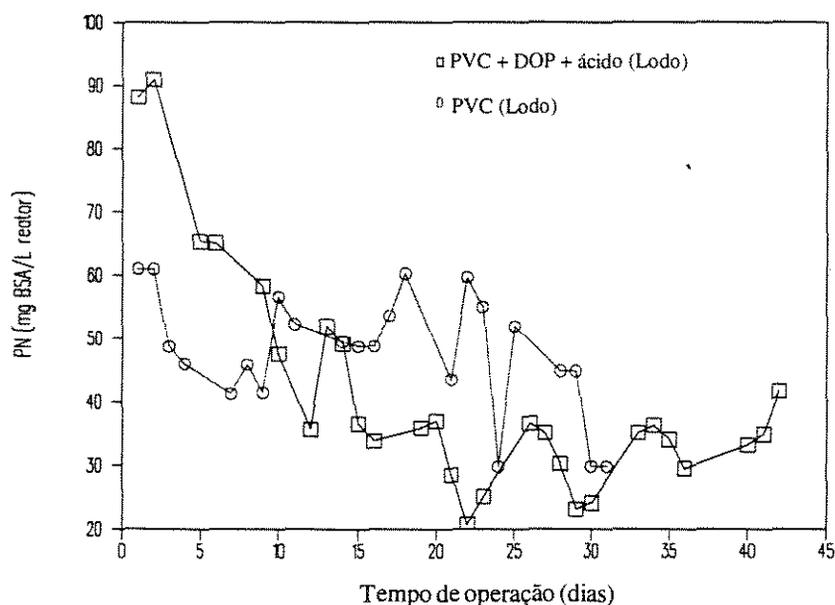


Figura IV.27 - Evolução do Teor de Proteínas(PN) da Biomassa em Suspensão à Saída do Reator.

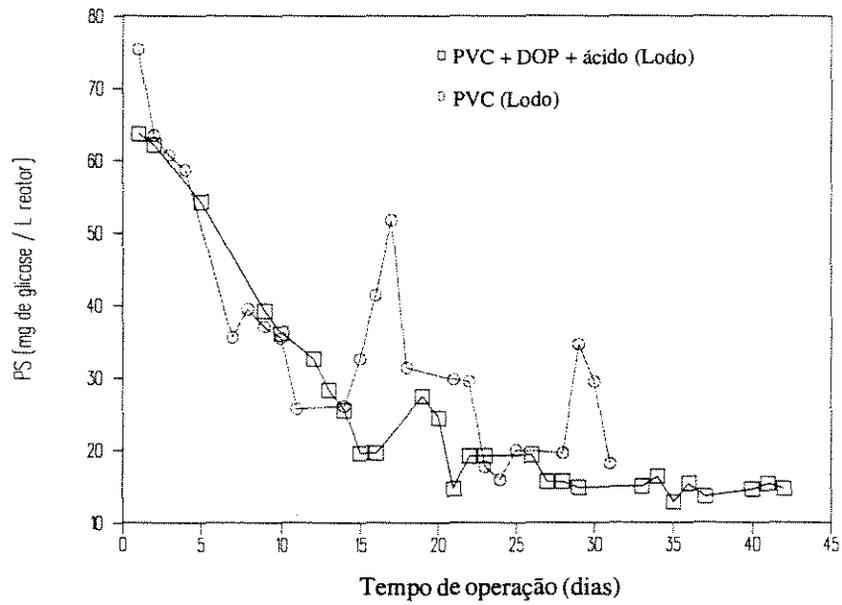


Figura IV.28 - Evolução do Teor de Polissacarídeos (PS) da Biomassa em suspensão à Saída do Reator.

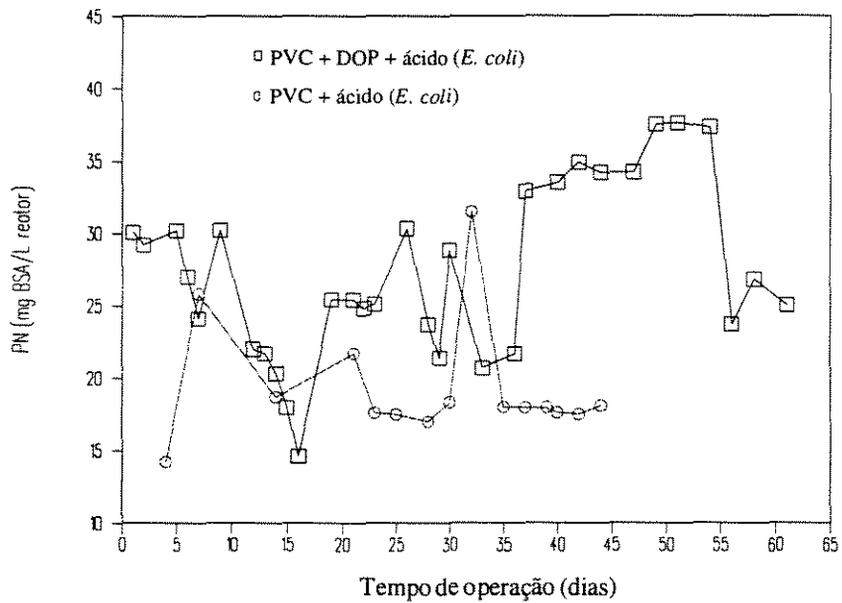


Figura IV.29 - Evolução do Teor de Proteínas (PN) da Biomassa em Suspensão à Saída do Reator.

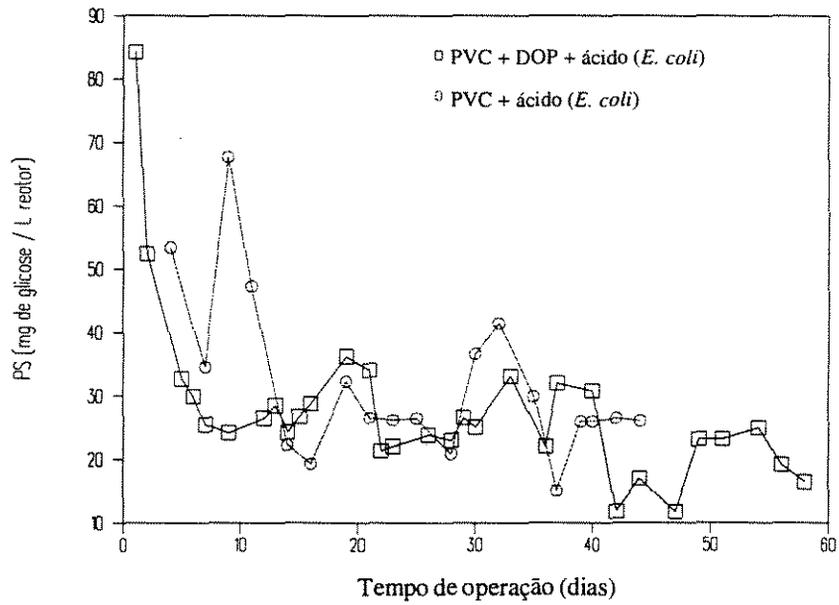


Figura IV.30 - Evolução do Teor de Polissacarídeos (PS) da Biomassa em Suspensão à Saída do Reator.

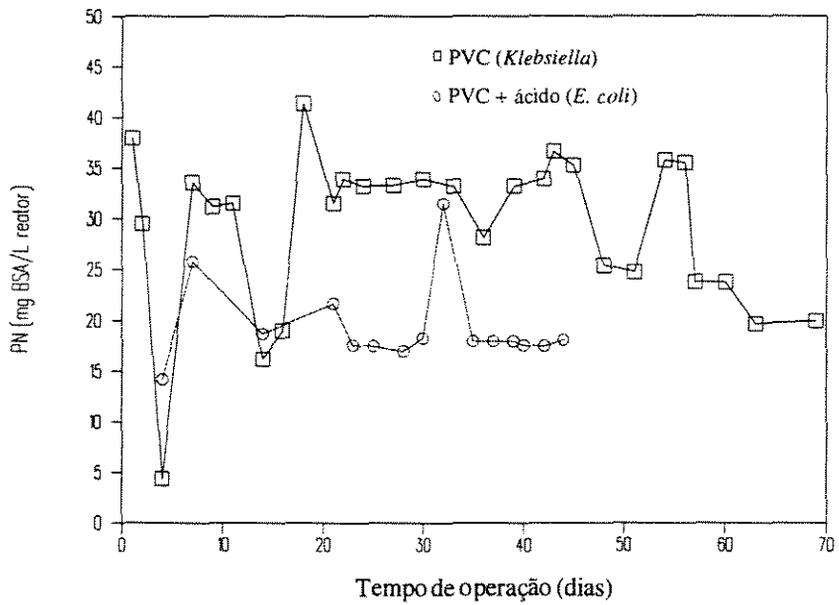


Figura IV.31 - Evolução do Teor de Proteína (PN) da Biomassa em Suspensão à Saída do Reator.

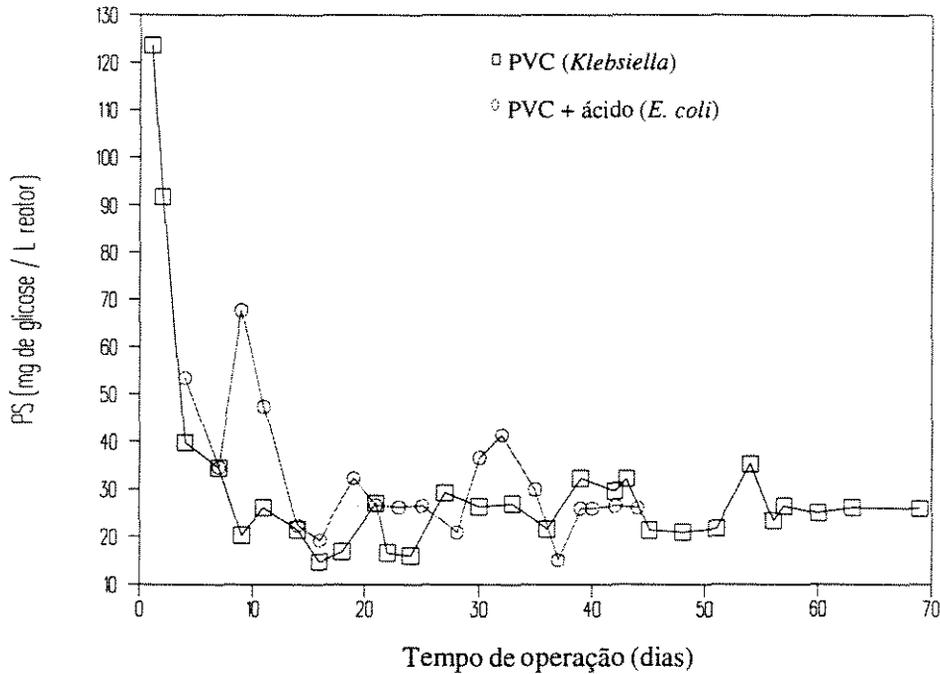


Figura IV.32- Evolução do Teor de Polissacarídeos (PS) da Biomassa em Suspensão à Saída do Reator.

Tabela IV.3 - Coeficiente Específico de Despredimento.

Ensaio	Suporte	Inóculo	bs (dia ⁻¹)
1	Poliestireno + ácido	lodo	34,2
2	PVC	lodo	6,1
3	PVC+DOP+ácido	lodo	1,1
4	PVC+DOP+ácido	<i>Klebsiella</i>	1,4
5	PVC+DOP+ácido	<i>E. coli</i>	1,9
6	PVC	<i>Klebsiella</i>	8,5
7	PVC+ácido	<i>E. coli</i>	8,8

Os resultados experimentais apresentados demonstram que o tratamento superficial nas partículas suportes levou ao desenvolvimento de condições favoráveis à acumulação do biofilme.

As partículas que, a partir do tratamento, desenvolveram macrorugosidades foram as que apresentaram melhores características de adesão microbiana.

Os gráficos dos teores de proteína e polissacarídeos apresentam algumas oscilações (picos) mais ascentuados que se distanciam do comportamento da curva durante o processo de tratamento.

Esse tipo de comportamento, de certo modo, é esperado, quando se trabalha com microrganismos, pois vários fatores podem estar influenciando no crescimento e desenvolvimento dos mesmos, tais como: O_2 (dissolvido), pH e temperatura dentre outros.

No decorrer de todos os ensaios foi feito o monitoramento e acompanhamento de O_2 (dissolvido), pH e temperatura, representados para um dos ensaios nos gráficos do Apêndice VIII.

Algumas das oscilações observadas podem ser decorrentes das variações desses parâmetros, porém outros fatores, como lavagens do reator, também podem influenciar no maior ou menor teor de biomassa dosada.

A performance do processo de tratamento foi avaliada através da redução da concentração de matéria orgânica medida em termos da Demanda Química de Oxigênio (DQO) e produção de lodo, avaliada através da concentração de biomassa (PN) à saída do reator.

Os gráficos que apresentam os percentuais de remoção de DQO, Figuras IV.33 a IV.37, são exibidos em forma de carta de controle, uma das ferramentas utilizadas no controle estatístico de processo.

A carta de controle apresenta uma linha central que representa o percentual médio de um dado parâmetro, obtido após o processo ter entrado em regime permanente. Nesta carta apresentam-se também 2 linhas horizontais que representam os limites superior e inferior de controle. Estes limites são apresentados em termos de intervalos em torno do valor médio, com amplitude de 3σ , ou seja, um grau de confiabilidade de 99,7%. A curva composta pelos pontos de operação, quando contida dentro do intervalo, representa os dias de estabilidade do processo.

Nos experimentos em questão, as cartas de controle foram confeccionadas após a realização do processo com o objetivo de mostrar a confiabilidade dos resultados e demonstrar a estabilidade do processo de tratamento.

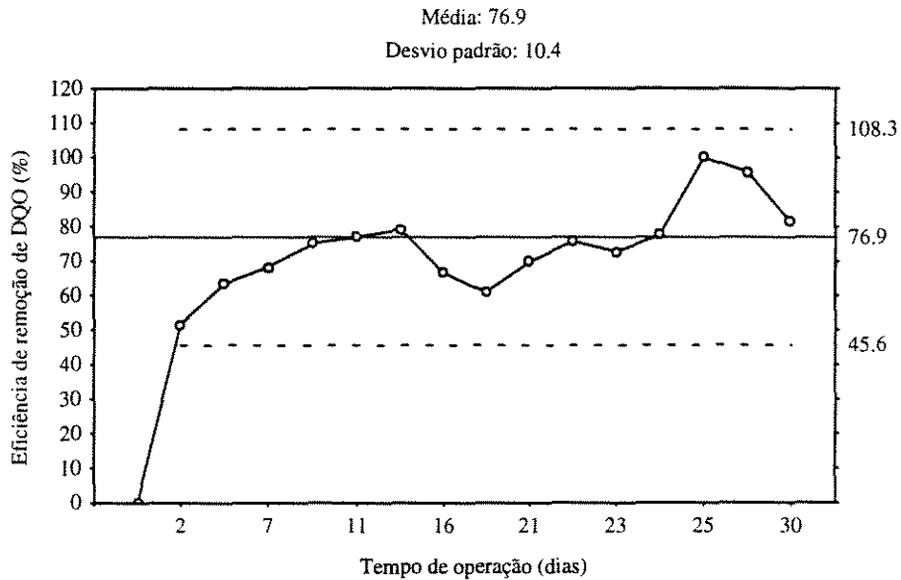


Figura IV.33 - Evolução da Eficiência de Remoção da DQO em Função do Tempo de Operação (ensaio 2) Suporte PVC Inoculado com Lodo Ativado.

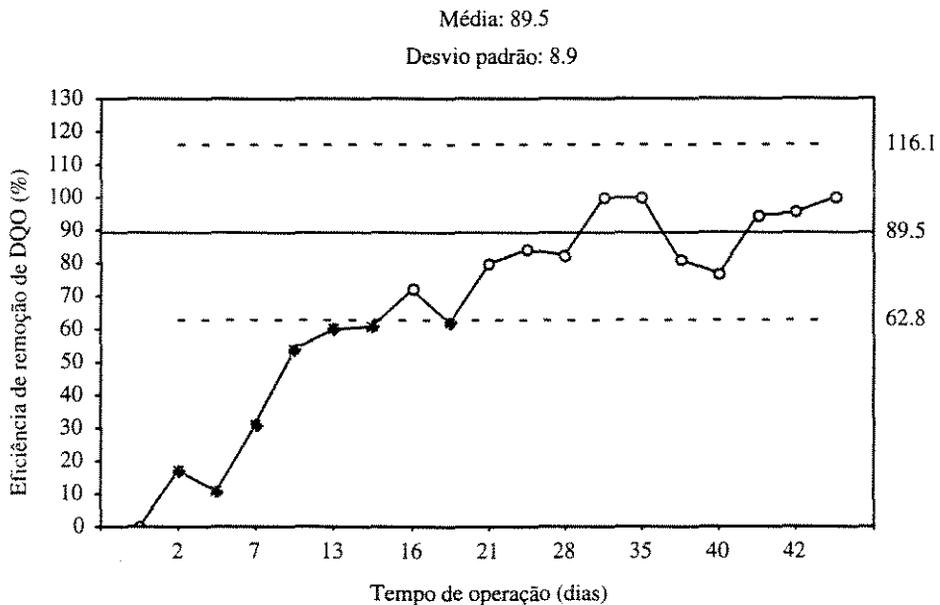


Figura IV.34- Evolução da Eficiência de Remoção da DQO em Função do Tempo de Operação (ensaio 3) do Suporte PVC+DOP+ácido Inoculado com Lodo Ativado.

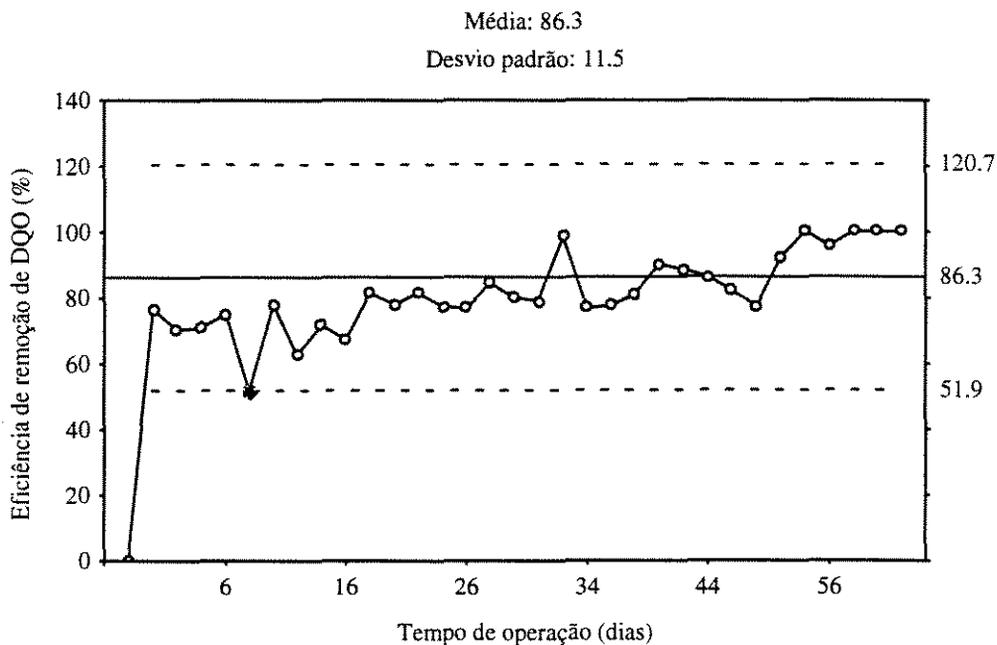


Figura IV.35 - Evolução da Eficiência de Remoção da DQO em Função do Tempo de Operação (ensaio 5) do Suporte PVC+DOP+ácido Inoculado com *E. coli*.

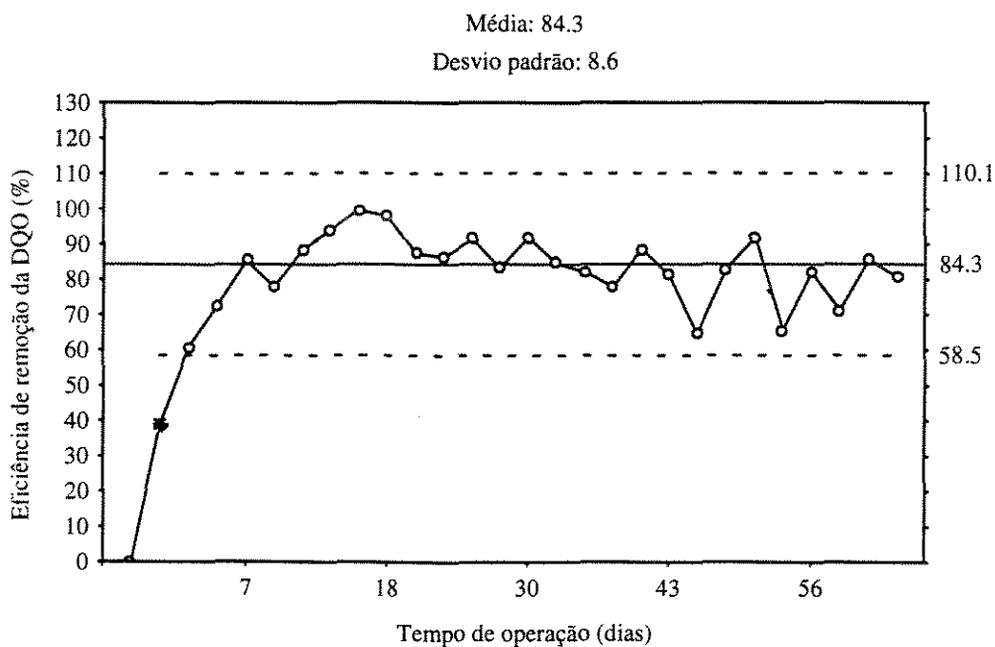


Figura IV.36 - Evolução da Eficiência de Remoção da DQO em Função do Tempo de Operação (ensaio 6) do Suporte PVC Inoculado com *Klebsiella*.

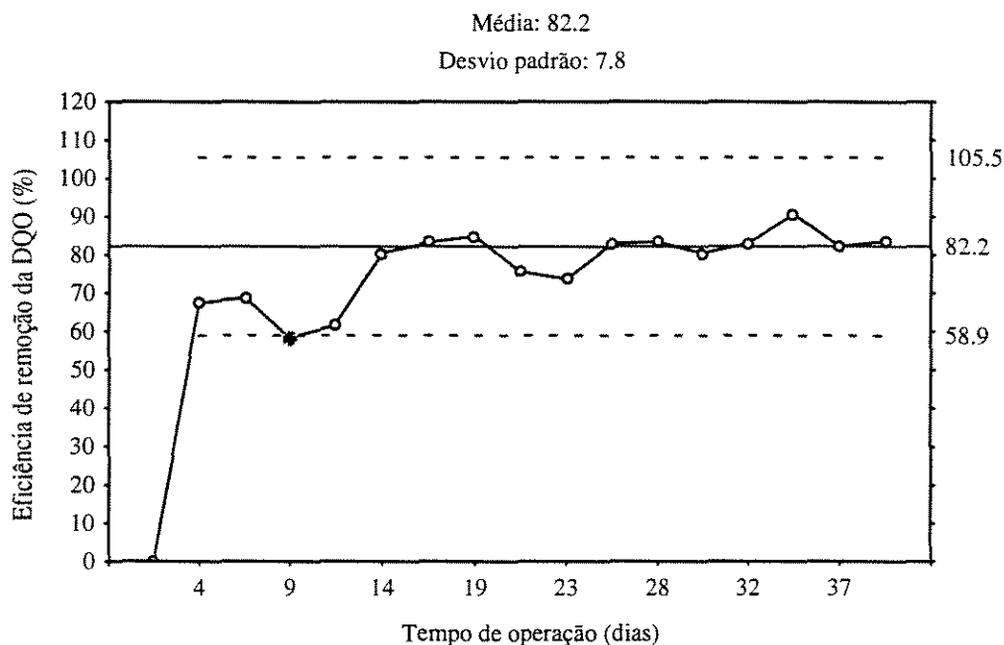


Figura IV.37 - Evolução da Eficiência de Remoção da DQO em Função do Tempo de Operação (ensaio 7) do Suporte PVC+Ácido Inoculado com *E. coli*.

Na avaliação de estabilidade através de cartas de controle os pontos que se encontram fora do intervalo de confiabilidade representam a instabilidade do processo. Nesses ensaios verifica-se que, de um modo geral, o processo apresentou-se bastante estável, observando-se que os pontos fora do intervalo (poucos) encontram-se no início do processo de tratamento, quando o sistema ainda não estava em regime permanente, ou quando o processo apresentou algum problema operacional, ou erro experimental de análise.

Verifica-se, através destes resultados que a eficiência média de remoção de DQO para os ensaios 3 e 5, onde foram utilizados o PVC+DOP+ácido, foram ligeiramente superiores às eficiências dos ensaios 2, 6 e 7 com PVC, independentemente da cultura microbiana inoculada.

A análise destes resultados permite observar que o processo de tratamento biológico em reatores de leito fluidizado trifásico, que utilizam partículas poliméricas para o crescimento microbiano, apresenta-se como uma boa alternativa aos processos convencionais, com eficiências de remoção de DQO que variaram de 77% a 89,5%.

É interessante ressaltar ainda que, para os ensaios onde foram utilizadas partículas cujas características foram modificadas através de tratamento superficial a performance do processo, avaliada em termos de remoção de DQO, e da produção específica de lodo foi superior, confirmando a importância da característica superficial na obtenção de biofilmes densos e ativos bem como no bom desempenho do processo de tratamento.

A Tabela IV.4 apresenta um resumo dos resultados obtidos nestes ensaios.

Tabela IV.4 - Performance do Processo de Tratamento Biológico

Ensaio	Suporte	Inóculo	η (%) DQO	Y kg biomassa (PN) / kg DQO _{remov}
2	PVC	lodo	76,92	0,150
3	PVC+DOP+ácido	lodo	89,46	0,049
5	PVC+DOP+ácido	<i>E. coli</i>	85,84	0,080
6	PVC	<i>Klebsiella</i>	84,26	0,090
7	PVC+ácido	<i>E. coli</i>	82,21	0,080

IV.3.2 - Influência do Tipo de Suporte

Conforme já discutido anteriormente o tipo de suporte é um parâmetro fundamental na obtenção e formação do biofilme, bem como na performance do processo de tratamento biológico.

Neste sentido, foram realizados dois ensaios (1 e 3) com suportes poliméricos diferentes, submetidos ao mesmo tratamento ácido superficial, com o intuito de verificar a influência do tipo de suporte na performance do processo. Esses ensaios foram inoculados com lodo ativado.

As Figuras IV.38 e IV.39 apresentam a evolução do teor de proteínas e polissacarídeos aderidos ao suporte, que representam o biofilme aderido à superfície do material suporte.

Estes resultados mostram uma maior adesão e retenção de biofilme nas partículas PVC+DOP. Resultados estes, provavelmente, devido às características superficiais deste suporte.

Segundo Shreve *et al.* (1991), o desenvolvimento do biofilme está diretamente relacionado ao tipo de suporte empregado, indicando que as interações do microrganismo pelo suporte ocorrem por diferentes mecanismos dependendo de como o suporte se apresenta no sistema.

De fato, os dois suportes empregados nos ensaios em questão apresentam características morfológicas bastante diferentes, conforme observado nas Figuras IV.40 e IV.20 (item IV.3.1), mesmo os dois tipos de suportes tendo passado pelo mesmo tratamento ácido.

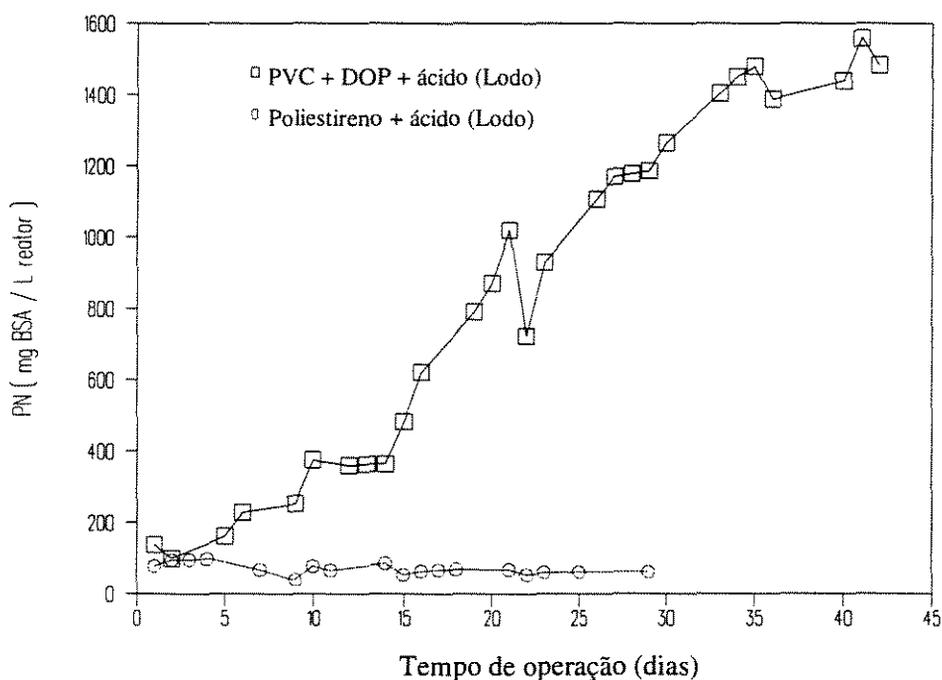


Figura IV.38 - Evolução do Teor de Proteínas (PN) Aderidas ao Suporte.

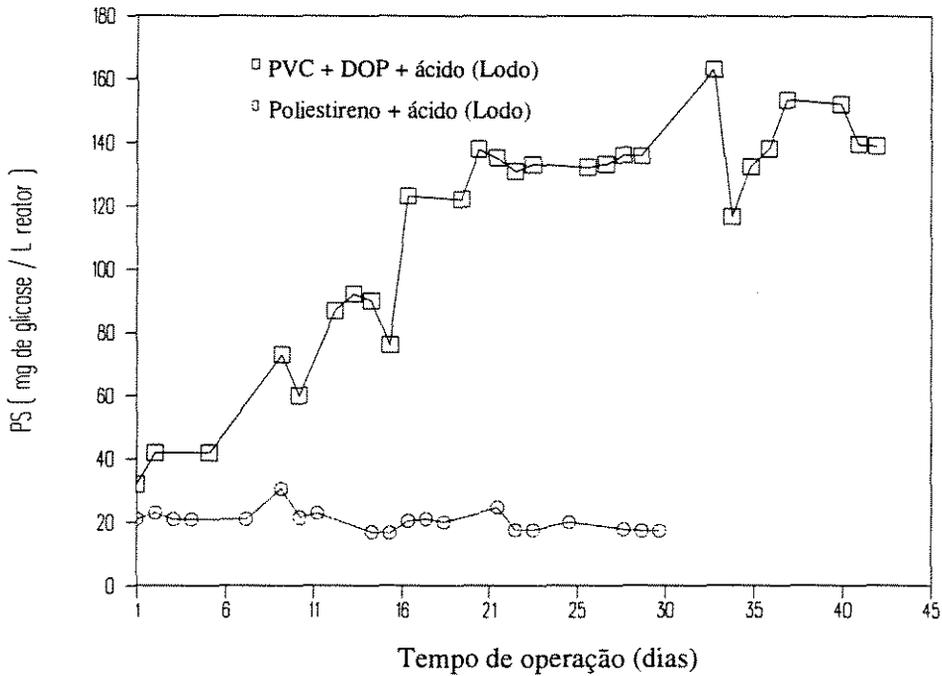


Figura IV.39 - Evolução do Teor de Polissacarídeos (PS) Aderidos ao Suporte.

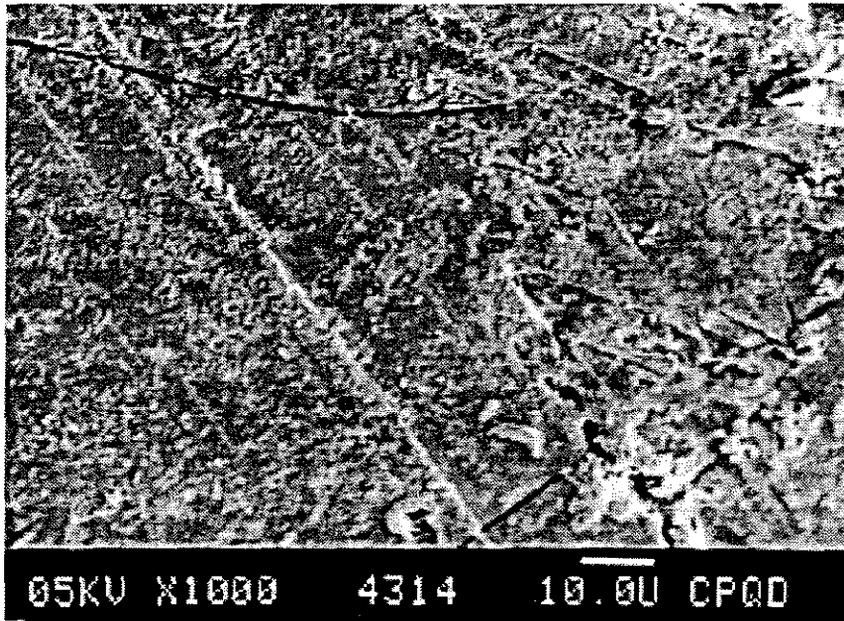


Figura IV.40 - Vista da Superfície do Poliestireno (x1000)

A adesão microbiana pode ainda ser avaliada em função dos teores de proteína e polissacarídeo à saída do reator e do coeficiente específico de desprendimento.

Os resultados apresentados às Figuras IV.41 e IV.42 mostram uma maior concentração de proteínas e polissacarídeos à saída do reator no ensaio com poliestireno, caracterizando um maior desprendimento de biofilme e conseqüentemente uma menor adesão microbiana, refletida no valor deste coeficiente que para poliestireno foi da ordem de $34,21 \text{ dia}^{-1}$ contra $1,049 \text{ dia}^{-1}$ para o PVC+DOP.

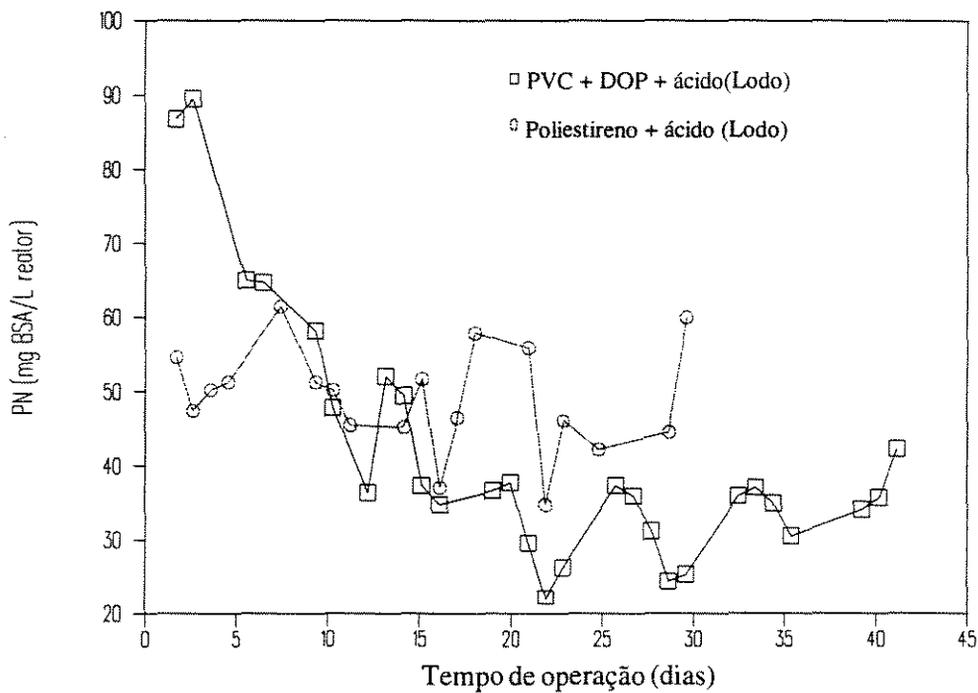


Figura IV.41 - Evolução do Teor de Proteínas (PN) da Biomassa em Suspensão à Saída do Reator.

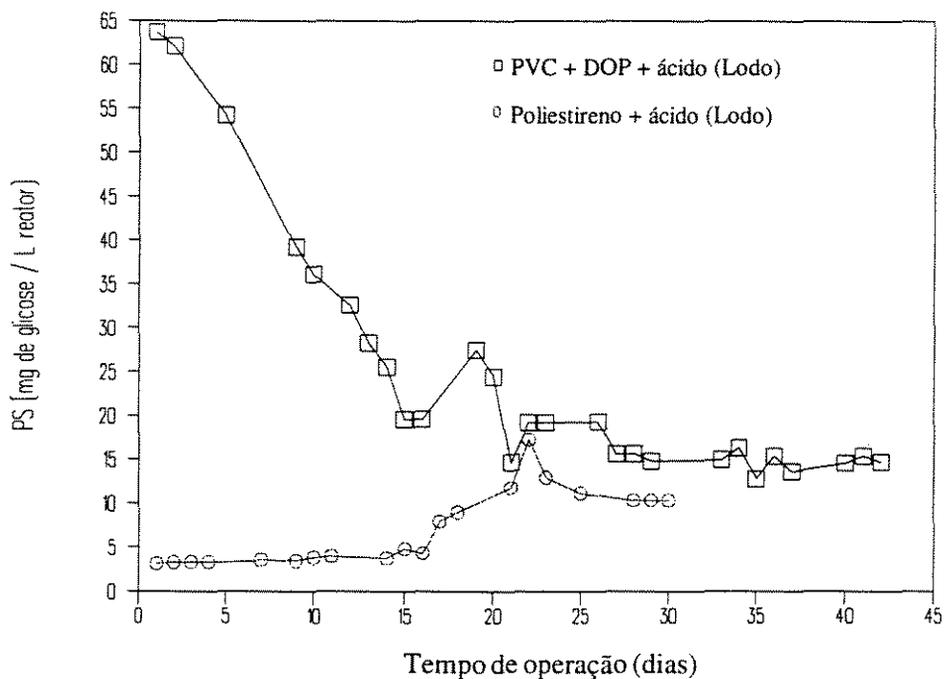


Figura IV.42 - Evolução do Teor de Polissacarídeos (PS) da Biomassa em Suspensão à saída do Reator.

É interessante observar ainda que, no ensaio com o poliestireno, ocorreu um arraste excessivo das partículas para fora da zona de reação, obrigando a interrupções do processo para reposição das mesmas. Fato semelhante foi detectado por Distler (1995), trabalhando com o mesmo tipo de suporte, o que segundo o autor afetou a operacionalidade do reator.

A performance do processo de tratamento biológico foi avaliada em termos de remoção de DQO, cujos resultados estão apresentados em forma de carta de controle de processo às Figuras IV.34 e IV.43.

Estes resultados mostraram uma média de remoção de DQO de 89,5% no ensaio com PVC+DOP, enquanto que para o ensaio com poliestireno a remoção média foi da ordem de 51%.

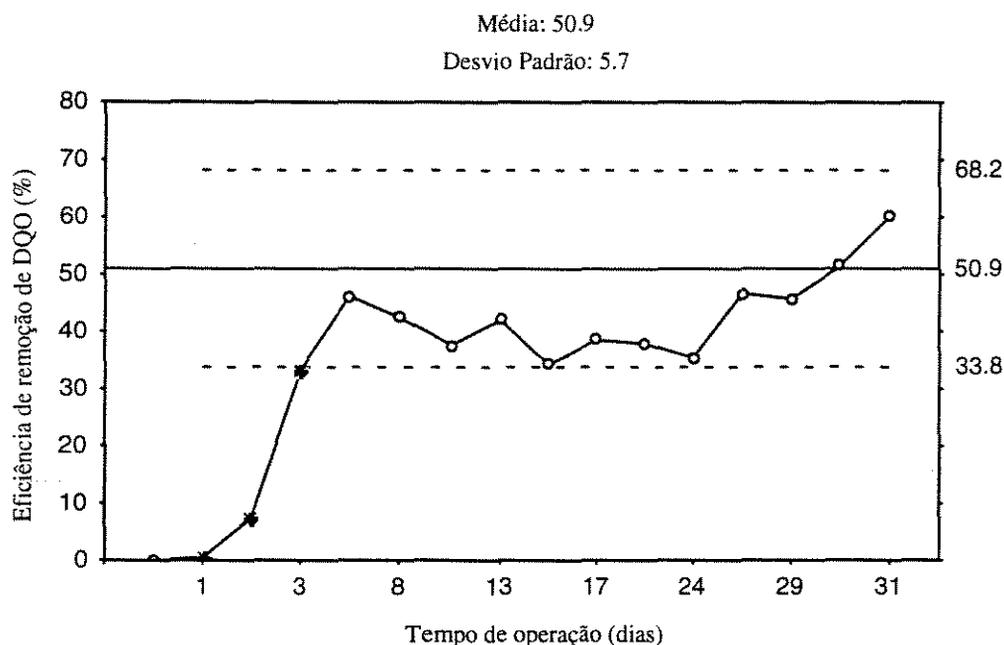


Figura IV.43 - Evolução da Remoção de DQO (ensaio 1), com o Suporte Poliestireno Inoculado com Lodo Ativado.

De certo modo estes resultados confirmam que o biofilme desenvolvido à superfície das partículas de PVC+DOP apresentaram características de maior atividade, sendo menos sujeitos ao desprendimento e arraste pelas correntes líquidas e gasosas, propiciando, conseqüentemente, um processo mais eficiente e estável, que também refletiu na produção específica de lodo da ordem de 0,24 kg de biomassa (PN) / kg DQO_{remov} e 0,049 kg de biomassa (PN) / kg DQO_{remov}, para os ensaios 1 (poliestireno) e 3 (PVC+DOP), respectivamente.

IV.3.3 - Influência da Inoculação

No estudo do tratamento biológico de efluentes, é interessante o conhecimento das propriedades biológicas das bactérias, assim como da influência de tais parâmetros no desenvolvimento e performance do processo de tratamento.

Neste sentido, durante os ensaios 1, 2 e 3, foi feito o acompanhamento do crescimento e desenvolvimento da população microbiana interveniente no processo.

Após conhecida a população microbiana predominante nos ensaios citados, verificou-se então a influência da inoculação com culturas puras e com lodo ativado na performance e estabilidade do processo biológico de tratamento, ensaios 3, 4, 5 e 6.

Durante a realização e acompanhamento dos ensaios inoculados com lodo ativado, verificou-se que a predominância na população bacteriana era de enterobactérias, tais como: *Escherichia coli*, *Enterobacter*, *Proteus* e principalmente *Klebsiella*.

Frente a esta constatação, as culturas puras escolhidas para inocular o reator nos ensaios 4, 5 e 6 foram *E. coli* e *Klebsiella* isoladas do lodo ativado proveniente do reator biológico de leito fluidizado.

Nos ensaios 3, 4 e 5 utilizou-se como suporte PVC+DOP, que passou pelo tratamento ácido, enquanto que nos ensaios 2 e 6 foi utilizado PVC, sem tratamento ácido.

As figuras IV.44 a IV.47 apresentam os resultados de adesão microbiana para os diversos ensaios realizados.

Verifica-se que a adesão microbiana para os ensaios inoculados com culturas puras foi sensivelmente menor que para os ensaios inoculados com lodo ativado.

Provavelmente, este comportamento deve-se ao fato de que quando se trabalha com lodo ativado tem-se uma quantidade e uma diversidade de microrganismos bem diferente e que esta flora bacteriana pode estar se adaptando ao substrato, permitindo desta forma uma forte adesão.

Observa-se ainda que, independentemente do tipo de cultura utilizada, o PVC+DOP é o suporte que permitiu maior adesão, confirmando suas boas características superficiais para utilização com suporte, em tratamentos biológicos com microrganismos imobilizados.

Estes resultados são confirmados através da avaliação dos teores de proteína e polissacarídeos à saída do reator, Figuras IV.48 a IV.51, onde se verificam teores bastante inferiores àqueles determinados à superfície das partículas suporte.

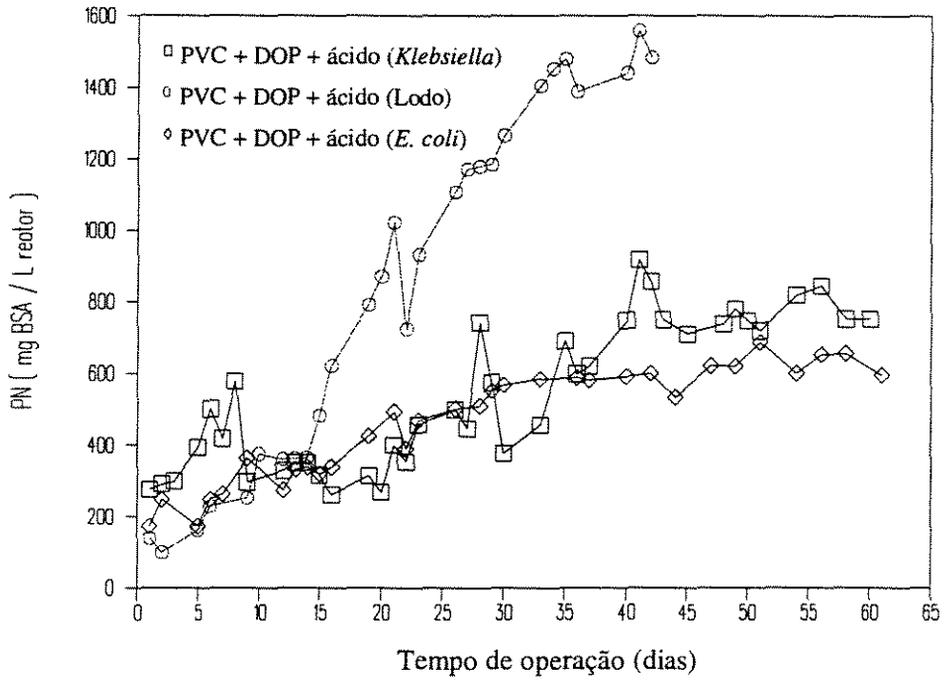


Figura IV.44 - Evolução do Teor de Proteínas (PN) Aderidas ao Suporte.

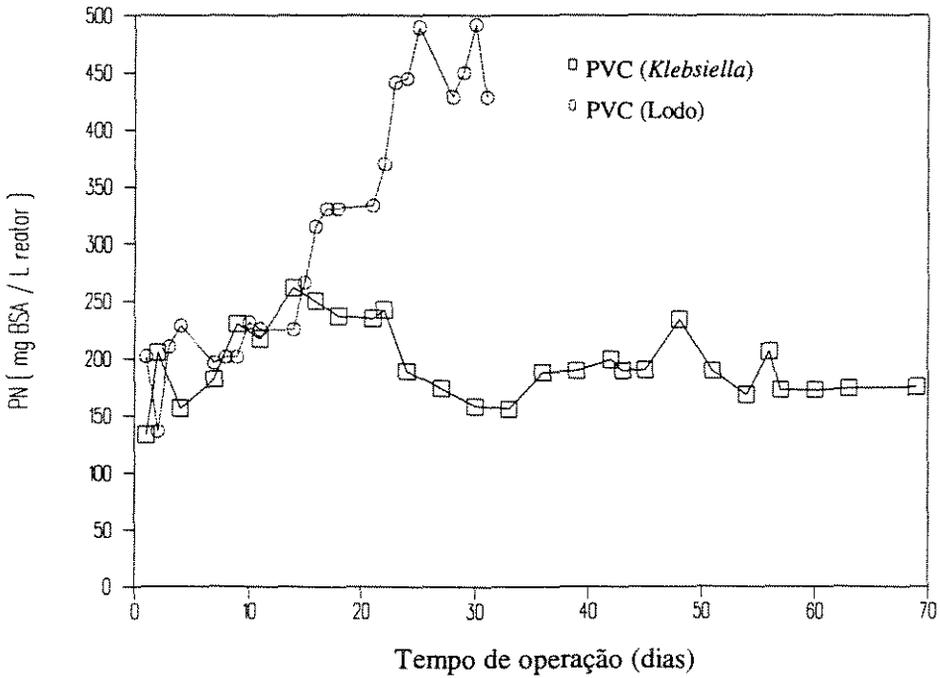


Figura IV.45 - Evolução do Teor de Proteínas (PN) Aderidas ao Suporte.

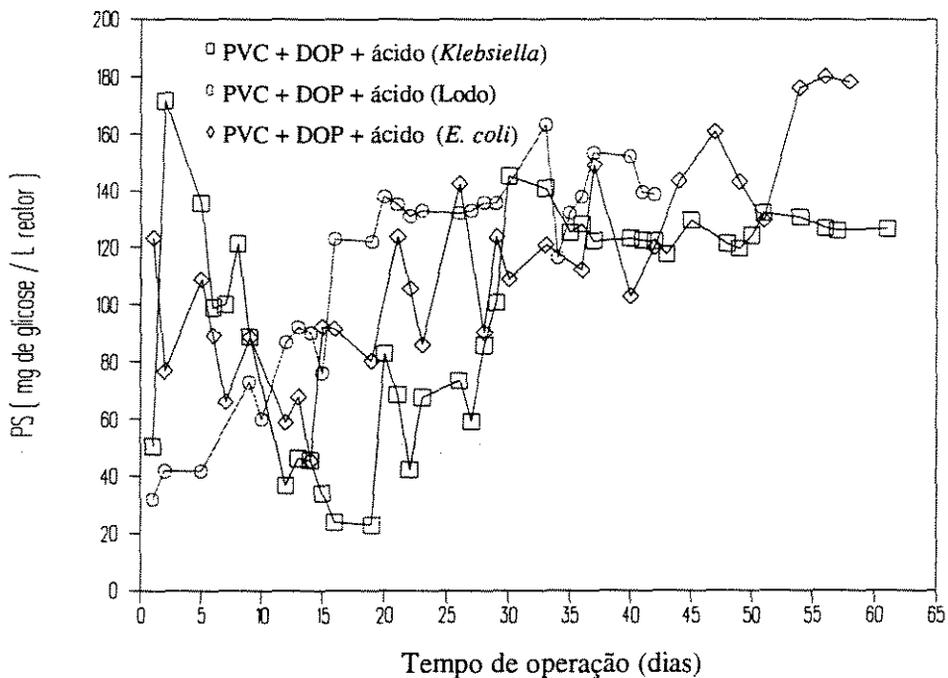


Figura IV.46 - Evolução do Teor de Polissacarídeos (PS) Aderidos ao Suporte.

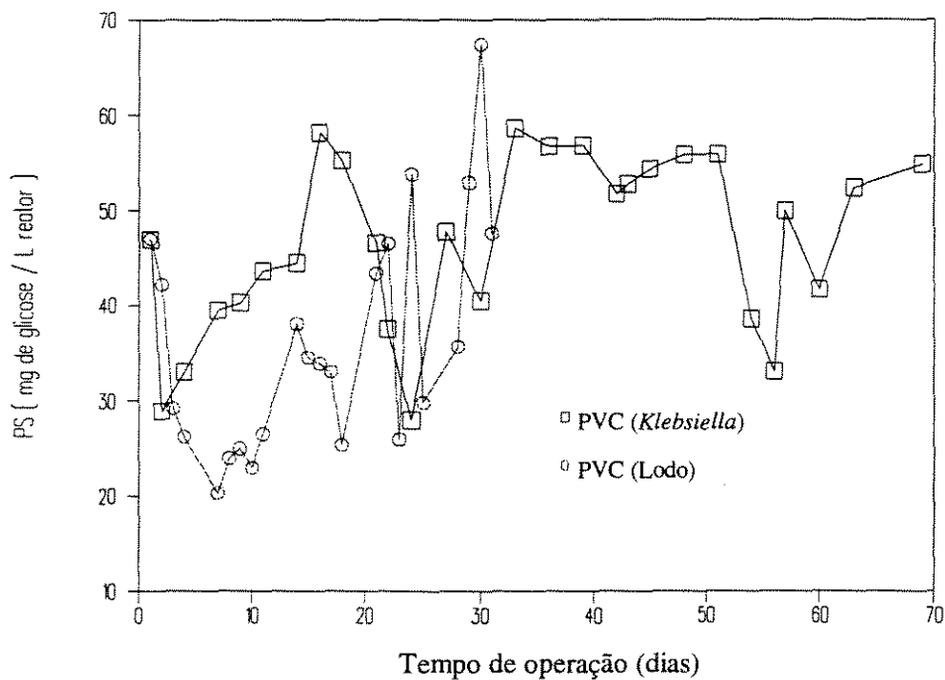


Figura IV.47 - Evolução do Teor de Polissacarídeos (PS) Aderidos ao Suporte.

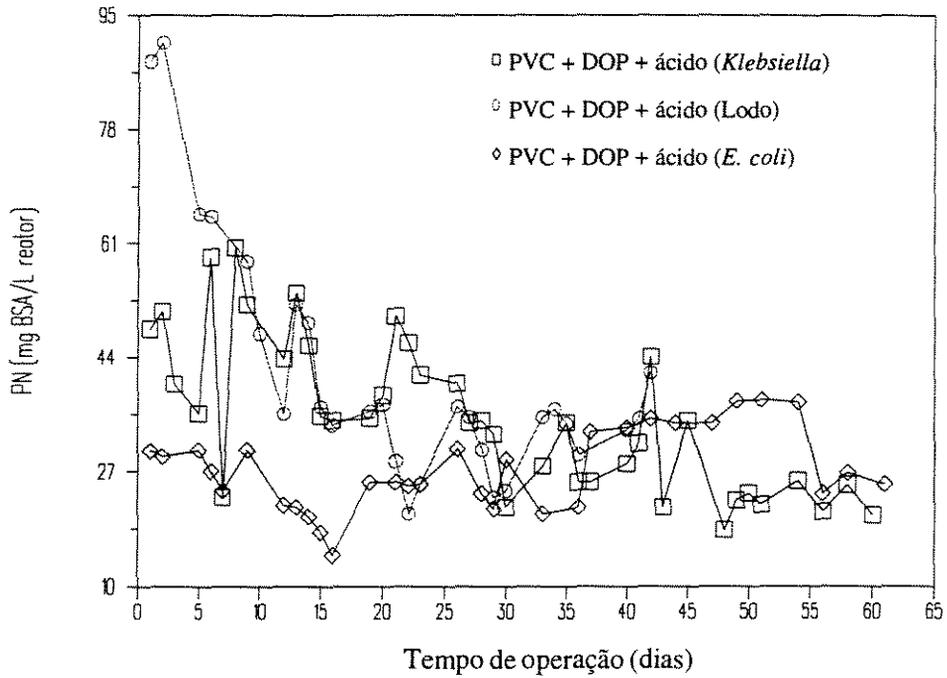


Figura IV.48 - Evolução do Teor de Proteínas (PN) da Biomassa em Suspensão à Saída do Reator.

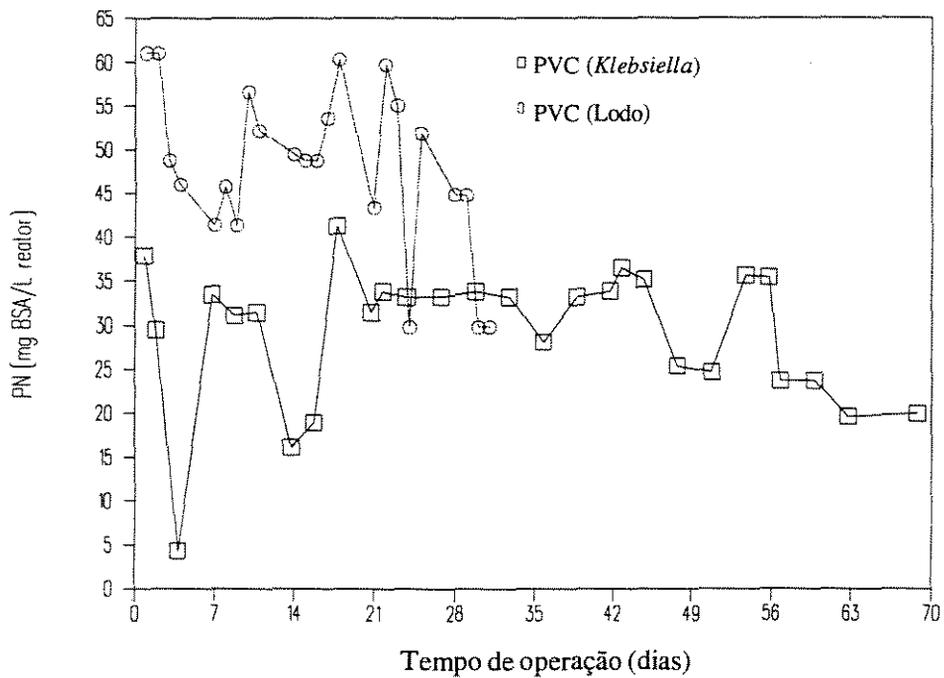


Figura IV.49 - Evolução do Teor de Proteínas (PN) da Biomassa em Suspensão à Saída do Reator.

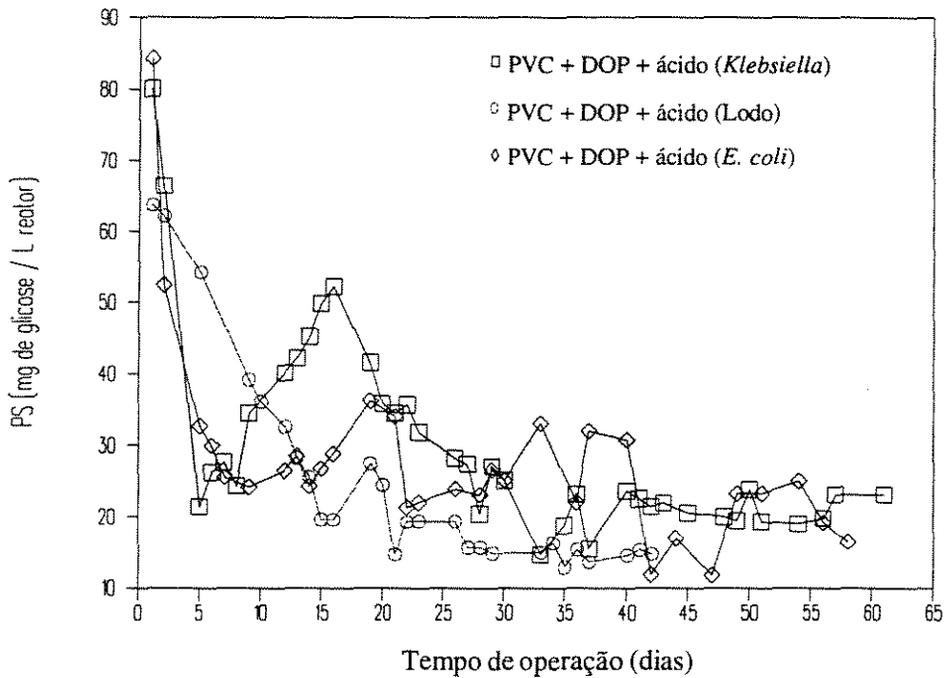


Figura IV.50 - Evolução do Teor de Polissacarídeos (PS) da Biomassa em Suspensão à Saída do Reator.

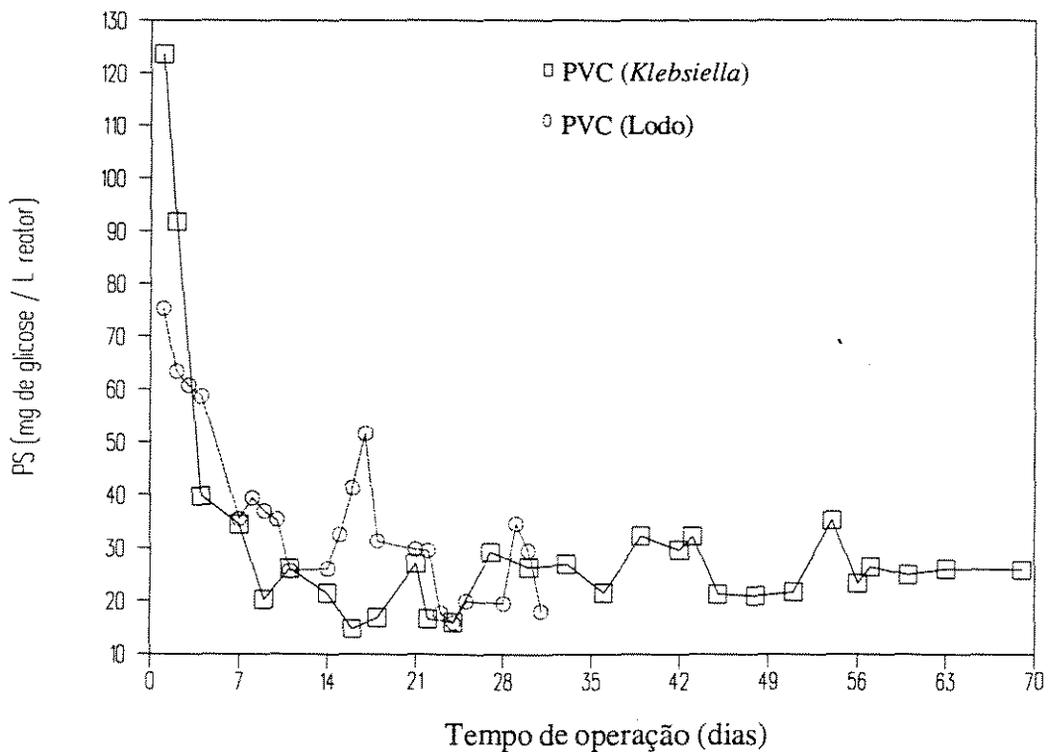


Figura IV.51 - Evolução do Teor de Polissacarídeos (PS) da Biomassa em Suspensão à Saída do Reator.

A análise da performance do processo de tratamento, avaliada em termos de remoção de DQO, apresentada às figuras IV.33 a IV.36 e IV.52, permite concluir que a inoculação com culturas puras não levou a melhoras significativas na eficiência de remoção de DQO, porém observou-se maior estabilidade do processo, para os ensaios com cultura pura.

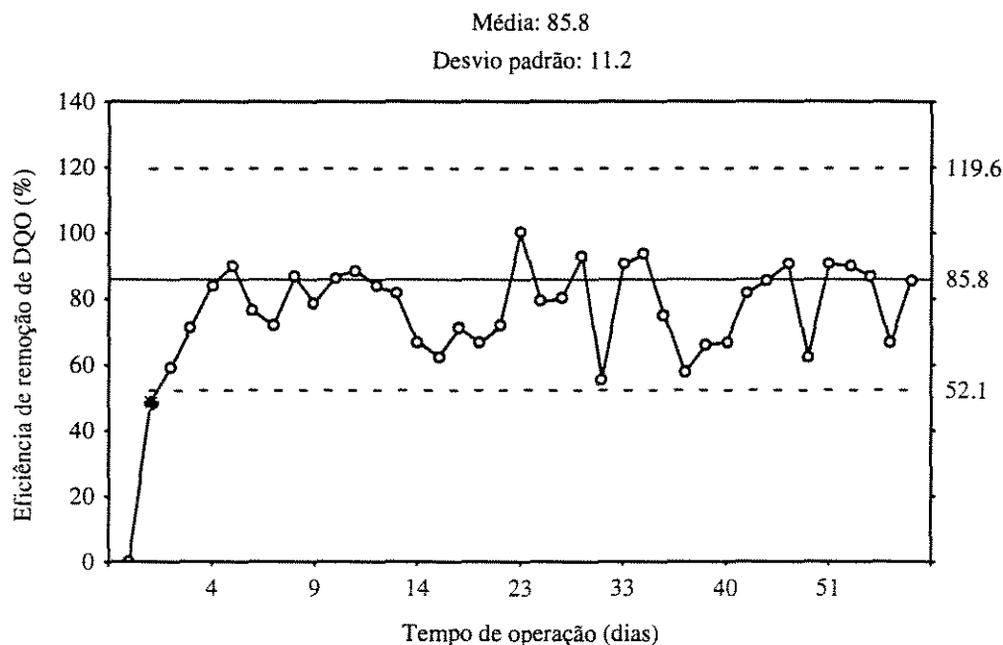


Figura IV.52 - Evolução da Eficiência de Remoção de DQO em Função do Tempo de Operação (ensaio 4), PVC+DOP Inoculado com *Klebsiella*.

Analisando o estabelecimento da cultura bacteriana, percebeu-se que o período onde as culturas de *Klebsiella* e *E. coli* começaram a predominar, coincidiu com o período do estabelecimento do regime permanente nos ensaios realizados com lodo ativado.

As determinações de MES em amostras coletadas à saída do reator mostram que a produção de lodo nos ensaios inoculados com lodo ativado foi maior que esta produção nos ensaios inoculados com culturas puras. Resultados já esperados, uma vez que, quando se trabalha com culturas mistas, uma grande quantidade e variedade de microrganismos não se adaptam ao processo, sendo portanto arrastados do reator.

É interessante ressaltar ainda que produção de lodo no reator de leito fluidizado, independentemente da cultura inoculada, foi bem inferior à produção em processos convencionais. Resultados estes que estão de acordo com os apresentados por Lertpocasombut *et al.* (1988), Tavares (1992), Simões (1994) e Todelo (1995).

Para se ter uma visão global desses resultados, resumiu-se à Tabela IV.5 os resultados dos ensaios 2 a 6.

Tabela IV.5 - Resultados Médios dos Ensaios onde se Verificou a Influência da Inoculação no Processo de Tratamento.

Ensaio	Suporte	Inóculo	$\eta(\%)$ DQO	PS (mg/L reator) aderido	PN (mg/L reator) aderido	Y kg biomassa / kg DQO _{remov.}	COV _{remov.} kgDQO / m ³ .dia
2	PVC	lodo	76,92	48	450	0,16	10,9
3	PVC+DOP+ ácido	lodo	89,46	135	1450	0,05	17,5
4	PVC+DOP+ ácido	<i>Klebsiella</i>	85,84	128	780	0,08	12,0
5	PVC+DOP+ ácido	<i>E. coli</i>	84,26	140	600	0,08	13,0
6	PVC	<i>Klebsiella</i>	82,21	56	190	0,09	10,6

COV_{ent} = 13,68 kg DQO / m³.dia

τ = 40 min

Do exposto, pode-se concluir que a inoculação com cultura pura microbiana não levou a diferenças significativas quanto à performance do tratamento biológico. Resultados semelhantes foram obtidos por Lazarova *et al.* (1994), que avaliaram a desnitrificação utilizando duas culturas puras de bactérias degradadoras de nitrato.

A utilização de culturas puras em processos de tratamento biológico de efluentes vem despertando atenção, porém poucas informações experimentais estão disponíveis ou foram determinadas a respeito dos biofilmes formados por tais culturas.

É de conhecimento, no entanto, que a composição e estrutura espacial do biofilme é bastante complexa e não homogênea e função não somente das condições físico-químicas, mas também da morfologia celular das bactérias.

A estrutura, rigidez e a taxa de desprendimento de biofilmes gerados por diferentes microrganismos diferem em presença das forças de cisalhamento e condições do meio (Oga *et al.*, 1991 e Lazarova *et al.*, 1992). Uma possível explicação desses fenômenos é a facilidade que algumas bactérias têm de se formarem em camadas de microcoloniais homogêneas e outras de se desenvolverem em colônias verticais nos suportes.

Mais estudos deverão ser realizados, com a utilização de culturas puras no tratamento aeróbio em reator de leito fluidizado para se obterem informações mais precisas.

O lodo ativado continua sendo o inóculo mais completo, pois apresenta uma série de microrganismos com atividade bastante complexa, contribuindo provavelmente para uma boa performance do processo de tratamento.

CONCLUSÕES E SUGESTÕES

CAPÍTULO IV

CONCLUSÕES E SUGESTÕES

Neste capítulo apresentam-se as principais conclusões deste trabalho e algumas sugestões para continuidade da pesquisa.

• Aspectos Hidrodinâmicos e de Transferência de Oxigênio

A introdução de partículas no sistema gás-líquido levou a uma diminuição nos valores dos coeficientes de transferência de oxigênio, ocasionada principalmente pela coalescência de bolhas que podem ocorrer em sistemas trifásicos.

Os coeficientes de transferência de oxigênio da ordem de 1,2 a 7 min⁻¹, evidenciam o ambiente altamente oxidativo que se desenvolve no interior de reatores de leito fluidizado trifásico, muito importante para o caso da utilização em tratamento aeróbio de efluentes.

O valor de $K_L a$ cresce com o aumento da velocidade superficial de gás (U_G) e de líquido (U_L), para as condições estudadas neste trabalho.

• Modelagem do Reator

Da análise da curva obtida com os dados experimentais da distribuição do tempo de residência, verifica-se que o reator de leito fluidizado apresentou um escoamento muito próximo a de um reator de mistura.

Estudo do Tratamento Aeróbio

• Influência do Tratamento Superficial

As análises de microscopia acústica e calorimetria diferencial de varredura (DSC) mostraram que o tratamento superficial com ácido nítrico modificou as características dos suportes. Com a obtenção de superfícies mais rugosas e compatíveis ao crescimento microbiano.

A adesão microbiana, medida em termos dos teores de proteína (PN) e polissacarídeo (PS) aderidos ao suporte, foi superior nos suportes que passaram por tratamento ácido.

Os teores de proteína (PN) e polissacarídeo (PS) à saída do reator foram inferiores aos valores medidos no suporte, demonstrando que o tratamento superficial das partículas levou ao desenvolvimento de condições favoráveis à acumulação do biofilme.

A performance do processo, avaliada em termos de remoção de DQO e produção específica de lodo, foi superior nos ensaios onde foram utilizadas partículas cujas características foram modificadas através do tratamento superficial.

• **Influência do Tipo de Suporte**

Observou-se a formação de biofilmes diferentes, quando se trabalhou com 2 suportes com características diferentes (PVC+DOP e poliestireno).

Os teores de proteína (PN) e polissacarídeo (PS) à saída do reator no ensaio com poliestireno mostraram um maior desprendimento de biofilme e conseqüentemente uma menor adesão microbiana refletida no valor deste coeficiente, que para o poliestireno foi da ordem de $34,21 \text{ dia}^{-1}$ contra $1,049 \text{ dia}^{-1}$ para o PVC+DOP.

A performance do processo de tratamento foi superior para o ensaio com o suporte PVC+DOP, apresentando uma remoção média de 89,5%, enquanto que para o ensaio com poliestireno a remoção média foi da ordem de 51%.

O biofilme desenvolvido à superfície de PVC+DOP apresentou características de maior atividade, sendo menos sujeito ao desprendimento e arraste pelas correntes líquida e gasosa, propiciando, conseqüentemente, um processo mais eficiente e estável.

• **Influência da Inoculação**

Os resultados de adesão microbiana para os ensaios inoculados com culturas puras foram sensivelmente menores que para os ensaios inoculados com lodo ativado. Este comportamento deve-se provavelmente à quantidade e à diversidade de microrganismos presentes no lodo ativado.

Independentemente do tipo de cultura utilizada, o PVC+DOP foi o suporte que permitiu maior adesão bacteriana, confirmando assim a importância das características superficiais destes suportes para a utilização em tratamentos biológicos com microrganismos imobilizados.

A análise da performance do processo de tratamento em termos de remoção de DQO permitiu concluir que a inoculação com culturas puras não levou a melhoras significativas na eficiência de remoção, porém observou-se uma maior estabilidade do processo para os ensaios com cultura pura.

A produção de lodo nos ensaios inoculados com lodo ativado foi maior que esta produção nos ensaios com culturas puras. Conclui-se que, provavelmente, quando se trabalha com culturas mistas, uma grande quantidade e variedade de microrganismos não se adaptam ao processo, sendo portanto arrastadas do reator.

O lodo ativado pode ser considerado inóculo bastante completo, possuindo uma grande quantidade de microrganismos necessários para a degradação de efluentes, contribuindo provavelmente para uma boa performance do processo.

Com a realização deste trabalho experimental não se pretendia explorar todos os aspectos relacionados a utilização de materiais poliméricos sintéticos como suporte para o crescimento microbiano, em reatores de leito fluidizado trifásico. Restando ainda um vasto campo a ser estudado.

Como sugestão para a continuidade das pesquisas nesta área, apresentam-se alguns tópicos que podem ser explorados e que sem dúvida contribuirão para a elucidação de certos mecanismos que carecem da devida atenção:

Verificar a influência do tratamento superficial, na formação da microporosidade e macroporosidade, e de como estas porosidades podem interferir na adesão bacteriana e performance do processo.

Estudar o mecanismo de adesão das bactérias a suportes poliméricos e quais as condições que favoreceriam esta aderência.

Estudar a influência da inoculação de duas ou mais culturas puras, que tenham afinidade pelo mesmo substrato, na formação do biofilme e performance do processo.

Enfim, espera-se que este trabalho tenha contribuído para o avanço das pesquisas com materiais poliméricos sintéticos como suporte para o crescimento microbiano em reatores de leito fluidizado trifásico. E que os resultados alcançados nesta pesquisa, possam se constituir numa motivação para outras pesquisas na área.

APÊNDICES

APÊNDICE I

Procedimento Experimental para Ativação das Partículas de Poliestireno, PVC e PVC+DOP.

A ativação era feita com ácido nítrico concentrado 95%, sob agitação magnética, durante 50 minutos para as partículas de poliestireno e 20 minutos para as partículas de PVC e PVC+DOP, à temperatura ambiente. Após eram lavadas com água destilada.

Este tratamento teve o objetivo de melhorar as características superficiais do suporte para uma melhor adesão microbiana.

APÊNDICE II

Metodologia de Análise e de Isolamento das Culturas Microbianas

Para estudar a participação dos microrganismos no processo de tratamento aeróbio, em reator de leito fluidizado, amostras de dentro do reator, das partículas de poliestireno, PVC e PVC+DOP e da saída do reator, foram retiradas periodicamente, coletando-se assepticamente.

As amostras de dentro e da saída do reator foram centrifugadas a 3500 g durante 20 minutos, os sobrenadantes desprezados e os sedimentos resuspensos com um pequeno volume de solução fisiológica previamente esterilizada.

Foi feita uma avaliação da população microbiana, através da observação microscópica a fresco e corada. Os sedimentos também foram utilizados para semear em meios de culturas apropriados, através da técnica da sementeira de esgotamento por estrias descontínuas, com o objetivo de isolar e identificar os microrganismos presentes no lodo ativado.

As partículas também sofreram o mesmo tratamento, após agitação vigorosa com um pequeno volume de solução salina.

Para a identificação bioquímica dos microrganismos isolados, foram utilizados vários meios contendo substratos específicos.

Em uma etapa posterior foi avaliada a participação dos microrganismos isolados a partir dos ensaios com lodo ativado.

Neste sentido, uma suspensão de um microrganismo heterotrófico foi utilizada como inóculo, em substituição ao lodo ativado.

Periodicamente foram avaliados, através da observação microscópica e sementeiras em meios específicos.

APÊNDICE III

Porosidade Experimental para Determinação da Porosidade do Leito

Para a determinação experimental da porosidade do leito, uma quantidade de sólido era introduzida no reator. Em seguida, a altura do leito era mantida em função da velocidade do líquido, através de uma escala graduada fixada na coluna. A altura H do leito por observação direta é bastante precisa em fluidização bifásica. De posse dos valores de H lidos e da expressão A.3 é possível determinar a porosidade do leito ε_L .

$$\varepsilon_L = L - (1 - \varepsilon_{L_0}) \frac{H_0}{H} \quad (\text{A.3})$$

onde:

ε_{L_0} - porosidade inicial do leito à vazão de líquido zero.

H_0 - altura inicial do leito.

APÊNDICE IV

Procedimento Experimental da Determinação de DQO por Micro-Método

- Reagentes

a) Solução Oxidante

Colocar em um balão volumétrico de 1000 mL 10,216 g de $K_2Cr_2O_7$ seco a $100^\circ C$, 167 mL de H_2SO_4 concentrado, 33,3 g de $HgSO_4$ e 500 mL de água destilada, esperar resfriar e após completar o volume com água destilada.

b) Solução de Catálise

Solução de sulfato de prata em ácido sulfúrico concentrado, 10 gramas de sulfato de prata em 1 litro de ácido sulfúrico concentrado.

c) Solução de Padronização

Preparar uma série de soluções padrão a partir de uma solução a 0,8509 g KHP / L^{-1} que corresponde a uma concentração de $1000 \text{ mg } O_2 / L^{-1}$.

- Reação

Colocar em tubos de oxidação 1,5 mL de solução oxidante ($K_2Cr_2O_7$); 2,5 mL de amostra ($DQO < 600 \text{ mg } O_2 / L^{-1}$); 3,5 mL de solução de catálise. Fechar e misturar duas ou três vezes. Colocar no reator (COD - REACTOR HACH) a $150^\circ C$ durante duas horas. Ler a absorbância a 600 nm, após ligeiro resfriamento.

- Obs.: Se a amostra contiver íons Cl^- , a leitura deve ser feita quando o tubo ainda estiver quente, pois os íons Cl^- precipitam com prata, a frio, falseando a leitura.

APÊNDICE V

Dosagem de Proteínas - Método de Lowry

- Reativos

- a) Reativo A: 2 g de Na_2CO_3 seco + 0,02 g de tartarato duplo de sódio e potássio em 100 mL de NaOH 0,1 N.
- b) Reativo B: 0,5 g CuSO_4 + 2 gotas de H_2SO_4 concentrado em 100 mL de água destilada
- c) Solução AB: 50 mL A + 1 mL B. Preparar imediatamente antes da dosagem.
- d) Reativo de Folin: Solução 1 N, conservar ao abrigo da luz.
- e) Solução Padrão de Soro Albumina Bovina (BSA):
100 mg/L 10 mg BSA em 100 mL de água destilada, adicionar cuidadosamente água no balão volumétrico para evitar a formação de bolhas. Conservar sob refrigeração.

- Procedimento Experimental

- a) Extração de Proteínas com NaOH 1 N a 80°C.
5 mL de solução padrão de BSA ou de amostra, 5 mL de NaOH 1 N. Agitar e recobrir com papel alumínio, deixar em banho maria a 80°C por 30 minutos. Agitar com ultrassom.
- b) Curva Padrão
Preparar uma série de amostras de 10 a 100 mL/L de BSA. A partir da solução a 100 mg BSA/L.

BSA mg/L	V BSA mL	V NaOH mL
0	0,0	1,0
10	0,1	0,9
30	0,3	0,7
50	0,5	0,5
80	0,8	0,2
100	1,0	0,0

c) Dosagem

- 1 mL de solução de proteína a dosar.
- 3 mL de solução AB. Cobrir com parafilm.
- Agitar, esperar 10 min. (precisos) ao abrigo da luz.
- Adicionar 0,3 mL de reativo de Folin 1 N. Cobrir com parafilm.
- Agitar, deixar 30 min. ao abrigo da luz.
- Efetuar a medida após 30 min a 760 nm.

APÊNDICE VI

Dosagem de Polissacarídeos - Método de DUBOIS

- Reativos:** H_2SO_4 95,5% $d = 1,84$.
Solução de fenol a 5% em peso.
Solução tampão fosfato de potássio a 10 mm, pH = 7.

- Procedimento Experimental

a) Curva Padrão

Preparar uma série de soluções padrão de glicose de 10 a 100 mg/L de glicose à partir de uma solução de glicose a 100 mg/L.

Glicose (mg/L)	V glicose (mL)	V tampão (mg/L)
0	0,0	1,0
10	0,1	0,9
30	0,3	0,7
50	0,5	0,5
80	0,8	0,2
100	1,0	0,0

b) Dosagem

- 1 mL de amostra
- 1 mL de solução de fenol a 5%. Agitar.
- 5 mL de H_2SO_4 concentrado, adicionado rapidamente contra a superfície do líquido de maneira a se obter uma boa mistura.
- Deixar em repouso por 10 minutos ao abrigo da luz.
- Agitar ao vórtex e colocar em banho maria a 24-30°C durante 10 a 20 minutos.

Efetuar a leitura a 490 nm.

c) Extração de Polissacarídeos de Partículas Poliméricas Sensíveis a Ácido Sulfúrico.

- Colocar as partículas num volume pré-estabelecido de solução tampão fosfato de potássio. Levar a um banho maria a 80°C durante 30 minutos.
- Após, colocar durante 10 minutos num aparelho de ultra-som. Agitar ao vórtex.

APÊNDICE VII

Tabela VII.1 - Porosidade do Leito a Várias Velocidades de Líquido para a Partícula de Poliestireno.

Velocidade Superficial de Líquido (m/h)	Porosidade
0,0	0,44
15,13	0,59
20,44	0,64
25,75	0,68
31,05	0,72
36,36	0,76
41,66	0,79

Tabela VII.2 - Porosidade do Leito a Várias Velocidades de Líquido para a Partícula de PVC.

Velocidade Superficial de Líquido (m/h)	Porosidade
0,0	0,50
62,8	0,52
68,1	0,54
73,4	0,56
78,8	0,58
84,1	0,60
89,4	0,61
100	0,64
110	0,66
115	0,68

Tabela VII.3 - Porosidade do Leito a Várias Velocidades de Líquido para a Partícula de PVC +DOP.

Velocidade Superficial de Líquido (m/h)	Porosidade
0,0	0,35
46,9	0,37
49,6	0,39
57,6	0,40
62,8	0,42
68,1	0,44
73,5	0,45
78,8	0,47
84,1	0,49
89,4	0,50
94,7	0,52
100	0,54
105	0,55
110	0,56
113	0,58
121	0,60

APÊNDICE VIII

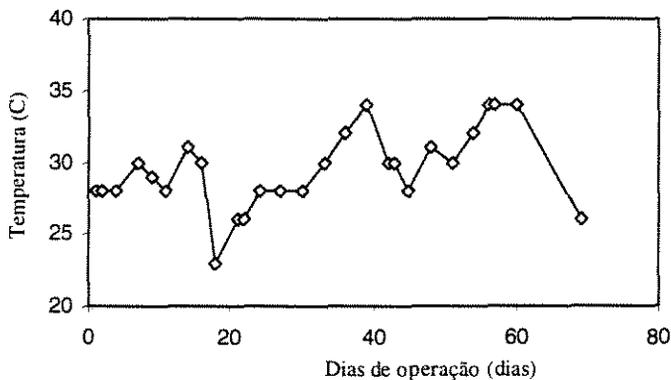


Figura VIII.1- Temperatura em Função do Tempo (ensaio 6).

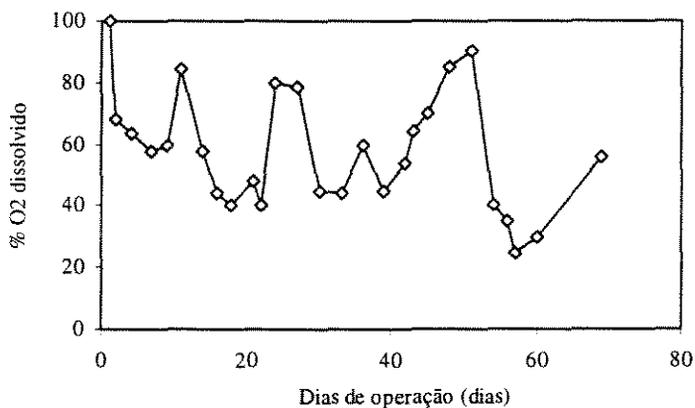


Figura VIII.2- Porcentagem O₂ Dissolvido em Função do Tempo (ensaio 6).

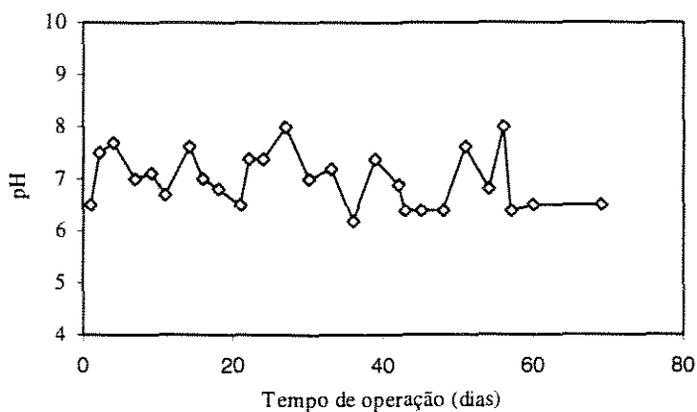


Figura VIII.3- Valores de pH em Função do Tempo (ensaio 6).

APÊNDICE IX

Valores Obtidos nos Ensaios

Tabela IX .1 - Valores de $K_L a$ (m^{-1}) em Função da Velocidade Superficial de Líquido e de Gás.

U_L (m/h)	$U_G = 1,1$ (m/h)		$U_G = 3,8$ (m/h)		$U_G = 6,9$ (m/h)	
	gás-líquido	poliestireno	gás-líquido	poliestireno	gás-líquido	poliestireno
	$k_L a$	$k_L a$	$k_L a$	$k_L a$	$k_L a$	$k_L a$
9,9	0,25	0,61	2,19	1,10	1,21	2,47
17,7	0,50	0,73	2,25	1,19	1,63	3,18
23,4	0,50	1,09	2,51	1,25	1,63	3,66
26,8	0,52	1,21	3,26	1,28	1,73	4,18
28,7	3,68	1,31	2,09	4,72
U_G (m/h)	$U_L = 9,9$ (m/h)		$U_L = 23,4$ (m/h)		$U_L = 28,8$ (m/h)	
	gás-líquido	poliestireno	gás-líquido	poliestireno	gás-líquido	poliestireno
	$k_L a$	$k_L a$	$k_L a$	$k_L a$	$k_L a$	$k_L a$
1,0	0,61	0,25	0,50	1,09	1,01	0,54
2,1	1,17	0,71	0,68	1,5	1,46	0,66
3,08	1,50	0,96	0,90	2,10	2,70	1,0
3,87	2,19	1,10	1,25	2,51	3,68	1,31
6,9	1,63	3,66	4,18	2,09

Tabela IX .2 - Valores de $K_L a$ (m^{-1}) em Função da Velocidade Superficial de Líquido e de Gás.

U_L (m/h)	$U_G = 2,1$ (m/h)		$U_G = 6,9$ (m/h)		$U_G = 17,1$ (m/h)	
	gás-líquido	PVC	gás-líquido	PVC	gás-líquido	PVC
	$k_L a$	$k_L a$	$k_L a$	$k_L a$	$k_L a$	$k_L a$
52	1,30	2,10	5,14	2,42	8,86	3,21
68	3,33	...	4,75
74	2,04	2,41	6,40	3,70
78	2,17	2,70	7,30	3,76	9,47	...
83	2,43	2,96	7,76	...	10,32	6,86
91	2,53	3,29	8,10	4,51	11,20	7,04
U_G (m/h)	$U_L = 52$ (m/h)		$U_L = 78$ (m/h)		$U_L = 91$ (m/h)	
	gás-líquido	PVC	gás-líquido	PVC	gás-líquido	PVC
	$k_L a$	$k_L a$	$k_L a$	$k_L a$	$k_L a$	$k_L a$
1,02	1,23	1,24	...	1,60
2,1	1,30	2,10	2,70	2,17	2,53	3,29
3,87	2,17	2,80	...	2,53	3,57	...
6,9	2,42	5,14	7,30	3,76	4,51	...
11,5	2,80	6,80	8,15	4,59	5,95	8,61
17,1	3,21	8,86	9,14	...	7,04	11,2

Tabela IX .3 - Valores de Concentração (g/L) Experimental e Ajustado pela Equação (IV.4) em Função do Tempo.

tempo (min)	concentração (g/L)		tempo (min)	concentração (g/L)	
	experimental	ajustado		experimental	ajustado
2	0,29	0,33	160	0,12	0,115
2,5	0,33	0,33	170	0,11	0,108
3	0,34	0,33	180	0,11	0,101
3,5	0,32	0,33	190	0,09	0,094
4	0,31	0,32	200	0,09	0,088
5	0,31	0,32	210	0,09	0,082
6	0,31	0,32	220	0,08	0,077
7	0,31	0,32	230	0,07	0,072
8	0,31	0,31	240	0,07	0,068
9	0,31	0,31	250	0,07	0,063
10	0,30	0,31	260	0,06	0,059
11	0,30	0,30	270	0,06	0,056
12	0,31	0,30	280	0,05	0,052
13	0,30	0,30	290	0,05	0,049
14	0,30	0,30	300	0,05	0,045
15	0,29	0,30	310	0,04	0,043
20	0,29	0,29	320	0,04	0,040
25	0,28	0,28	330	0,03	0,038
30	0,27	0,27	340	0,03	0,035
35	0,26	0,26	350	0,03	0,032
40	0,25	0,25	360	0,03	0,031
45	0,25	0,24	370	0,02	0,029
50	0,24	0,23	380	0,02	0,027
55	0,23	0,23	390	0,02	0,025
60	0,23	0,22	400	0,02	0,024
65	0,21	0,19	410	0,02	0,022
70	0,21	0,20	420	0,01	0,020
75	0,20	0,20	430	0,01	0,019
80	0,19	0,19	440	0,01	0,018
85	0,19	0,18	450	0,01	0,017
90	0,18	0,18	460	0,01	0,016
95	0,18	0,17	470	0,01	0,015
100	0,17	0,17	480	0,01	0,014
105	0,16	0,16	490	0,004	0,013
110	0,16	0,16	500	0,003	0,012
120	0,15	0,15	510	0,003	0,011
130	0,14	0,14	520	0,002	0,011
140	0,13	0,13	530	0,0011	0,009
150	0,12	0,12	540	0,0005	0,009

Tabela IX.4 - Resultados Obtidos no Ensaio 1 (valores médios).

tempo (dias)	proteína (mgBSA/L reator)		polissacarídeo (mg glicose/L reator)	
	aderidos ao suporte	saída do reator	aderidos ao suporte	saída do reator
1	77,5	54,6	20,9	3,1
2	93,8	47,1	23,0	3,3
3	95,5	50	20,9	3,3
4	99,0	51,1	20,8	3,3
7	67,1	61,7	20,9	3,6
9	38,7	51,1	30,5	3,3
10	77,5	50	21,3	3,7
11	65,4	45,1	22,9	3,9
14	86,1	44,8	16,9	3,7
15	53,	51,5	16,6	4,8
16	63,1	36,3	20,4	4,4
17	67,1	46,1	20,9	7,9
18	68,8	58	20,0	9
21	68,0	55,9	24,7	11,8
22	53,4	33,9	17,5	17,2
23	59,8	45,7	17,5	12,9
25	61,1	41,7	19,96	11,18
29	61,0	44,1	17,24	10,36
30	60,1	...	17,24	10,36

$S_0 = 370 \text{ mg/L}$

Tabela IX.5 - Resultados Obtidos no Ensaio 2 (valores médios).

tempo (dias)	proteína (mgBSA/L reator)		polissacarídeo (mg glicose/L reator)	
	aderidos ao suporte	saída do reator	aderidos ao suporte	saída do reator
1	202,1	61	47	75,3
2	136,5	61	42,2	63,4
3	210,5	48,8	29,2	60,7
4	228,9	46	26,2	58,6
7	196,8	41,4	20,3	35,5
8	201,9	45,8	24	39,4
9	201,9	41,4	25	37,0
10	231,4	56,6	23	35,
11	225,6	52,2	26,5	25,6
14	225,6	49,5	38,1	26,6
15	266,1	48,8	34,5	32,6
16	315,3	48,8	33,9	41,5
17	330,9	53,6	33,0	51,7
18	330,4	60,3	25,3	31,34
21	333,4	43,4	43,4	29,2
22	369,5	59,7	46,5	29,45
23	441,2	55	25,9	17,7
24	445	29,8	53,8	15,91
25	489,7	51,9	29,8	19,7
28	428,2	44,8	35,7	19,57
29	450	44,8	52,9	34,9
30	491,8	29,8	67,4	29,45
31	428,1	29,8	47,5	18,8

$S_0 = 385 \text{ mg/L}$

Tabela IX.6 - Resultados Obtidos no Ensaio 3 (valores médios).

tempo (dias)	proteína (mgBSA/L reator)		polissacarídeo (mg glicose/L reator)	
	aderidos ao suporte	saída do reator	aderidos ao suporte	saída do reator
1	138,4	88,1	31,8	63,6
2	98,9	90,9	41,7	62,1
5	162,9	65,4	41,7	54,2
6	229,5	65,1
9	253,8	58,3	72,3	39,1
10	375,2	47,5	59,9	36,0
12	360,1	35,6	86,5	32,5
13	363,5	51,9	91,3	28,2
14	361,1	49,2	89,7	25,
15	482,63	36,6	75,3	19,8
16	621,9	33,9	123,2	19,5
19	791,2	35,9	122,5	27,4
20	870,2	37	137,7	24,4
21	1020,5	28,5	135,2	14,7
22	723,5	20,7	131	19,1
23	929,6	25,1	133,4	19,2
26	1107,6	36,6	132,1	19,3
27	1170,8	35,1	133,5	15,6
28	1179,1	30,2	136	15,6
29	1186,8	23,1	135,7	14,8
30	1265,2	24,1	162,6	14,9
33	1404,8	35,1	116,5	16,3
34	1450,1	36,3	132,7	12,8
35	1479,4	34,1	138	15,3
36	1388,6	29,5	153,2	13,6
40	1439,8	33,2	152	14,5
41	1558,6	34,9	139,5	15,3
42	1483,5	41,7	138,9	14,6

$S_0 = 390 \text{ mg/L}$

Tabela IX.7 - Resultados Obtidos no Ensaio 4 (valores médios). $S_0 = 393$ mg/L

tempo (dias)	proteína (mgBSA/L reator)		polissacarídeo (mg glicose/L reator)	
	aderidos ao suporte	saída do reator	aderidos ao suporte	saída do reator
1	275,2	48,1	50,4	80,0
2	291,2	50,8	171,5	66,4
3	299,2	40
5	394,6	35,6	135,6	21,4
6	501,3	58,9	98,8	26,2
7	418,3	23,3	99,9	27,6
8	577,9	60,5	121,6	24,3
9	296,9	51,7	88,1	34,5
12	328,6	43,4	36,9	40,1
13	350,8	53,7	46,2	42,2
14	351,6	45,7	45,5	45,2
15	315,2	35,6	33,7	49,8
16	260,99	34,8	23,9	52,2
19	314,5	34,2	22,9	41,5
20	268,4	38,1	82,1	35,8
21	399,8	50,8	68,7	34,5
22	353,38	46,1	42,2	35,7
23	456,4	41,6	67,6	31,9
26	498,7	40,1	73,7	28,2
27	447,1	34,4	59,3	27,4
28	740,1	34,8	85,9	20,4
29	574,5	32,5	100,4	27,1
30	376,6	21,7	145,2	25,1
33	456,4	27,8	140,8	14,7
35	689,6	34,4	125,1	18,8
36	598,1	25,3	128,9	23,2
37	619,1	25,3	122,9	15,5
40	746,2	28,4	123,2	23,6
41	917,5	31,9	122,4	22,5
42	856,6	44,7	122,4	21,4
43	748,5	21,7	117,6	21,9
45	709,3	34,8	129,9	20,5
48	736,4	18,1	121,6	20,1
49	778,9	22,2	119,6	19,4
50	746,3	23,4	124,2	23,8
51	718,1	22,4	132,6	19,3
54	817,3	25,6	130,7	19
56	843,5	21,1	126,5	19,8
57	125,8	23,1
58	750,1	25,1
60	751	20,3
61	126,8	23,1

Tabela IX.8 - Resultados Obtidos no Ensaio 5 (valores médios).

tempo (dias)	proteína (mgBSA/L reator)		polissacarídeo (mg glicose/L reator)	
	aderidos ao suporte	saída do reator	aderidos ao suporte	saída do reator
1	173,1	30,5	123,4	73,9
2	247,7	29,2	76,8	50,9
5	174,6	30,2	108,9	29,1
6	247,9	27	89,21	24,7
7	263,2	24,1	66,0	23,9
9	364,9	30,2	88,3	28,0
12	275,3	22	58,9	24,9
13	332,4	21,7	67,9	23,4
14	339,3	20,3	45,5	24,5
15	319,6	18	92,6	25,2
16	339,3	14,6	91,1	21,1
19	425,8	25,4	80,3	22,1
21	492,5	25,4	123,7	23,8
22	389,6	24,8	105,7	16,4
23	469,2	25,1	85,2	23,8
26	501,5	30,3	142,7	23,3
28	510,1	23,7	90,2	18,8
29	552,3	21,4	123,7	16,4
30	568,4	28,8	108,6	18,0
33	584,6	20,7	121,1	13,2
36	587,5	21,7	112,8	18,7
37	581,2	32,9	149,1	18,0
40	592	33,5	102,6	18,2
42	600	34,9	119,7	22
44	533,8	34,2	143,9	13,6
47	620,5	34,2	160,5	12,9
49	619,2	37,5	143,2	11,9
51	686,2	37,6	129,3	14,8
54	599,6	37,3	176,3	13,9
56	652,3	23,7	180,1	13,1
58	655,2	26,8	178,3	8,7
61	595,3	25,1

S₀ = 375 mg/L

Tabela IX.9 - Resultados Obtidos no Ensaio 6 (valores médios).

tempo (dias)	proteína (mgBSA/L reator)		polissacarídeo (mg glicose/L reator)	
	aderidos ao suporte	saída do reator	aderidos ao suporte	saída do reator
1	133,2	37,4	47,3	123,5
2	205,6	29,5	29,9	91,6
4	156,9	4,3	33,5	39,7
7	182,9	33,5	40,2	34,4
9	230,9	31,1	41	20,2
11	217,5	31,5	44,2	26,0
14	261,5	16,1	45	21,4
16	250,6	19	58,1	14,7
18	236,7	41,3	55,1	16,8
21	235	31,5	47,1	27,0
22	242,8	33,9	38,3	16,5
24	189,3	33,2	29,6	16
27	173,8	33,2	48,8	29,1
30	158,6	33,91	41,9	26,3
33	155,9	33,2	58,7	26,9
36	187,9	28,1	56,1	21,6
39	189,3	33,2	56,1	32,2
42	199	33,9	52,1	29,5
43	189,3	36,6	53	32,1
45	189,9	35,2	54,3	21,3
48	234,7	25,4	56	21
51	189,3	24,7	56	21,7
54	168,7	35,7	39,2	35,2
56	206,1	35,5	33,5	23,3
57	172,8	23,7	50,8	26,4
60	172,5	23,7	42,5	25
63	173,8	19,6	52,1	26,1
69	175,3	20	55	25,9

$S_0 = 379 \text{ mg/L}$

Tabela IX.10 - Resultados Obtidos no Ensaio 7 (valores médios).

tempo (dias)	proteína (mgBSA/L reator)		polissacarídeo (mg glicose/L reator)	
	aderidos ao suporte	saída do reator	aderidos ao suporte	saída do reator
4	169,4	14,2	31	53,4
7	184,3	25,8	17,6	34,6
9	198,5	41,4	36,7	67,7
11	119,5	62,4	21,3	47,3
14	223,9	18,7	39,5	22,3
16	223,9	65,8	33,4	19,3
19	225	43,1	35,3	32,3
21	226	21,7	69,6	26,6
23	244,2	17,6	27,9	26,2
25	240,2	17,5	29	26,5
28	233,7	17	29	20,9
30	264,1	18,3	60	36,6
32	253,5	31,5	81,3	41,4
35	320,7	18	86,1	29,9
37	294,6	18	86	15,1
39	264,8	18	90,3	26
40	269	17,6	90	26
42	254	17,5	85	26,5
44	270	18,1	86	26,1

$S_0 = 379 \text{ mg/L}$

Tabela IX.12- Resultados Obtidos de MES nos Ensaio 5 a 7 (valores médios).

Ensaio 5		Ensaio 6		Ensaio 7	
tempo (dias)	MES (mg/L)	tempo (dias)	MES (mg/L)	tempo (dias)	MES (mg/L)
1	20	2	141	1	4
2	40	4	61	4	3
5	33	7	18	7	0
6	22	9	14	9	2
7	25	11	8	11	1
9	30	14	0	14	31
12	45	16	18	16	8
13	50	18	2	19	2
14	30	21	15	21	0
15	10	22	9	25	5
16	33	30	3	27	7
19	56	36	6	28	1
20	45	42	0	30	12
21	32	46	5	32	3
22	34	48	26	35	2
23	39	51	7	37	7
26	20	56	3	39	0
27	35	57	13
28	9	59	1
29	10
30	15
33	12

Tabela IX.14- Resultados Obtidos (médios) da Eficiência de Remoção de DQO ($\eta\%$) nos Ensaio de 5 a 7.

Ensaio 5		Ensaio 6		Ensaio 7	
tempo (dias)	η (%) DQO	tempo (dias)	η (%) DQO	tempo (dias)	η (%) DQO
1	76,6	1	38,8	4	67,4
2	70,3	2	60,7	7	68,7
5	71,0	4	72,6	9	58,3
6	75,1	7	85,3	11	61,5
7	51,7	9	77,8	14	80,5
9	78,0	11	88,4	16	83,3
12	62,7	14	93,9	19	85
14	71,7	16	99,7	21	75,6
16	67,4	18	97,9	23	73,7
19	81,6	21	87,4	25	83,0
21	77,8	22	86,2	28	83,4
22	81,6	24	91,4	30	80,4
23	77,3	27	83,2	32	83
26	76,7	30	91,9	35	90,7
28	84,4	33	84,6	37	82,2
29	80,1	36	82,2	39	83,6
30	78,9	39	77,8
33	98,6	42	88,6
34	76,8	43	81,1
36	77,6	45	64,3
37	81,0	48	83
40	90,1	51	91,9
42	88,5	54	65,6
44	86,4	56	82
47	82,2	57	71,0
49	77,2	60	85,5
51	92,0	63	80,7
54	100
56	95,7
57	100
58	100
61	100

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- ALVARES, C.M. & NEREMBERG, M.A. - "The plug flow model for mass transfer in three-phase fluidized beds and bubble columns". *Canadian Journal Chemical Engineering*, **59**: 739-745, 1981.
- American Public Health Association - *Standard methods for the examination for water and wastewater*. 15ª edição, Washington, D.C., APHA, 1980, 1134 pp.
- ARCHAMBAULT, J.; VOLESKY, B. & KRURZI, W.G.W. - "Development of bio-reactors for the culture of surface immobilized plant cells". *Biotechnology and Bioengineering*, **35**: 702-711, 1990.
- AUDIC, J.M.; FAUP, G.M. & NAVARRO, J.M. - "Specific activity of *Nitrobacter* through attachment on granular media". *Water Research*, **18**: 745-750, 1984.
- BARTON, D.A. & McKEOWN, J.J. - "Field verification of predictive modeling of organic compound removal by biological wastewater treatment processes". *Environmental Progress*, **19**: 96-103, 1991.
- BEGOVICH, J.A. & WATSON, J.S. - "An electroconductivity technique for the measurement in three-phase fluidized beds". *AIChE Journal*, **24**(2): 315, 1978.
- BELKHADIR, R. - "*Etude fondamentale des biomasses fixées - description et modélisation des films biologiques anaérobies*". Thèse Doctorat, INSA - Toulouse, 1986.
- BERTONI, H.L. - "Ray-optical evaluation of $V(z)$ in the reflection acoustic microscope". *IEEE Transactions on Sonics and Ultrasonics*, **31**: 105-116, 1984.
- BICH, H. - "*Aliated Protozoa - an illustrated guide to the species used as biological indicators in freshwater biology*". Genebra, OMS, 1972, 198 pp.
- BIGOT, V. - "*Etude des paramètres caractéristiques d'un réacteur à lit fluidisé triphasique: retentions des phases, carte d'écoulement du gaz et transfert de matière gaz-liquide*". Thèse Doctorat, INSA - Toulouse, France, 1990.

- BOESPFLUG, X.; COMBES, P. & LABORIE, A. - "Etude des paramètres biologiques et hidrodynamiques d'un reactor a lit fluidisé". Mémoire Dea, Ingénierie du Traitement et de l'Épuration des Eaux, INSA, Toulouse - France, 1986.
- BRIGGS, A. - "Acoustic microscopy". Oxford, U.K., Clarendon Press, 1992.
- BRYERS, J.D. & CHARACKLIS, W.G. - "Process governing primary biofilm formation". *Biotechnology and Bioengineering*, **XXIV**: 2451-2476, 1982.
- BUSSCHER, H.J. *et al.* - "Measurement of the surface free energy of bacterial cell surfaces and its relevance for adhesion". *Applied and Environmental Microbiology*, **48**: 980-983, 1984.
- BUSSCHER, H.J. *et al.* - "Reversibility of adhesion of oral *Streptococci* to solids". *FEMS Microbiology Letter*, **35**: 303-306, 1986.
- CAPDEVILLE, B.; BELKHADIR, R. & ROQUES, H. - "Etude descriptive fondamentale et modélisation de la croissance d'un film biologique - II. Nouveau concept de modélisation de la croissance d'un film biologique". *Water Research*, **22**: 71-77, 1988.
- CHANG, S.K. *et al.* - "Mass transfer in two e three-phase fluidized beds". *Journal Chemical Engineering Japan*, **19**(6): 524-530, 1986.
- CHANGUI, C. *et al.* - "Surface properties of polycarbonate and promotion of yeast cells adhesion". *Journal Chimie Physique*, **2**: 275-281, 1987.
- CHAO, A.C.; CHANG, D.S.; SMALLWOOD, C. & GALLER, W.S. - "Effect of temperature on oxigen transfer". *Journal Environmental Engineering*, **113**(4): 722-800, 1987a.0
- CHAO, A.C.; CHANG, D.S.; SMALLWOOD, C. & GALLER, W.S. - "Effect of temperature on oxygen transfer - laboratory studies". *Journal Environmental Engineering*, **113**(4): 1089-1095, 1987b.

- CHARACKLIS, W.G. - "Microbial fouling: a process analysis". In: SOMERSCALES, E.F.C. & KNUDSEN, J.G., (eds.) - *Fouling of heat transfer equipment*. Hemisphere Publishing Corporation, Washington, New York, Tokyo, 1981, p. 251-291.
- CHARACKLIS, W.G. & COOKSEY, K.E. - "Biofilms and microbial fouling". *Advance Applied Microbiology*, **29**: 93-138, 1983.
- CHARACKLIS, W.G. - "Biofilm process". In: CHARACKLIS, W.G. & MARSHALL, K.C., (eds.) - *Biofilms*. John Willey and Sons Inc., 1990, p. 220-222.
- CHIBATA, I. - *Imobilized enzymes - research and development*. New York, John Wiley & Sons, 1978.
- CIZINSKÁ, S. *et al.* - "Water denitrification by an immobilized biocatalyst". *Journal Chemical Techonology Biotechnology*, **55**: 33-38, 1992.
- CORSTERTON, J.W. *et al.* - "How stick bacteria?". *Science American*, **3**: 86-95, 1978.
- COSTA, R.H. - "Estudo do controle do biofilme desenvolvido em um leito fluidizado trifásico em fase carbonácea aeróbia - I. análise do efeito de parâmetros operacionais sobre as características físicas do biofilme". *ABES - XVI Congresso Brasileiro de Engenharia Sanitária e Ambiental*, Goiânia-GO, **2**, Tomo I, (1-4): 51-69, 1991.
- COSTA, R.H.R. - "Estudo do controle do biofilme desenvolvido em um leito fluidizado trifásico em fase carbonácea aeróbia - I e II". *Anais do Primeiro Simpósio Ítalo-Brasileiro de Engenharia Sanitária e Ambiental*, **2** - Trabalhos Técnicos - Tomo III, Rio de Janeiro, abril de 1992.
- DESPAUX, G. *et al* - "Scanning acoustic microscopy: reliability in processing high power semiconductor devices". *ISTFA 91, Proc. of the 17th International Symposium for Testing and Failure Analysis*, Los Angeles: 119-124, 1991.
- DESPAUX, G.; FONSECA, R.J.M. & ATTAL, J. - "Acoustic microscopy of oxidation". *Proc. of the Second International Conference on Microscopy of Oxidation*, Ed. The Institute of Materials, Cambridge, 1993, p. 44-55.

- DINIZ LEÃO, M.M. - “*Contribution à l'étude du comportement des particules dans un réacteur biologique de dépollution à lit fluide*”. Thèse Doctorat, INSA - Toulouse, France, 1984.
- DISTLER, G.A. - “*Tratamento de esgoto doméstico em bio-reator aeróbio de leito fluidizado trifásico*”. Tese de D.Sc., COPPE/UFRJ, 1995.
- DUCLERT, F. - “*Étude de divers phénomènes de colmatage limitant l'écoulement de léau à travers une membrane minérale microporeuse*”. Thèse de Doctorat, Université de Montpellier II, Montpellier, France, 1990.
- DUBOIS, M. *et al.* - “Colorimetric method for determination of sugars and related substances”. *Analytical Chemistry*, **28**(03): 350-356, 1956.
- DULLIEN, F.A.L. - “*Porous media: fluid transport and pore structure*”, Ed. Academic Press, New York, 1979.
- EPSTEIN, N. - “Three-phase fluidization: some knowledge gaps”. *Canadian Journal Chemical Engineering*, **59**: 649-657, 1981.
- FAN, L.S.; CHERN, S.H. & MUROYAMA, K. - “Solids mixing in a gas-liquid-solid fluidized bed containing a binary mixture of particles”. *AIChE Journal*, **30**(5): 858-864, 1984.
- FAN, L.S. *et al.* - “Characteristics of draft tube gas-liquid-solid fluidized-bed bioreactor with immobilized living-cells for phenol degradation”. *Biotechnology and Bioengineering*, **XXX**: 498-504, 1987.
- FAUP, G.M. *et al.* - “*Biological nitrification in an up-flow fixed bed reactor*”. I.A.W.P.R.C., Capetow, 1982.
- FLETCHER, M. - “The effects of culture concentration and age, time and temperature on bacterial attachment to polystyrene”. *Canadian Journal of Microbiology*, **23**(1): 1-6, 1977.

- FLETCHER, M. & LOEB, G.L.I. "Influence of substratum characteristics on the attachment of a *Marine pseudomona* to solid surface". *Applied & Environmental Microbiology*, **37**: 67-72, 1979.
- FLETCHER, M. & MARSCHALL, K.C. - "Bubble contact angle method for evaluating substratum interfacial characteristics and its relevance to bacterial attachment". *Applied Environmental Microbiology*, **44**: 184-192, 1982.
- FONSECA, R.J.M *et al* - "Scanning acoustic microscopy - applications in materials science". *Advance Material*, **5**: 508-519, 1993.
- FONSECA, R.J.M - "Microacoustic characterization of photopolymer crosslinkage". *Thin Solid Films*, **251**: 110-114, 1994.
- FONSECA, R.J.M. *et al.* - "Acoustic investigation of porous silicon". *Journal Water Science*, **30**: 35-39, 1995.
- FOSTER, C.F. - "An aerobic fluidized bed reactor for wastewater treatment", *Chemical Engineering Research Desing*, **64**: 425-430, 1986.
- FRIDAY, D.D. & PORTIER, R.J. - "Development of an immobilized microbe bioreactor for voc applications". *Environmental Progress*, **10**(01): 30-39, 1991.
- GUILLOT, D. "*Propriétés physiques et texturales d'un modèle artificiel de matériau à porosité intergranulaire*". Thèse de Doctorat, Mines de Paris, France, 1982.
- HATZIFOTIADOU, O. - "*Contribution à l'étude l'hydrodinamique et du transfert de matiere gaz-liquide dans un réacteur a lit fluidisé thiphastique*". Thèse Doctorat, INSA - Toulouse, France, 1989.
- HEIM DA COSTA, R. - "*Étude du controle du biofilm développé dans un lit fluidisé triphasique en epuration carbonée aérobie*". Thèse Doctorat, INSA - Toulouse, France, 1989.

- HERMESSE, M.P. *et al.* - "Immobilization of *Acetobacter A.* by adhesion. *Canadian Microbiology*, **34**: 638-644, 1988.
- JARMAM, T.R. *et al.* - "Investigation of the effect of environmental conditions on the rate of exopolysaccharide synthesis en *Azotobacter vinelandie*". *Journal of General Microbiology*, **107**: 59-64, 1978.
- KANG. Y.; MIN, B.T. & KIM, S. - "Promotion of oxigen transfer in three phase fluidized - bed bioreactors by floating buble breakers". *Biotechnology and Bioengineering*, **37**: 580-586, 1990.
- KATO, Y. & NISHIWARI, A. - "Longitudinal dispersion coefficient of liquid in a bubble column". *Int. Chemical Engineering*, **12**(1): 182-187, 1972.
- KIM, S.D.; BAKER, C.G. & BERGOUGNOU, M.A. - "Hold-up and axial mixing characteristics of two and three phase fluidized beds". *Canadian Journal Chemical Engineering*, **50**: 695, 1972.
- KIM, S.D.; BAKER, C.G.; BERGOUGNOU, M.A. - "Phase Hold-up characterics of three phase fluidized beds". *Canadian Journal Chemical Engineering*, **53**: 134-142, 1975.
- KRISHNASWAMY, P.R. *et al.* - "Correlating parameters for axial dispersion in liquid fluidized systems". *Canadian Journal Chemical Engineering*, **56**: 550-553, 1978.
- LAZAROVA, V.Z.; CAPDEVILLE, B. & NIKOLOV, L. - "Biofilm performance of a fluidized bed biofilm reactor for drinking water denitrification". *Water Science Technology*, **26**(3-4): 555-566, 1992.
- LAZAROVA, V. & MANEM, J. - "Advances in biofilme aerobic reactors ensuring effective biofilme activity control". *Water Science Technology*, **29**(10-11): 319-327, 1994.
- LEATHERBARROW, R.J. - "Programa para ajuste de curvas". *Elsevier - Biosoft*, England, 1987.
- LEHNINGER, A.L. - *Bioquímica*. 2ª ed., Edgar Blücher, 1976. **2**. 262 pp.

- LENS, P.N. & VERSTRAETE, W.H. - "Aerobic and anaerobic treatment of municipal wastewater water". In: VILLA, T.G. & ABALDE, J. (eds.) - *Profiles on Biotechnology*, Universidade de Santiago de Compostela, 1992. p. 333-346.
- LERTPOCASOMBUT, K. *et al.* - "Application d'un lit fluide triphasique a l'épuration carbonée". *2º Congrès Français de Genie des Procédès*, Toulouse, France, 1989.
- LERTPOCASOMBUT, K., CAPDEVILLE, B. & ROQUES, H. - "Application of aerobic biofilm growth in a three-phase fluidized - bed reactor for biological wastewater treatment". *Second IAWPRC Asian Conference on Water Pollution Control*, Bangkok, Thaïlande, 1988.
- LERTPOCASOMBUT, K. - "Épuration carbonée par film biologique nince dans un reacteur à lit fluidisé triphasique", Thèse Doctorat, INSA, Toulouse, France, 1991.
- LEVENSPIEL, O. - "Chemical reaction eginering". 2nd ed., New York, John Wiley & Sons, 1972.
- LIU, Y. - "Dynamique de croissance de biofilms nitrifiants appliques aux traitements des eaux". Thèse Doctorat, INSA, Toulouse, France, 1994.
- LOWRY, O.H. *et al.* - "Protein measurement with the folin phenol reagent". *Journal Biological Chemical*, **193**: 265-275, 1951.
- MARSHALL, K.C. & GVICKSHANK, R.H. - "Cell surface hidrophobicity and the orientation of certain bacteria at interfaces". *Arch. Microbiology*, **91**: 29-40, 1973.
- MARSHALL, K.C. - In: BITTON, G. & MARSHALL, K.C.(eds.) - *Adsorption of microorganisms to surfaces*. New York, 1980, 317-329.
- MESSING, R.A. *et al.* - "Pore dimensions for accumulation biomass". *Journal American Chemical Society*: 13-28, 1979.
- METHA, S.C. & SHEMILT, L.W. - "Frequency response of liquid fluidized systems. parte II: effect of liquid viscosity. *Canadian Journal Chemical Engineering*, **54**: 43-51, 1976.

- MOREAU, M. - "*Élimination simultanée des pollutions carbonées et azotées dans un lit à circulation de matériaux*". These Doctorat, n° 261, INSA - Toulouse, France, 1993.
- MUELLER, R.F. *et al.* - "Characterization of initial events in bacterial surface colonization by two *Pseudomonas* species using image analysis". *Biotechnology Bioengineering*, **39**: 1161-1170, 1992.
- NELSON, C.H.; ROBINSON, J.A. & CHARACKLIS, W.G. - "Bacterial adsorption to smooth surfaces: rate, extent, and spatial pattern". *Biotechnology and Bioengineering*, **XXVII**: 1661-1667, 1985.
- NGIAN, K.F. & MARTIN, W.R.B. - "Biologically active fluidized beds: mechanistic considerations". *Biotechnology and Bioengineering*, **XXII**: 1007-1014, 1980.
- NGUYEN, K.M. - "*Description et modelisation des films biologiques aerobies*". Thèse Doctorat, INSA - Toulouse, France, 1989.
- NGUYEN-TIEN *et al.* - "Gas-liquid mass transfer in fluidized particle beds", *AIChE Journal*. **31**(2): 194-201, 1985.
- NOUVION, M. - "*Étude de l'activité des microorganismes fixés dans des reacteurs a lit fixe ou fluidisé en élimination de la pollution carbonée*". Thèse pour Diplôme de Docteur Ingénieur, I.N.P. Lorraine, France, 1985.
- OGA, T.; SUTHERSAN, S. & GANCZARCZYK, J.J. - "Some properties of aerobic biofilms". *Environmental Technology*, **12**: 431-440, 1991.
- PIPES, W.O. - "Bulking of activated sludge". *Advance Applied Microbiology*, **9**: 185-234, 1967.
- REIBER, S. & STENSEL, D. - "Biologically enhanced oxygen transfer in a fixed-film system". *Journal Water Pollution Control Federation*, **57**(2): 135-141, 1985.
- RIEDEL, Y.M.Z. - "*Transferência de oxigênio e parâmetros hidrodinâmicos de um reator de leito fluidizado trifásico*". Tese de Mestrado, Programa de Engenharia Química - DEQ/UEM, 1995.

- RITTMANN, B.E. "The effect of shear stress on biofilm loss rate". *Biotechnology and Bioengineering*, **XXIV**: 501-506, 1982.
- ROCHA, A.L.H. - "Transferência de oxigênio e hidrodinâmica em reator de leito fluidizado trifásico". Tese de Mestrado, Programa de Engenharia Química - COPPE/UF RJ, 1992.
- ROUBY, M. - "Étude de systèmes d'amorçage photochimique appliqués aux résines dentaires". Thèse Doctorat, Université de Montpellier II - Montpellier, France, 1995.
- RUSTEN, B. - "Wastewater treatment with aerated submerged biological filters". *Journal Water Pollution Control Federation*, **56**(5): 424-431, 1984.
- RUSTEN, B., HEM, L.J. & Ø DE GAARD, H. - "Nitrogen removal from dilute wastewater in cold climate using moving - bed biofilm reactors". *Water Environment Research*, **67**(1), 1995.
- RUTTER, P.R. - "The physical chemistry of the adhesion of bacteria and other cells". In: CURTIS, A.S.G. & PITTS, J.D., (eds.) - *Cell adhesion and mobility*, Cambridge University Press, 1980, p. 103-136.
- RYHINER, G.; PETROZZI, S. & DUNN, I.J. - "Operation of a three-phase biofilme fluidized sand bed reactor for aerobic wastewater treatment". *Biotechnology and Bioengineering*, **XXXII**:677-688, 1988.
- SCOTT, C.D. - "Immobilized cells: a review of recent literature". *Enzyme Microbiology Technology*, **9**: 66-68, February/1987.
- SHIEH, W.K.; SUTTON, P.M. & KOS, P. - "Predicting reactor biomass concentration in a fluidized - bed system". *Journal Water Pollution Control Federation*, **53**(11): 1574-1584, 1981.
- SHREVE, G.S.; OLSEN, R.H. & VOGEL, T.M. - "Development of pure culture biofilms of *P. putida* on solid supports". *Biotechnology and Bioengineering*, **37**: 512-518, 1991.

- SIEBEL, M.A. & CHARACKLIS, W.G. - "Observations of binary population biofilms". *Biotechnology and Bioengineering*, **37**: 778-789, 1991.
- SIMÕES, S.D. - "Efeito da carga de suporte no desempenho de um bio-reator de leito fluidizado trifásico". Tese Mestrado, Programa de Engenharia Química - COPPE/UFRJ, 1994.
- SPEITEL, G.E. & DIGIANO, F.A. - "Biofilm shearing under dynamic conditions". *Journal Environmental Engineering Division*, ASCE **113**: 464-475, 1987.
- SUTTON, M.P. & MISHRA, P.N. - "Fluidized bed biological wastewater treatment: effects of scale-up on system performance". *Water Science Technology*, **22**(1/2): 419-430, 1990.
- SUTTON, P.M. & MISHRA, P.N. - "Activated carbon based biological fluidized beds for contaminated water and wastewater treatment: a state-of-the-art review". *Water Science Technology*, **29**(10): 309-317, 1994.
- TANG, W.T.; FAN, L.S. - "Hydrodynamics of a three-phase fluidized bed containing low-density particles". *AIChE Journal*, Columbus, **35**(3): 355-364, march, 1989.
- TANG, W.T. & FAN, L.S. - "Axial liquid mixing in liquid-solid and gas-liquid-solid fluidized-bed containing low density particles". *Chemical Engineering Science*, **45**: 543-551, 1990.
- TAVARES, C.R.G. - "Tratamento aeróbio de efluentes em bio-reatores de leito fluidizado trifásico". Tese de Doutorado, COPPE/UFRJ, 1992.
- TAVARES, C.R.G. & SANT'ANNA JR., G.L. - "Influência da velocidade do gás no comportamento hidrodinâmico e na transferência de oxigênio em reatores de leito fluidizado trifásico". *Anais do XXI Encontro Sobre Escoamento em Meios Porosos*, Volume II, Ouro Preto - MG, 1993.
- TAVARES, C.R.G.; RUSSO, C. & SANT'ANNA JR., G.L. - "Aerobic treatment of wastewaters in a three-phase fluidized - bed bioreactor: comparison of two types of polymeric supports". *Environmental Technology*, **15**: 687-693, 1994.

- TOLEDO, A.G. - "Efeito da carga orgânica no desempenho de um bio-reator de leito fluidizado trifásico". Tese de M.Sc., COPPE/UFRJ, 1995.
- TRINET, F - "Etude du biofilm d'un réacteur à lit fluidisé triphasique en épuration d'un pollution carbonée". D.E.A., Université de Technologie de Compiègne, Compiègne, France, 1988.
- TRINET, F. *et al.* - "Study of biofilm and fluidization of bioparticles in a three-phase liquid - fluidized - bed reactor". *Water Science Technology*, **23**: 1347-1354, 1991.
- TRULEAR, M.G. & CHARACKLIS, W.G. - "Dynamics of biofilm processes". *Journal Water Pollution Control Federation*, **52**(3): 1288-1301, 1982.
- TURI, E.A. - "Thermal characterisation of polymeric materials". Academic Press, USA, 1981.
- UHLINGER, D.J. & WHITE, D.C. "Relationship between physiological status and formation of extracellular polysaccharide glycoalyx in *Pseudomonas atlantica*". *Applied and Environmental Microbiology*, **54**: 64-70, 1983.
- WEN, G.Y. & YU, Y.H. - "A generalized method for predicting the minimum fluidization velocity". *AIChE Journal*, **12**: 610-612, 1966.
- WILD, G. *et al.* - "Les Reacteurs a Lits Fluidisés Gaz-Liquide-Solide Etat de l'Art et Perspectives Industrielles". *Entropie*, (106): 3-36, 1982.
- WILD, G.; SABERIAN, M.; SCHWARTZ, J.L. & CHARPENTIER, J.C. - "Gas-liquid-solid fluidized - bed reactors. State of the art and industrial possibilities". *Int. Chemical Engineering*, **24**(4): 639-650, 1984.

ABSTRACT

The utilization of polymeric particles for microbial adhesion, in aerobic treatment with synthetic effluent, was evaluated in a three-phase fluidized-bed reactor (1 liter).

Three polymeric supports - polystyrene, PVC and plasticizer PVC + DOP with respective average diameters of 2.33, 3.36 and 4.68 mm and densities of 1,140, 1,297 and 1,205 kg/m³ - were studied in the process of aerobic treatment.

These supports were submitted to an acid treatment to acquire surface characteristics of rugosity, porosity and electrical charge in order to improve the microbial adhesion and the performance of the biological treatment process.

The influence of the surface treatments on the characteristics of the polymeric supports was evaluated by the use of acoustic scanning microscope, differential scanning calorimeter (DSC) and electronic scanning microscope.

Three different inocula: activated sludge, *Klebsiella* and *E. coli* net cultures, isolated from the activated sludge, were utilized to verify the influence of microbial culture on the process performance.

Besides the controls and usual analysis of the process (COD, suspended solids, dissolved O₂, pH, etc.), protein and polysaccharide contents in the biofilm adhered to the support and the outlet of the were also analysed.

The development and microbial growth were monitored during the experiments.

The study of the reactor's hydrodynamic behavior showed that generally the K_La values increased when gas and liquid velocities increased, within the limits of 9.9 to 91 m/h and 1 to 17 m/h, respectively. The introduction of particles into the gas - liquid system (three - phase reactor) led to a decrease of K_La values.

Analysing the curve obtained from the residence time distribution and the dispersion model, with closed boundaries it was verified the reactor presented an outflowing rate very similar to that of a mixture reactor.

The results of the aerobic study showed that the surface treatment of the support particles led to the development of conditions favoring the accumulation of activated and dense biofilms and optimal performance of the treatment process.

The PVC + DOP particles presented a better bacteria retention and proved to be more efficient in removing COD. The biofilms formed on the surface of these support particles were denser and less liable to be carried by liquid and gaseous flows.

The inoculation with *Klebsiella* and *E.coli* net cultures did not lead to significant improvement in removal efficiency, but it seemed to lead to a greater stabilization.

The analyses of the results led to the conclusion that biological treatment process, in a three- phase fluidized - bed reactor, using polymeric particles for microbial growth, is a feasible alternative for the conventional processes presenting a COD removal efficiency varying from 51 to 89.5%.