

**UNIVERSIDADE ESTADUAL DE CAMPINAS
FACULDADE DE ENGENHARIA QUÍMICA
DEPARTAMENTO DE ENGENHARIA DE SISTEMAS
QUÍMICOS E INFORMÁTICA**

**DESENVOLVIMENTO DE UM REATOR DE LEITO
FLUIDIZADO HÍBRIDO PARA O TRATAMENTO DE
EFLUENTES INDUSTRIAIS**

José Jailton Marques
Engenheiro Químico
Mestre em Engenharia Química

Prof. Dr. Elias Basile Tambourgi
Orientador

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

Campinas – São Paulo
Novembro de 2003

UNIDADE	PC
Nº CHAMADA	UNICAMP
	M348d
V	EX
TOMBO BC/	56817
PROC.	16/27/109
C	☐
D	☒
PREÇO	11,00
DATA	13/01/2004
Nº CPD	

CM00194038-2

Bub id 309311

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

M348d Marques, José Jailton
Desenvolvimento de um reator de leito fluidizado
híbrido para o tratamento de efluentes industriais / José
Jailton Marques.--Campinas, SP: [s.n.], 2003.

Orientador: Elias Basile Tambourgi.
Tese (Doutorado) - Universidade Estadual de
Campinas, Faculdade de Engenharia Química.

1. Águas residuais. 2. Água - Poluição.
3. Esgotos. 4. Fluidização. I. Tambourgi, Elias Basile.
II. Universidade Estadual de Campinas. Faculdade de
Engenharia Química. III. Título.

Tese de Doutorado defendida por José Jailton Marques e aprovada em 07 de novembro de 2003 pela banca examinadora constituída pelos seguintes doutores:



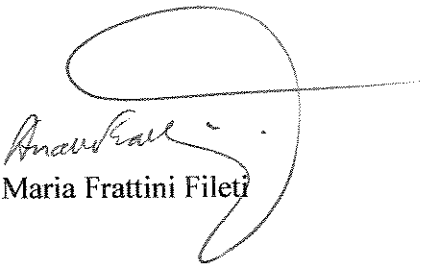
Elias Basile Tambourgi



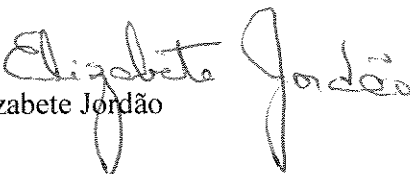
Roberto Rodrigues de Souza



Luiz Mário Néelson de Góis



Ana Maria Frattini Fileti



Elizabete Jordão

Este exemplar corresponde à versão final da Tese de Doutorado em Engenharia Química.

A handwritten signature in black ink, consisting of a large, stylized 'E' followed by a smaller 'B' and a final flourish.

Prof .Dr . Elias Basile Tambourgi
Orientador

*Dedico este trabalho à memória da minha querida mãe,
Maria José da Silva Marques, e ao meu pai, José Marques,
como uma singela homenagem pelo amor e carinho
incondicionais, e pelo incomensurável esforço que eles
fizeram para garantir a educação a mim e aos meus irmãos.*

Agradeço primeiramente a Deus, por ter-me proporcionado a inteligência, a saúde e a serenidade - ingredientes indispensáveis para esta conquista tão relevante na minha vida.

Agradeço ao meu orientador, Prof. Dr. Elias Basile Tambourgi, pelo grande incentivo para o meu ingresso no Doutorado; pelo seu incessante apoio no transcorrer do Curso e, sobretudo, pela sua capacidade peculiar de orientar e compreender as dificuldades do orientando.

Meus agradecimentos à Universidade Tiradentes – UNIT/Instituto de Tecnologia e Pesquisa - ITP e à Fundação de Amparo à Pesquisa do Estado de Sergipe (FAP-SE), pelo financiamento conjunto do projeto de pesquisa que subsidiou esta Tese, destacando o apoio dos colegas: Professor Dr. João Sampaio d'Ávila (meu co-Orientador), Prof. Dr. Lurimar Smera Batista, Prof. Mestre Marcos Wandir Nery Lobão e Prof. Dr. Sílvio Alexandre B. V. de Melo.

Agradeço também à Financiadora de Estudos e Projetos (FINEP), pelo financiamento do projeto que proporcionou a implantação do Laboratório de Estudos Ambientais – LEA, o qual ofereceu todo o suporte analítico para o desenvolvimento da parte experimental deste trabalho.

À minha noiva Simone Maria Andrade Machado, pelo carinho, pela compreensão e pelo desmedido incentivo nos momentos mais difíceis, aliviando as minhas angústias com seus conselhos motivadores.

Aos meus irmãos José Marques Filho, Jozoaldo Marques, Jackson Marques, Maria Clara Marques e José Jário da Silva Marques, que, cada um ao seu modo singelo e sincero, contribuíram grandemente para a minha formação.

Ao meu colega e amigo Prof. Dr. Roberto Rodrigues de Souza, pela indispensável motivação e pelas importantes discussões que ajudaram a nortear este trabalho.

À equipe de Engenharia de Manutenção da Santista Têxtil S.A.–DIA–Aracaju–SE, em especial ao Técnico Luiz Cláudio Moraes Souza, ao Engenheiro José Matheus de Lima e ao Técnico Jarbas Gomes Delmas, por viabilizarem o acesso à Estação de Tratamento de Efluentes dessa Unidade Industrial,

fornecendo as cepas microbiológicas e amostras de efluente têxtil usados nos testes de biodegradação inerentes ao presente trabalho de tese.

À Dystar, na pessoa do seu representante José Ferreira de Andrade Filho, pelo fornecimento de amostras dos corantes usados nos experimentos.

Sou muito grato também àqueles colegas do Instituto de Tecnologia e Pesquisa – ITP, que torceram, acreditaram e colaboraram para o desenvolvimento deste trabalho, em especial: ao Prof. Mestre Pedro Sampaio Linhares (meu referencial na área de análise química); ao Prof. Dr. Álvaro Silva Lima (pelas consultas no tocante à Microbiologia); à Prof^a. Dra. Estela Rossetto (pelas fotografias dos suportes inertes ao microscópio); aos Químicos Edvaldo Pereira Queiroz Júnior e Railson Oliveira Motta (pelo apoio operacional); ao Prof. Mestre Marcelo Cardoso Souza (pela geração das imagens); aos Professores Doutores Renan Tavares de Figueiredo e André Luiz Dantas Ramos (pelas consultas referentes aos suportes inertes e à Catálise Heterogênea).

Um agradecimento especial pela grande contribuição dada pelos meus alunos–pesquisadores voluntários de Iniciação Científica: Carina Siqueira de Souza, Noelma Seixas de Oliveira, Cristiane Maria Breda, Lucas Nogueira dos Santos Lyrio, Glycia Lima Fonseca e Adriano Nunes dos Santos.

Ao meu grande amigo Alberto Luiz Santana Santos – excelente torneiro mecânico, que colaborou bastante na montagem da aparelhagem experimental, manifesto também minha gratidão.

Às demais pessoas que, por lapso de memória, não foram aqui citadas, mas que contribuíram direta ou indiretamente para a viabilização desse trabalho, meu muito obrigado.

*“Deus nos admira não pelo que fazemos, mas sim pela quantidade
de amor que nós colocamos naquilo que fazemos”.*

(Madre Tereza de Calcutá)

RESUMO

O uso de reatores de leito fluidizado trifásicos no tratamento de efluentes tem sido objeto de estudo de vários pesquisadores em todo o mundo, devido a diversas vantagens sobre os processos convencionais. A imobilização de microrganismos na superfície de partículas sólidas inertes representa o principal aspecto responsável pelas elevadas taxas de remoção de substrato alcançadas nos processos que utilizam tal técnica. O presente trabalho trata de uma inovação de caráter operacional em relação aos reatores de leito fluidizado trifásicos, a qual consiste na superposição de dois mecanismos num mesmo reator: a fluidização de uma fase sólida mais densa que o efluente com a flutuação de uma fase sólida menos densa que o efluente, o que proporcionou a denominação “reator de leito fluidizado híbrido” (RLFH). Para verificar a aplicabilidade da técnica de tratamento fez-se uso de efluentes sintéticos à base de corantes têxteis diretos, macronutrientes (nitrogênio e fósforo) e outras substâncias coadjuvantes, capazes de proporcionar o crescimento adequado dos microrganismos. Os suportes inertes testados foram: o carvão ativo granulado, a borracha vulcanizada triturada, a argila expandida granulada, o polietileno de alta densidade e a espuma de poliuretano. Avaliou-se o comportamento do RLFH no tocante à hidrodinâmica, contemplando a dispersão axial e o tempo de residência - usando-se o modelo de Levenspiel e Bishop, além da fração volumétrica da fase dispersa. Estudou-se ainda o desempenho do reator na remoção da matéria orgânica - expressa em termos da demanda química de oxigênio (DQO), e remoção de cor do efluente - avaliada por via espectrofotométrica. Foram executados testes em regime de batelada e em regime contínuo, variando-se a vazão de ar, a vazão de efluente sintético, o tipo e a quantidade de suporte inerte no meio. Os resultados revelaram elevados graus de dispersão e retenção da fase gasosa (“holdup”). As eficiências de remoção de DQO foram superiores a 80% e as eficiências de remoção de cor foram da ordem de 80 %. O carvão ativo granulado, a borracha vulcanizada triturada e a espuma de poliuretano destacaram-se como os suportes inertes que produziram melhores resultados. A combinação do carvão ativo granulado (suporte inerte mais denso que o efluente) com a espuma de poliuretano (suporte inerte menos denso que o efluente) produziu melhores resultados que o uso do carvão ativo, isoladamente. A principal conclusão deste trabalho é que o RLFH apresenta melhor desempenho que os reatores de leito fluidizado convencionais, traduzindo-se numa nova alternativa para o tratamento de efluentes de natureza orgânica por via aeróbia, a exemplo dos efluentes têxteis, com a vantagem de ocupar menos área que as outras modalidades de processos aeróbios.

Palavras-chave: Reator de leito fluidizado, reator híbrido, suporte inerte, biodegradação de corantes.

ABSTRACT

The use of fluidized bed reactors for wastewater treatment has been studied for many researchers around the world, because of their advantages over the conventional processes. The immobilization of microorganisms on the surface of inert carriers is the main reason of high biodegradation rates inherent to the processes based on this technique. The present work shows an innovative operational issue in relation to the fluidized bed reactors due to the combination of two mechanisms in the same equipment: the fluidization of one solid phase heavier than the wastewater and the fluctuation of other solid phase lighter than the liquid phase, providing the denomination “hybrid fluidized bed reactor” (HFBR). Synthetic wastewater obtained through the mixing of macronutrient substances (containing nitrogen and phosphor) and other substances with specific role in the microorganisms growth was used to verify the appliance of this treatment technique. The inert carriers tested were: granulated activated carbon (GAC), triturated wheel rubber, granulated expanded clay, pellets of high density polyethylene and cubes of polyurethane foam. The hydrodynamic of the reactor was studied in terms of its axial dispersion and mean residence time – using the model of Levenspiel and Bishop, and the gas holdup. The behaviour of the HFBR was evaluated in terms of COD and colour removal efficiencies, both parameters measured through molecular absorption spectrophotometry. Batch and continuous runs were performed, varying the following parameters: air and wastewater flowrates, the type and the proportion of inert carrier. The results showed high axial dispersion and gas holdup. The COD and colour removal efficiencies were both of about 80%. Granulated activated carbon, triturated wheel rubber and polyurethane foam have provided the best performance to the process. Besides, the use of GAC-polyurethane foam combination yielded better results than the use of GAC as the only inert carrier. The main conclusion of this work is that the “hybrid fluidized bed reactor” has provided an improvement in relation to the conventional fluidized bed reactors, revealing a novel alternative to treat organic wastewater like textile effluents, in an aerobic way, with the advantage of occupying less area than the other kind of aerobic processes.

Keywords: Fluidized bed reactor, hybrid reactor, inert carriers, biodegradation of dyes.

CONTEÚDO

LISTA DE TABELAS	xix
LISTA DE FIGURAS	xxi
LISTA DE QUADROS	xxv
NOMENCLATURA.....	xxvii
INTRODUÇÃO	1
OBJETIVOS	5
CAPÍTULO I – REVISÃO BIBLIOGRÁFICA.....	7
1 – Histórico.....	8
2 – Tratamento Avançado de Efluentes Líquidos.....	10
3 – Principais Características dos Processos que Utilizam Biomassa Imobilizada.....	12
4 – Principais Aplicações dos Reatores com Biomassa Imobilizada.....	14
5 – O Suporte Inerte	16
6 - O Biofilme	18
6.1 - Dinâmica de Formação	19
6.2 - Estrutura e Composição.....	21
7 – Aspectos Hidrodinâmicos	24
7.1 - Dispersão Axial	24
7.1.1 - Regimes de Fluxo	25
7.2 – Fração Volumétrica da Fase Gasosa	30
7.2.1 - Tamanho das Bolhas	31
8 - Transferência de Massa	33
8.1 - Transferência de massa gás-líquido	36
8.2 - Transferência de Massa Líquido - Sólido.....	38
9 – Aspectos Gerais sobre Efluentes Têxteis.....	42
9.1 - Corantes Têxteis.....	42

9.2 - Biodegradação de Corantes	45
10 - Conclusões Parciais	52
CAPÍTULO II – DESCRIÇÃO DA APARELHAGEM EXPERIMENTAL	55
1 - O Reator de Leito Fluidizado Híbrido (RLFH)	56
2 - Princípio de funcionamento	61
CAPÍTULO III – SELEÇÃO DO SUPORTE INERTE	63
1 - Introdução.....	64
2 – Materiais e Metodologia para a Seleção de Suportes Inertes	65
3 – Análise dos Resultados	67
4 – Conclusões Parciais	70
CAPÍTULO IV – ESTUDO DA DISPERSÃO AXIAL	73
1 - Introdução.....	74
2 – Metodologia para o Estudo da Dispersão Axial	74
2.1 - O Modelo de Levenspiel e Bishop	75
2.2 – Planejamento Experimental	79
2.2.1 – Número de experimentos	79
3 – Análise dos Resultados Obtidos	80
3.1 - Efeito da Vazão de Ar	82
3.2 - Efeito do Teor de Sólidos.....	84
3.3 - Efeito da Vazão de Líquido.....	86
3.4 – Modelagem Matemática	89
4 – Conclusões Parciais	92
CAPÍTULO V – ESTUDO DA FRAÇÃO VOLUMÉTRICA DA FASE GASOSA.....	95
1 - Introdução.....	96
2 – Metodologia para Determinação da Fração Volumétrica da Fase Gasosa	96
3 – Análise dos Resultados	98
4 – Conclusões Parciais	100

CAPÍTULO VI - APLICAÇÃO DO RLFH AO ESTUDO DA BIODEGRADAÇÃO DE EFLUENTES TÊXTEIS	101
1 – Introdução	102
2 – Metodologia para o Estudo da Biodegradação de Efluentes Têxteis no RLFH.....	103
2.1 – Obtenção do Efluente	103
2.2 – Obtenção do Inóculo	105
2.3 – Execução dos Testes de Biodegradação	106
2.3.1 – <i>Varáveis Operacionais</i>	106
2.3.2 – <i>Testes Preliminares</i>	107
2.3.3 – <i>Testes de Biodegradação Usando Apenas um Tipo de Suporte Inerte</i>	108
2.3.4 – <i>Testes de Biodegradação com Dois Tipos de Suporte Inerte</i>	110
2.4 – Análise dos Parâmetros Físico-Químicos	110
2.4.1 – <i>Determinação da DQO</i>	111
2.4.2 – <i>Determinação da Concentração Residual de Corante</i>	111
2.4.3 – <i>Determinação do Teor de Oxigênio Dissolvido</i>	112
3 – Análise dos Resultados	112
3.1 – Resultados dos Testes Preliminares.....	112
3.2 – Resultados dos Testes de Biodegradação Usando Apenas um Tipo de Suporte Inerte	116
3.3 – Resultados dos Testes de Biodegradação com Dois Tipos de Suporte Inerte.....	127
4 – Conclusões Parciais	133
CONCLUSÕES GERAIS E SUGESTÕES PARA TRABALHOS POSTERIORES	137
REFERÊNCIA BIBLIOGRÁFICA.....	141
APÊNDICES.....	149
APÊNDICE A – Resultados dos Testes de Dispersão Axial	150
APÊNDICE B - Procedimento para Análise da DQO	199
APÊNDICE C – Curvas de Calibração para Determinação do Teor Residual de Corante	201

APÊNDICE D – Rotina para o Cálculo do Número de Dispersão Usando o Math CAD Professional 2000	203
APÊNDICE E – Correlação para o Gradiente Volumétrico do Topo do RLFH	204

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 - Comparação entre os principais processos de tratamento segundo o consumo de energia e a necessidade de área (adaptado de FAN, 1989)	14
Tabela 2 - Principais materiais utilizados como suporte em reatores de leitos móveis.....	17
Tabela 3 - Faixas de valores dos principais parâmetros para biofilmes com espessuras superiores a 500 μm segundo ZHANG e BISHOP (1994)	21
Tabela 4 - Faixas de valores dos principais parâmetros para biofilmes com espessuras inferiores a 500 μm segundo ZHANG e BISHOP (1994)	22
Tabela 5 - Composição típica de biofilmes presentes em redes de esgotos segundo LAZAROVA et al (1999).....	22
Tabela 6 – Culturas microbiológicas com ação sobre compostos aromáticos sulfonados	51
Tabela 7 - Características geométricas do reator	61
Tabela 8 – Materiais estudados para uso como suporte inerte	68
Tabela 9 – Resultados dos principais testes hidrodinâmicos no RLFH.....	80

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 - Classificação dos processos biológicos avançados segundo LAZAROVA e MANEN (1994).....	11
Figura 2 - Esquema da degradação aeróbica de resíduos orgânicos (adaptado de LIU e LIPTÁK, 1997).....	20
Figura 3 – Regimes de operação num reator de leito fluidizado trifásico segundo FAN (1989)	27
Figura 4 – Mecanismos de coalescência e quebra de bolhas segundo FAN (1989)	32
Figura 5 – Modelo físico para o estudo da transferência de massa no RLFH.....	34
Figura 6 –Estrutura de um azo-corante típico	43
Figura 7 – Estrutura do corante azul índigo	44
Figura 8 – Estrutura de um corante trifenilmetilênico.....	45
Figura 9 – Fotografia ilustrativa da aparelhagem experimental	56
Figura 10 – Esquema de separação das fases no topo do reator	58
Figura 11 – Detalhes do topo do reator.....	59
Figura 12 - Carvão ativo granulado (GAC).....	69
Figura 13 - Areia de aluvião	69
Figura 14 - Borracha vulcanizada triturada	69
Figura 15 - Polietileno.....	69
Figura 16 - Espuma de poliuretana (tipo 1).....	69
Figura 17 - Espuma de poliuretana (tipo 2).....	69
Figura 18 – Curva concentração de traçador <i>versus</i> tempo para um experimento típico	78
Figura 19 – Efeito da vazão de ar sobre o número de dispersão num teste com 1% de borracha e vazão de líquido igual a 0,109L/min	82
Figura 20 – Efeito da vazão de ar sobre o número de dispersão num teste com 2% de borracha e vazão de líquido igual a 0,109L/min	83
Figura 21 – Efeito da vazão de ar sobre o número de dispersão num teste isento de suporte inerte e com vazão de líquido de 0,546 L/min.....	83
Figura 22 – Efeito do teor de suporte inerte sobre o número de dispersão num teste com vazão de ar de 1,0 L/min e vazão de líquido de 0,109 L/min	84

Figura 23 – Efeito do teor de suporte inerte sobre o número de dispersão num teste com vazão de ar de 2,0 L/min e vazão de líquido de 0,546 L/min	85
Figura 24 – Efeito do teor de suporte inerte sobre o número de dispersão num teste com vazão de ar de 3,0 L/min e vazão de líquido de 0,109 L/min	85
Figura 25 – Efeito da vazão de líquido sobre o número de dispersão num teste com vazão de ar igual a 1,0 L/min e 1% (v/v) de borracha triturada	87
Figura 26 – Efeito da vazão de líquido sobre o número de dispersão num teste com vazão de ar igual a 2,0 L/min e 1% (v/v) de borracha triturada	87
Figura 27 – Efeito da vazão de líquido sobre o número de dispersão num teste com vazão de ar igual a 2,0 L/min e 2% (v/v) de borracha triturada	88
Figura 28 – Efeito da vazão de líquido sobre o número de dispersão num teste com vazão de ar igual a 3,0 L/min e 2% (v/v) de borracha triturada	88
Figura 29 – Curva de correlação empírica para o número de dispersão no RLFH	91
Figura 30 – Detalhe do dispositivo manométrico para medição da retenção da fase gasosa	97
Figura 31 – Correlação entre a vazão e a fração volumétrica da fase gasosa	99
Figura 32 – Curva de decaimento da DQO num reator do tipo “vaso agitado”	114
Figura 33 – Curva de decaimento da DQO num reator do tipo “lodo ativo” com aeração difusa... ..	116
Figura 34 – Teste de biodegradação com 2% de GAC usando efluente sintético à base de corante direto Guarany Azul Marinho 16	118
Figura 35 – Redução do teor de corante no teste com 2% de GAC usando efluente sintético à base de corante direto Guarany Azul Marinho 16	119
Figura 36 – Redução da DQO no teste com 2% de borracha triturada usando efluente sintético à base de corante direto Guarany Azul Marinho 16	120
Figura 37 – Redução do teor de corante no teste com 2% de borracha triturada e efluente sintético à base de corante direto Guarany Azul Marinho 16	121
Figura 38 - Redução da DQO no teste de biodegradação com 2% de borracha triturada usando efluente sintético à base de corante direto Guarany Azul Marinho 16 e cultura adaptada	123
Figura 39 - Redução do teor de corante no teste com 2% de borracha triturada usando efluente sintético à base de corante direto Guarany Azul Marinho 16 e cultura adaptada	124

Figura 40 – História da DQO num experimento com alimentação de efluente em regime intermitente com 2% de borracha e efluente à base de corante direto Guarany Azul Marinho 16	126
Figura 41 – Redução da DQO no teste de biodegradação com 1% de GAC e 0,5% de espuma de poliuretana, com efluente sintético à base do corante Palanil Azul Escuro 3 RT-CF ...	128
Figura 42 - Redução do teor de corante no teste de biodegradação com 1% de GAC e 0,5% de espuma de poliuretana, com efluente sintético à base do corante Palanil Azul Escuro 3 RT-CF	129
Figura 43 - Redução da DQO no teste com 1% de GAC e 0,5% de espuma, com efluente sintético à base do corante Palanil Azul Escuro 3 RT-CF e cultura adaptada.....	132
Figura 44 - Redução do teor de corante no teste com 1% de GAC e 0,5% de espuma, com efluente sintético à base do corante Palanil Azul Escuro 3 RT-CF e cultura adaptada	132
Figura 45 – Curva de calibração para determinação da DQO por via espectrofotométrica	200
Figura 46 – Curva de calibração para o corante Guarany Azul Marinho 16.....	201
Figura 47 – Curva de calibração para o corante Dystar Palanil Azul Escuro 3 RT-CF	202
Figura 48 – Curva de correlação para determinação da fração volumétrica da fase dispersa	204

LISTA DE QUADROS

Quadro 1 - Resumo dos principais processos de tratamento que utilizam reatores de leito fluidizado segundo FAN (1989)	15
Quadro 2 – Estruturas químicas de alguns azo corantes	46
Quadro 3 – Principais espécies associadas à biodegradação de corantes têxteis	48
Quadro 4 – Estruturas químicas de alguns metabólitos tóxicos derivados de azocorantes	50
Quadro 5 – Parâmetros experimentais utilizados no estudo da dispersão axial e da fração volumétrica da fase gasosa	79
Quadro 6 – Níveis das variáveis adotados nos experimentos ligados à hidrodinâmica	80
Quadro 7 – Resultados utilizados no cálculo da fração volumétrica da fase gasosa	99
Quadro 8 – Corantes utilizados e respectivas concentrações	107
Quadro 9 – Suportes inertes utilizados nos testes de biodegradação	107
Quadro 10 – Condições experimentais para o teste de biodegradação simulando um reator do tipo “vaso agitado”	113
Quadro 11 – Resultados obtidos no teste de biodegradação simulando um reator do tipo “vaso agitado em batelada”	114
Quadro 12 – Condições experimentais para o teste de biodegradação simulando um reator do tipo “lodo ativo”	115
Quadro 13 – Resultados obtidos no teste de biodegradação simulando um reator do tipo “lodo ativo”	115
Quadro 14 – Condições operacionais do teste de biodegradação 03	117
Quadro 15 – Resultados obtidos no teste de biodegradação 03	117
Quadro 16 – Condições operacionais do teste de biodegradação 04	119
Quadro 17 – Resultados obtidos no teste de biodegradação 04	120
Quadro 18 – Condições operacionais do teste de biodegradação 05	122
Quadro 19 – Resultados do teste de biodegradação 05	122
Quadro 20 – Condições operacionais do teste de biodegradação 06	125
Quadro 21 – Resultados do teste de biodegradação 06	125

Quadro 22 – Condições operacionais adotadas no teste de biodegradação 07	127
Quadro 23 – Resultados obtidos no teste de biodegradação 07	128
Quadro 24 – Condições operacionais adotadas no teste de biodegradação 08	130
Quadro 25 – Resultados obtidos no teste de biodegradação 08	131

NOMENCLATURA

Ar - número adimensional de Arquimedes

GAC – carvão ativo granulado

D – diâmetro interno do reator

d_B - diâmetro médio das bolhas

d_e , d_p - diâmetro médio equivalente das partículas

D_M - difusividade molecular do oxigênio no meio líquido

E - coeficiente de dispersão axial

FLVSS – filtrado do lodo do sedimentador secundário

Fr - número adimensional de Froude

g - aceleração da gravidade

H – altura do reator

k_L - coeficiente de transferência de massa do lado do líquido

k_{Lt} - coeficiente de transferência de massa para uma bolha isolada

k_s - coeficiente de transferência de massa líquido-sólido

n - índice de Richardson e Zaki

N – número de dispersão

Pe - número adimensional de Peclet

Pe_B - número adimensional de Peclet relativo à uma bolha esférica

r_e - raio equivalente da bolha

Re_L - número de Reynolds da fase líquida

Re_{mfo} - número de Reynolds mínimo de fluidização sólido-líquido

Re_t - número de Reynolds das partículas na condição de velocidade terminal

RLFH – reator de leito fluidizado híbrido

Sc - número adimensional de Schmidt

Sh - número adimensional de Sherwood

Sh_B - número adimensional de Sherwood relativo à uma bolha

St - número adimensional de Stanton

ST - sólidos totais

TDH - tempo espacial

TR – tempo de residência

u_B - velocidade de ascensão da bolha relativa ao líquido.

U_g - velocidade superficial da fase gasosa

U_i - velocidade terminal das partículas

U_L - velocidade superficial do líquido

U_{lmf} - velocidade mínima de fluidização trifásica (sólido-líquido-gás)

U_{lmfo} - velocidade mínima de fluidização do sistema sólido-líquido

v_L - velocidade de descolamento do líquido (“breakthrough liquid velocity”)

v_{Lo} - velocidade do líquido no eixo do reator

VSS - sólidos suspensos voláteis

We_L - número adimensional de Weber da fase líquida

α - área interfacial gás-líquido

ε - porosidade do leito na condição limite da velocidade do gás

ϕ_B - fração volumétrica da borracha triturada

ϕ_g - fração volumétrica da fase gasosa

ϕ_L - fração volumétrica da fase líquida

ϕ_P - fração volumétrica de polietileno

ϕ_s - fração volumétrica global da fase sólida

μ_B - viscosidade dinâmica efetiva do sistema líquido-sólido

μ_g - viscosidade dinâmica da fase gasosa

μ_L - viscosidade dinâmica do líquido

ν_L - viscosidade cinemática do líquido

ρ_B - massa específica da mistura sólido-líquido

ρ_g - massa específica da fase gasosa

ρ_L - massa específica da fase líquida

ρ_s - massa específica da fase sólida

σ - tensão superficial do líquido.

INTRODUÇÃO

O cenário ambiental global revela um quadro preocupante no tocante ao modelo de desenvolvimento econômico adotado pelos países, no qual a sustentabilidade na relação do homem com o meio ambiente ainda não atingiu um estágio de evolução capaz de garantir a sobrevivência das futuras gerações.

A implantação de novos empreendimentos nem sempre vem precedida de um planejamento que contemple a inserção das variáveis ambientais nos projetos. Como conseqüências diretas desse descaso ocorrem os impactos ambientais que se manifestam na forma de poluição/contaminação dos atributos ambientais, com seus efeitos deletérios sobre a natureza, sobre a qualidade de vida do homem e de toda a biodiversidade.

No Brasil, de acordo com dados do BIRD, os esgotos domésticos respondem por cerca de 85% da poluição das águas e os efluentes industriais são responsáveis pelos outros 15%, aproximadamente.

Devido ao elevado grau de importância da indústria têxtil no contexto socioeconômico brasileiro, somando cerca de 5.000 indústrias no setor (dados referentes ao ano de 1999), assim distribuídas: 11% de grande porte, 21% de pequeno, e 68% como micro-empresas, e por serem os efluentes têxteis bastante críticos em relação ao tratamento biológico, optou-se pela aplicação do processo em estudo a tal tipo de efluente.

De acordo com ROBINSON et al (2001), existem mais de 100.000 corantes comercialmente disponíveis, cuja produção global é da ordem de 700.000 ton/ano. No Brasil, o consumo anual de corantes atinge cerca de 26.500 ton (KUNZ et al, 2002).

Além disso, essa modalidade industrial é tipicamente uma das maiores consumidoras de água, tendo em vista que maior parte dos seus processos ocorre por via úmida. De acordo com CONCHON (1999), na década de 1980, devido à quase inexistência de pressões protecionistas e conservacionistas sobre o uso da água, a geração de efluentes nessa modalidade industrial atingia cerca de 400 L/kg de produto acabado. O fenômeno da globalização e a intensificação das exigências ambientais, motivaram a redução de custos e a concomitante redução da geração de efluentes. Atualmente, as taxas de geração situam-se na faixa de 50 a 100 L de efluentes por quilograma de produto.

Do exposto, vê-se que, apesar da tecnologia do tratamento de efluentes ter-se desenvolvido bastante nas últimas décadas, ainda há muito por se fazer, no sentido de minimizar os efeitos da poluição por despejos domésticos e industriais.

O processo de tratamento proposto no presente trabalho configura-se numa alternativa aplicável, em tese, a qualquer empreendimento que gere efluentes de natureza orgânica, por exemplo: indústrias de pequeno e médio portes, condomínios residenciais, centros comerciais, entre outros. Seu princípio de funcionamento está baseado nos reatores de leito fluidizado com biomassa imobilizada em materiais sólidos inertes, visando aumentar a quantidade de microrganismos presentes por unidade de volume do reator, aumentando assim a sua capacidade de biodegradação.

O desenvolvimento de um processo de tratamento completo abrange vários aspectos, desde a montagem do equipamento em escala de laboratório até a transformação do mesmo numa planta em escala industrial. O escopo dos trabalhos inerentes a esta pesquisa contemplou a construção do equipamento em escala de laboratório, a seleção de materiais para uso como suportes inertes - concomitante com o estudo da hidrodinâmica do sistema, e a aplicação do processo ao tratamento de efluentes contendo corantes têxteis, simulando uma situação real.

Dentre os objetivos do trabalho merece destaque a inovação operacional introduzida no processo de leito fluidizado convencional, visando a obtenção de um equipamento híbrido capaz de operar com duas fases sólidas, ambas atuando como suportes inertes para a fixação de biomassa, incrementando assim a capacidade de remoção de substrato do sistema.

OBJETIVOS

O objetivo geral do presente trabalho de tese foi o desenvolvimento de um reator de leito fluidizado trifásico híbrido, capaz de conciliar a fluidização convencional com uma fase sólida flutuante, aplicável ao tratamento de efluentes líquidos, visando alcançar uma maior capacidade de remoção de matéria orgânica por unidade de volume do reator.

Os objetivos específicos do trabalho foram os seguintes:

- Construir um reator de leito fluidizado para proporcionar o desenvolvimento da parte experimental do trabalho.
- Selecionar materiais com propriedades capazes de proporcionar boa fluidização do meio, boa fixação de microrganismos e quimicamente inertes frente aos demais constituintes do meio, para serem utilizados como suporte inerte.
- Estudar a hidrodinâmica do reator, de modo a caracterizar a sua capacidade de mistura em termos dos parâmetros dispersão axial e retenção da fase gasosa.
- Viabilizar a operação do sistema com duas fases sólidas inertes, de modo a alcançar uma melhor distribuição de sólidos no reator, através da seleção de materiais com densidades e granulometria adequadas.
- Obter modelos matemáticos envolvendo os parâmetros hidrodinâmicos do reator.
- Estudar a aplicação do reator de leito fluidizado híbrido (RLFH) ao tratamento de efluentes têxteis, mostrando sua maior eficiência na remoção de matéria orgânica que os reatores de leito fluidizado convencionais.

CAPÍTULO I – REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

1 – Histórico

Um dos primeiros registros sobre processos de tratamento biológico de efluentes data do ano de 1843, em Hamburgo, na Alemanha, aplicado a esgotos sanitários. Os EUA deram início ao seu primeiro sistema de esgoto no ano de 1855, na cidade de Chicago (QASIM, 1986). ROGALLA e HARREMOES (1994) fazem referência a filtros percoladores ou filtros biológicos (“trickling filters”) construídos na Alemanha, na década de 1870. No início do Século XX, esta técnica foi a mais comumente utilizada para o tratamento de efluentes líquidos.

Por volta de 1914, foi patenteada na Inglaterra uma técnica intitulada “*wastewater treatment without filters*”, que introduziu a técnica dos lodos ativos, a qual veio substituir os antigos filtros biológicos, predominando durante a primeira metade do século. Em 1955, Le François utilizou pela primeira vez a técnica “*air-lift*” em reatores biológicos (WOOD e THOMPSON, 1987).

Na década de 70, nos EUA, a ECOLOTROL® patenteou uma nova técnica de tratamento utilizando biofilmes suportados em leitos fluidizados (ROGALLA e HARREMOES, 1994; SUTTON e MISHRA, 1994). Através da combinação dos princípios do reator de leito fluidizado com a técnica “*air-lift*”, foram desenvolvidos os reatores “*air-lift*” com biofilme suportado em materiais sólidos suspensos, os quais são atualmente objeto de estudo de pesquisadores em vários países (HEIJNEM et al, 1993; DIRKZWAGER et al, 1993; OUYANG e LIAW, 1994; LAZAROVA e MANEM, 1994; TIJHUIS et al, 1994).

Nos últimos anos, os maiores avanços na área do tratamento biológico de efluentes líquidos foram alcançados através de processos que utilizam biofilmes suportados em materiais inertes particulados. Tais processos apresentam como principais vantagens, em relação aos processos convencionais, a alta concentração de biomassa e a reduzida necessidade de área para sua implantação. Além disso, as elevadas eficiências na remoção de DBO e de nutrientes têm contribuído para colocar esta modalidade de tratamento numa posição de destaque.

A evolução da tecnologia empregada no tratamento de efluentes envolve basicamente três fases (segundo ROGALLA e HARREMOES, 1994 e ECKENFELDER e GRAU, 1992):

- **Primeira fase** - As técnicas estiveram voltadas para o *tratamento primário*.
- **Segunda fase** - Surgiram os *processos de tratamento secundários*-processos biológicos aeróbios e anaeróbios.
- **Terceira fase** - Deu-se ênfase à otimização e ao controle dos processos. Surgiram os primeiros processos de *tratamento terciário*.
- **Situação atual** - As tendências atuais e futuras apontam para os *processos de tratamento biológicos avançados*, visando principalmente a reciclagem de água, a redução da necessidade de área e a descentralização dos processos.

Recentemente, alguns pesquisadores publicaram trabalhos enfatizando a reutilização de águas residuárias de banhos, para uso no transporte de dejetos em descargas de aparelhos sanitários, após sofrerem um tratamento simplificado (DIXON et al, 1999; VAN DER HOOK et al, 1999)

Nos últimos anos o tratamento de efluentes líquidos em reatores com leitos móveis tem atraído a atenção de vários pesquisadores, em diversos países do mundo. O desenvolvimento dos primeiros processos baseados nessa técnica teve início na década de 1970 (SUTTON e MISHRA, 1994).

O princípio de funcionamento dos reatores de leitos móveis, para o tratamento de efluentes líquidos envolve a remoção de contaminantes orgânicos e inorgânicos pelos microorganismos imobilizados na superfície das partículas sólidas, formando uma película de biomassa, aqui denominada por biofilme. A presença de sólidos inertes no reator aumenta o teor de biomassa ativa em relação aos processos convencionais, promovendo taxas de degradação mais elevadas e proporcionando uma significativa redução na área necessária à implantação dos processos.

2 – Tratamento Avançado de Efluentes Líquidos

Os processos tratados neste capítulo são atualmente denominados de **processos biológicos avançados**, os quais estão sendo largamente utilizados com diferentes finalidades, destacando-se a remoção de DBO, a nitrificação e a remoção de contaminantes específicos presentes em efluentes líquidos domésticos e industriais.

A grande maioria dos processos biológicos avançados utilizam biofilmes suportados em leitos de materiais inertes móveis. LAZAROVA e MANEM (1994) propõem uma classificação desses processos, a qual encontra-se ilustrada na Figura 1.

O ramo esquerdo da Figura 1 contempla os processos de lodos ativos e suas modificações, sem, no entanto, compreender o uso de materiais inertes particulados como meio para a formação de biofilmes. A delimitação do objeto de estudo do presente trabalho envolve apenas os processos que utilizam cultura imobilizada em leitos móveis, com movimento de mistura proporcionado pela corrente gasosa e/ou pela corrente líquida.

Nesta categoria estão incluídos os reatores trifásicos dos tipos: leito turbulento, "air-lift", leito fluidizado e leito agitado, de acordo com o exposto no item anterior. As principais características destes processos são:

- Sistemas trifásicos (sólido-líquido-gás);
- Substrato complexo em termos de composição e variação de tamanho das partículas;
- Microbiota diversificada - cultura microbiológica "selvagem", que cresce na forma de películas aderentes às partículas sólidas, produzindo os biofilmes;
- Elevadas concentrações de biomassa, que proporcionam altas taxas de degradação do substrato e, conseqüentemente, grande economia de área.

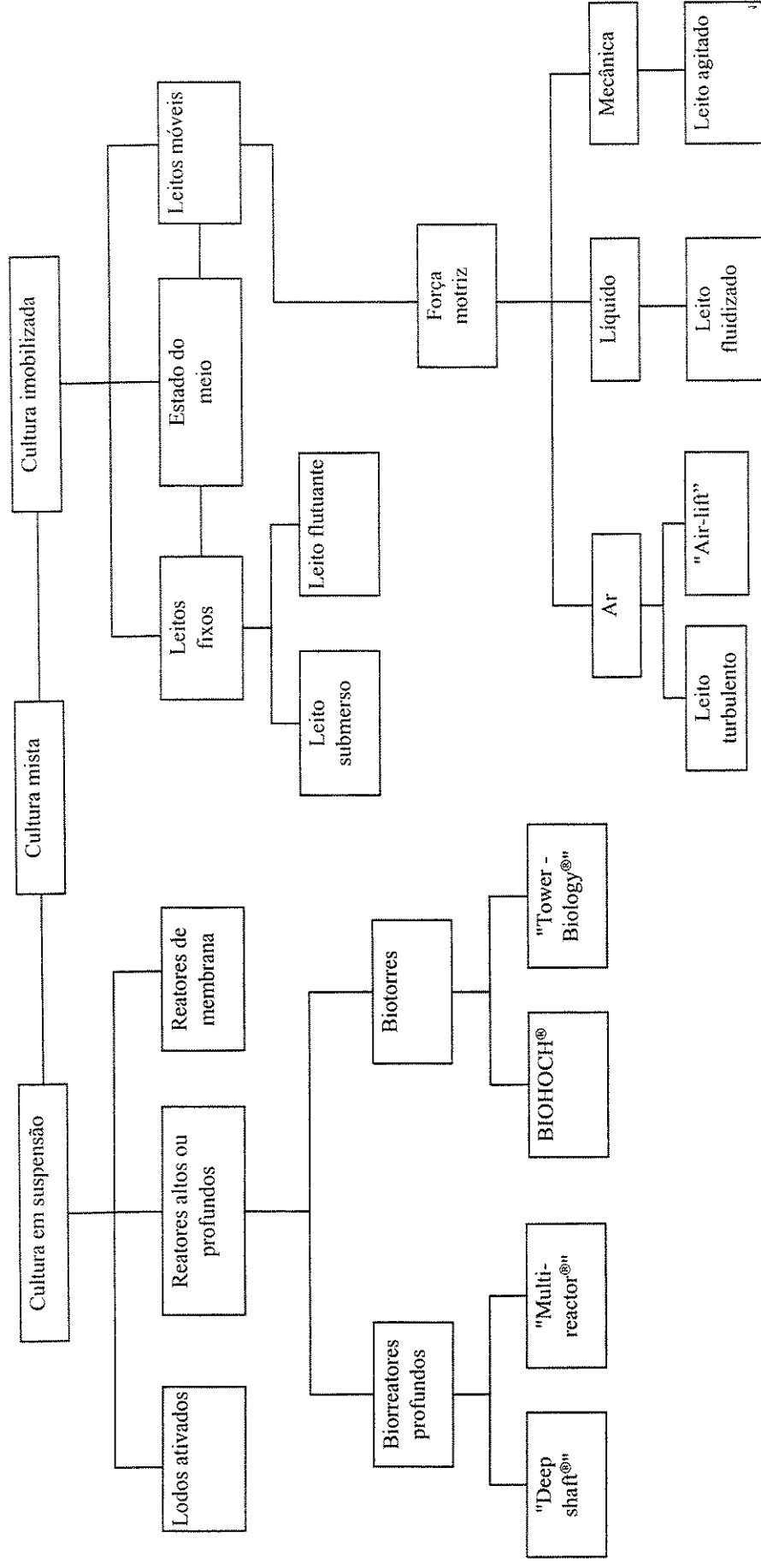


Figura 1 - Classificação dos processos biológicos avançados segundo LAZAROVA e MANEN (1994)

3 – Principais Características dos Processos que Utilizam Biomassa Imobilizada

Os processos biológicos avançados para o tratamento de efluentes líquidos utilizam microorganismos imobilizados em suportes inertes. Esta tecnologia combina os melhores aspectos dos lodos ativos com o que há de melhor dos antigos filtros percoladores (BIGNAMI et al, 1991). As principais vantagens constatadas foram as seguintes:

- A concentração de biomassa é da ordem de 20-40 kg/m³, cerca de 10 vezes maior do que as concentrações reinantes nos processos convencionais;
- A área necessária é bastante reduzida (cerca de 10 % da área exigida pelos processos convencionais), devido à verticalização do processo;
- Flexibilidade perante as flutuações de vazão, composição e concentração;
- Habilidade na decomposição de um largo número de compostos orgânicos, bem como na eliminação de nitrogênio, fósforo, enxofre, dentre outras substâncias;
- Flexibilidade quanto às configurações geométricas e modo de operação;
- As eficiências alcançadas são elevadas;
- Não apresenta problemas de maus odores, pois o processo é aeróbico;
- A produção de biomassa excedente é pequena, devido à sua elevada idade. Tal aspecto deve-se ao fato da biomassa estar aderente ao suporte inerte;
- Não exige a recirculação de lodo;

- Os problemas de ruído podem ser contornados, uma vez que a planta pode ser subterrânea ou protegida por uma barreira acústica;
- As taxas de transferência de massa são altas, devido à elevada turbulência do meio e à reduzida espessura do biofilme, que reduz as limitações difusionais internas (LAZAROVA e MANEM, 1994);
- Baixos tempos espaciais (cerca de 1,5 - 2 h);
- Não há escoamento em caminhos preferenciais nem problemas de curto-circuito;
- O reator pode possuir altura (ou profundidade) elevada. Com isso, a pressão hidrostática aumenta a solubilidade do oxigênio no meio e proporciona um maior tempo de contato gás - líquido (DIRKZWAGER et al, 1993);
- As taxas de nitrificação são elevadas, em comparação com os demais processos (LAZAROVA e MANEN, 1994);
- Podem ser transformados em “kits” para utilização residencial (IMURA et al, 1995).

Como desvantagens dos processos de leitos móveis, destacam-se:

- Construção e operação sofisticadas devido aos dispositivos de aeração e de distribuição de fluxo (SUTTON e MISHRA, 1994);
- Consumo de energia relativamente elevado.

A Tabela 1 dá uma idéia geral do consumo de energia e da necessidade de área dos processos de tratamento de efluentes líquidos mais conhecidos.

Tabela 1 - Comparação entre os principais processos de tratamento segundo o consumo de energia e a necessidade de área (adaptado de FAN, 1989)

Processo	Consumo de energia (kW.h/kg DBO)	Área necessária (m ² .dia/kg DBO)
Filtros percoladores convencionais (leito rochoso)	0,3 – 0,5	2,5
Valos de oxidação	0,6 – 1,1	2,5
Contatores biológicos rotativos (RBC's)	0,4 – 0,5	1,1
Filtros percoladores de altas taxas (leito de material sintético)	0,5 - 1,0	0,2
Lodo ativo convencional	0,8 – 2,0	0,1
Leito fluidizado convencional	1,0 - 2,0	0,02
Reator de poço profundo ("Deep shaft"®)	1,7 – 3,0	0,005

Analisando-se os dados da Tabela 1, nota-se que quanto maior a economia de área maior o consumo de energia. Encontram-se em destaque os dados relativos aos processos de lodo ativo e de leito fluidizado. Com relação ao consumo de energia, ambos são estatisticamente iguais, porém, no que concerne à necessidade de área, o processo de leito fluidizado leva uma grande vantagem. Associado a este fato deve-se levar em conta outros aspectos, como a capacidade de remoção de nutrientes, os quais não estão sendo contemplados nesta análise.

4 – Principais Aplicações dos Reatores com Biomassa Imobilizada

A literatura especializada revela a existência de vários tipos de reatores, alguns em escala industrial e outros em escala piloto ou de laboratório, operando com efluentes líquidos reais ou sintéticos, cujos objetivos principais são a remoção de DBO, de nutrientes ou de contaminantes específicos presentes em efluentes domésticos e industriais.

O Quadro 1 apresenta um resumo dos principais processos desenvolvidos, segundo FAN (1989).

Os dados do Quadro 1 revelam a habilidade dos reatores de leito fluidizado para o tratamento de uma diversidade de tipos de efluentes, com eficiências geralmente elevadas.

Quadro 1 - Resumo dos principais processos de tratamento que utilizam reatores de leito fluidizado segundo FAN (1989)

Tipo de reator	Suporte inerte	Tipo de efluente	Condições operacionais	Efic. na remoção de DBO (%)
Leito fluidizado convencional D = 14,5 cm; H = 300 cm V = 49,5 L	Areia de quartzo d = 280-900 μm	Efluente de frigorífico DBO = 97,2-300 mg/L	Q = 131-148 L/h Veloc. do líquido, U_l = 61 - 63,5 m/h Conc. de biomassa: 6,2-7,7 g VSS/L	60,6 - 82,8
Leito fluidizado convencional D = 8 cm; H = 295 cm V = 14,8 L	Areia de quartzo d = 575 μm % de sólidos = 20	Esgoto doméstico DBO = 82-199,6 mg/L	Q = 12,9-24 L/h TDH = 32 - 51,6 min	70 - 86,2
Leito fluidizado convencional D = 5 cm; H = 240 cm V = 8,1 L	Carvão ativo granulado d = 272 μm % de sólidos = 11,2	Efluente artificial (fenol) DBO = 100 - 120 mg/L	Q = 14,4 - 17,3 L/h Veloc. do líquido, U_l = 61 - 63,5 m/h Veloc. do gás, U_g = 9 m/h	100
Leito fluidizado convencional D = 5,4 cm; H = 138,5 cm V = 3,1 L	Areia d = 390 μm % de sólidos = 9,15	Efluente artificial (glucose) DBO = 80 mg/L	Veloc. do líquido, U_l = 7,9 - 18 m/h Veloc. do gás, U_g = 0 - 3,96 m/h Conc. de biomassa: 30 - 40 g VSS/L	87
"Air - lift" D = 30 cm; H = 250 cm V = 180 L	Carvão ativo granulado # 20 - 40 mesh % de sólidos = 20	Efluente doméstico DBO = 30 - 150 mg/L	TDH = 0,58 - 1,5 h Conc. de biomassa: 6 - 7 g VSS/L	>90
"Air - lift" D = 40 cm; H = 700 cm V = 870 L	Areia d = 200 - 350 μm % de sólidos = 20	Efluente doméstico DBO = 40 - 250 mg/L	TDH = 0,58 - 2,17 h Conc. de biomassa: 14 - 15 g VSS/L Teor de OD = 2 - 3 mg/L	>90
"Air - lift" D = 50 cm; H = 300 cm V = 500 L	Areia d = 120 - 320 μm % de sólidos = 10	Efluente do process. de pescado DBO = 790 mg/L	Conc. de biomassa: 6 g VSS/L	94 - 97
"Air - lift" V = 114 m ³	Areia d = 150 - 300 μm % de sólidos = 10	Efluente de indústria de papel DBO = 1000 mg/L	Q = 2000 m ³ /d Conc. de biomassa: 6 g VSS/L TDH = 4,1 h	>80

5 – O Suporte Inerte

A principal vantagem dos processos que utilizam biofilmes imobilizados em suportes inertes sobre os processos convencionais é a quantidade de biomassa presente no sistema (HEIJNEM et al, 1993).

De acordo com TIJHUIS et al (1994), HEIJNEM et al (1993), DIRKZWAGER et al (1993), TSUBONE et al (1992), as principais características desejáveis do suporte são:

- A superfície das partículas deve ser rugosa, para proporcionar uma maior aderência entre o biofilme e o suporte;
- O suporte deve ser facilmente fluidizável. Para materiais com densidade elevada, o diâmetro das partículas deve ser convenientemente reduzido, a fim de evitar problemas na fluidização;
- O material deve apresentar uma densidade superior à da água, para evitar que as partículas flutuem, prejudicando a fluidização do meio e impedindo a recirculação da fase sólida no sistema;
- O material deve ter boas propriedades mecânicas, de modo a resistir principalmente à abrasão;
- O material deve ser quimicamente inerte frente aos demais componentes do sistema;
- O material deve ser de baixo custo.

A literatura cita o uso de materiais como areia e partículas de basalto (HEIJNEM et al, 1993), carvão ativo (SUTTON e MISHRA, 1994), peças dos tipos Kaldness® e peças de polietileno de alta densidade - PEAD (RUSTEN et al, 1994).

A Tabela 2 resume informações sobre materiais utilizados como suporte em reatores desenvolvidos por alguns pesquisadores da área, com base na técnica "air-lift".

Tabela 2 - Principais materiais utilizados como suporte em reatores de leitos móveis

SUORTE	DIÂMETRO (mm)	DENSIDADE	CONC. (% v/v)	REFERÊNCIAS
Partículas de areia	0,20	2,65	10	HEIJNEM et al (1993); DIRKZWAGER et al (1993).
Partículas de Basalto	0,26	3,00	5	HEIJNEM et al (1993); DIRKZWAGER et al (1993); TIJHUIS et al (1994).
Partículas de carvão ativo granulado (GAC)	0,40-0,59	1,50	Falta dado	COELHO et al (1992); OUYANG e LIAW (1994).
Cilindros de polietileno ocos	10	0,95	5	RUSTEN et al (1994).
Partículas de polímero	2,7	1,18	Falta dado	LAZAROVA e MANEN (1994)

Das características dos suportes inertes listadas anteriormente, excetuando-se a última, todas exercem influência direta sobre a eficiência do processo de tratamento, uma vez que a formação dos biofilmes depende fortemente das características do material usado como suporte e das condições hidrodinâmicas do sistema.

Para ilustrar a influência das propriedades do suporte sobre o funcionamento do sistema, um estudo feito por Heijnem durante o seu trabalho de tese de PhD, em 1984, intitulado *“Biological Industrial Wastewater Treatment Minimizing Production and Maximizing Biomass Concentration”*, verificou que, para uma melhor difusão do oxigênio através do biofilme, sua espessura não deve ser maior que 150 μm . Este parâmetro é controlado pelas condições hidrodinâmicas do meio. Em seu trabalho, Heijnem postulou o seguinte: *“Em reatores com mistura perfeita, só haverá uma boa formação dos biofilmes se o tempo espacial for inferior ao inverso da máxima taxa de crescimento dos mesmos”* (HEIJNEM et al, 1993).

A explicação dada para tal hipótese foi a seguinte: se o tempo espacial for elevado, poderá haver um demasiado crescimento da quantidade de biomassa em suspensão, provocando uma escassez de substrato para os microorganismos imobilizados nos biofilmes. Neste caso, haverá um aumento na taxa de desprendimento dos biofilmes. Por outro lado, se o tempo espacial for baixo, há o favorecimento do arraste da biomassa excedente em suspensão, pela ação da

corrente líquida. Tal aspecto é favorável à manutenção dos biofilmes, pois é maior a disponibilidade de substrato para os microorganismos presentes nos biofilmes (TIJHUIS et al, 1994).

Além do controle do tempo de retenção hidráulica, a abrasão entre as partículas é também responsável pelo controle da espessura do biofilme.

A quantidade de biomassa acumulada no reator depende diretamente de dois fatores: da superfície total do suporte e da espessura do biofilme. Conforme já discutido anteriormente, a espessura ótima dos biofilmes, no que diz respeito à penetração de oxigênio, é de cerca de 0,1 mm. Assim, supondo-se que a espessura do biofilme seja mantida em torno deste valor, a quantidade de biomassa passa a depender apenas da superfície específica do suporte e da sua fração no sistema.

HEIJNEM et al (1993) afirmam que, para um material com propriedades semelhantes à da areia, o diâmetro ótimo das partículas deve ser de 0,2 mm e a fração volumétrica da ordem de 10% (v/v). Diâmetros inferiores dificultam a separação das fases por sedimentação, aumentando as perdas por arraste. Por outro lado, diâmetros de partículas elevados reduzem a área superficial e a quantidade de biomassa no reator.

A concentração de suporte inerte no sistema influencia outros parâmetros operacionais. A retenção da fase gasosa ("holdup") sofre uma pequena redução com o aumento da fração de sólidos inertes no sistema (HEIJNEM et al, 1993). A velocidade de circulação do líquido também sofre redução quando a concentração volumétrica de partículas de suporte aumenta. No entanto, este assunto ainda carece de informações adicionais, principalmente relativas à fração volumétrica da fase gasosa e à transferência de massa no sistema.

6 - O Biofilme

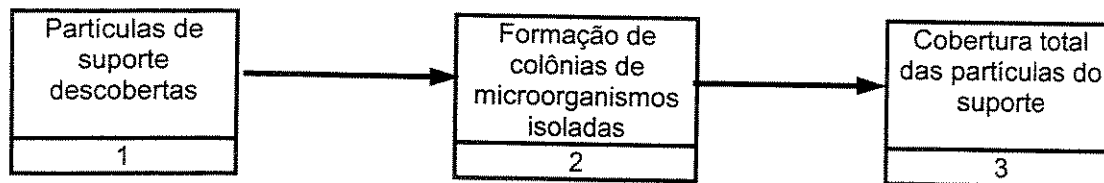
O biofilme é uma camada de matéria orgânica que se desenvolve aderente a uma superfície sólida, denominada **suporte inerte**. Especialmente

para os processos cujo princípio de funcionamento baseia-se na fluidização do meio, é necessário que o suporte apresente-se na forma de partículas com tamanhos apropriados, de modo a facilitar a operação.

Os biofilmes são essencialmente compostos por biomassa celular (microorganismos ativos) e por polímeros extracelulares (exopolímeros). [LAZAROVA et al (1994); ZHANG et al (1994)]. Segundo TAVARES et al (1995), os exopolímeros, especialmente os exopolissacarídeos, desempenham um importante papel na formação e no crescimento dos biofilmes, sobretudo devido à provável contribuição destas substâncias na adesão entre o biofilme e o suporte inerte.

6.1 - Dinâmica de Formação

A dinâmica de formação dos biofilmes pode ser dividida em três estágios, segundo TIJHUIS et al (1994); a saber:



KOCH et al (1991) constataram a existência de colônias de microorganismos isoladas, desenvolvidas nas fissuras e ranhuras das partículas do suporte inerte, 19 horas após a inoculação dos mesmos. Cerca de 10 dias depois, quase toda a superfície das partículas apresentava-se coberta pelo biofilme.

A fase de formação dos biofilmes exige cuidados operacionais, a fim de evitar o desprendimento do mesmo da superfície das partículas do suporte. Quando a operação do reator atinge o estado estacionário, há uma tendência ao equilíbrio dinâmico entre as taxas de crescimento e de desprendimento dos biofilmes. No entanto, há casos anômalos onde os biofilmes podem aumentar demasiadamente de espessura ou nem sequer se formar.

Evidentemente, a própria natureza do processo de biodegradação implica no crescimento e na morte dos microrganismos, conforme o esquema representativo da biodegradação aeróbia mostrado na Figura 2.

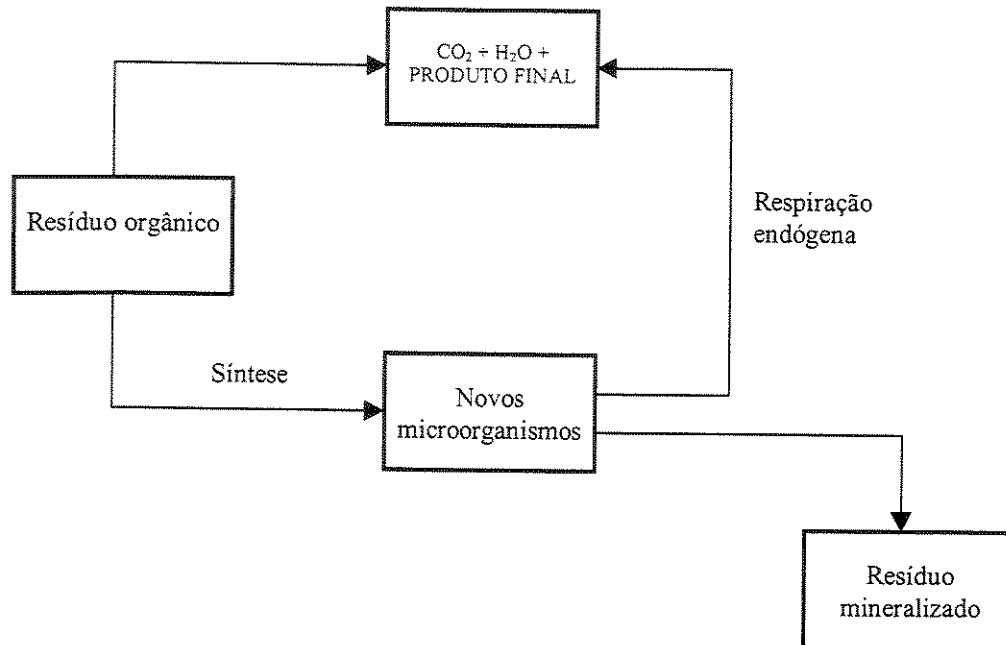


Figura 2 - Esquema da degradação aeróbica de resíduos orgânicos (adaptado de LIU e LIPTÁK, 1997)

6.2 - Estrutura e Composição

Os biofilmes são materiais de natureza complexa quanto à sua composição e estrutura. ZHANG e BISHOP (1994), utilizaram um reator RDBR ("rotating drum biofilm reactor"), no qual foram cultivados microorganismos de natureza autotróficas e heterotróficas, que estão presentes na estrutura dos biofilmes. As tabelas 3 e 4 resumem as principais características dos biofilmes, em função da espessura e da profundidade.

As técnicas utilizadas para a caracterização dos biofilmes quanto à sua composição e atividade são, segundo RITMANN (1999):

- Testes genéticos, específicos para diferentes microorganismos presentes em comunidades complexas, baseados na análise do DNA e RNA;
- Testes de determinação das funções metabólicas, a partir de reações a determinadas substâncias;
- Micro-sensores capazes de revelar o perfil de concentração de uma espécie química no biofilme;
- Microscopia eletrônica de varredura, capaz de revelar a estrutura dos biofilmes em seu estado natural;
- Modelagem matemática para prever a dinâmica de formação dos biofilmes.

Tabela 3 - Faixas de valores dos principais parâmetros para biofilmes com espessuras superiores a 500 μm segundo ZHANG e BISHOP (1994)

Parâmetro	Faixa de variação	
	Camada superficial	Camada interna
Biomassa viva ¹	72 - 86 %	31 - 45 %
Fração de bactérias ativas ²	82 - 89 %	5 - 11 %
Porosidade	83 - 92 %	57 - 64 %
Raio médio dos poros	1,2 - 3,4 μm	0,2 - 0,47 μm

¹ Calculado através da relação entre a biomassa viva e a biomassa total.

² Obtido segundo CLESCERI et al (1998).

Tabela 4 - Faixas de valores dos principais parâmetros para biofilmes com espessuras inferiores a 500 μm segundo ZHANG e BISHOP (1994)

Parâmetro	Faixa de variação	
	Camada superficial	Camada interna
Biomassa viva	72 - 86 %	31 - 45 %
Fração de bactérias ativas	83 - 86 %	57 - 63 %
Porosidade	70 - 75 %	35 - 44 %

A densidade dos biofilmes aumentou de 8 - 20 (mg de ST/ cm^3 de biofilme), nas camadas mais externas, para cerca de 94 a 103 (mg de ST/ cm^3 de biofilme), nas camadas mais internas. Tais resultados foram observados analisando-se biofilmes com espessuras variando na faixa de 370 a 1420 μm . Já os biofilmes de espessuras inferiores a 240 μm (aqueles que mais interessam aos processos aeróbicos) apresentaram densidades variando de 29 a 34 (mg de ST/ cm^3 de biofilme), nas camadas mais externas, para cerca de 126 a 147 (mg de ST/ cm^3 de biofilme), nas camadas mais internas.

LAZAROVA et al (1999) estudaram a composição dos biofilmes que se desenvolvem em redes de esgotos e constataram que cerca de 70 - 98 % da matéria orgânica total presente nos biofilmes está concentrada nas camadas superficiais. A Tabela 5 apresenta uma composição típica dos biofilmes por eles estudados.

Tabela 5 - Composição típica de biofilmes presentes em redes de esgotos segundo LAZAROVA et al (1999)

PARÂMETRO	QUANTIDADE RELATIVA	OUTROS ASPECTOS RELEVANTES
Proteínas	25 %	Apenas cerca de 7 a 29 % do total está presente na biomassa intracelular.
Substâncias húmicas	16 %	Presentes apenas nos exopolímeros
Polissacarídeos	7 %	Cerca de 70% dessa quantidade encontra-se no material extracelular
DNA e ácido urônico	1%	Presente apenas nos exopolímeros

Um estudo mais recente revelou que as proteínas são o principal constituinte dos biofilmes, respondendo por cerca de 40 % da sua massa total (LAZAROVA et al, 1999).

Ainda com relação à espessura dos biofilmes, TIJHUIS et al (1994) sugerem que, para se alcançar eficiências de degradação satisfatórias, a espessura média dos biofilmes não deve exceder os 150 μm . Este aspecto está intimamente associado à difusão de oxigênio através do biofilme, que, de acordo com LOGAN e HERMANOWICZ (1986), atinge profundidades na faixa de 100 a 150 μm .

Do exposto, biofilmes com espessuras na faixa mencionada são ideais para processos aeróbicos, sob dois aspectos: como o oxigênio só penetra cerca de 100 μm (0,1 mm), se o biofilme apresentar uma espessura comparável e as condições de aeração forem boas, descarta-se praticamente a possibilidade de ocorrência de reações anaeróbicas. Por outro lado, biofilmes com grandes espessuras tendem a conferir uma redução na sua densidade, podendo provocar problemas na fluidização do meio, bem como intensificar o processo de desprendimento dos mesmos.

LAZAROVA et al (1994), baseados em estudos anteriores de vários pesquisadores, apresentaram uma comparação entre as estruturas de biofilmes produzidos em diversos processos, expressa em termos da razão entre o teor de proteína total (TP) e a quantidade de exopolissacarídeos (EPS) nos biofilmes.

Valores elevados da relação TP/EPS indicam fragilidade dos biofilmes correspondentes. Os reatores de leito fixo e de leito fluidizado exibiram valores dessa relação na faixa de 5 a 11. Ao contrário, nos processos com turbulência mais elevada, a exemplo dos reatores "air-lift", os valores desse parâmetro situaram-se na faixa de 0,5 a 3,0. Confirmou-se, então, uma hipótese de que, nos processos de leito móvel, a forte turbulência causada pelas elevadas velocidades das fases líquida e gasosa induzem um aumento na secreção de exopolissacarídeos pelos biofilmes. Além disso, esta explicação veio reforçar um aspecto já discutido anteriormente, o qual associa a intensidade da aderência entre os biofilmes e as partículas do suporte à quantidade de exopolissacarídeos produzida.

7 – Aspectos Hidrodinâmicos

7.1 - Dispersão Axial

O processo que ocorre no interior de um reator depende diretamente do grau de mistura do seu conteúdo. No caso de reatores químicos homogêneos, quanto mais intensa for a mistura, maior a probabilidade de existirem colisões efetivas que conduzem à formação de produtos. Isto evidentemente implica na necessidade de elevados gradientes hidráulicos que geram uma intensa turbulência no meio.

No caso especial de um reator de leito fluidizado trifásico sólido-líquido-gás, no qual a fase sólida tem a finalidade de servir como suporte para a fixação de microrganismos, é desejável que haja um certo grau de mistura suficiente para intensificar a transferência de massa entre as fases. No entanto, há limitações com relação à intensidade da mistura, uma vez que gradientes hidráulicos muito elevados podem ocasionar o desprendimento dos microrganismos que se fixam à superfície das partículas.

De acordo com LEVENSPIEL (1972), a mistura num reator sempre está situada entre dois extremos idealizados que são o regime de mistura perfeita ("mixed flow") e o regime de fluxo empistonado ("plug flow"). Os desvios em relação a tais modelos de comportamento são decorrentes de imperfeições de fluxo, tais como: escoamento preferencial ("channeling"), da recirculação interna ou a formação de zonas de estagnação.

O projeto de reatores de leito fluidizado trifásicos exige o conhecimento acerca do comportamento do meio em termos do grau de mistura. Os parâmetros que governam este fenômeno são basicamente os coeficientes de dispersão radial e axial (GIOJELLI et al, 2001). A dispersão axial consiste num movimento de recirculação interna que ocorre nos reatores de leito fluidizado, o qual não pode ser previsto matematicamente. Segundo IZA (1991), o efeito prático desse fenômeno é importante, uma vez que contribui para uma melhor homogeneização

do conteúdo do reator, permitindo que as partículas se exponham continuamente a diferentes ambientes.

O fenômeno da dispersão radial só tem maior relevância em reatores de diâmetros relativamente grandes. O caso mais comum é considerar o escoamento unidimensional e avaliar o grau de mistura em termos do parâmetro “número de dispersão”. Segundo FAN (1989), a dispersão axial depende consideravelmente das condições operacionais do sistema, tais como: velocidade do gás e do líquido e propriedades das partículas (granulometria, forma e massa específica).

Ainda segundo o mesmo autor, em sistemas trifásicos sólido-líquido-gás, o fenômeno conhecido como “backmixing” – que está associado à existência de correntes com fluxo reverso e que intensifica a mistura no reator, é um aspecto peculiar à fase líquida, praticamente inexistindo na fase gasosa, principalmente quando as partículas sólidas são pequenas. A explicação mais plausível para tal fato é que o arraste na zona de esteira (“wake zone”) de partículas pequenas é de baixa magnitude, quase não desviando a trajetória das bolhas de gás.

7.1.1 - Regimes de Fluxo

A literatura especializada e as observações experimentais realizadas durante a condução dos trabalhos revelam que o regime de fluxo é um aspecto de importância capital no estudo da hidrodinâmica de um reator de leito fluidizado trifásico.

FAN (1989) apresenta um excelente compêndio de informações referentes ao assunto e faz menção a três regimes bem distintos num reator de leito fluidizado trifásico, válida para um sistema sólido-líquido-gás, no modo co-corrente ascendente, a saber:

- Regime de coalescência de bolhas:

Neste caso, as bolhas tendem a se combinar produzindo bolhas de maior tamanho, que assumem velocidade de ascensão maiores que as das bolhas originais. As bolhas maiores tendem a percorrer a linha de centro da coluna, agitando vigorosamente o leito, não há uniformidade no tamanho

das bolhas. Este regime predomina em baixas velocidades do líquido e elevadas velocidades do gás.

- Regime de bobulamento:

Praticamente não há a coalescência de bolhas. A distribuição de tamanhos das bolhas é mais ou menos uniforme com bolhas finas. Este regime predomina em situações onde as vazões de gás são relativamente baixas.

- Regime de bolsões ("slugging"):

Este é o caso expresso onde a fase gasosa tende a se tornar a fase contínua. O gás desloca-se como uma frente hemisférica, ocupando praticamente todo o diâmetro da coluna e deslocando toda a mistura à frente. Ocorre em baixas vazões de líquido e elevadas vazões de gás. A Figura 3 ilustra as três modalidades de regimes de operação discutidas anteriormente.

É evidente que, para fins de melhorar o desempenho do processo, o regime de operação indicado é o mais próximo possível do caso "a" da Figura 3.

Vale salientar que a análise apresentada não fez referência ao efeito da presença de sólidos no reator. Tratou-se o sistema como se o sólido e o líquido constituíssem uma fase contínua à parte.

A presença de partículas sólidas no meio representa um obstáculo a mais para o escoamento das bolhas de gás. Intuitivamente deduz-se que a probabilidade de colisão das bolhas com as partículas sólidas tende a aumentar com o teor de sólidos.



Figura 3 – Regimes de operação num reator de leito fluidizado trifásico segundo FAN (1989)

Segundo FAN (1989), o estudo fenomenológico envolvendo partículas leves e de pequeno tamanho é mais complexo do que no caso que envolve partículas pesadas de maior tamanho, devido à existência de zonas de transição mal definidas. O autor faz referência a três estudos hidrodinâmicos: leito fixo, leito fluidizado heterogêneo e leito fluidizado homogêneo, cujas zonas de transição dependem fortemente das velocidades do líquido e do gás. As principais características deste tipo de sistema são:

- A velocidade do líquido que dá início à fluidização heterogênea diminui com o aumento da velocidade da fase gasosa;
- A velocidade do líquido que inicia a fluidização homogênea aumenta com o aumento da velocidade do gás e com a diminuição do tamanho das partículas.

No caso de sistemas que envolvem partículas pesadas, a transição entre o regime de leito fixo e o de leito fluidizado é bem distinta. O leito sofre expansão uniforme tanto com o aumento da velocidade do líquido quanto com a do gás, após ser atingida a velocidade mínima de fluidização.

Com relação à velocidade mínima de fluidização, merece destaque a correlação apresentada por FAN (1989), obtida a partir do estudo de partículas cilíndricas de catalisadores e de partículas esféricas:

$$\frac{U_{lmf}}{U_{lmfo}} = 1 - 376 U_g^{0,327} \cdot \mu_L^{0,227} \cdot d_e^{0,213} \cdot (\rho_s - \rho_L)^{-0,423} \text{ (Unidades SI)}$$

O cálculo do U_{lmfo} é feito a partir das seguintes equações:

$$Re_{mfo} = \frac{d_e \cdot U_{lmfo} \cdot \rho_L}{\mu_L}$$

$$Re_{mfo} = \sqrt{33,7^2 + 0,0408 \cdot Ar} - 33,7$$

$$Ar = \frac{d_e^3 \cdot \rho_L \cdot (\rho_s - \rho_L) \cdot g}{\mu_L^2}$$

As condições de validade dessas correlações são as seguintes:

$$0 \leq U_g \leq 17 \text{ cm/s}$$

$$0,9\text{cP} \leq \mu_L \leq 11,4\text{cP}$$

$$0,046\text{cm} \leq d_e \leq 0,63\text{cm}$$

$$1,8\text{g/cm}^3 \leq \rho_s \leq 2,5\text{g/cm}^3$$

A dinâmica da fluidização trifásica exibe um comportamento bastante atípico: se um leito de partículas pequenas for inicialmente fluidizado pela ação da fase líquida, a introdução da fase gasosa causa, primeiramente, uma contração, ao invés de uma esperada expansão. Este fenômeno foi observado por vários pesquisadores (IZA, 1991).

IZA (1991) menciona a ocorrência de contrações de até 48 % num leito de partículas com diâmetros na faixa de 0,28-2,2 mm, após a injeção da fase gasosa. Muitas teorias foram desenvolvidas para explicar esse fenômeno, dentre as quais destaca-se a que atribui a causa do mesmo ao vácuo gerado na zona de esteira

pela ascensão das grandes bolhas de gás, que se formam em virtude da coalescência de bolhas menores.

Baseado nos trabalhos de K. Ostegaard e M. L. Michelsen, FAN (1989) apresenta algumas considerações sobre a relação entre o regime de operação e a dispersão axial em reatores de leito fluidizado trifásicos, a saber:

- Geralmente, o grau de dispersão axial da fase líquida é baixo quando o regime é de borbulhamento dispersivo. O grau de dispersão diminui com o aumento na velocidade do gás;
- Quando o regime de coalescência toma parte no processo, a não uniformidade de fluxo cria uma mistura axial significativa. O grau de dispersão aumenta com o aumento da velocidade do gás.

Além dos efeitos das condições operacionais, foram também explorados os efeitos de parâmetros geométricos do reator. Segundo FAN (1989), o aumento no diâmetro do reator provoca um aumento no coeficiente de dispersão axial, mantendo-se fixas as demais condições operacionais. Os resultados obtidos indicam que o coeficiente de dispersão axial é proporcional a uma potência do diâmetro do reator onde o expoente varia de 1,1 a 1,7. Este comportamento pode ser atribuído ao aumento na turbulência causado pela redução dos efeitos da parede sobre o escoamento da mistura.

SABERIAN et al (1988) propõem uma correlação para o coeficiente de dispersão axial num reator de leito fluidizado trifásico na qual a influência da velocidade do gás (U_g) sobre tal parâmetro é proporcional a $U_g^{0,282}$.

GIOJELLI et al (2001) afirmam que o coeficiente de dispersão axial cresce com as velocidades do gás e do líquido, sendo o efeito da velocidade do gás mais pronunciado quando a velocidade do líquido é alta.

URSEANU et al (2001) apresentam um modelo para a predição do coeficiente de dispersão axial, segundo a correlação empírica (unidades SI):

$$E = 0,31 \cdot v_{L0} \cdot D$$

$$v_{Lo} = 0,21 \sqrt{D \cdot g} \left(\frac{U_g^3}{v_L \cdot g} \right)^{\frac{1}{8}}$$

7.2 – Fração Volumétrica da Fase Gasosa

Num sistema trifásico sólido-líquido-gás as frações volumétricas das fases estão relacionadas através da equação:

$$\phi_g + \phi_L + \phi_s = 1$$

O conhecimento dos valores das frações volumétricas de duas fases permite o cálculo direto da fração volumétrica da terceira fase.

O procedimento mais comum adotado pelos pesquisadores dessa área é determinar as frações das fases sólida e gasosa, as quais estão diretamente ligadas ao fenômeno de transferência de massa no sistema.

FAN (1989) apresenta uma vasta lista de correlações empíricas obtidas por vários pesquisadores para o cálculo das frações volumétricas das fases em reatores trifásicos.

Vale destacar o trabalho de Richardson e Zaki segundo FAN (1989), os quais propõem uma equação que relaciona a expansão do leito com a velocidade da fase líquida.

$$\varepsilon = \left(\frac{U_L}{U_i} \right)^{\frac{1}{n}}$$

$$n = 4,65 + 20 \cdot \frac{d_p}{D}, \quad \text{para } Re_t < 0,2;$$

$$n = (4,4 + 18 \cdot \frac{d_p}{D}) \cdot Re_t^{-0,03}, \quad \text{para } 0,2 < Re_t < 1$$

$$n = (4,4 + 18 \cdot \frac{d_p}{D}) \cdot Re_t^{-0,1}, \quad \text{para } 1 < Re_t < 200$$

$$n = 4,4 Re_t^{-0,1}, \quad \text{para } 200 < Re_t < 500$$

$$n = 2,4, \quad \text{para } Re_t > 500$$

onde:

$$Re_t = \frac{U_t \cdot d_p \cdot \rho_L}{\mu_L} \quad (\text{número de Reynolds terminal})$$

O modelo de Richardson e Zaki é válido apenas nos casos onde a velocidade do gás se aproxima de zero ou quando o sistema opera na condição bifásica sólido-líquido.

A distribuição de tamanho das partículas num reator de leito fluidizado não deve ser muito ampla, sob pena de haver a segregação nos leitos: as partículas menores tendem a ocupar a parte superior - podendo sofrer elutriação, e as partículas maiores tendem a se acumular no fundo do reator. Segundo IZA (1991), na maioria dos casos, onde a distribuição de tamanho de partículas é aproximadamente contínua, o perfil vertical de tamanho de partículas no reator em regime de fluidização é linear.

7.2.1 - Tamanho das Bolhas

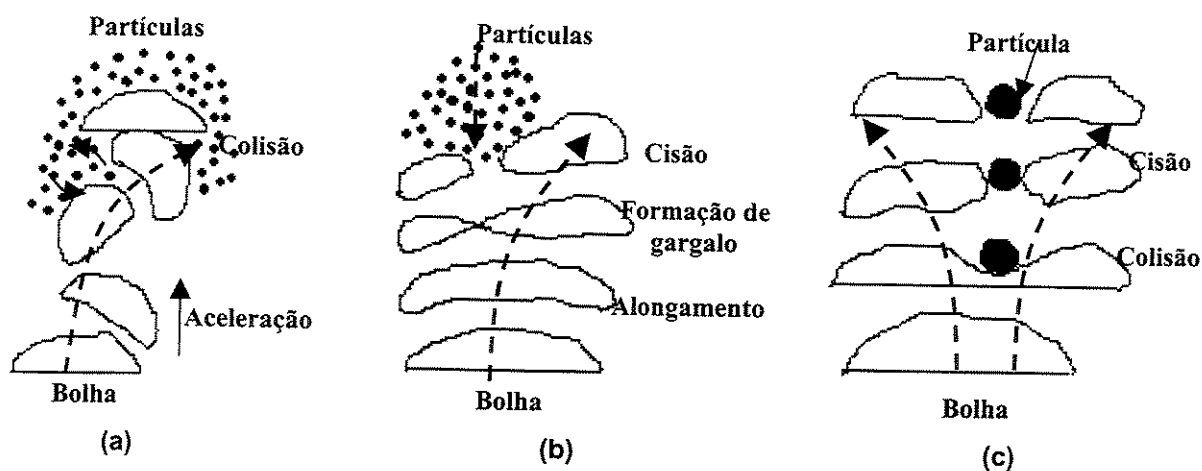
O tamanho das bolhas de gás num meio fluidizado trifásico (sólido-líquido-gás) está intimamente ligado a outros parâmetros de fundamental importância para a caracterização e para a avaliação do desempenho do reator, a exemplo da retenção da fase gasosa e do coeficiente de transferência de massa gás-líquido.

A depender das condições operacionais, as bolhas podem sofrer quebra ou coalescência. A distribuição de tamanho das bolhas num reator de leito fluidizado é, portanto, determinada pelo resultado da distribuição inicial proporcionada pelo difusor e do equilíbrio dinâmico entre os fenômenos de quebra e coalescência (CHANG e RITTMAN, 1994).

Com relação à distribuição inicial de tamanho das bolhas, há uma forte influência das características do distribuidor, bem como da força de empuxo, da viscosidade do meio, da tensão superficial e da inércia (FAN, 1989).

De acordo com CHEN e LEU (2001), o tamanho das partículas sólidas exerce uma grande influência sobre o tamanho das bolhas: partículas finas favorecem o mecanismo de coalescência e partículas grosseiras aumentam a intensidade do fenômeno de quebra de bolhas.

FAN (1989) apresenta uma ilustração dos mecanismos de coalescência e de quebra de bolhas (vide Figura 4) e dá a seguinte interpretação: na situação da Figura 4-a, a bolha sofre aceleração, colide com outra bolha e sofre coalescência. Segundo o referido autor, o arraste da bolha superior é o principal agente responsável pelo fenômeno. Nos demais casos, as bolhas sofrem fragmentação como consequência de colisões com partículas e da interação com o líquido (vide Figura 4, casos b e c).



Fonte: FAN (1989) com adaptações.

Figura 4 – Mecanismos de coalescência e quebra de bolhas segundo FAN (1989)

A determinação do tamanho de bolhas é feita normalmente através de técnicas fotográficas ou mediante o uso de sondas especiais que fazem a contagem e medem o tamanho das bolhas. CHEN e LEU (2001) apresentam uma correlação válida para a estimativa do tamanho de bolhas de ar geradas em reatores de leito fluidizado trifásicos, conforme segue.

$$d_B = 0,72 \cdot \left(\frac{\mu_B}{\rho_B} \right)^{0,22} \cdot U_g^{0,33} \text{ (Unidades SI)}$$

μ_B = viscosidade efetiva do meio, calculada a partir das equações:

$$\mu_B = \mu_L \cdot \exp(36,15 \cdot \phi_s^{2,5}), \text{ para } \phi_s > 0,2;$$

$$\mu_B = \mu_L \cdot \left[1 + 2,5 \cdot \phi_s \cdot \left(1 + \frac{5\rho_B}{16 \cdot D} \right) \right], \text{ para } \phi_s < 0,2;$$

ρ_B = massa específica da mistura sólido-líquido, dada por:

$$\rho_B = \frac{\phi_L \cdot \rho_L + \phi_s \cdot \rho_s}{\phi_L + \phi_s};$$

O tamanho das bolhas de gás num sistema trifásico (sólido-líquido-gás) é um parâmetro essencial para o estudo do fenômeno de transferência de massa. A partir do conhecimento acerca da retenção da fase gasosa e do diâmetro médio das bolhas, pode-se calcular a área interfacial, α , a partir da seguinte equação:

$$\alpha = \frac{6 \cdot \phi_g}{d_B}$$

8 - Transferência de Massa

Os reatores de leito fluidizado trifásicos reúnem uma série de aspectos que o tornam um objeto de estudo de elevada complexidade, quando visto sob a ótica do formalismo dos fenômenos de transporte e da cinética dos reatores catalíticos heterogêneos.

Focalizando-se a abordagem num sistema composto por um efluente líquido, ar e partículas sólidas inertes recobertas por um filme de biomassa ativa (o biofilme), pode-se modelar fisicamente o problema de acordo com a Figura 5.

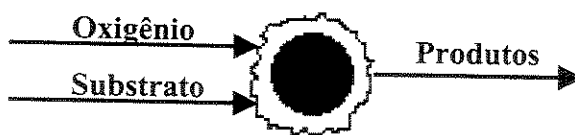


Figura 5 – Modelo físico para o estudo da transferência de massa no RLFH

Em geral, as reações que ocorrem num reator catalítico trifásico envolvem a transferência de massa dos reagentes da fase gasosa para a fase líquida, difusão dos reagentes da fase líquida para a superfície da partícula, difusão e reação nos poros da partícula (FAN, 1989). Os produtos da reação se difundem dos poros da partícula para a fase líquida.

No caso do tratamento de efluentes líquidos em reatores trifásicos de leito fluidizado por via aeróbia, o mecanismo global do processo pode ser melhor compreendido levando-se em conta as seguintes hipóteses/etapas:

Fixação dos microrganismos:

- i) As partículas de suporte inerte possuem uma certa rugosidade superficial, reentrâncias e macroporos, os quais servem como âncora para a fixação do biofilme;
- ii) O biofilme possui uma certa espessura e contém sítios ativos, atuando como um biocatalisador;
- iii) A biopartícula³ encontra-se envolvida por um filme líquido estagnante.

Trilha do oxigênio:

- i) O oxigênio do ar, presente no meio na forma de bolhas, se transfere para o meio líquido, assumindo a forma de oxigênio molecular dissolvido;
- ii) O oxigênio dissolvido no líquido se difunde até a película líquida estagnante que envolve a biopartícula;

³ A partícula do suporte inerte revestida por colônias de microorganismos é também conhecida como biopartícula.

- iii) Por difusão molecular, o oxigênio atravessa a película líquida estagnante e atinge a superfície do biofilme;
- iv) O oxigênio se difunde nos interstícios do biofilme até uma certa profundidade, alimentando o processo de degradação aeróbia da matéria orgânica.

Trilha do substrato:

- i) A matéria orgânica dissolvida na fase líquida migra para superfície do filme estagnante;
- ii) A matéria orgânica se difunde através da película líquida estagnante, atingindo a superfície do biofilme;
- iii) Nos sítios ativos do biofilme, ocorre a biodegradação, que envolve uma série de mecanismos ainda pouco conhecidos, inclusive a ação enzimática responsável pela transformação de moléculas complexas em moléculas mais simples e mais facilmente assimiláveis.

Após todas essas etapas, os produtos gerados na reação bioquímica ainda passam por etapas de contradifusão, percorrendo o caminho inverso dos reagentes, até atingir o seio da fase líquida, da qual o gás carbônico emana para a atmosfera.

Do exposto, pode-se verificar a grande complexidade inerente ao processo de biodegradação. O tratamento rigoroso do fenômeno, contemplando todos os mecanismos descritos, é uma tarefa árdua, o que justifica o fato de vários pesquisadores adotarem hipóteses simplificadoras que negligenciam as contribuições menos relevantes, bem como a opção pela modelagem do fenômeno via correlações empíricas.

8.1 - Transferência de massa gás-líquido

A transferência do oxigênio da corrente de ar para o meio líquido depende fortemente da hidrodinâmica do sistema. Na prática, existem duas resistências à transferência de massa envolvidas neste caso, a saber:

- Resistência do lado do gás;
- Resistência do lado do líquido.

Uma hipótese simplificadora freqüentemente adotada é desprezar a resistência do lado do gás e considerar que apenas a resistência do lado do líquido controle o fenômeno. O tipo de abordagem mais comum no tratamento da transferência de massa gás-líquido é a combinação do coeficiente de transferência de massa com a área interfacial, em termos de um único parâmetro denominado de coeficiente global de transferência de massa, $k_L \cdot a$, (FAN, 1989), sendo:

k_L = coeficiente de transferência de massa do lado do líquido;

a = área interfacial gás-líquido por unidade de volume do reator.

Para o caso simples de bolhas esféricas, são válidas as seguintes correlações (FAN, 1989):

$$Sh_B = 0,89 \cdot \sqrt[3]{Pe_B}, \text{ para } Pe_B > 10^3$$

$$Sh_B = \frac{4}{Pe_B} \cdot \ln \left(\frac{1}{1 - \frac{Pe_B}{2}} \right), \text{ para } Pe_B \ll 1$$

$$Pe_B = \frac{2r_e \cdot u_B}{D_M}$$

$$Sh_B = \frac{2k_{Lt} \cdot r_e}{D_M} \text{ (número adimensional de Sherwood relativo a uma bolha)}$$

Os valores de $k_L \cdot a$ são bastante influenciados pela velocidade do gás, pelo tamanho das partículas sólidas e pelo tamanho das bolhas. Para um dado tamanho de partícula, $k_L \cdot a$ aumenta com a velocidade do gás.

FAN (1989) apresenta ainda as seguintes correlações para o cálculo do coeficiente global de transferência de massa, válida para o sistema ar-água-pérolas de vidro:

$$k_L \cdot a = 0,39 \cdot \left(1 - \frac{\psi_s}{0,58}\right) \cdot U_g^{0,67} \text{ (unidades SI), válida para } 0,05 < d_p < 1 \text{ mm}$$

$$k_L \cdot a = 13,9 \cdot d_p^{0,709} \cdot U_g^{0,5} \text{ (unidades SI), válida para } d_p > 1 \text{ mm; } U_L = 10 \text{ cm/s}$$

$$\psi_s = \frac{\phi_s}{\phi_s + \phi_L}$$

RYHINER et al (1988) apresentam outra correlação válida para o sistema ar-água, sem a influência da fase sólida:

$$k_L \cdot a = 1,17 \cdot U_g^{0,82} \text{ (unidades SI)}$$

Utilizando areia como fase sólida, os mesmos autores confirmaram a validade das correlações apresentadas por FAN(1989), discutidas anteriormente. Os valores de $k_L \cdot a$ exibiram um decréscimo em função do aumento do teor de areia no reator.

STEJSKAL e POTUCEK (1985) constataram que os valores de $k_L \cdot a$ são também afetados pela viscosidade do meio. Estudando um sistema composto por água e poliacrilamida, eles propuseram uma correlação para $k_L \cdot a$ linear com a velocidade superficial do gás. Os valores de $\underline{m}$ e $\underline{\beta}$ dependem da concentração de poliacrilamida no meio.

$$k_L \cdot a = \beta + m \cdot U_g$$

No processo de tratamento biológico pode-se esperar algo similar, uma vez que o crescimento biológico provoca um aumento no teor de matéria em suspensão na faixa coloidal, que pode influenciar na viscosidade do meio.

Utilizando a técnica da análise dimensional, DE BELLO et al (1985) encontraram a seguinte equação, válida para reatores do tipo “air-lift”:

$$St = \frac{(k_L \cdot a) \cdot H \cdot D}{U_L} = f \left[\frac{U_g}{U_L}, \frac{H}{D}, Re_L, We_L, Pe, Fr \right]$$

sendo:

$$Re_L = \frac{\rho_L \cdot U_L \cdot D}{\mu_L}$$

$$We_L = \frac{\rho_L \cdot U_L^2 \cdot D}{\sigma}$$

$$Pe = \frac{U_L \cdot D}{D_M}$$

$$Fr = \frac{U_L^2}{g \cdot D}$$

Diante das contribuições apresentadas, nota-se uma certa predominância do tratamento empírico dos problemas envolvendo a transferência de massa em reatores de leito fluidizado, justificada pela extrema complexidade do fenômeno. No entanto, FAN (1989) dá um tratamento analítico ao problema, com razoável nível de rigor fenomenológico.

8.2 - Transferência de Massa Líquido - Sólido

Para que a matéria orgânica presente num efluente líquido seja metabolizada pelos microrganismos presentes no biofilme que reveste as partículas sólidas inertes, faz-se necessário que alguns eventos ocorram previamente:

- O oxigênio deve ser absorvido pelo líquido;
- O oxigênio e o substrato (“reagentes”) devem difundir até a superfície do biofilme;
- Finalmente, os “reagentes” devem sofrer difusão até os sítios ativos do ponto de vista da biodegradação;

O mecanismo reacional – que compreende as etapas de adsorção dos “reagentes” nos sítios ativos e reação bioquímica propriamente dita se processa e, após a ocorrência deste, o ciclo se completa com o transporte dos produtos dos sítios de reação até o seio da mistura, de onde pode ser retirado para o meio externo.

Essa análise foi feita através de uma analogia com a cinética das reações catalíticas heterogêneas, conforme LEVENSPIEL (1972) e FIGUEIREDO e RIBEIRO (1987).

O ciclo biocatalítico completo compreende as sete etapas discriminadas a seguir (FIGUEIREDO e RIBEIRO, 1987):

- i. Difusão externa de reagentes;
- ii. Difusão interna de reagentes;
- iii. Adsorção de reagentes;
- iv. Reação bioquímica;
- v. Desorção de produtos;
- vi. Difusão interna de produtos;
- vii. Difusão externa de produtos.

A velocidade global de biodegradação depende de todas as etapas apresentadas.

Levando-se em conta as características operacionais dos reatores de leito fluidizado trifásicos e, em especial, o modelo objeto de estudo do presente trabalho, pode-se presumir que, devido intenso grau de mistura que se verifica no interior do reator, as limitações difusionais externas podem ser negligenciadas.

Apesar de tal consideração, o tratamento do problema ainda é bastante complexo do ponto de vista analítico, motivando assim o estudo por via empírica.

De modo similar à transferência de massa gás-líquido, a taxa de transferência de massa líquido-sólido pode ser avaliada pelo produto de três fatores:

- O coeficiente global de transferência de massa;
- A área interfacial líquido-sólido;
- O gradiente de concentração.

Levando-se em conta que as partículas sólidas sejam indeformáveis e considerando-se que o biofilme esteja plenamente desenvolvido, pode-se considerar que a área interfacial líquido-sólido, por unidade de volume do reator, seja constante. Daí, o coeficiente de transferência de massa passa a depender apenas da hidrodinâmica do sistema, sendo, conseqüentemente, uma função forte das variáveis operacionais e das propriedades físicas do sistema (FAN, 1989).

A literatura revela uma grande escassez de dados acerca da transferência de massa líquido-sólido em reatores de leito fluidizado trifásicos.

Alguns trabalhos foram desenvolvidos nos quais a fase sólida era parcialmente solúvel no líquido, como estratégia para avaliar a transferência de massa através do estudo da dispersão axial, monitorando-se a concentração da substância solubilizada. FAN (1989) apresenta uma série de contribuições de diversos autores que utilizaram sistemas como: ar-água-ácido benzóico, ar-água-pérolas de vidro revestidas com ácido benzóico, nos quais o ácido benzóico é parcialmente solubilizado.

Em relação aos sistemas bifásicos líquido-sólido, a presença da fase gasosa tem um efeito positivo e progressivo sobre o coeficiente de transferência de massa.

FAN (1989) afirma que o efeito das propriedades do líquido em sistemas líquido-sólido são similares aos dos sistemas trifásicos sólido-líquido-gás, sendo

$$k_s \text{ proporcional a } Sc^{-\frac{2}{3}}, \text{ onde: } Sc = \frac{\mu_L}{\rho_L \cdot D_M}$$

Mediante a aplicação do conceito de dissipação de energia em sistemas trifásicos sólido-líquido-gás, FAN (1989) apresenta a seguinte correlação para a predição do coeficiente de transferência de massa:

$$Sh = 2 + 0,52 \left(\frac{\sqrt[3]{e \cdot d_p^4}}{v_L} \right)^{0,59} \cdot Sc^{\frac{1}{3}} \text{ (Unidades SI)}$$

sendo:

$$Sh = \frac{k_s \cdot d_p}{D_M};$$

e = energia dissipada por unidade de massa da fase líquida, expresso por:

$$e = \frac{[(U_g + U_L) \cdot (\phi_s \cdot \rho_s + \phi_L \cdot \rho_L + \phi_g \cdot \rho_g) - U_L \cdot \rho_L - U_g \cdot \rho_g] \cdot g}{\phi_L \cdot \rho_L}$$

Esta correlação é válida sob as seguintes restrições:

$$i. 1 < \left(\frac{\sqrt[3]{e \cdot d_p^4}}{v_L} \right) < 10^4$$

$$ii. 6 < Re_L < 2500, \text{ sendo } Re_L = \frac{\rho_L \cdot U_L \cdot d_p}{\mu_L}$$

$$iii. 0 < Re_g < 120, \text{ sendo: } Re_g = \frac{\rho_g \cdot U_g \cdot d_p}{\mu_g}$$

$$iv. 8500 < Ar < 2,3 \times 10^7, \text{ sendo: } Ar = \frac{d_p^3 \cdot \rho_L \cdot (\rho_s - \rho_L) \cdot g}{\mu_L^2}$$

Das considerações expostas, conclui-se que o estudo da transferência de massa em reatores de leito fluidizado trifásico ainda é um campo carente de contribuições. No entanto, devido à peculiaridade de cada problema, torna-se difícil sistematizar a abordagem do problema de forma genérica. Na realidade, os diversos pesquisadores da área exibem um nítida tendência voltada para o tratamento específico de cada sistema, gerando equações válidas para determinadas condições operacionais e para certos sistemas materiais.

9 – Aspectos Gerais sobre Efluentes Têxteis

9.1 - Corantes Têxteis

Até a primeira metade do Século XIX, a maior parte dos corantes era proveniente de fontes naturais, de origem vegetal ou animal (KRELL, 2003). As características das substâncias naturais utilizadas como corantes não atendiam a todos os gostos dos consumidores. Este aspecto, associado ao aumento da demanda, impulsionaram o desenvolvimento dos corantes sintéticos.

O marco inicial da história dos corantes sintéticos foi a descoberta feita por William Henry Perkin, que sintetizou, por acaso, em 1856, um corante a partir de substâncias derivadas do carvão mineral. O fundamento do processo de produção dos azo-corantes foi revelado em 1858, quando P. Gries descobriu o mecanismo reacional hoje conhecido como diazotização. Estes corantes são empregados na industrialização de tecidos, de alimentos, de medicamentos e de tintas (TAN, 2001).

Daí em diante, vários outros corantes sintéticos foram descobertos, de modo que, no início do Século XX, os corantes naturais foram quase que totalmente substituídos pelos corantes sintéticos. Todos os anos são descobertos centenas de novos compostos com propriedades coloríficas.

De acordo com ROBINSON et al (2001), existem mais de 100.000 corantes comercialmente disponíveis, cuja produção global é da ordem de

700.000 ton. No Brasil, o consumo anual de corantes atinge cerca de 26.500 ton (KUNZ et al, 2002).

Os corantes utilizados na indústria têxtil são materiais normalmente sintéticos, que são aplicados ao tecido, fixando-se de alguma forma nas suas fibras, conferindo-lhes a cor desejada e aumentando a sua resistência à ação de microrganismos, o que se traduz no aumento da durabilidade do tecido.

Os corantes podem ser classificados de maneiras variadas, conforme delineado a seguir.

Tomando por base o uso do corante e o processo de tingimento utilizado, os corantes podem ser classificados nas seguintes categorias (WORLD BANK GROUP, 1998; KRELL, 2003):

- **Corantes acetato-rayon** – desenvolvidos para fibras à base de acetato de celulose e algumas outras fibras sintéticas;
- **Corantes ácidos** – usados para colorir fibras de origem animal por via ácida em meio contendo uma proteína anfótera;
- **Corantes azóicos** – São corantes produzidos a partir da diazotização de uma amina aromática. São utilizados geralmente para aplicação em tecidos à base de algodão. A Figura 6 mostra a estrutura de um azo-corante bastante conhecido: o alaranjado de metila. Mais adiante os corantes azo são tratados com mais detalhes.

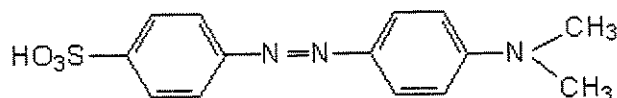


Figura 6 –Estrutura de um azo-corante típico

- **Corantes básicos** – são normalmente derivados de aminas. São geralmente aplicados em papéis;
- **Corantes diretos** – são uma mistura de corantes azo com sais sódicos, agentes de fixação e compostos metálicos. São geralmente usados em

tecidos à base de algodão e lã ou outras combinações envolvendo o algodão;

- **Corantes dispersos** - são aplicados na forma de dispersões aquosas ou suspensões coloidais que formam soluções sólidas com as fibras;
- **Corantes mordentes ou crômicos** – sais metálicos ou pigmentos formados diretamente sobre as fibras a partir do uso de sais de alumínio, cromo ou ferro, mediante a precipitação *in situ*;
- **Corantes ao enxofre** – corantes contendo enxofre geralmente precipitado a partir do sulfeto de sódio;
- **Corantes vat** – corantes impregnados nas fibras na forma reduzida, sendo oxidado em seguida, produzindo uma cor insolúvel. O exemplo mais marcante desse tipo de corante é o azul índigo (vide estrutura na Figura 7), substância utilizada desde a antigüidade.

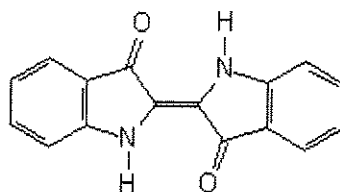


Figura 7 – Estrutura do corante azul índigo

- **Corantes trifenilmetilênicos** – são corantes derivados do cátion trifenilmetílico, largamente utilizados para o tingimento de lã, seda ou algodão. Exigem a presença de mordentes – agentes complexantes metálicos. O verde de malaquita é um exemplo típico dessa modalidade de corante (vide Figura 8).

OBSERVAÇÃO: Para fins de esclarecimento, os corantes são substâncias solúveis em algum estágio da sua aplicação, enquanto que os pigmentos mantêm-se na forma sólida ou cristalina durante todo o processo de aplicação.

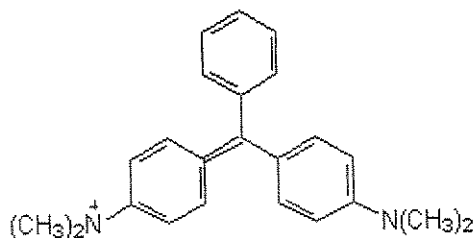


Figura 8 – Estrutura de um corante trifenilmetilênico

Uma outra classificação para os corantes têxteis subdivide-os em: catiônicos, não-iônicos e aniônicos. Os pigmentos aniônicos são geralmente de ação direta, ácidos e reativos. Já os corantes não iônicos são assim denominados pelo fato dos mesmos não sofrerem ionização quando dispersos em água.

Do ponto de vista do tratamento de efluentes, os corantes brilhantes, os corantes reativos - quando solubilizados em água, e os corantes ácidos são os mais problemáticos, uma vez que as formas de tratamento convencionais praticamente não os afeta. Há uma certa tendência à recalcitrância (WILLMOTT et al, 1998; SWAMY e RAMSAY, 1999).

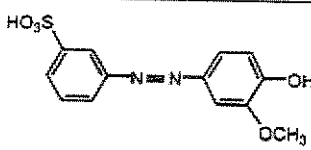
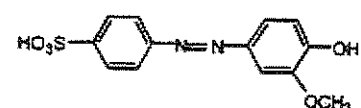
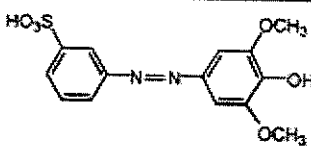
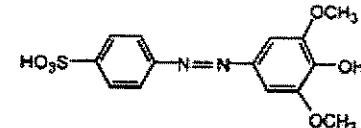
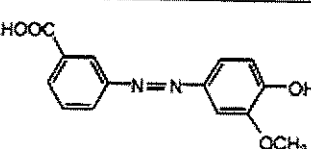
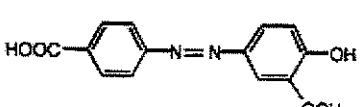
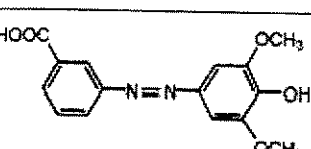
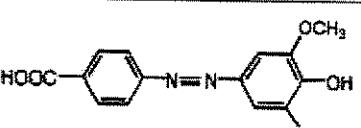
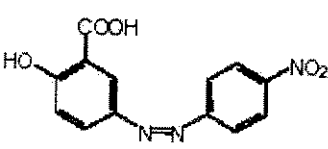
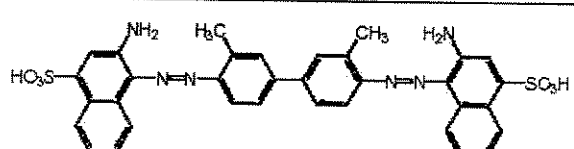
ROBINSON et al (2001) menciona que os corantes à base de antraquinona são um dos tipos mais resistentes à biodegradação, devido à presença de anéis conjugados.

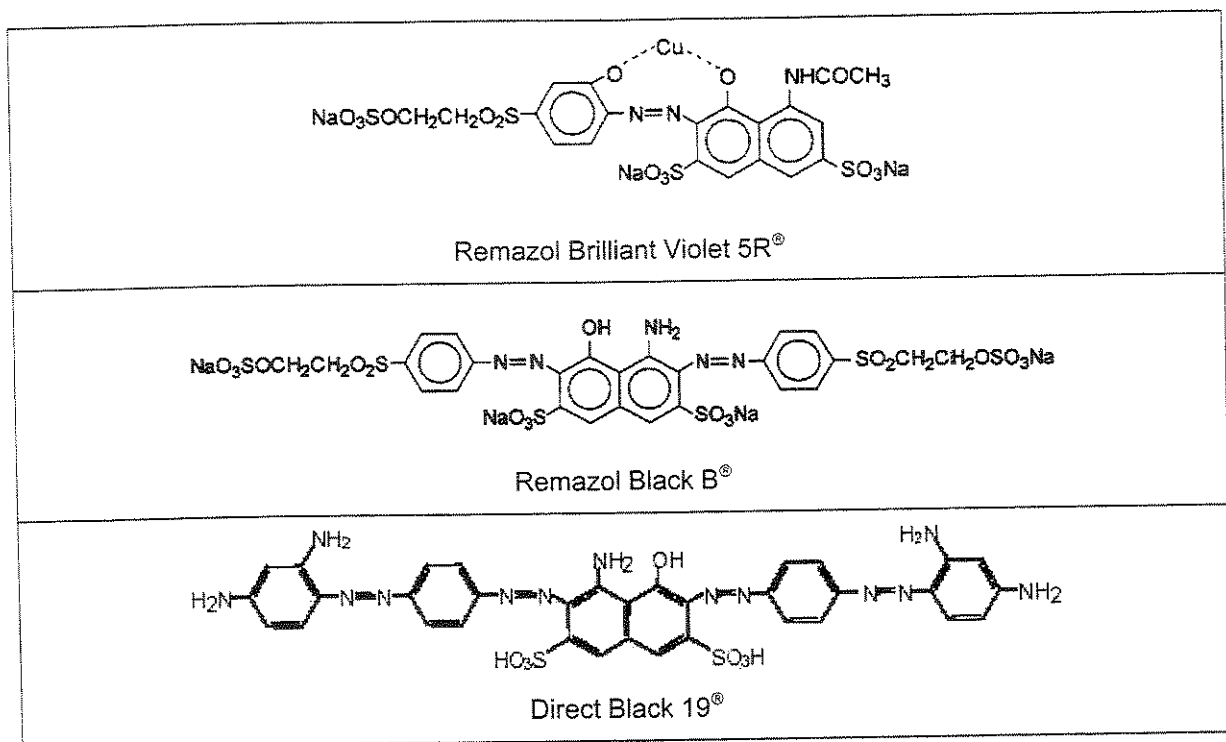
9.2 - Biodegradação de Corantes

Os corantes do grupo azo são a categoria com maior variedade de cores e estruturas e, em decorrência de tal fato, são também os mais numerosos dentre os corantes comercializados com o propósito de colorir fibras têxteis e outros materiais correlatos (CRIPPS et al, 1990; PASTI-GRIGSBY et al, 1992). Os azo-corantes representam cerca 60% - 70% dos corantes atualmente utilizados no mundo (KUNZ et al, 2002). Pela razão apresentada, o presente trabalho dá mais ênfase aos corantes do grupo azo. Comercialmente, os corantes azo abrangem principalmente as diversas tonalidades das cores amarelo, laranja e vermelho.

Os azocorantes têm estruturas caracterizadas pela presença de uma ou mais ligações do tipo $-N=N-$. Ligados ao grupo azo encontra-se, frequentemente, radicais aromáticos mono e/ou polinucleados, os quais podem conter vários outros radicais acoplados, a exemplo de cloro ($-Cl$), metil ($-CH_3$), nitro ($-NO_2$), amino ($-NH_2$), carboxila ($-COOH$), hidroxila ($-OH$), além do grupo ácido sulfônico ($-SO_3H$), que dá origem a uma classe especial de azo corantes: os azo corantes sulfonados (TAN, 2001). Para fins de ilustração, são mostradas no Quadro 2 as estruturas de alguns azo corantes.

Quadro 2 – Estruturas químicas de alguns azo corantes

 Ácido 3-aminobenzenosulfônico→guaiacol	 Ácido 4-aminobenzenosulfônico→guaiacol
 Ácido 3-aminobenzenosulfônico→siringol	 Ácido 4-aminobenzenosulfônico→siringol
 Ácido 3-aminobenzóico→guaiacol	 Ácido 4-aminobenzóico→guaiacol
 Ácido 3-aminobenzóico→siringol	 Ácido 4-aminobenzóico→siringol
 Mordant Orange 1®	 Direct Red 2®



As espécies mais citadas na literatura com capacidade de descolorar os pigmentos têxteis são apresentadas no Quadro 3.

A ação descorante dos fungos está associada, em primeiro plano, à produção de enzimas, as quais atuam sobre as moléculas complexas, transformando-as em metabólitos de mais fácil biodegradação (HAMMEL, 1995). Assim ocorre com o fungo *Phanerochaete chrysosporium* – que produz uma enzima lignolítica, capaz de quebrar moléculas como a lignina e moléculas de poluentes recalcitrantes.

O mesmo ocorre com os fungos do gênero *Pleurotus ostreatus* e *Trametes versicolor*, os quais produzem a enzima lacase, uma fenol-oxidase que utiliza o cobre como cofator para promover reações como a desmetilação – que é um passo iniciador da biodegradação de macromoléculas e de compostos aromáticos mono e poli-nucleados (KUNZ et al, 2002).

Quadro 3 – Principais espécies associadas à biodegradação de corantes têxteis

ESPÉCIE	VIA	REFERÊNCIA
<i>Candida zeylanoides</i> (F)	Aeróbia	MARTINS et al (1999)
<i>Bacillus subtilis</i> (B)	Aeróbia	
<i>Aeromonas hydrophila</i> (B)	Aeróbia	
<i>Pseudomonas</i> (B)	Aeróbia	ROBINSON et al (2001)
<i>Flavobacterium</i> sp. (B)	Aeróbia	MARTINS et al (1999)
<i>Phanerochaete chrysosporium</i> (F)	Anaeróbia	PODGORNIK et al (2001)
<i>Trametes versicolor</i> (F)	Anaeróbia	SWAMY e RAMSAY (1999)
<i>Bierkandera</i> sp. (F)	Anaeróbia	
<i>Trametes hirsuta</i> (F)	Anaeróbia	
<i>Pleurotus ostreatus</i> (F)	Anaeróbia	
<i>Hirschioporus larincinus</i> (F)	Anaeróbia	ROBINSON et al (2001)
<i>Inonotus hispidus</i> (F)	Anaeróbia	
<i>Coriolus versicolor</i> (F)	Anaeróbia	
<i>Phlebia tremellosa</i> (F)	Anaeróbia	
<i>Sphingomonas</i> (B)	Anaeróbia	
<i>Kluyveromyces marxianus</i> (L)	Não informada	

LEGENDA: B = bactéria; F = fungo; L = levedura.

Já a ação das bactérias pode ser exemplificada tomando-se como exemplo o caso das *Pseudomonas* sp. e *Sphingomonas* sp., as quais liberam a enzima azoredutase – com ação direta sobre os azo-corantes (KUNZ et al, 2002). KAPDAN et al (2000) consubstanciaram o que foi mencionado, pois, segundo eles, em processos aeróbios, o descolorimento ocorre geralmente por adsorção dos corantes nas bactérias, enquanto que, por via anaeróbia, prevalece o mecanismo da azoredutase.

Ainda segundo esses pesquisadores, foi constatado o problema do reaparecimento da coloração quando os produtos da degradação anaeróbia são expostos ao oxigênio, revelando a existência de outro mecanismo de redução diferente da ação enzimática.

Uma vez que a ação enzimática sobre a redução do grupo azo é inibida pelo oxigênio dissolvido, é essencial que o descolorimento ocorra em condições próximas da anaerobiose. Este ambiente ocorre parcialmente em reatores que operam com biomassa imobilizada em matrizes inertes (naturais ou sintéticas) (CHANG et al, 2001). Na realidade, em cada partícula de suporte colonizada por microorganismos, existirão sítios expostos mais diretamente ao oxigênio dissolvido no meio líquido, bem como existirão regiões onde o acesso ao oxigênio dissolvido é mais limitado, favorecendo o mecanismo baseado na ação da enzima azo-redutase.

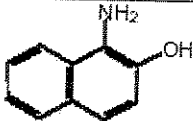
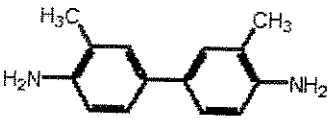
Este aspecto pode ser confrontado com a tese de HEIJNEM (1993), a qual estabelece que a penetração de oxigênio molecular nos biofilmes está limitada a cerca de 0,1 mm (100 μ m). Assim, deve haver uma tendência natural à ocorrência de zonas aeróbicas e zonas praticamente anaeróbicas nas partículas de suporte contendo o biofilme.

HARMER e BISHOP (1992); JIANG e BISHOP (1994) observaram a degradação de azo corantes em biofilmes aeróbicos, o que ele associaram à existência de micronichos anaeróbios no biofilme, corroborando a idéia anterior de HEIJNEM (1993), referente à transferência de oxigênio através do biofilme.

A biodegradação de azo corantes é mais efetiva sob certas condições do meio de cultura, sendo a mesma influenciada, de modo particular, pela concentração de nitrogênio. Outros aspectos que influem sobre a biodegradação dos azocorantes são a sua estrutura molecular, a natureza e a posição dos radicais substituintes (PASTI-GRIGSBY et al, 1992).

De acordo com CHUNG et al (1981), todos os azo corantes contendo um grupo amino ($-NH_2$) apresentam potencial mutagênico. A transformação dos azo corantes produz substâncias tóxicas como as mostradas no Quadro 4.

Quadro 4 – Estruturas químicas de alguns metabólitos tóxicos derivados de azocorantes

 1,4-Fenilenodiamina	 1-amino-2-naftol
 Benzidina	 o-toluidina

Segundo PODGORNIK et al (2001), os corantes do grupo azo lançados no ambiente são tóxicos e têm tendência a se acumular nos organismos aeróbios. Por outro lado, quando degradados por via anaeróbia, eles dão origem a arilaminas tóxicas e carcinogênicas e/ou mutagênicas. As anilinas são formadas pela quebra das ligações do grupo azo, o que usualmente ocorre em condições de anaerobiose, promovida por algumas culturas de bactérias.

A degradação aeróbia de várias aminas aromáticas foi constatada por vários pesquisadores. No entanto, o grupo das aminas aromáticas sulfonadas tem demonstrado certa dificuldade de degradação (TAN, 2001). Apesar das dificuldades, algumas espécies são capazes de degradar aromáticos sulfonados, como mostra a Tabela 6, extraída de TAN (2001).

Segundo MARTINS et al (2001), a espécie *Phanerochaete chrysosporium* tem a capacidade de degradar azocorantes até sua completa mineralização, sem a formação de aminas aromáticas intermediárias. Além disso, sob condições aeróbicas ou numa simbiose entre bactérias anaeróbicas e aeróbicas, poderá ocorrer a mineralização dos corantes.

Tabela 6 – Culturas microbiológicas com ação sobre compostos aromáticos sulfonados

COMPOSTOS TRATADOS	TIPO DE REATOR (VOLUME)	INÓCULO USADO	CARGA ORGÂNICA (g DQO/L/dia)	EFICIÊNCIA (%)
2-ABS; 3-ABS; 4-ABS 4-BOS 4-TS	Chemostat (2 L)	<i>Comamonas testoteroni</i> <i>Comamonas testoteroni</i> <i>Alcaligenes</i>	0,3 – 10,1	100
6-AN-2-S	"Air lift" (2,5 L)	<i>Sphigomonas</i>	8,7	99
2-NS	"Air lift" (2,5 L)	<i>Pseudomonas testoteroni</i>	13,1	99
4-TS	Leito fixo com biofilme (0,07 L)	<i>Comamonas testoteroni</i>	6,2 - 12,4	70
4-TS	Leito fixo com biofilme (0,07 L)	<i>Comamonas testoteroni</i>	6,2 - 12,4	59
3-NBS; 3-ABS	Filtro percolador	6 lodos ativos	Não informada	Remoção com o lodo
1-NS; 2-NS; 1,5- NDS; 1,6-NDS; 2,6- NDS	"Air lift" com 2 estágios (2,5 L)	<i>Pseudomonas testoteroni</i> ; cultura mista	2,2 – 69,3 (1º estágio) 1,0 – 8,1 (2º estágio)	84
2-NS	"Air lift" (2,0 L)	<i>Pseudomonas testoteroni</i>	11,9	100

LEGENDA:

- 2-ABS = ácido 2-aminobenzenosulfônico;
 3-ABS = ácido 3-aminobenzenosulfônico;
 4-ABS = ácido 4-aminobenzenosulfônico;
 4-BOS = ácido 4-benzenosulfônico;
 1-NS = ácido 1-naftalenosulfônico;
 2-NS = ácido 2-naftalenosulfônico;
 4-TS = ácido 4-toluenosulfônico;
 6-AN-2-S = 6-aminonaftaleno-2-sulfônico;
 1,5-NDS = ácido 1,5-naftalenodissulfônico;
 1,6-NDS = ácido 1,6-naftalenodissulfônico;
 2,6-NDS = ácido 2,6-naftalenodissulfônico;
 3-NBS = ácido 3-nitrobenzenosulfônico.

Uma alternativa para contornar o problema de geração de aminas aromáticas foi sugerida por PANSWAD e LUANGDILOK (2000), que consiste no acoplamento de dois processos de biodegradação: uma unidade anaeróbica como primeira etapa e um reator aeróbico numa segunda etapa. Segundo esses autores, as aminas aromáticas podem ser degradadas por via aeróbica. Além disso, há uma vantagem extra que é a remoção conjunta de material carbonáceo, cor e fósforo.

10 - Conclusões Parciais

Os estudos desenvolvidos por um vasto número de pesquisadores referenciados neste trabalho conduzem às seguintes conclusões:

- A tecnologia de tratamento de efluentes por via biológica encontra-se num estágio de desenvolvimento bastante significativo. No entanto, alguns efluentes apresentam certa criticidade que se reflete na dificuldade de se encontrar uma forma de tratamento apropriada, a exemplo dos efluentes têxteis.
- O tratamento empírico dos problemas envolvendo reatores de leito fluidizado trifásicos é notoriamente predominante, face à grande complexidade desse tipo de sistema. Devido às características peculiares de cada situação estudada, as correlações obtidas são de aplicação restrita a certas condições operacionais. Isto representa o principal ponto fraco da modelagem matemática através de correlações empíricas.
- Os processos biológicos com biomassa imobilizada exibem uma série de vantagens sobre os processos convencionais, destacando-se a concentração de microrganismos, que atinge valores muito superiores aos processos com biomassa em suspensão.
- Todos os processos de tratamento de efluentes com biomassa imobilizada estudados fazem menção ao uso de apenas um tipo de suporte inerte, geralmente mais denso que a água, com destaque para o carvão ativo e a areia.

- A modalidade de tratamento mais recomendada na literatura para efluentes têxteis envolve um processo anaeróbio, ainda que associado a outro estágio aeróbio. Alguns autores atribuem a biodegradação dos corantes à ação de enzimas, a exemplo da azoredutase, que age preferencialmente em meio anaeróbio.
- Uma desvantagem dos processos anaeróbios para o tratamento de efluentes contendo corante do grupo azo reside na formação de metabólitos com elevado potencial carcinogênico e mutagênico, a exemplo das aminas aromáticas.
- A partir das contribuições encontradas na literatura, notou-se uma forte tendência dos processos de tratamento de efluentes tornarem-se compactos – visando a redução da área ocupada, e mais eficientes, no tocante à capacidade de remoção de matéria orgânica, nutrientes e/ou contaminantes específicos.

CAPÍTULO II – DESCRIÇÃO DA APARELHAGEM EXPERIMENTAL

1 - O Reator de Leito Fluidizado Híbrido (RLFH)

Os experimentos inerentes ao presente trabalho foram desenvolvidos no equipamento apresentado na Figura 9, que consiste num reator biológico de leito fluidizado trifásico, construído com base no modelo de reator proposto por HEIJNEM et al (1993), o qual se enquadra na categoria dos reatores “air-lift”. A partir de uma modificação nesse modelo, excluindo-se o tubo central (“draft tube”), chegou-se ao equipamento ora apresentado.

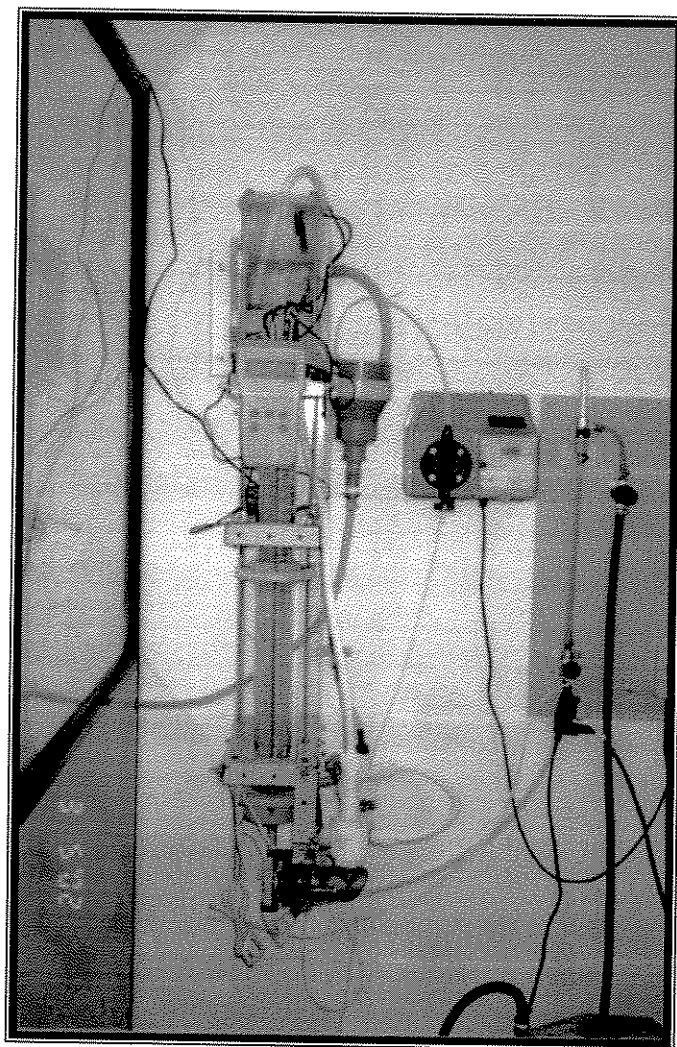


Figura 9 – Fotografia ilustrativa da aparelhagem experimental

O dimensionamento do sistema foi feito de modo aproximado, tomando por base a metodologia utilizada no projeto de reatores do tipo lodo ativado proposta por RAMALHO (1991), além da experiência do próprio autor deste trabalho na área do tratamento de efluentes.

O reator está dividido em três seções:

a) Base

A modalidade de fluxo adotada para o processo foi o escoamento em correntes paralelas ascendentes, de modo a aproveitar a força motriz oriunda do empuxo induzido pela corrente de ar. Assim, tanto a alimentação do efluente quanto a do ar ocorre na base do reator.

A base do reator é essencialmente uma peça construída em nylon TECNIL[®], flangeada perifericamente, que incorpora os seguintes acessórios:

- Tomada de alimentação da corrente líquida – tubo rosqueado construído em aço inox que serve como entrada da alimentação, a qual é injetada diretamente sobre o difusor de ar;
- Alimentação da corrente gasosa – situada na parte mais baixa do reator, consiste numa entrada axial que canaliza o ar para o difusor
- Difusor de ar – situado no centro da base do reator - é um dispositivo adaptado a partir de um cadinho filtrante de vidro sinterizado com aproximadamente 3 cm de diâmetro, cujo papel é transformar a corrente de ar em bolhas pequenas que fluidizam o meio;
- Válvula de retenção com diâmetro nominal de 3/4 in; corpo em latão; internos: mola de aço inox e vedação de teflon, localizada na parte terminal da linha de alimentação de ar. Sua finalidade é reter o líquido contido no reator em caso de parada, quando o líquido pode percolar através do disco de vidro e inundar a linha de ar.

b) Corpo

O corpo do reator tem formato cilíndrico alongado e foi construído a partir de junção de dois cilindros de vidro PYREX[®] graduados com 6 cm de diâmetro. A fixação dos dois cilindros foi proporcionada pelo uso de uma união construída em nylon[®] com encaixes para juntas de vedação de borracha (“o-rings”) e dotada de um flange periférico para fixação do conjunto. O corpo do reator pode ser visualizado a partir da Figura 9.

c) Topo

O topo do reator é uma das partes chave do processo. É nela onde as fases são separadas, de modo a proporcionar os seguintes eventos: deaeração da mistura, liberando os gases para a atmosfera ou para um sistema de tratamento dos mesmos; decantação dos sólidos que retornam para o corpo do reator em fluxo descendente; retirada de líquido clarificado (efluente tratado). Esquemáticamente, a configuração de fluxos e separações obedecem ao disposto na Figura 10.

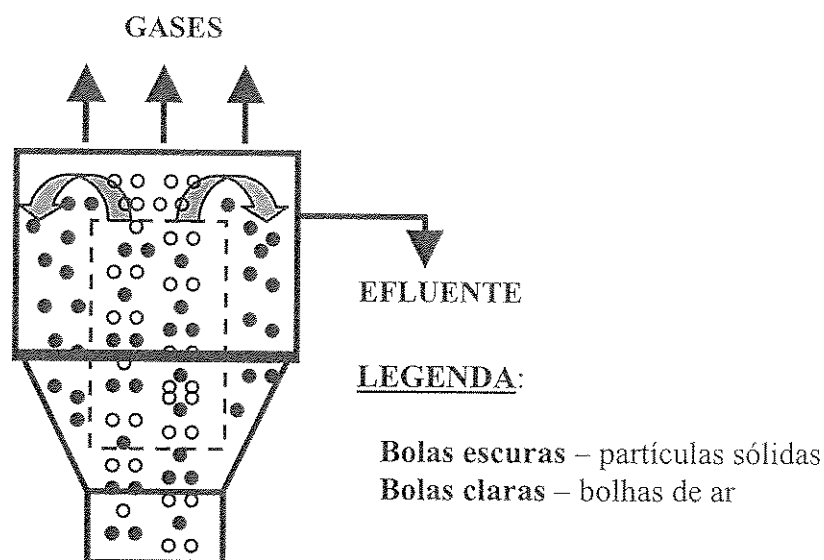


Figura 10 – Esquema de separação das fases no topo do reator

O topo do reator consiste numa peça de nylon[®] com formato cônico acoplada a um cilindro de vidro comum com 12 cm de diâmetro, conferindo um

alargamento da seção transversal do reator, responsável pela separação das fases. A periferia da peça de nylon® possui um flange com 4 furos para fixação. Nesta seção estão localizados ainda os seguintes componentes:

- Tubo de retirada de efluente - construído em aço inox com aproximadamente 1 cm de diâmetro;
- Direcionador de fluxo – tubo de vidro Pyrex® cuja função é permitir que a mistura jorre no topo do reator, ocasionando um movimento local capaz de promover a recirculação do sólido para o corpo do reator.

A Figura 11 mostra uma visão real mais detalhada dos componentes do topo do reator.

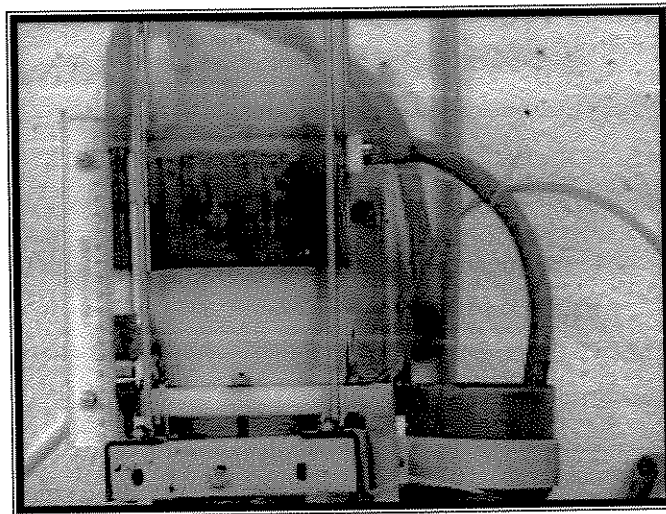


Figura 11 – Detalhes do topo do reator

Também compõem a aparelhagem os seguintes acessórios:

Sistema de injeção de ar:

O ar requerido para a alimentação do processo deve ser isento de óleo, uma vez que tal substância é prejudicial ao lodo biológico, pois é capaz de formar um filme que impede a transferência de oxigênio para a respiração dos microrganismos. Em decorrência de tal exigência, escolheu-se um compressor

isento de óleo, conforme modelo descrito a seguir, juntamente com os demais componentes do sistema:

- Compressor de ar marca Schulz, modelo MS 3,7/6 “Puro Ar”, (isento de óleo), potência 3/4 HP;
- Válvula reguladora de pressão;
- Válvula de controle de fluxo tipo agulha, construída em aço inox;
- Medidor de vazão tipo rotâmetro, calibrado com ar, marca White Martins, modelo 816.740.0, capaz de medir vazões na faixa de 0 a 12 L/min, com legibilidade de $\pm 0,5$ L/min.

Sistema de alimentação de líquido – A alimentação de efluente líquido é composta pelos seguintes acessórios:

- Tanque de alimentação construído em polipropileno, com capacidade de 40 L;
- Bomba dosadora marca ETATRON, modelo MC-mA.

Sistema de fixação das partes – As partes do reator (base, corpo e topo) foram fixadas a suportes metálicos (cantoneiras de aço fresadas) através de 4 hastes de aço-carbono rosquedas, as quais perpassam os flanges dos componentes construídos em nylon[®], formando uma estrutura rígida e tornando o reator à prova de vazamentos.

As características geométricas do reator estão resumidas na Tabela 7.

Tabela 7 - Características geométricas do reator

ITEM	DIMENSÃO (cm)
Diâmetro interno do corpo do reator	6,0
Altura do corpo do reator	75,0
Altura da parte cônica do topo do reator	10,0
Diâmetro interno da seção cilíndrica do topo do reator	12,0
Altura da seção cilíndrica útil do topo do reator	8,0
Altura da borda livre do topo do reator	10,0

O volume total do reator é de 3,83 L.

2 - Princípio de funcionamento

O reator de leito fluidizado da Figura 9 foi construído para operar com um sistema trifásico composto pelo suporte inerte, pelo efluente líquido e pelo ar atmosférico. Com a operação em regime permanente, o efluente líquido é alimentado pela bomba dosadora na forma de pulsos com volumes constantes, misturando-se com o ar – que também é alimentado na base do reator, e com o suporte inerte adicionado em teores controlados. O difusor converte a corrente gasosa em bolhas que executam, juntamente com a fase líquida, o movimento ascendente, provocando a fluidização do meio.

No seio da mistura trifásica ocorre a biodegradação da matéria orgânica presente no efluente e a biomassa produzida assume duas formas: flocos de lodo ativo em suspensão no meio e biomassa aderente à superfície das partículas do material sólido usado como suporte inerte. A turbulência do meio promove a mistura das fases, facilitando o contato da biomassa ativa com o substrato e com o oxigênio do ar, proporcionando a degradação aeróbica da matéria orgânica e a remoção de nutrientes.

No topo do equipamento ocorre a separação das fases. Os sólidos retornam para o corpo do reator em fluxo descendente, os gases escapam diretamente para a atmosfera, e o líquido é retirado do sistema como efluente tratado, podendo parte da corrente ser reciclada para o reator, visando alcançar a eficiência desejada no processo.

Evidentemente, desde que haja um excesso de lodo na corrente de efluente tratado, faz-se necessária uma separação das fases, operação esta que não foi contemplada no presente trabalho, uma vez que já existem processos consagrados para tal finalidade.

CAPÍTULO III – SELEÇÃO DO SUPORTE INERTE

1 - Introdução

O uso de materiais particulados como suporte inerte para a fixação de microrganismos nos processos de tratamento de efluentes está fundamentada num princípio já bastante difundido na área dos reatores químicos e bioquímicos: o aumento da superfície de contato proporcionado pela presença de partículas com granulometria fina no interior dos mesmos.

No caso dos reatores biológicos, os efeitos da presença de tais materiais são evidentes: como os microrganismos tendem a se fixar na superfície das partículas sólidas e são eles próprios os responsáveis pela degradação da matéria orgânica presente no meio, a capacidade de remoção de substrato deve aumentar com o teor de suporte inerte.

Entretanto, o teor de suporte inerte no reator deve ter um limite. Como o processo deve ser operado em regime de fluidização, a fim de proporcionar uma boa mistura e, conseqüentemente, uma elevada transferência de massa, devem ser contemplados outros efeitos, destacando-se:

- A energia necessária para colocar o material em suspensão aumenta com o teor de suporte inerte no reator;
- O aumento do teor de suporte inerte reduz a fração volumétrica da fase líquida;
- O aumento do teor de sólidos provoca a intensificação do atrito entre as partículas, impedindo a imobilização dos microrganismos devido ao fenômeno de abrasão;
- O leito expandido pode tornar-se um leito fixo se a fração de sólidos for demasiadamente elevada, mudando completamente a natureza do processo.

Assim, o desejável é operar o reator com um certo percentual de sólidos que concilie uma boa fixação dos microrganismos com uma adequada fluidização, proporcionando elevadas taxas de remoção de substrato no processo.

2 – Materiais e Metodologia para a Seleção de Suportes Inertes

A seleção dos materiais a serem usados como suporte foi feita com base nas seguintes propriedades:

- Massa específica aparente;
- Resistência mecânica;
- Rugosidade;
- Inércia química em relação aos componentes do meio;
- Granulometria;
- Percentagem de suporte no reator.

Foram pré-selecionados os seguintes materiais:

- Carvão ativo granulado (GAC);
- Areia de aluvião;
- Borracha vulcanizada triturada;
- Polietileno granulado;
- Espuma de poliuretano;
- Argila expandida triturada.

Todos os materiais apresentados podem, em tese, ser utilizados como suporte, observando-se algumas restrições, principalmente ligadas ao binômio densidade-granulometria.

Determinação da massa específica aparente:

A metodologia empregada para a determinação da massa específica aparente consistiu na medida do volume de líquido deslocado por uma determinada massa do material em estudo, utilizando-se um cilindro graduado. Assim, a massa específica foi calculada pela relação:

$$\rho_s = \frac{m_s}{\Delta V}$$

onde:

ρ_s - massa específica aparente do material;

m_s - massa do material sólido;

ΔV - variação de volume indicada no cilindro graduado.

A pesagem das amostras foi feita usando-se uma balança eletrônica de precisão marca SARTORIUS, modelo BP 1200, com resolução de $\pm 0,01g$.

Avaliação da inércia química e resistência mecânica:

A avaliação da inércia química do material foi feito em conjunto com o estudo da resistência mecânica. O material permaneceu no reator durante um período suficientemente longo (da ordem de uma semana), em contato com água destilada, sob regime de fluidização, observando-se eventuais modificações no aspecto do meio, na forma e no tamanho das partículas, na condutividade do meio e no seu pH – parâmetros indicadores da ocorrência de solubilização ou de reação química entre o material do suporte e o meio líquido.

A análise da condutividade do meio foi feita usando-se um condutivímetro digital marca METROTERM, modelo MCD 310 P, instalado diretamente no reator. Já o pH foi medido usando-se um pH-metro de bancada digital, marca QUIMIS, modelo Q-400A.

Avaliação da rugosidade:

A rugosidade dos materiais foi determinada qualitativamente através de observações ao microscópio estereoscópico. Em tese, os materiais cujas partículas são mais rugosas são mais adequados para a fixação de microrganismos.

Utilizou-se um microscópio estereoscópico equipado com uma câmera, para aquisição de imagens no formato digital.

Tamanho das partículas:

O tamanho das partículas dos materiais sólidos granulados (areia, carvão ativo, borracha triturada, polietileno e argila expandida) foi determinado mediante análise granulométrica, usando-se um conjunto de peneiras granulométricas com aro de alumínio e malha de aço inox, com agitador elétrico marca BERTEL, série nº 0701.

Já a espuma de poliuretano foi cortada em cubos com dimensões mais ou menos conhecidas, demarcando-se linhas sobre folhas do material, cortando-o em seguida com uma lâmina afiada.

Todos os materiais pré-selecionados foram submetidos a testes hidrodinâmicos sob condições controladas, a fim de estudar o seu comportamento quanto à fluidização. Posteriormente, os mesmos materiais passaram por testes de biodegradação, objetivando-se avaliar sua eficácia no tocante à fixação de microrganismos, o que se reflete diretamente na eficiência de remoção de substrato.

3 – Análise dos Resultados

Foram determinadas as massas específicas dos materiais selecionados, as quais estão resumidas na Tabela 8.

Tabela 8 – Materiais estudados para uso como suporte inerte

MATERIAL	GRANULOMETRIA	MASSA ESPECÍFICA (g/cm³)
Areia de aluvião	# 16 – 32 (0,5 - 1,0 mm)	2,60 ± 0,02
Carvão ativo granulado (GAC)	# 16 – 32 (0,5 - 1,0 mm)	1,50 ± 0,03
Borracha	# 16 – 32 (0,5 - 1,0 mm)	1,10 ± 0,03
Polietileno	(a)	0,94 ± 0,01
Espuma de poliuretana	(b)	0,65 ± 0,05

(a) Pastilhas cilíndricas com 5 mm de diâmetro e 2 mm de espessura.

(b) Cubos com cerca de 0,5-1,0 cm de aresta.

Com relação à capacidade de fixação de microorganismos, segundo TYAGI (1990), em tese, qualquer material sólido é capaz de servir como suporte, uma vez que os microorganismos excretam um polímero que serve como “cola” entre estes e a parede das partículas. No entanto, intuitivamente, sabe-se que, quanto mais rugoso o material, mais fácil é a aderência.

A avaliação dessa propriedade foi feita com base nas imagens obtidas a partir de um microscópio estereoscópico, conforme ilustrações nas figuras 12 a 17.

Nota-se que os materiais das figuras 12, 13 e 14 são os mais rugosos. Já os das figuras 15, 16 e 17 são mais lisos. No entanto, a espuma de poliuretana tem uma estrutura macroporosa que parece bastante adequada para o desenvolvimento de biomassa aderente. O caso do polietileno é um pouco mais crítico: a fixação dos microorganismos na superfície dos pellets possivelmente dependerá em muito da atuação do exopolímero produzido pelo material biológico, através de força de Van der Waals, de acordo com TYAGI e VEMBU (1990).

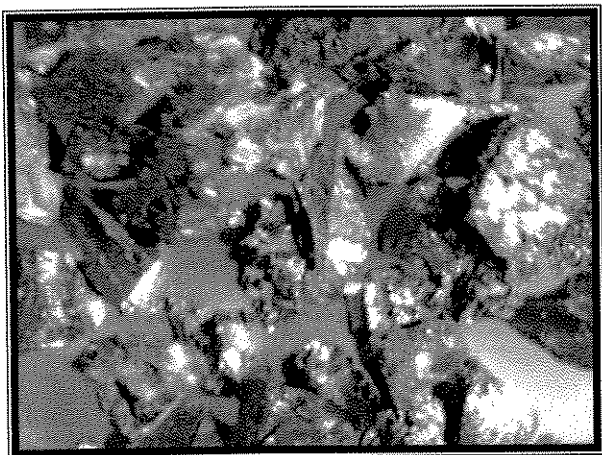


Figura 12 - Carvão ativo granulado (GAC)

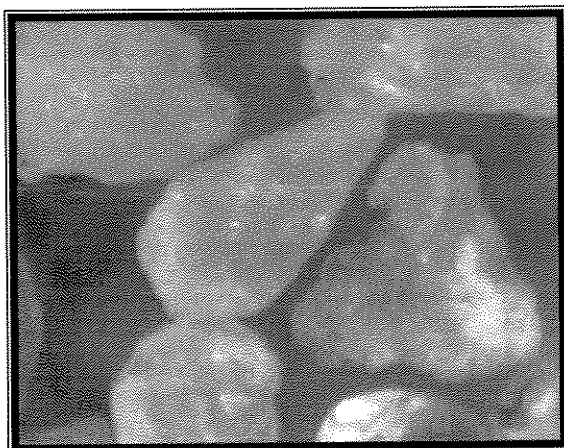


Figura 13 - Areia de aluvião

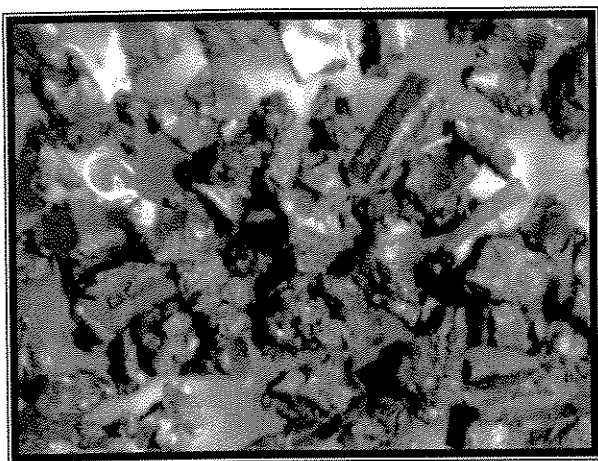


Figura 14 - Borracha vulcanizada triturada

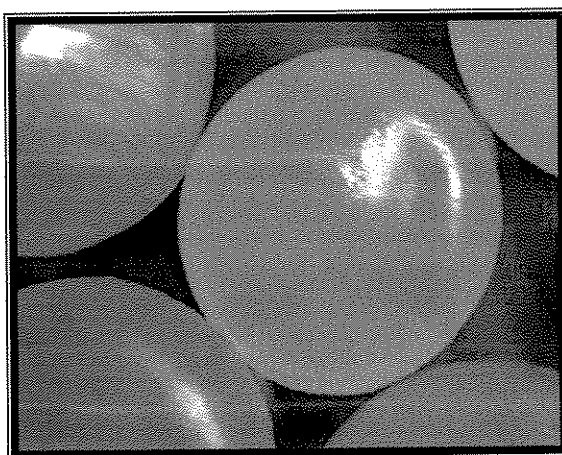


Figura 15 - Polietileno

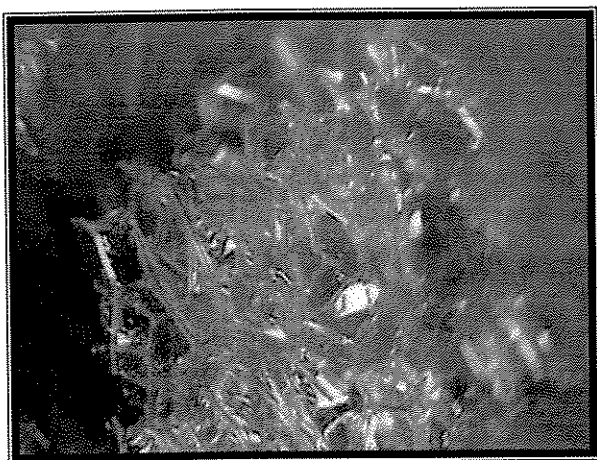


Figura 16 - Espuma de poliuretano (tipo 1)



Figura 17 - Espuma de poliuretano (tipo 2)

4 – Conclusões Parciais

Com relação aos testes operacionais com os materiais pré-selecionados, pode-se tecer os seguintes comentários:

- O uso da areia de aluvião requer uma vazão de ar muito alta para fluidizar o meio, mesmo para baixas frações volumétricas, devido à elevada massa específica da areia e à baixa inércia da corrente gasosa – principal agente da fluidização;
- Uma condição para a utilização da areia como suporte seria o uso de uma granulometria mais fina, porém surgem dois problemas adicionais: o arraste de partículas pela corrente líquida e a dificuldade de separação da fase sólida no topo do reator. O uso da areia foi, portanto, descartado;
- Devido à menor densidade, a fluidização do meio contendo carvão ativo granulado (GAC) é bem mais fácil que no caso da areia;
- Para frações volumétricas de GAC superiores a 2% a fluidização torna-se difícil. Notou-se a formação de bolsões de ar devido à deposição de sólido no fundo do reator – predominância do mecanismo de decantação;
- A borracha tem uma densidade bem próxima da água, o que facilita sobremaneira a sua fluidização;
- A fluidização do meio contendo borracha pode ser alcançada com baixas vazões de ar, mesmo no caso de frações volumétricas relativamente elevadas;
- Os testes com polietileno na granulometria utilizada demonstraram que o seu uso não é viável, visto que sua superfície é muito lisa e a área superficial do mesmo é relativamente baixa;
- Por ser menos densa que a água, a espuma de poliuretano serviu como uma segunda fase sólida capaz de atuar como suporte inerte no

topo do reator, funcionando como um leito flutuante. Escolheu-se a espuma de poliuretano tipo 1 (vide Figura 16).

- Também foi descartado o uso da argila expandida por esta não ter sido quimicamente inerte frente aos constituintes do meio. Isto foi constatado a partir da medição do pH meio, que mostrou um comportamento decrescente, atingindo valores em torno de 5. Além disso, tal material demonstrou baixa resistência à abrasão.

CAPÍTULO IV – ESTUDO DA DISPERSÃO AXIAL

1 - Introdução

A fluidização trifásica pode ser considerada como a fluidização de uma fase sólida promovida por dois fluidos. No caso dos reatores aeróbicos para o tratamento de efluentes, mais especificamente nos processos com biomassa imobilizada em suporte inerte, a fração do material sólido coberta com o biofilme sofre fluidização em decorrência do fluxo ascendente do líquido e do gás.

Fenomenologicamente, o sistema é bastante complexo, uma vez que envolve o estudo de aspectos hidrodinâmicos, cinéticos e a transferência de massa entre fases. A hidrodinâmica abrange interações dos tipos: gás – líquido, gás – sólido e sólido – líquido, as quais não podem ser tratadas isoladamente, num meio onde as propriedades podem variar com as coordenadas geométricas e com o tempo, em decorrência da possibilidade de uma distribuição não uniforme de sólidos e de variações na massa específica aparente das partículas de suporte em função da dinâmica de formação do biofilme.

O estudo hidrodinâmico do sistema contemplou basicamente os seguintes tópicos:

- Dispersão axial;
- Fluidização do meio e regimes de operação;
- Fração volumétrica da fase gasosa.

2 – Metodologia para o Estudo da Dispersão Axial

A metodologia mais citada na literatura para o estudo da dispersão axial consiste no estudo do perfil de concentração de um traçador injetado num ponto estratégico da coluna e amostrado noutro ponto à jusante, geralmente próximo à saída do líquido. (DREHER e KRISHNA, 2001; URSEANU et al, 2001; THERNING e RASMUSON, 2001; LEVENSPIEL, 1972; COELHO et al, 1992). As substâncias mais utilizadas são eletrólitos fortes que praticamente não sofrem

influência da matriz, a exemplo de: cloreto de potássio, cloreto de sódio, ácido sulfúrico, etc., cujas concentrações são medidas indiretamente, mediante o uso de correlações com a condutividade.

Outra técnica largamente utilizada é a injeção de um traçador colorido, capaz de ser detectado espectrofotometricamente. No entanto, vale ressaltar que, nos processos que utilizam suportes inertes sólidos, há a possibilidade de adsorção do corante pelo sólido, o que representaria uma fonte de erro experimental. Por isso, o uso da técnica espectrofotométrica foi descartado nos experimentos inerentes a este trabalho.

2.1 - O Modelo de Levenspiel e Bishop

O número de dispersão é uma medida diretamente ligada à dispersão longitudinal (ou axial) no reator, obtida a partir da solução da equação da Lei de Fick adimensionalizada (LEVENSPIEL, 1972):

$$\frac{\partial C}{\partial \theta} = \left(\frac{E}{v \cdot L} \right) \frac{\partial^2 C}{\partial z^2} - \frac{\partial C}{\partial z} \quad \text{Equação 1}$$

sendo:

C = concentração adimensional da substância utilizada como traçador num tempo θ ;

E = coeficiente de dispersão longitudinal;

v = velocidade da mistura no sentido axial;

L = altura total do reator;

z = coordenada vertical;

θ = tempo adimensional, dado por $\theta = \frac{t}{\bar{t}}$, onde $\bar{t}$ é o tempo de residência médio.

O agrupamento adimensional $\frac{E}{v \cdot L}$ é conhecido como número de dispersão num vaso em regime de mistura, que serve como parâmetro para medir a extensão da dispersão axial. Assim, tem-se:

- Se $\frac{E}{v \cdot L} \rightarrow 0$, a dispersão é desprezível e o regime é do tipo empistonado ("plug flow");
- Se $\frac{E}{v \cdot L} \rightarrow \infty$, a dispersão é elevada e o regime é do tipo mistura completa ("mixed flow").

O estudo da dispersão axial foi realizado utilizando-se o método da injeção de um pulso de traçador na base do reator e coletando-se amostras na saída (topo) do mesmo. Por conveniência, utilizou-se como traçador uma solução saturada de cloreto de potássio e, utilizando-se uma curva de calibração condutividade-concentração, de sal, foram determinadas as concentrações das amostras.

O procedimento experimental utilizado para a determinação do número de dispersão é o seguinte:

- Enche-se o reator com água;
- Coloca-se o suporte inerte no teor desejado;
- Ajusta-se a vazão do ar e a vazão de água;
- Mede-se a condutividade inicial do meio;
- Injeta-se o pulso de solução saturada de cloreto de potássio;
- Coletam-se amostras em intervalos regulares de tempo após a injeção do traçador;
- Determinam-se as condutividades e, posteriormente, as respectivas concentrações das amostras, mediante o auxílio da curva de calibração;

- Calcula-se a variância e o tempo médio de residência a partir do tratamento estatístico dos dados.
- Após cada corrida experimental, remove-se a fase líquida do reator, lavando-se em seguida a fase sólida para eliminar ao máximo os vestígios da substância usada como traçador.

LEVENSPIEL (1972) apresenta uma solução para a equação da lei de Fick modificada já apresentada, a qual é aplicável a vasos fechados, semelhantes ao caso do RLFH.

$$\sigma_{\theta}^2 = \frac{\sigma^2}{\bar{t}^2} = 2 \cdot \frac{E}{v \cdot L} - 2 \cdot \left(\frac{E}{v \cdot L} \right)^2 \cdot \left(1 - e^{-\frac{v \cdot L}{E}} \right) \quad \text{Equação 2}$$

sendo:

σ^2 = variância obtida a partir da curva concentração do traçador versus tempo, conforme o gráfico da Figura 18.

Cálculo do tempo médio de residência, $\bar{t}$:

A partir da curva da Figura 18, estima-se o tempo médio de residência do líquido no reator através da equação:

$$\bar{t} \cong \frac{\sum_i t_i \cdot C_i \cdot \Delta t_i}{\sum_i C_i \cdot \Delta t_i} \quad \text{Equação 3}$$

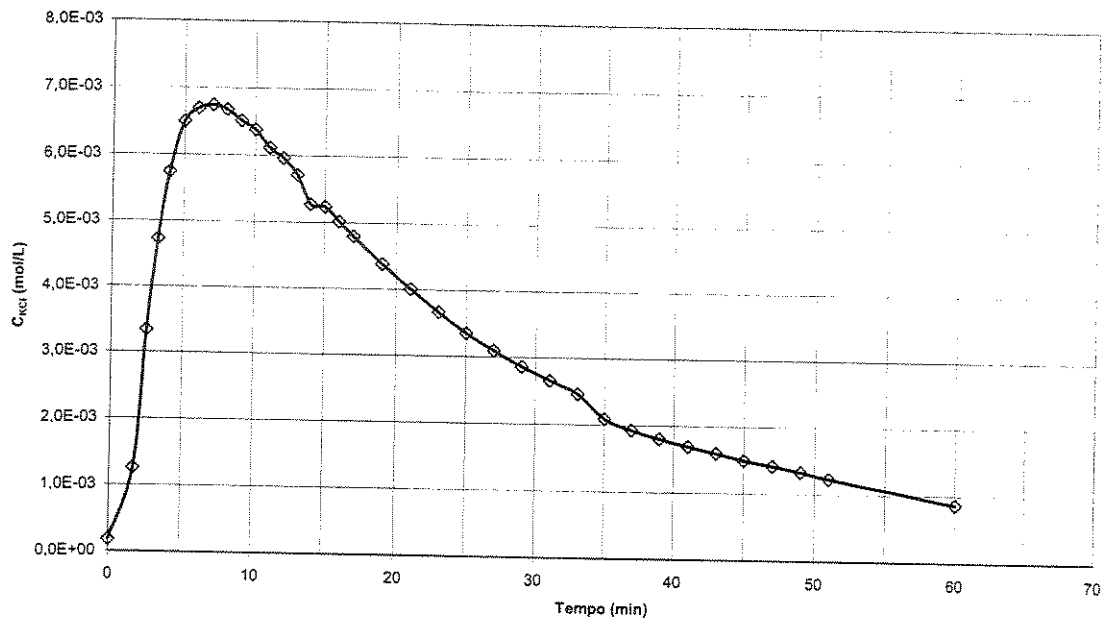


Figura 18 – Curva concentração de traçador *versus* tempo para um experimento típico

Cálculo da variância, σ^2 :

A variância é uma medida relacionada à dispersão da distribuição de concentrações.

$$\sigma^2 \cong \frac{\sum_i t_i^2 \cdot C_i \cdot \Delta t_i}{\sum_i C_i \cdot \Delta t_i} - \bar{t}^2 \quad \text{Equação 4}$$

Calculados os parâmetros variância e tempo de residência, a solução da Eq. (2) fornece o respectivo valor do número de dispersão, $\frac{E}{v \cdot L}$. O **Apêndice D** ilustra o procedimento de cálculo dos valores do número de dispersão usando-se o aplicativo Math CAD 2000 Professional, partindo-se dos respectivos valores do parâmetro σ_θ , obtidos conforme mostra o **Apêndice A**.

2.2 – Planejamento Experimental

Para o desenvolvimento da parte experimental foram selecionados os parâmetro do Quadro 5. Os parâmetros estão agrupados de acordo com a categoria a que pertencem.

Quadro 5 – Parâmetros experimentais utilizados no estudo da dispersão axial e da fração volumétrica da fase gasosa

VARIÁVEIS E PARÂMETROS EXPERIMENTAIS	SIMBOLOGIA
<i>Variáveis Independentes</i>	
Vazão da fase gasosa	Q_a
Vazão da fase líquida	Q_L
Teor de suporte inerte	ϕ_s
Tipo de suporte inerte	Não aplicável
Concentração de corante	C
<i>Variáveis dependentes</i>	
Número de dispersão	N
Fração volumétrica da fase gasosa	ϕ_g
<i>Propriedades físicas e geométricas do sistema</i>	
Volume do reator	V
Diâmetro do reator	D
Altura do reator	H
Massa específica da fase líquida	ρ_L
Massa específica da fase gasosa	ρ_g
Massa específica da fase sólida	ρ_s
Viscosidade do líquido	μ_L
Diâmetro médio das partículas	d_p

2.2.1 – Número de experimentos

De início, fez-se um planejamento do tipo fatorial, de acordo com BARROS NETO (2001), o qual foi sendo adaptado com o desenrolar dos experimentos, baseando-se na análise dos resultados parciais obtidos.

Considerou-se um total de 4 (quatro) fatores (variáveis manipuláveis), a saber: vazão de ar, vazão de líquido e teor de suporte inerte. Os experimentos foram realizados com base em combinações envolvendo os níveis escolhidos para cada variável experimental, conforme o Quadro 6.

Quadro 6 – Níveis das variáveis adotados nos experimentos ligados à hidrodinâmica

VARIÁVEL	SÍMBOLO	DIMENSÕES	NÍVEIS ESTUDADOS
Vazão da fase gasosa	Q_a	L/min	1, 2, 3
Vazão da fase líquida	Q_L	mL/min	27,3; 54,6; 109,2
Teor de suporte inerte	ϕ_s	% (v/v)	0; 1; 1,5; 2

As faixas de valores das variáveis do quadro acima foram determinadas com base na experiência prévia do autor no projeto de estações de tratamento de efluentes baseadas na técnica do lodo ativo, bem como através de testes preliminares de fluidização.

3 – Análise dos Resultados Obtidos

Executou-se uma série de testes hidrodinâmicos visando o estudo da dispersão axial e da fração volumétrica da fase gasosa.

De acordo com o modelo de Levenspiel e Bishop (LEVENSPIEL, 1972), o grau de dispersão atingido no RLFH corresponde ao regime de mistura ("mixed flow"), em todas as situações estudadas, conforme mostra a Tabela 9. Este aspecto é bastante positivo para o estudo da biodegradação, uma vez que uma elevada dispersão axial implica num grau de mistura mais intenso, o que reflete diretamente em elevados coeficientes de transferência de massa.

Tabela 9 – Resultados dos principais testes hidrodinâmicos no RLFH

CORRIDA	$Q_{ar}(L/min)$	$\phi_B(\%v/v)$	$Q_L(mL/min)$	$\phi_P(\%v/v)$	$E/(v.L)$
1	1	0	109,2	0	0,35
2	1	0	54,6	0	0,30
3	1	1	109,2	0	0,36
4	1	1	109,2	2	0,58
5	1	1	54,6	0	0,29
6	1	1	54,6	2	0,30
7	1	1	27,3	0	0,21
8	1	2	109,2	0	0,28
9	1	2	109,2	2	0,37
10	1	2	54,6	0	0,32
11	1	2	54,6	2	0,32
12	1	2	27,3	0	0,26

Tabela 9 – Resultados dos principais testes hidrodinâmicos no RLFH (continuação)

CORRIDA	$Q_{ar}(L/min)$	$\phi_B(\%v/v)$	$Q_L(mL/min)$	$\phi_P(\%v/v)$	$E/(v.L)$
13	1	2	27,3	2	0,25
14	2	0	109,2	0	0,38
15	2	0	54,6	0	0,28
16	2	1	109,2	0	0,37
17	2	1	109,2	2	0,44
18	2	1	54,6	0	0,30
19	2	1	27,3	0	0,22
20	2	1	27,3	2	0,31
21	2	2	109,2	0	0,33
22	2	2	109,2	2	0,39
23	2	2	54,6	0	0,29
24	2	2	54,6	2	0,31
25	2	2	27,3	0	0,27
26	2	2	27,3	2	0,26
27	3	0	109,2	0	0,34
28	3	0	54,6	0	0,27
29	3	1	109,2	0	0,40
30	3	1	109,2	2	0,57
31	3	1	54,6	0	0,29
32	3	1	54,6	2	0,42
33	3	1	27,3	0	0,29
34	3	2	109,2	0	0,36
35	3	2	109,2	2	0,37
36	3	2	54,6	0	0,30
37	3	2	54,6	2	0,31
38	3	2	27,3	0	0,27
39	3	2	27,3	2	0,27
40	2	1,5	109,2	0	0,37
41	1	1,5	109,2	0	0,32
42	2	1,5	54,6	0	0,44
43	1	1,5	54,6	0	0,37
44	2	1,5	27,3	0	0,34
45	1	1,5	27,3	0	0,32

Ainda segundo o mesmo autor, números de dispersão superiores a 0,20 implicam em regime de alto grau de mistura. Em todos os experimentos que constam na tabela acima este limiar foi superado, o que comprova a existência de elevados graus de mistura no RLFH.

3.1 - Efeito da Vazão de Ar

O efeito da vazão de ar sobre o grau de mistura no reator, representado pelo número de dispersão, pode ser interpretado a partir da análise das figuras 19 e 20.

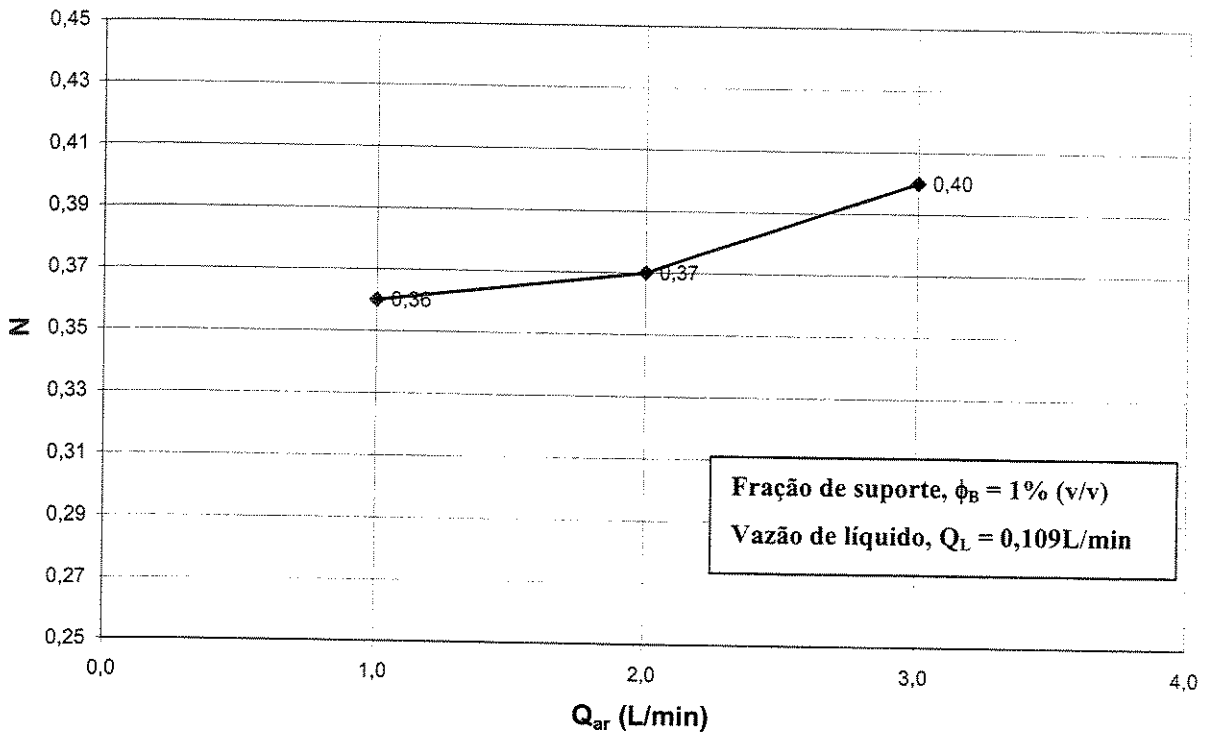


Figura 19 – Efeito da vazão de ar sobre o número de dispersão num teste com 1% de borracha e vazão de líquido igual a 0,109L/min

Dos gráficos apresentados nas figuras 19 e 20, conclui-se que a vazão de ar contribui para o aumento do grau de mistura, nas situações estudadas. A interpretação fenomenológica para tal fato é que o aumento da vazão de ar provoca uma maior turbulência; a colisão entre as bolhas de ar e as partículas do suporte inerte tem como efeito global o aumento do grau de mistura. Isto fica mais evidente quando levado em consideração o efeito da vazão de ar sobre o número de dispersão, operando-se o reator em regime isento de sólidos. O resultado está representado na Figura 21.

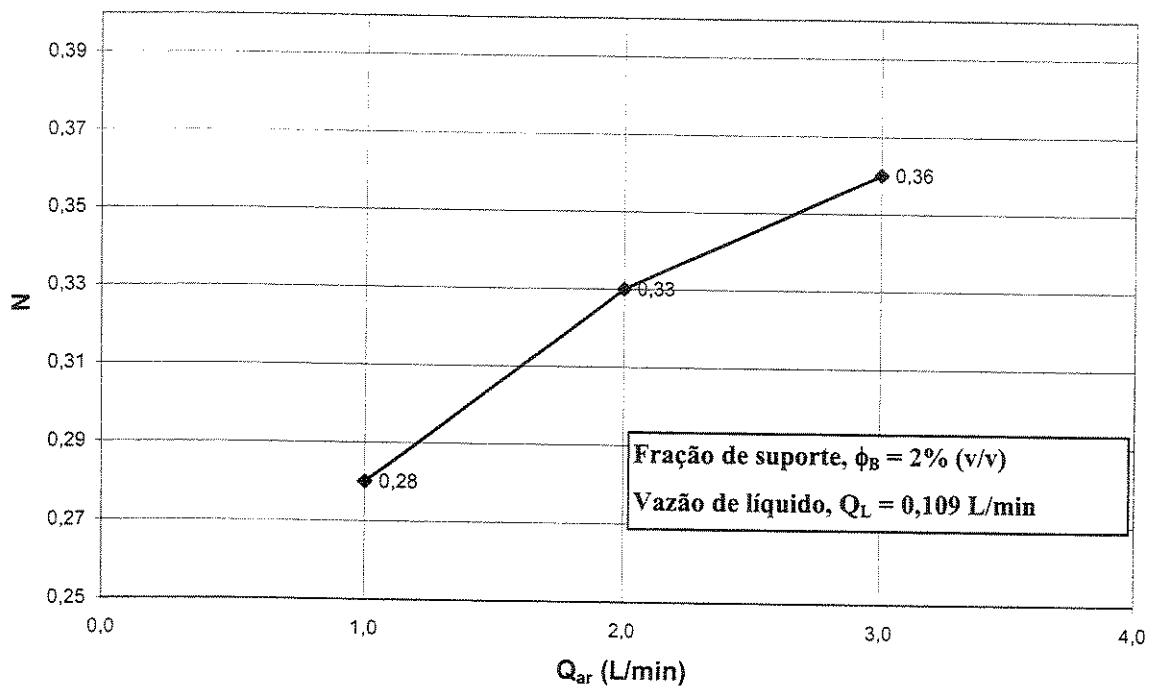


Figura 20 – Efeito da vazão de ar sobre o número de dispersão num teste com 2% de borracha e vazão de líquido igual a 0,109L/min

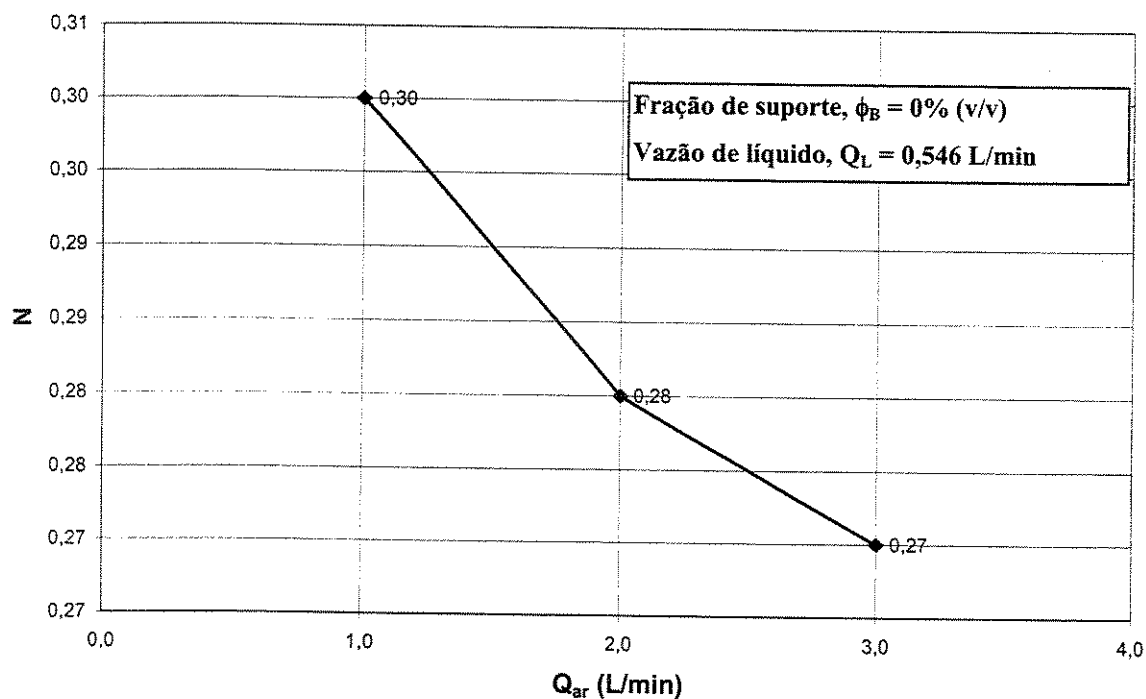


Figura 21 – Efeito da vazão de ar sobre o número de dispersão num teste isento de suporte inerte e com vazão de líquido de 0,546 L/min

Neste caso, pode-se explicar a redução do número de dispersão (grau de mistura) devido à inexistência de colisões entre bolhas de ar e partículas do suporte inerte. A inércia da corrente gasosa, bem como o mecanismo de coalescência de bolhas, contribuíram para a redução do grau de mistura. Estes resultados estão em plena concordância com o que fora notificado por FAN (1989).

3.2 - Efeito do Teor de Sólidos

O efeito do teor de sólidos sobre o número de dispersão encontra-se ilustrados nas figuras 22, 23 e 24.

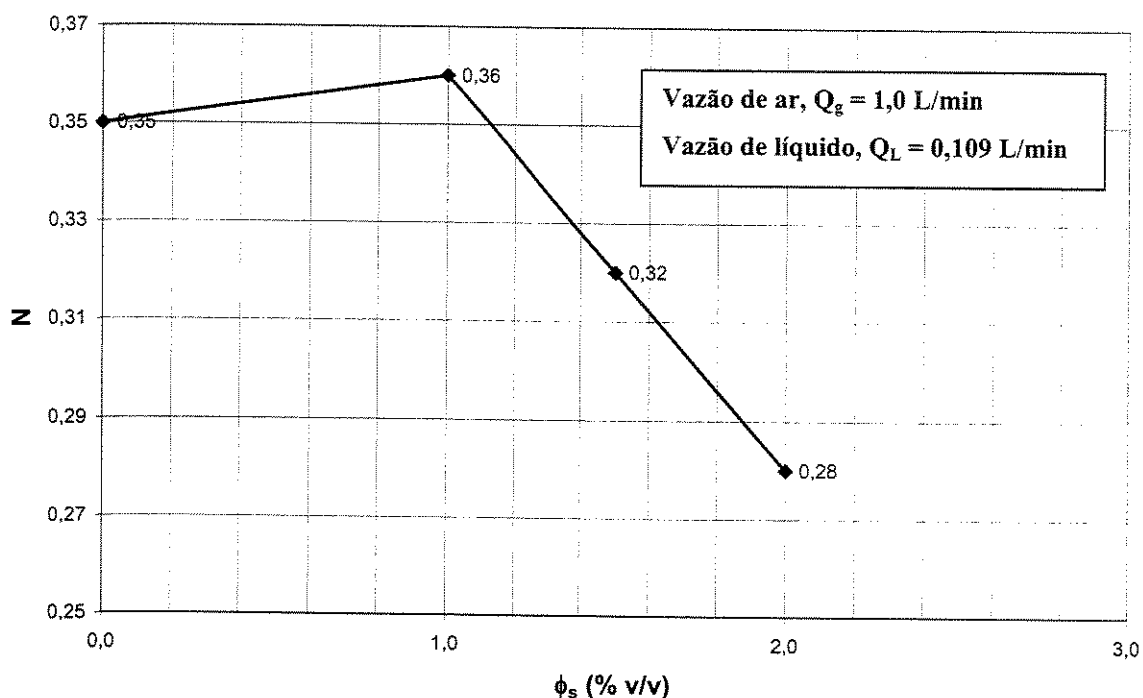


Figura 22 – Efeito do teor de suporte inerte sobre o número de dispersão num teste com vazão de ar de 1,0 L/min e vazão de líquido de 0,109 L/min

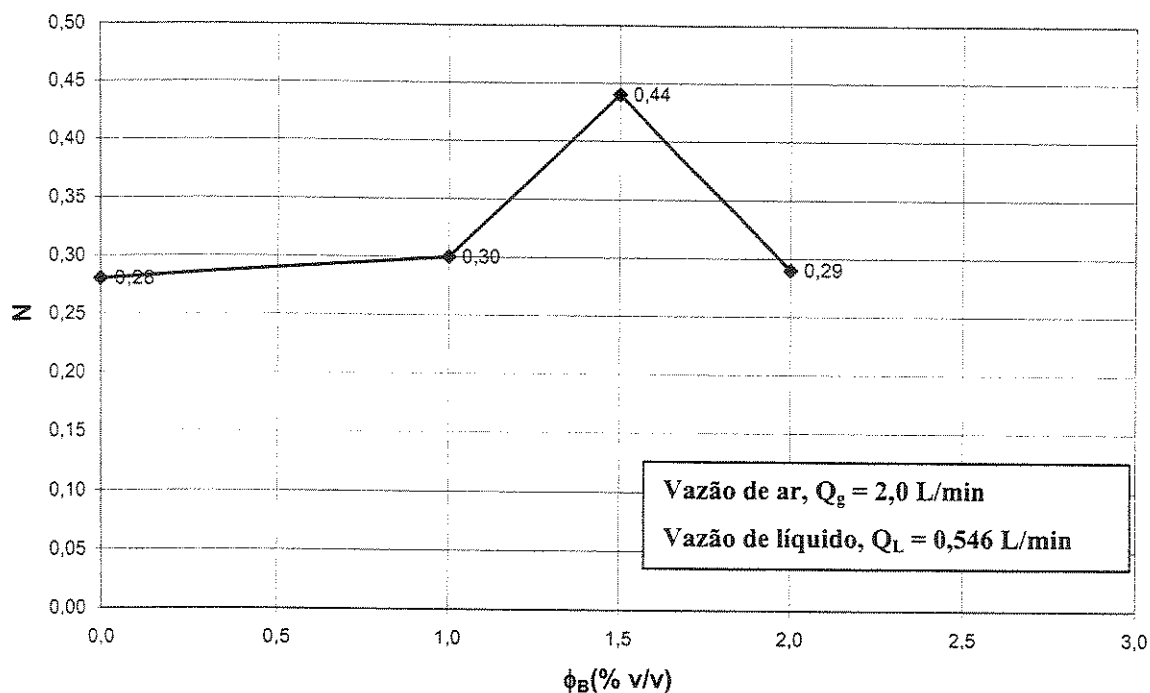


Figura 23 – Efeito do teor de suporte inerte sobre o número de dispersão num teste com vazão de ar de 2,0 L/min e vazão de líquido de 0,546 L/min

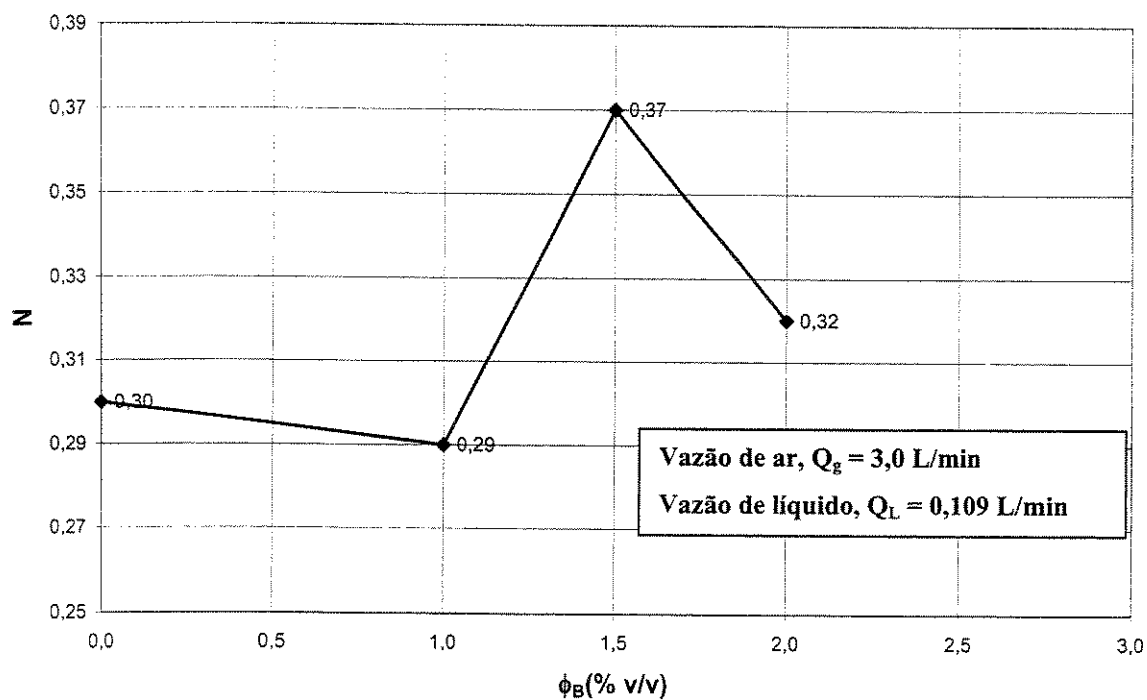


Figura 24 – Efeito do teor de suporte inerte sobre o número de dispersão num teste com vazão de ar de 3,0 L/min e vazão de líquido de 0,109 L/min

A existência de picos é fato comum às três situações analisadas. A explicação mais provável para este comportamento é que a presença de sólidos, em baixos teores, favorece a mistura, devido à colisão entre as bolhas de ar e as partículas sólidas, conforme já mencionado. Mantendo-se as vazões de ar e de líquido, o aumento da fração de suporte inerte no reator prejudica o grau de dispersão, possivelmente devido à decantação do sólido. Teores mais elevados de suporte inerte exigem maior energia para a completa fluidização do meio.

Os resultados obtidos estão de acordo com as conclusões de HEIJNEM et al (1993), que atribuem ao aumento do teor de sólidos a redução na recirculação interna da fase líquida, reduzindo a dispersão axial.

3.3 - Efeito da Vazão de Líquido

O efeito da vazão de líquido sobre o número de dispersão, mantendo-se fixos os demais parâmetros, estão ilustrados nas figuras 25, 26, 27 e 28.

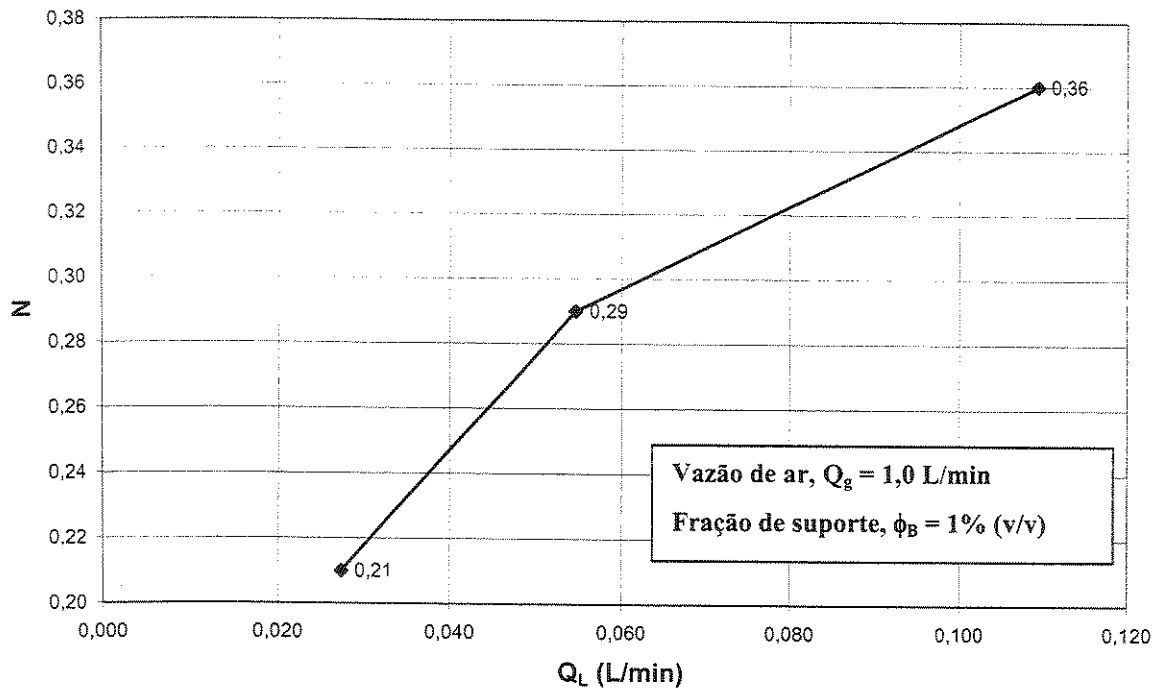


Figura 25 – Efeito da vazão de líquido sobre o número de dispersão num teste com vazão de ar igual a 1,0 L/min e 1% (v/v) de borracha triturada

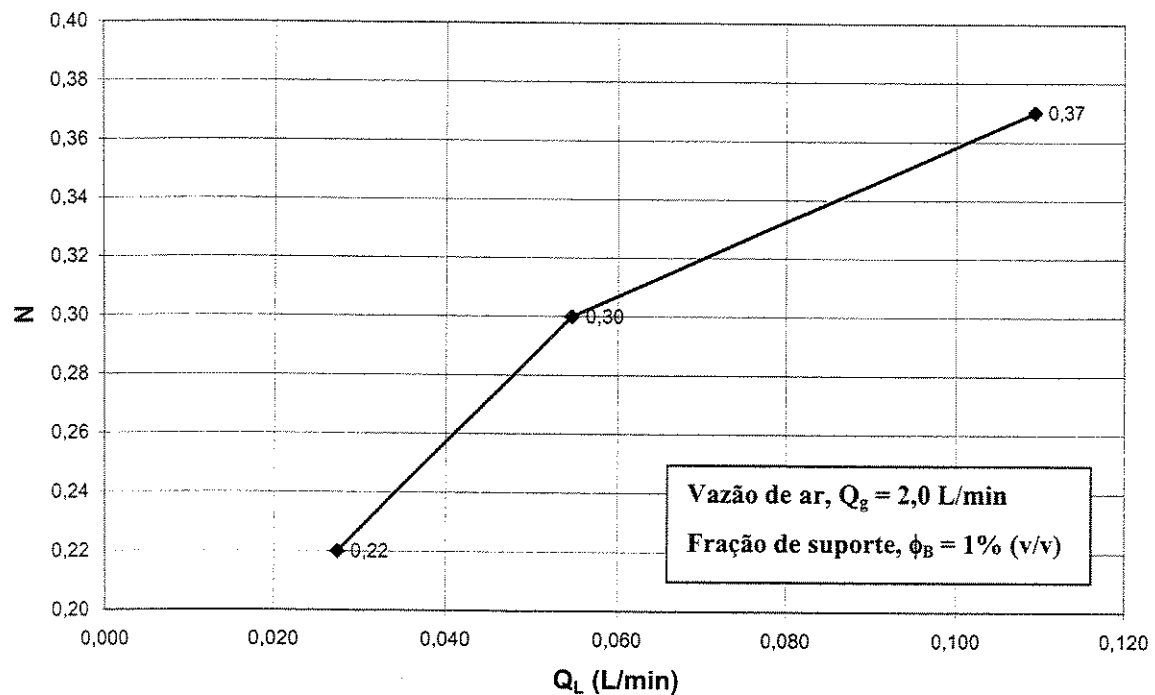


Figura 26 – Efeito da vazão de líquido sobre o número de dispersão num teste com vazão de ar igual a 2,0 L/min e 1% (v/v) de borracha triturada

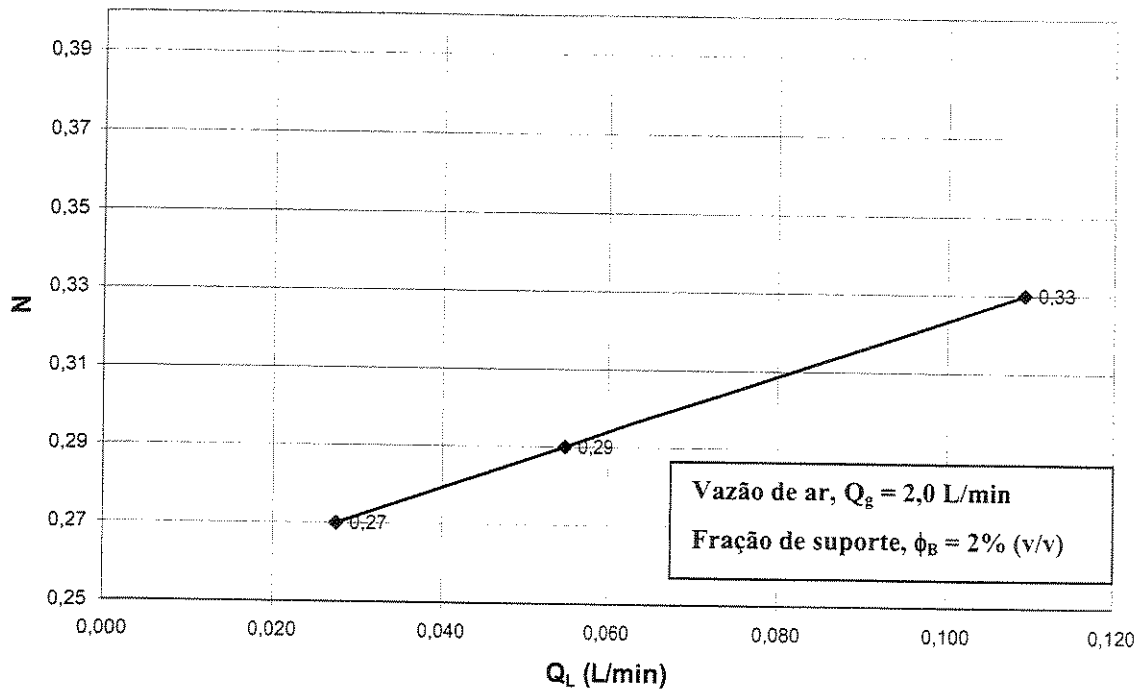


Figura 27 – Efeito da vazão de líquido sobre o número de dispersão num teste com vazão de ar igual a 2,0 L/min e 2% (v/v) de borracha triturada

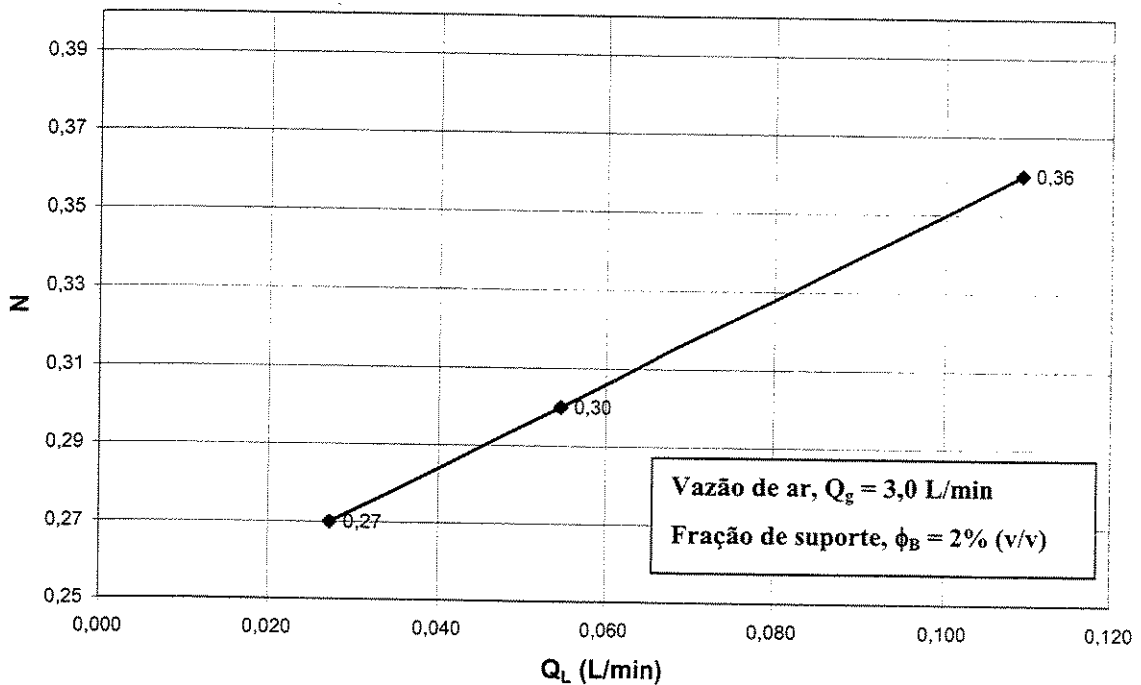


Figura 28 – Efeito da vazão de líquido sobre o número de dispersão num teste com vazão de ar igual a 3,0 L/min e 2% (v/v) de borracha triturada

Em todas as situações analisadas, observa-se um aumento do número de dispersão à medida que a vazão de líquido cresce. O efeito é semelhante ao observado quando da análise da influência da vazão de ar sobre o grau de dispersão.

Para compreender melhor este efeito produzido pelo aumento da vazão de líquido, pode-se levar em conta que a fluidização tende a ser mais efetiva à medida que aumenta a velocidade do líquido. Com isso, os mecanismos de decantação do sólido e da coalescência de bolhas – que contribuem para a redução da dispersão axial, têm sua influência reduzida. Com todo o suporte inerte fluidizado, as colisões entre partículas sólidas e gotas intensificam a turbulência e aumentam o grau de mistura no meio.

Observa-se ainda um comportamento aproximadamente linear entre o número de dispersão e a vazão de líquido, para vazões de ar superiores a 1 L/min.

3.4 – Modelagem Matemática

A modelagem matemática para a estimativa do número de dispersão foi desenvolvida via correlações empíricas. A partir da análise dimensional contemplando as variáveis envolvidas no fenômeno, utilizando o Teorema dos π de Buckingham, foram testados alguns modelos empíricos correlacionando o número de dispersão, N , com outros números adimensionais ligados à hidrodinâmica do processo.

$$N = f(\pi_1, \pi_2, \pi_3, \dots, \pi_n)$$

sendo $N = \frac{E}{v \cdot L}$ e $\pi_1, \pi_2, \pi_3, \dots, \pi_n$ os outros grupos adimensionais obtidos.

Preliminarmente, foram testadas correlações do tipo:

$$N = k \cdot \pi_1^a \cdot \pi_2^b \cdot \pi_3^c \cdot \dots \cdot \pi_n^z$$

onde: $k, a, b, c, \dots, z$ são os parâmetros da correlação a serem otimizados.

Os grupos adimensionais encontrados nessa análise foram os seguintes:

$$\pi_1 = \frac{Q_g}{Q_L}; \quad \pi_2 = \frac{\phi_s}{\phi_g}; \quad \pi_3 = \frac{\rho_L - \rho_g}{\rho_s}; \quad \pi_4 = Re_L = \frac{\rho_L \cdot Q_L}{\mu_L \cdot D}$$

$$\pi_5 = Fr = \frac{Q_g^2}{g \cdot D^5}; \quad \pi_6 = \frac{E}{v \cdot L}$$

Os parâmetros das correlações empíricas foram otimizados com base na Teoria dos Mínimos Quadrados, usando-se como indicador da qualidade do ajuste o coeficiente de correlação de Pearson.

Fazendo-se as devidas simplificações nos grupos adimensionais, tendo em vista que algumas propriedades físicas do sistema não sofreram variações, a equação obtida com melhor coeficiente de correlação foi a seguinte:

$$N = k \cdot \phi_s^a \cdot \phi_g^b \cdot Q_g^c \cdot Q_L^d$$

onde:

k, a, b, c e d = parâmetros da correlação;

ϕ_s = fração volumétrica de sólidos inertes (% v/v)

ϕ_g = fração volumétrica da fase gasosa (% v/v);

Q_g = vazão volumétrica de ar, L/min;

Q_L = vazão volumétrica de líquido, L/min.

Os valores otimizados para os parâmetros da correlação foram os seguintes:

$$k = 0,269$$

$$a = 0,099$$

$$b = 1,963$$

$$c = -1,570$$

$$d = 0,285$$

$$\text{Coeficiente de correlação: } R^2 = 0,7546$$

Portanto, a equação resultante para a estimativa do número de dispersão, com erro da ordem de $\pm 20\%$, foi a seguinte:

$$N = 0,269 \cdot \phi_s^{0,099} \cdot \phi_g^{1,963} \cdot Q_g^{-1,570} \cdot Q_L^{0,285} \quad \text{Equação 5}$$

Pela magnitude dos parâmetros da correlação, nota-se que há uma certa predominância das variáveis associados à fase gasosa, o que já era esperado, tendo em vista que a fluidização do meio é promovida basicamente pela corrente de ar. A Figura 29 representa graficamente o modelo encontrado, relacionando os valores do número de dispersão obtidos experimentalmente com os respectivos valores calculados pela correlação empírica.

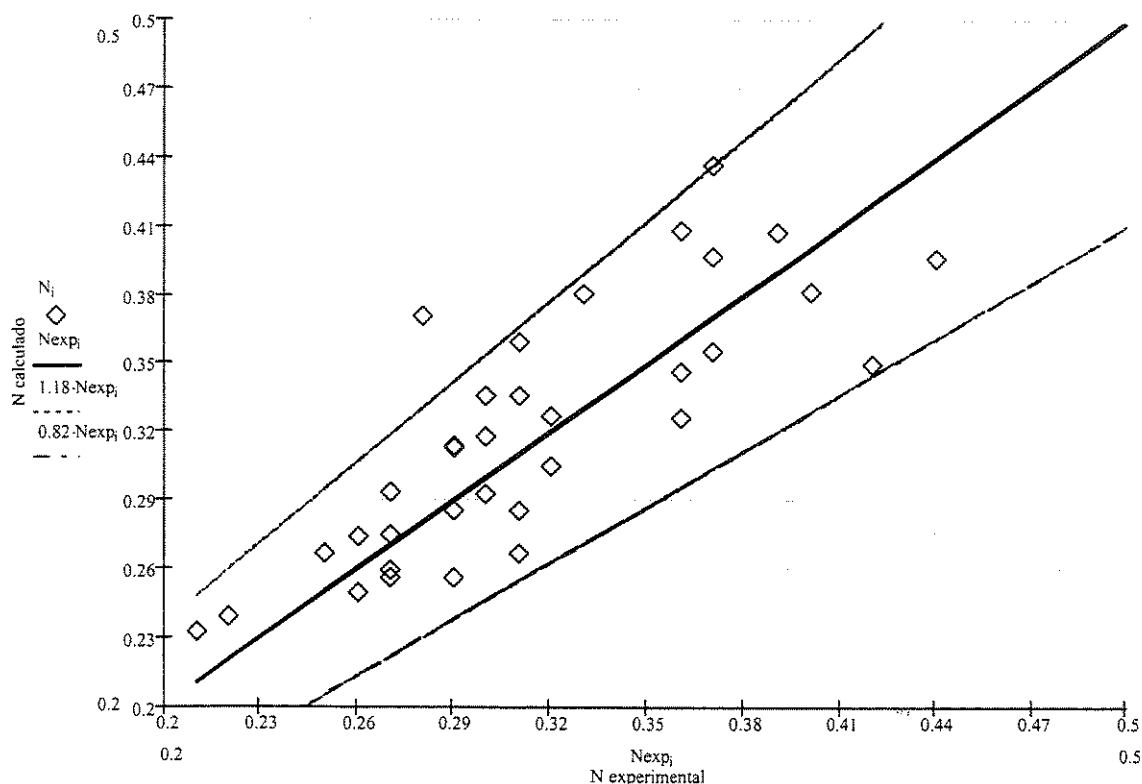


Figura 29 – Curva de correlação empírica para o número de dispersão no RLFH

NOTA: O gráfico da Figura 29 foi gerado usando-se o aplicativo Math CAD versão Professional 2000, de modo que os valores experimentais do número de dispersão, obtidos mediante a aplicação do modelo de Levenspiel e Bishop, estão na abcissa e os respectivos valores calculados a partir da correlação empírica estão na ordenada.

4 – Conclusões Parciais

De acordo com os resultados obtidos, o reator apresentou elevados graus de mistura expresso em termos da dispersão axial, baseando-se no critério de Levenspiel (LEVENSPIEL, 1972). Estes valores elevados para o número de dispersão oferece a vantagem prática de melhorar a homogeneização do sistema, corroborando a idéia de IZA (1991).

A influência da vazão de ar sobre a dispersão axial mostrou-se positiva nas operações em regime trifásico e negativa nas operações em regime bifásico (ar-líquido). A explicação para tal comportamento baseia-se no efeito das colisões entre bolhas de ar e partículas sólidas.

O teor de suporte inerte demonstrou ser uma variável crítica com relação à dispersão axial, principalmente devido ao mecanismo de decantação ligado aos suportes inertes mais densos que o líquido. Os resultados mostram que deve existir um teor máximo de suporte que confere máxima dispersão axial.

O aumento da vazão de líquido contribuiu para o aumento número de dispersão em todos os casos estudados, provavelmente devido ao aumento da inércia da fase líquida, que intensifica a fluidização e a turbulência no interior do reator.

A correlação empírica obtida revela claramente a predominância das variáveis operacionais relacionadas com a fase gasosa, a saber: vazão e fração volumétrica, sobre o número de dispersão.

Tendo em vista que o processo de tratamento de efluentes exige um elevado grau de mistura das fases, necessário para promover a transferência de massa no sistema, pode-se assegurar que o RLFH possui tais requisitos. Os aspectos negativos da turbulência, a exemplo da abrasão decorrente das colisões entre partículas, que pode impedir o desenvolvimento dos biofilmes, não estão contemplados neste trabalho.

CAPÍTULO V – ESTUDO DA FRAÇÃO VOLUMÉTRICA DA FASE GASOSA

1 - Introdução

A fração volumétrica da fase gasosa retida no reator numa dada situação operacional é conhecida no jargão técnico como “holdup” da fase gasosa ou retenção da fase gasosa. Como o processo de tratamento de efluentes em desenvolvimento é do tipo aeróbio, tal parâmetro é de fundamental importância, pois a transferência de oxigênio do ar para o líquido depende das condições operacionais.

Além do fornecimento de oxigênio, a adução de ar ao sistema tem também por finalidade promover a fluidização do mesmo, uma vez que as vazões de líquido são muito baixas, insuficientes para tal propósito.

Os itens seguintes mostram os aspectos metodológicos utilizados na determinação desse parâmetro e os resultados obtidos.

2 – Metodologia para Determinação da Fração Volumétrica da Fase Gasosa

A fração volumétrica global da fase gasosa foi medida técnica manométrica, medindo-se a variação relativa do volume do reator provocada pela presença da fase gasosa, mediante o uso de um medidor de nível com escala milimetrada, instalado no topo do reator, conforme ilustrado na Figura 30.

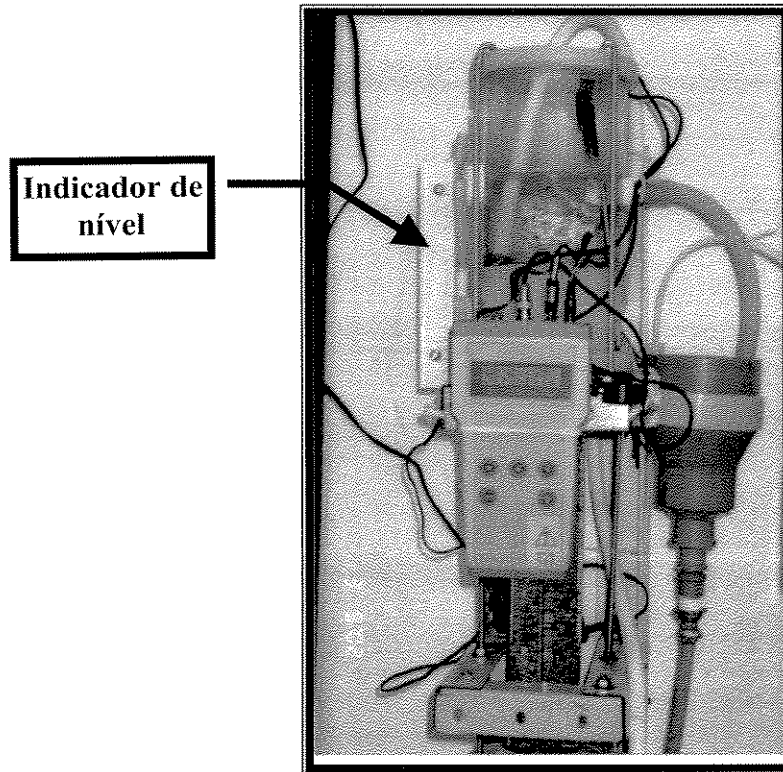


Figura 30 – Detalhe do dispositivo manométrico para medição da retenção da fase gasosa

O procedimento usado nas medições foi bastante simples, conforme delineado a seguir:

- Coloca-se o sistema em operação, ajustando-se as variáveis operacionais: vazão de ar, vazão de líquido e teor de suporte inerte;
- Faz-se a leitura do nível de líquido no topo do reator, a qual deve ser igual em todas as determinações, devido ao transbordamento do líquido;
- Fecha-se a alimentação de ar e desliga-se a bomba de alimentação de líquido;
- Faz-se nova leitura do nível de líquido;
- Calcula-se a diferença de nível, $\Delta H = |H_f - H_i|$, sendo:

H_f = altura final do líquido, cm;

H_i = altura inicial do líquido, cm;

- Calcula-se a fração volumétrica da fase gasosa através da fórmula:

$$\phi_g = \frac{\Delta V}{V}$$

onde:

ΔV = variação de volume correspondente à diferença de nível de líquido;

V = volume total do reator no limiar do transbordamento.

A relação entre a diferença de nível e a diferença de volume foi calculada através de uma curva de calibração obtida a partir da pesagem do líquido drenado, registrando-se, a cada drenagem, a leitura do nível de líquido. O **Apêndice E** mostra a referida curva de calibração.

3 – *Análise dos Resultados*

Os resultados experimentais revelam que a fração volumétrica da fase gasosa tem uma dependência aproximadamente linear com a vazão dessa fase. No entanto, sem a alimentação de ar, em tese, a retenção da fase gasosa deve ser nula. Portanto, optou-se por um modelo tipo potência, o qual encontra-se representado na Figura 31.

Durante o desenvolvimento dos experimentos, notou-se que o desnível provocado pela presença do ar no interior do reator, medido segundo o procedimento já discutido, era aproximadamente constante, para cada vazão de ar estudada. Assim, os pontos que aparecem no gráfico da Figura 31 representam valores médios obtidos para cada vazão de ar. Os resultados medidos encontram-se no Quadro 7.

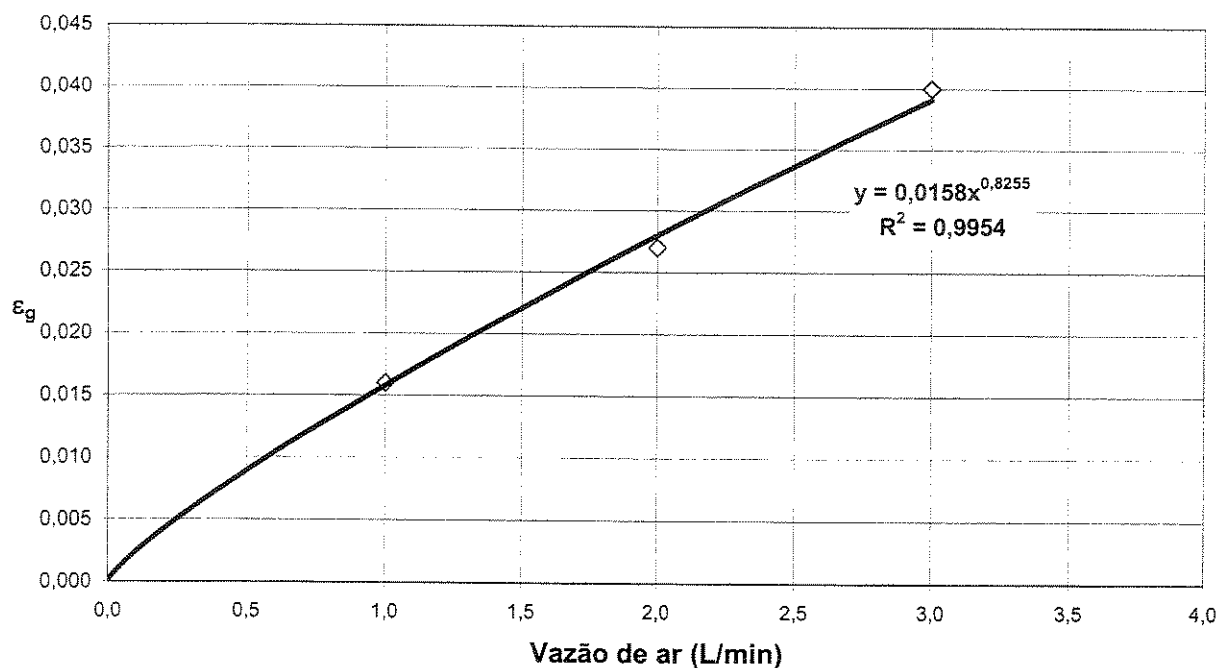


Figura 31 – Correlação entre a vazão e a fração volumétrica da fase gasosa

Quadro 7 – Resultados utilizados no cálculo da fração volumétrica da fase gasosa

VAZÃO DE AR (L/min)	DESNÍVEL, ΔH (cm)	FRAÇÃO VOLUMÉTRICA DA FASE GASOSA ^(*) , ϕ_g
1,0	0,5	0,02
2,0	0,8	0,03
3,0	1,2	0,04

(*) Obtida dividindo-se a variação de volume, estimada pela correlação do Apêndice E, pelo volume total do reator.

Vale salientar que outros fatores devem influenciar a fração volumétrica da fase gasosa, a exemplo do teor de sólidos no interior do reator e da vazão de líquido, que, juntos, podem afetar o tamanho médio das bolhas. No entanto, o dispositivo medidor de nível usado nos experimentos não possui a sensibilidade necessária para avaliar tais influências.

4 – Conclusões Parciais

Diante dos dados obtidos, pode-se concluir que a fração volumétrica da fase gasosa apresenta uma considerável dependência para com a vazão de ar aduzida ao sistema, o que está de pleno acordo com a expectativa teórica. No entanto, poderão haver inversões nas tendências no caso de operações em regime de intensa coalescência de bolhas, produzindo bolsões de ar que perturbam completamente o funcionamento do processo.

A formação de bolsões de ar, prevista por FAN (1989), pode ser conseqüência da decantação da fase sólida, aspecto observado nos experimentos com teores de carvão ativo granulado relativamente elevados e nos testes preliminares realizados com areia.

A situação mais desejável do ponto de vista operacional, que favorece o mecanismo de transferência de oxigênio do ar para o líquido, é a formação de uma dispersão com pequenas bolhas de ar, aumentando assim a área interfacial e, conseqüentemente, incrementando o coeficiente de transferência de massa.

CAPÍTULO VI - APLICAÇÃO DO RLFH AO ESTUDO DA BIODEGRADAÇÃO DE EFLUENTES TÊXTEIS

1 – Introdução

A indústria têxtil representa um setor de grande importância no contexto socioeconômico brasileiro, uma vez que absorve um volume expressivo de mão-de-obra. De acordo com CONCHON (1999), existem no Brasil cerca de 5.000 indústrias têxteis (dados referentes ao ano de 1999), assim distribuídas: 11% de grande porte, 21% de pequeno, e 68% como micro-empresas.

A fabricação de tecidos envolve uma série de operações unitárias e processos químicos, utilizando uma gama bastante diversificada de materiais, a exemplo de: fibras naturais ou sintéticas, corantes e coadjuvantes de tingimento, detergentes, amido, carboximetilcelulose, hidróxido de sódio, amaciantes, mercerizantes, etc. Sob a ótica do presente trabalho, destaca-se a operação de tingimento dos tecidos, a qual utiliza normalmente corantes sintéticos. Estas substâncias conferem ao efluente final cores características em intensidades geralmente altas, além de contribuírem para a elevada carga orgânica do mesmo.

A indústria têxtil responde por cerca de dois terços do consumo de corantes. Maior parte destes são do tipo “azo”. Em meio alcalino e em temperaturas elevadas, tais corantes se fixam às fibras do algodão pelos mecanismos de adição ou substituição. Sob tais condições, uma fração significativa dos corantes sofre hidrólise e é descartada nos banhos ou nas operações de enxágüe (LOURENÇO et al, 2001). Segundo TAN (2001), as perdas no processamento atingem algo em torno de 10-15%.

A indústria têxtil é, tipicamente, uma das maiores consumidoras de água, tendo em vista que maior parte dos seus processos ocorre em via úmida. De acordo com CONCHON (1999), na década de 1980, devido à quase inexistência de pressões protecionistas e conservacionistas sobre o uso da água, a geração de efluentes nessa modalidade industrial atingia cerca de 400 L/kg de tecido acabado. O fenômeno da globalização e a intensificação das exigências ambientais, motivaram a redução de custos e a concomitante redução da geração de efluentes. Atualmente, as taxas de geração situam-se na faixa de 50 a 100 L de efluentes por quilograma de produto.

Uma característica comum aos efluentes têxteis é a elevada intensidade da sua coloração, devido à presença da fração dos corantes que não se fixam à fibra durante a operação de tingimento (KUNZ et al, 2002). O elevado potencial poluidor dos efluentes têxteis são o resultado da conjugação entre altas taxas de geração e valores elevados da concentração de matéria orgânica. A demanda bioquímica de oxigênio (DBO), típica dos efluentes de natureza têxtil, está na faixa de 750 a 3000 mg/L.

2 – Metodologia para o Estudo da Biodegradação de Efluentes Têxteis no RLFH

A metodologia para o estudo da biodegradação de efluentes têxteis no RLFH compreende uma série de aspectos, desde a preparação do efluente sintético à análise dos parâmetros físico-químicos. Os itens seguintes apresentam os detalhes inerentes a cada atividade experimental associada ao referido estudo.

2.1 – Obtenção do Efluente

O tipo de efluente escolhido para estudo foi o de natureza têxtil, por se tratar de um sério problema do ponto de vista ambiental, dado o seu potencial poluidor e pelo fato do setor têxtil ser prioritário no cenário nacional, conforme já discutido.

O trabalho foi desenvolvido utilizando-se dois tipos de efluentes têxteis: o efluente sintético e o efluente real, conforme detalhado a seguir:

Efluente real:

O efluente real utilizado em parte dos experimentos foi obtido junto a uma unidade industrial da Santista Têxtil S. A., cujo processo fabril envolve as etapas de fiação e tecelagem, além do tingimento e outras operações acessórias. Devido à produção predominante do brim usado na confecção de *jeans*, o principal tipo de corante utilizado é o reativo.

O efluente equalizado era coletado em bombonas na entrada da estação de tratamento de efluentes da referida unidade industrial. A conservação do efluente (quando necessária) era feita em um refrigerador, o qual foi regulado para operar entre 0 e 4°C.

As porções do efluente a serem usadas nos experimentos eram previamente aclimatadas até alcançar o equilíbrio com o ambiente, a fim de minimizar problemas de natureza cinética, devido ao efeito da temperatura.

Devido a problemas de segurança, higiene e logística, deu-se preferência ao uso de efluentes sintéticos.

Efluente sintético:

O uso do efluente sintético no estágio da pesquisa em desenvolvimento fundamentou-se nos seguintes aspectos:

- O efluente industrial real normalmente apresenta flutuações na composição;
- A distância entre o laboratório de pesquisa e a unidade industrial é relativamente elevada;
- Disponha-se de amostras de corantes - os constituintes mais críticos presentes no efluente, algumas obtidas no comércio e outras fornecidas pelos distribuidores dos fabricantes.

A priori, o efluente sintético deve guardar semelhança com os efluentes reais. Dessa forma, preparou-se o efluente a partir de algumas composições apresentadas na literatura, decidindo-se pela sugestão de PANSWAD e LUANGDILOK (2000), com adaptações feitas pelo pesquisador.

O meio utilizado no cultivo microbiológico apresentava a seguinte composição:

Glicose/açúcar mascavo.....	860 mg/L
Uréia.....	108 mg/L
Dihidrogenofosfato de sódio.....	41,5 mg/L

Monohidrogenofosfato de sódio.....24 mg/L

Cloreto de cálcio.....21 mg/L

Corante.....concentrações variáveis

Cada um dos constituintes tem uma razão específica: o açúcar mascavo serve como substituto da fécula - presente nos efluentes têxteis reais, oriunda do processo de engomagem dos tecidos, com a vantagem de conter sais minerais e elementos traços essenciais; a uréia serve como fonte de nitrogênio; o par monohidrogenofosfato de sódio - dihidrogenofosfato de sódio serve como fonte de fosfato e regula o pH do meio em torno do neutro; o cálcio é um elemento essencial e o corante, com concentrações variáveis, é o constituinte prioritário cuja remoção deseja-se estudar.

O modo de preparo do efluente sintético consistiu nos seguintes passos:

- i. Determinação da carga orgânica equivalente do corante em termos da sua demanda química de oxigênio (DQO);
- ii. Preparo do efluente, misturando-se os constituintes nas proporções previamente determinadas;
- iii. Determinação da DQO do efluente sintético recém-preparado, em relação à qual determinava-se a eficiência do processo.

2.2 – Obtenção do Inóculo

Nesse estágio de desenvolvimento do projeto, optou-se pelo uso de uma cultura mista obtida diretamente de um processo já em funcionamento, com a finalidade de usufruir da vantagem dos microrganismos já estarem mais ou menos adaptados às condições reais de uma planta de tratamento, a qual, conforme já mencionado, está sujeita a oscilações na composição e na temperatura do efluente, conferindo uma certa robustez à cepa microbiológica.

O inóculo foi obtido junto à mesma empresa que forneceu o efluente real, a qual possui uma estação de tratamento de efluentes baseada na técnica do lodo ativo com aeração submersa através de difusores.

As amostras foram coletadas na corrente de reciclo de lodo do sedimentador secundário para o reator biológico, visando obter uma maior concentração de biomassa ativa. As amostras de lodo foram transportadas rapidamente para o laboratório, sendo em seguida filtradas, produzindo duas fontes de material para inoculação: o filtrado e o lodo desaguado. Ambas foram usadas em testes de biodegradação, conforme será discutido em itens subsequentes.

2.3 – Execução dos Testes de Biodegradação

2.3.1 – Varáveis Operacionais

As variáveis operacionais manipuladas durante os testes de biodegradação foram as seguintes:

- Tipo e concentração de corante;
- Teor, tipo e combinação de suportes inertes;
- Vazão de ar;
- Vazão de efluente.

Os corantes usados e respectivas concentrações encontram-se especificados no Quadro 8.

Quadro 8 – Corantes utilizados e respectivas concentrações

TIPO	MARCA	DENOMINAÇÃO	C (mg/L)
Direto	Guarany	Corante Tingecor Azul Marinho 16®	606
Reativo	Dystar	Corante Palanil Azul Escuro 3 RT-CF®	250

Os suportes utilizados nos testes, com as respectivas granulometrias e teores, encontram-se resumidos no Quadro 9.

Quadro 9 – Suportes inertes utilizados nos testes de biodegradação

MATERIAL	GRANULOMETRIA (Escala Tyler)	TEOR (%V/V)
Carvão ativo granulado (GAC)	# 16 – 32 (0,5 - 1,0 mm)	1,0; 2,0
Borracha triturada	# 16 – 32 (0,5 - 1,0 mm)	1,0; 2,0
Espuma de poliuretano	(*)	0,5

(*) Granulometria irregular. A espuma foi cortada manualmente em forma de cubos com arestas de aproximadamente 5 – 10 mm.

As vazões de ar testadas foram **1,0 L/min** e **2,0 L/min**.

Os níveis da vazão de alimentação do reator estudados foram **6,3 mL/min** e **12,6 mL/min**.

Nem todas as combinações de variáveis foram testadas, como no planejamento fatorial. Em função dos resultados parciais obtidos eram planejadas novas situações operacionais, de modo a avaliar o desempenho do RLFH no tratamento de efluentes têxteis.

2.3.2 – Testes Preliminares

Tendo em vista que um dos principais objetivos do presente trabalho é a comprovação da maior eficiência do RLFH quando comparado aos modelos convencionais, foram realizados os seguintes testes durante a fase preliminar dos trabalhos:

i. Teste em batelada em vaso agitado magneticamente – esse teste foi executado utilizando-se um erlenmeyer de 1000 mL, no qual foi colocado cerca de 600 mL do efluente sintético e adicionado o inóculo à razão de aproximadamente 10 % em volume. O conteúdo do vaso foi submetido à agitação magnética, retirando-se alíquotas para análise da DQO em intervalos regulares de tempo. A aeração era promovida pelo vórtice formado no seio do líquido. A idéia básica foi simular a operação num reator do tipo vaso perfeitamente agitado.

ii. Teste em batelada utilizando o reator em regime bifásico – nesse teste o reator era cheio com o efluente sintético contendo cerca de 10 % em volume do inóculo e submetido à aeração por ar comprimido. De modo similar ao caso anterior, eram retiradas alíquotas do líquido junto ao topo do reator para serem analisadas quanto à DQO. Neste caso, o RLFH se comportou como um reator do tipo “lodo ativo” com aeração difusa.

iii. Teste em batelada no reator em regime trifásico – Nesse teste o procedimento anterior foi modificado, introduzindo-se um certo teor de suporte inerte no reator, a fim de proporcionar o crescimento da biomassa aderente ao mesmo. Da mesma forma já descrita, amostras eram retiradas em intervalos regulares de tempo para a análise da DQO e do teor residual de corante.

A partir da história da concentração dos três testes descritos foi possível obter a comprovação da maior eficiência do RLFH sobre os demais tipos de reator simulados, conforme encontra-se discutido mais adiante.

2.3.3 – Testes de Biodegradação Usando Apenas um Tipo de Suporte Inerte

O procedimento para realização desse conjunto de testes foi idêntico ao teste iii anteriormente descrito. Algumas combinações envolvendo os níveis das variáveis operacionais apresentados foram testadas, monitorando-se os parâmetros DQO, cor residual e, em alguns casos, o oxigênio dissolvido, cujas metodologias encontram-se descritas a seguir.

O procedimento adotado para a execução de um teste de biodegradação em batelada foi o seguinte:

- Prepara-se cerca de 5 litros do efluente sintético conforme procedimento já descrito;
- Pesa-se o suporte inerte na quantidade correspondente ao teor desejado;
- Enche-se o reator até mais ou menos a sua metade;
- Aciona-se o sistema de injeção de ar, ajustando-se a vazão ao valor desejado, a qual era mantida constante durante todo o teste;
- Adiciona-se o suporte inerte;
- Acrescenta-se o inóculo no teor desejado;
- Completa-se o volume do reator até o limiar do transbordamento.
- De início, após a homogeneização do conteúdo do reator, coleta-se a primeira amostra para determinação dos parâmetros de controle, em relação à qual as eficiências são medidas ao longo do tempo.

Tomando-se por base os dados obtidos nos testes de biodegradação em batelada, os quais revelam a existência de uma fase inicial de intensa biodegradação - correspondente a um elevado crescimento microbiológico, optou-se por dar início à fase de operação em regime contínuo cerca de 20 horas após o início da operação em regime de batelada.

Desse ponto em diante, o sistema passava a ser alimentado continuamente com efluente de mesma composição durante várias horas. Em intervalos regulares de tempo, amostras eram coletadas na saída do reator, as quais eram conservadas sob refrigeração a 4°C, até o final da jornada diária, quando as mesmas eram analisadas quanto aos parâmetros DQO e teor de corante residual.

A alimentação do sistema foi feita por uma bomba dosadora marca ETATRON, modelo Mc-MA, com controle digital, a qual injeta pulsos de volume constante equivalente a 2,1 mL. Através da frequência de pulsação ajustada, calculava-se a vazão de alimentação.

Apesar da ligeira intermitência na alimentação, decorrente do fato da bomba injetar pulsos de líquido, pode-se tratar o problema como se a alimentação fosse contínua, levando-se em conta que o volume do pulso representa menos de 1 milésimo do volume do reator.

2.3.4 – Testes de Biodegradação com Dois Tipos de Suporte Inerte

Para a execução dos testes de biodegradação utilizando dois materiais sólidos como suportes, o procedimento a ser adotado é praticamente idêntico ao dos testes descritos no item anterior.

A diferença básica implementada está no uso de dois materiais pré-selecionados como suportes inertes, cujas quantidades devem ser previamente estabelecidas, a fim de que se possa alcançar os teores desejados no reator, almejando-se um melhor desempenho do sistema.

As combinações testadas envolvem sempre um suporte mais denso associado com outro suporte menos denso que o efluente. Essa estratégia teve como finalidade principal a formação de um leito flutuante e de um leito fluidizado, aumentando assim a possibilidade de imobilização de biomassa no interior do reator, incrementando também a sua capacidade de remoção substrato por unidade de volume.

O suporte menos denso que o efluente utilizado foi a espuma de poliuretana, a qual, combinada com o um suporte mais denso (GAC ou borracha), produz bons resultados, distribuindo-se melhor ao longo do reator.

2.4 – Análise dos Parâmetros Físico-Químicos

Os parâmetros físico-químicos selecionados para o acompanhamento do processo foram a DQO, a concentração residual de corante no efluente e o teor de oxigênio dissolvido no reator.

2.4.1 – Determinação da DQO

O método de análise da demanda química de oxigênio empregado no desenvolvimento dos trabalhos foi o recomendado pelo “*Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater*” (CLESCERI et al, 1998), seção 5220 D. As amostras coletadas junto à saída do reator, em intervalos de tempo pré-estabelecidos, eram conservadas sob refrigeração a 4 °C e, ao final da jornada de trabalho, as mesmas eram centrifugadas a cerca de 2400 rpm durante 10 minutos, retirando-se uma alíquota da fração sobrenadante para análise.

A digestão das amostras foi conduzida num Termoreator Merck TR 420, utilizando cubetas de vidro com tampa rosqueável, à temperatura de 148°C, durante 2 horas, em presença das seguintes soluções, nas proporções indicadas:

- Solução padrão “A” Merck para determinação de DQO: 0,3 mL;
- Solução padrão “B” Merck para determinação de DQO: 2,3 mL;
- 3,0 mL da amostra (ou de água deionizada, no caso do ensaio em branco).

Os detalhes sobre o método encontram-se no **Apêndice B**.

2.4.2 – Determinação da Concentração Residual de Corante

A avaliação da remoção de corante no processo foi feita por via colorimétrica, analisando-se o teor de corante residual nas mesmas amostras coletadas para determinação da DQO, conforme já discutido no item anterior.

O método adotado foi o da construção de uma curva de calibração para cada corante, tendo sido determinado previamente o seu comprimento de onda analítico, através de uma varredura no espectro visível.

Das amostras centrifugadas eram coletadas alíquotas, medindo-se as suas absorbâncias no comprimento de onda analítico referente ao corante em estudo, utilizando-se um espectrofotômetro Micronal B 572, com cubetas de vidro

de 10 mm de caminho ótico. A partir das respectivas curvas de calibração, eram determinadas as concentrações residuais de corante.

O **Apêndice C** contém as curvas de calibração para a determinação das concentrações dos corantes usados nos experimentos.

2.4.3 – Determinação do Teor de Oxigênio Dissolvido

O teor de oxigênio dissolvido no reator foi determinado por via instrumental pelo método do eletrodo com membrana (CLESCERI et al, 1998—seção 4500-O G), utilizando-se um oxímetro Oakton, modelo DO 100, dotado de uma sonda composta pelo eletrodo de ouro com membrana sensível ao oxigênio molecular e por um sensor para compensação de temperatura.

As medições foram realizadas imergindo-se a sonda do oxímetro diretamente no topo do reator, deixando-se a leitura se estabilizar.

3 – Análise dos Resultados

Os resultados experimentais estão apresentados na mesma ordem estabelecida na descrição da parte metodológica, conforme consta dos itens subsequentes.

3.1 – Resultados dos Testes Preliminares

Os testes preliminares mostram uma comparação direta entre três modelos de reatores: o agitado do tipo “batelada”, o reator do tipo “lodo ativo” com aeração por difusores, que consistiu no uso do RLFH sem sólidos inertes; e o reator do tipo “trifásico com leito móvel”, realizado no RLFH em regime trifásico (efluente+ar+suporte inerte). No caso em estudo, pretendia-se verificar que o RLFH em regime trifásico apresentava eficiência superior aos demais tipos, o que pode ser facilmente comprovado analisando-se os resultados dispostos a seguir.

NOTA: As representações gráficas da redução da DQO e da redução do teor de corante mostram sempre duas curvas num mesmo plano: uma curva predominantemente descendente, representando o decaimento da DQO (ou da concentração de corante), relativa à ordenada do lado esquerdo, e uma curva predominantemente ascendente, representando a evolução da eficiência, com leitura no eixo vertical da direita.

Experimento nº 01:

As condições nas quais este experimento foi desenvolvido encontram-se no Quadro 10, seguido dos respectivos resultados obtidos (vide Quadro 11).

Quadro 10 – Condições experimentais para o teste de biodegradação simulando um reator do tipo “vaso agitado”

PARÂMETRO	VALOR	UN.	OBSERVAÇÃO
Teor de suporte inerte, ϕ_s	0	% v/v	Sem suporte inerte
Vazão de ar, Q_g	ND	L/min	Aeração por agitação magnética
Vazão de alimentação, Q_L	0	L/min	Teste em batelada
Concentração de corante, C	500	mg/L	Valor inicial
Inóculo	10	% v/v	FLSS
Tipo de corante	Corante Guarany azul marinho 16		

Quadro 11 – Resultados obtidos no teste de biodegradação simulando um reator do tipo “vaso agitado em batelada”

Remoção de matéria orgânica expressa em termos da DQO				
AMOSTRA	TEMPO(h)	A	DQO(mg/L)	EF(%)
1	0,0	0,537	1.257,5	0
2	12,0	0,374	888,7	29,3
3	16,0	0,357	850,2	32,4
4	22,0	0,325	777,8	38,1
5	36,5	0,311	683,7	45,6
6	43,0	0,215	529,0	57,9
7	45,8	0,217	533,5	57,6
8	60,4	0,198	490,5	61,0
9	64,3	0,200	495,0	60,6

A Figura 32 mostra graficamente as curvas de redução da DQO e respectivas eficiências, referentes ao **experimento 01**.

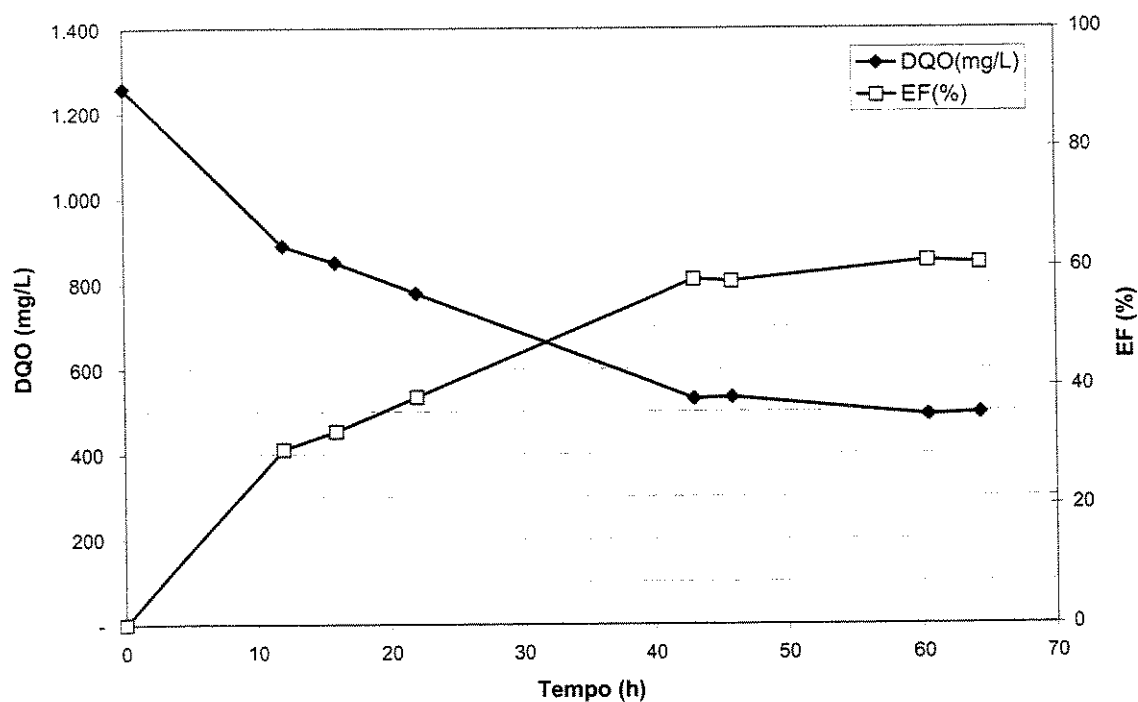


Figura 32 – Curva de decaimento da DQO num reator do tipo “vaso agitado”

Experimento nº 02:

O Quadro 12 resume as condições do **experimento 02** e os respectivos resultados encontram-se no Quadro 13.

Quadro 12 – Condições experimentais para o teste de biodegradação simulando um reator do tipo “lodo ativo”

PARÂMETRO	VALOR	UN.	OBSERVAÇÃO
Teor de suporte inerte, ϕ_s	0	% v/v	Sem suporte inerte
Vazão de ar, Q_a	2	L/min	Aeração contínua
Vazão de alimentação, Q_L	0	L/min	Teste em batelada
Concentração de corante, C	500	mg/L	Valor inicial
Inóculo	7,5	% v/v	FLSS
Tipo de corante	Corante Guarany azul marinho 16		

Quadro 13 – Resultados obtidos no teste de biodegradação simulando um reator do tipo “lodo ativo”

Remoção de matéria orgânica expressa em termos da DQO				
AMOSTRA	TEMPO(h)	A	DQO(mg/L)	EF(%)
1	0,0	0,436	1029,0	0
2	12,0	0,313	750,7	27,0
3	16,0	0,245	596,8	42,0
4	22,0	0,167	420,4	59,1
5	36,5	0,152	386,4	62,4
6	43,0	0,112	295,9	71,2
7	45,8	0,107	284,6	72,3
8	60,4	0,072	205,4	80,0
9	64,3	0,092	212,3	79,4

Os resultados do **experimento 02** podem ser melhor interpretados a partir da Figura 33.

Comparando-se os resultados das figuras 32 e 33, nota-se que, mesmo em regime bifásico (líquido-gás), o reator já apresenta um desempenho bastante superior ao reator do tipo batelada com agitação. No item seguinte, mostra-se que o reator operando em regime trifásico supera significativamente a eficiência dos dois tipos anteriormente discutidos.

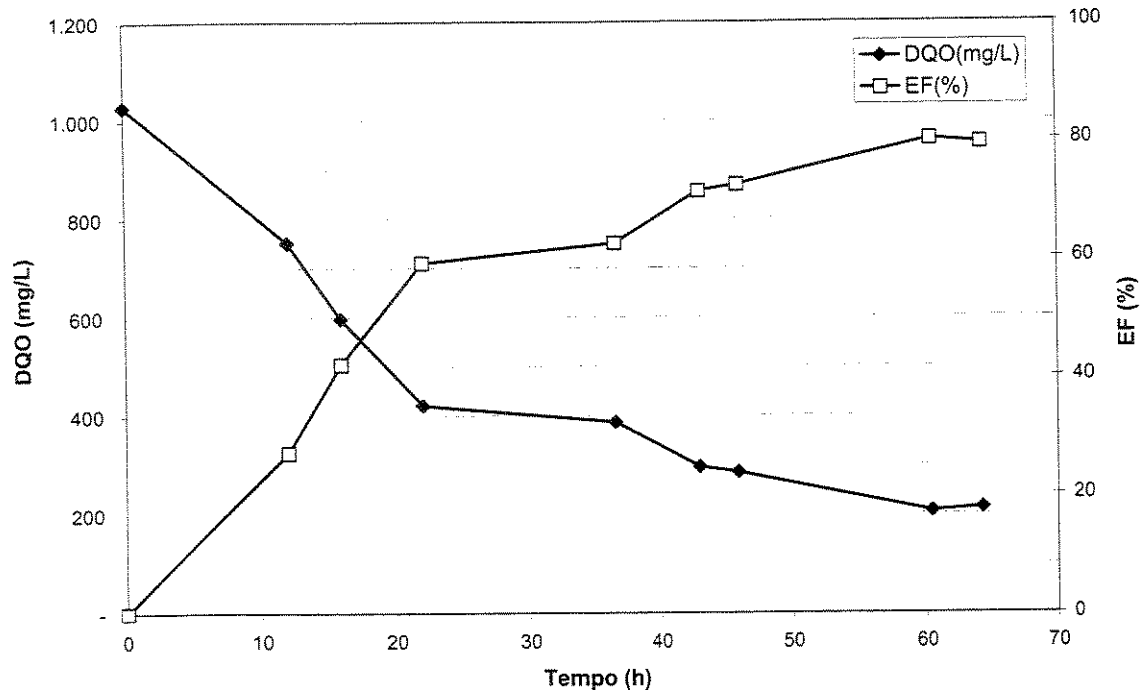


Figura 33 – Curva de decaimento da DQO num reator do tipo “lodo ativo” com aeração difusa

3.2 – Resultados dos Testes de Biodegradação Usando Apenas um Tipo de Suporte Inerte

Os testes de biodegradação usando um único tipo de suporte inerte foram realizados com carvão ativo granulado (GAC) ou com borracha triturada, ambos com granulometria na faixa de # 16 – 32 (0,5 - 1,0 mm). Os teores dos dois tipos de suporte foram escolhidos levando-se em conta os aspectos hidrodinâmicos ligados à fluidização do meio. O suporte mais denso, o GAC, não pode ser usado em altos teores, sob pena de exigir uma elevada vazão de ar para fluidização e provocar a formação de bolsões de ar que prejudicariam a operação do equipamento. Já o suporte de menor densidade, a borracha triturada, pode ser usado em teores relativamente mais elevados, visto que há maior facilidade de fluidizá-lo.

Foram analisadas a redução da DQO, a redução do teor de corante e, em alguns experimentos, o teor de oxigênio dissolvido no meio. Os principais

resultados obtidos nesse conjunto de experimentos encontram-se detalhados a seguir.

Experimento nº 03:

As condições operacionais do **experimento 03** e seus resultados constam dos quadros 14 e 15, respectivamente.

Quadro 14 – Condições operacionais do teste de biodegradação 03

PARÂMETRO	VALOR	UN.	OBSERVAÇÃO
Teor de suporte inerte, ϕ_s	2	% v/v	Carvão ativo granulado
Vazão de ar, Q_a	2	L/min	Aeração contínua
Vazão de alimentação, Q_L	0	L/min	Teste em batelada
Concentração de corante, C	606	mg/L	Valor inicial
Inóculo	10	% v/v	Mantido o lodo do experimento nº 03
Tipo de corante	Corante Guarany azul marinho 16		

Quadro 15 – Resultados obtidos no teste de biodegradação 03

AMOSTRA	TEMPO(h)	Redução da DQO			Redução do teor de corante		
		A	DQO(mg/L)	EF (%)	A	C (mg/L)	EF (%)
1	0,00	0,493	1.157,92	0,00	0,597	421,74	0,00
2	15,00	0,152	386,43	66,63	0,410	286,23	32,13
3	18,00	0,145	370,59	68,00	0,389	271,01	35,74
4	21,75	0,082	228,05	80,30	0,360	250,00	40,72
5	24,00	0,091	248,42	78,55	0,360	250,00	40,72
6	40,00	0,063	185,07	84,02	0,282	193,48	54,12
7	43,75	0,014	74,21	93,59	0,199	133,33	68,38
8	64,50	0,005	53,85	95,35	0,111	69,57	83,51
9	87,00	0,015	76,47	93,40	0,113	71,01	83,16

A Figura 34 mostra o comportamento da DQO no **experimento 03**. Pode-se constatar que, após cerca de 43 horas, a eficiência atingiu valores da ordem de 95%.

A redução do teor de corante encontra-se ilustrada na Figura 35. Verifica-se que a eficiência atinge um valor em torno de 83% em 65 horas.

As elevadas eficiências alcançadas tanto na redução de DQO quanto na redução do teor de corante podem ter influência das propriedades adsorptivas do GAC. Esta tese pode ser reforçada comparando-se os resultados do **experimento 03** com os do **experimento 04**, no qual foi utilizado como suporte a borracha

triturada, que possui reconhecidamente menor capacidade adsortiva do que o GAC.

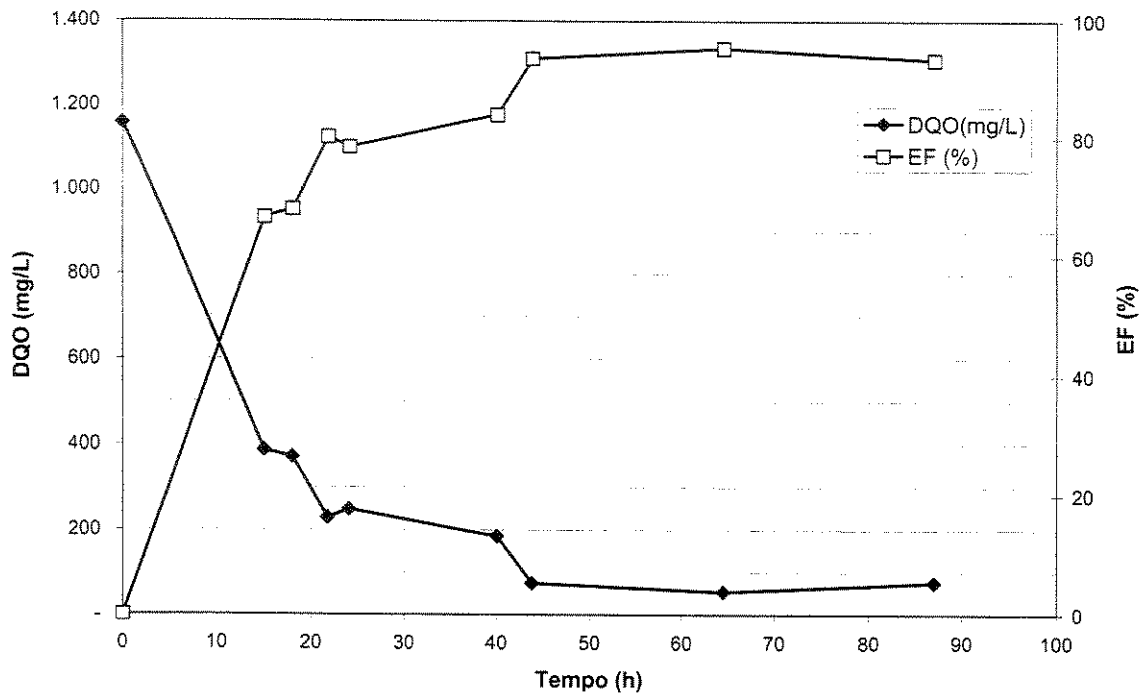


Figura 34 – Teste de biodegradação com 2% de GAC usando efluente sintético à base de corante direto Guarany Azul Marinho 16

A partir das figuras 34 e 35, pode-se deduzir que, tanto a remoção de DQO quanto a redução do teor de corante convergem para um limite, após um certo tempo de biodegradação. Tal comportamento pode ser fruto da respiração endógena, como preconiza a Bioquímica, situação na qual os microrganismos começam a perecer por falta de substrato.

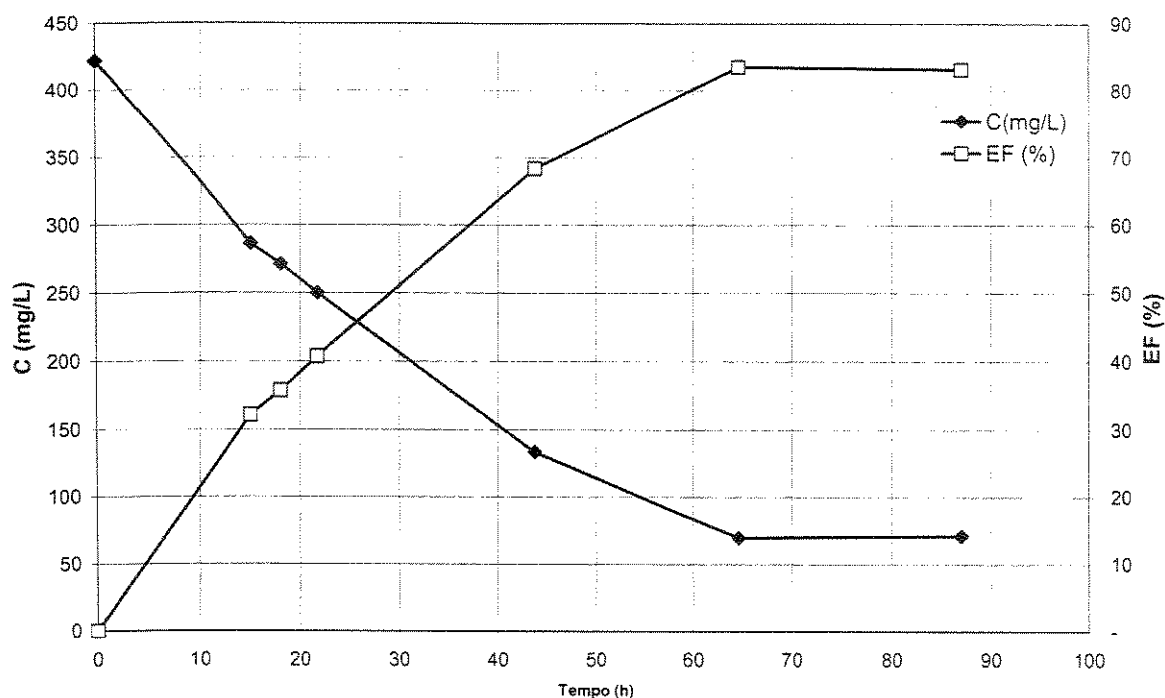


Figura 35 – Redução do teor de corante no teste com 2% de GAC usando efluente sintético à base de corante direto Guarany Azul Marinho 16

Experimento nº 04:

As condições em que foi executado o **experimento 04** e seus resultados encontram-se, respectivamente, nos quadros 16 e 17.

Quadro 16 – Condições operacionais do teste de biodegradação 04

PARÂMETRO	VALOR	UN.	OBSERVAÇÃO
Teor de suporte inerte, ϕ_s	2	% v/v	Borracha triturada
Vazão de ar, Q_g	1	L/min	Aeração contínua
Vazão de alimentação, Q_L	0	L/min	Teste em batelada
Concentração de corante, C	500	mg/L	Valor inicial
Inóculo	10	% v/v	FLSS
Tipo de corante	Corante Guarany azul marinho 16		

Quadro 17 – Resultados obtidos no teste de biodegradação 04

AMOSTRA	TEMPO(h)	Redução da DQO			Redução do teor de corante		
		A	DQO(mg/L)	EF (%)	A	C (mg/L)	EF (%)
1	0,00	0,352	838,91	0	0,591	417,39	0,00
2	3,50	0,361	859,28	-2,43	0,570	402,17	3,65
3	6,50	0,325	777,83	7,28	0,533	375,36	10,07
4	20,50	0,268	648,87	22,65	0,473	331,88	20,49
5	24,50	0,267	646,61	22,92	0,456	319,57	23,44
6	30,00	0,164	413,57	50,70	0,448	313,77	24,83
7	45,00	0,096	259,73	69,04	0,407	284,06	31,94
8	47,50	0,079	221,27	73,62	0,419	292,75	29,86
9	52,50	0,069	198,64	76,32	0,453	317,39	23,96
10	70,00	0,053	162,44	80,64	0,423	295,65	29,17

A redução da DQO e do teor de corante neste experimento pode ser melhor avaliada a partir dos gráficos das figuras 36 e 37.

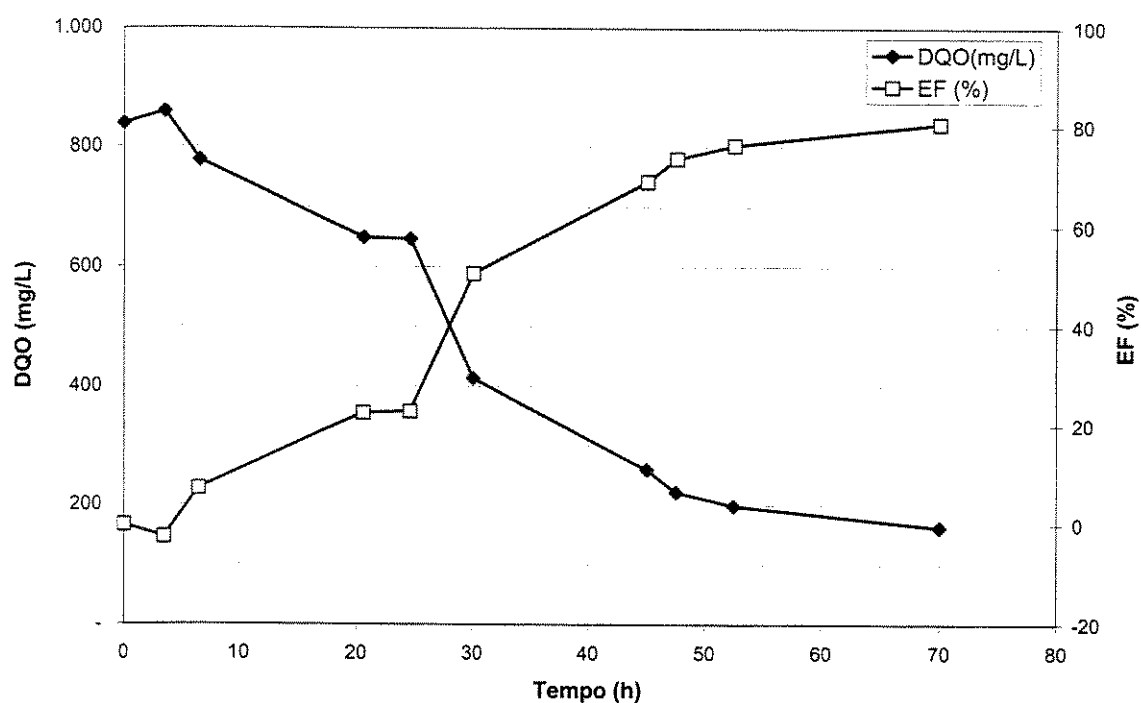


Figura 36 – Redução da DQO no teste com 2% de borracha triturada usando efluente sintético à base de corante direto Guarany Azul Marinho 16

Fica comprovado, portanto, que o GAC é um suporte mais eficiente na remoção de corante do que a borracha, devido ao fenômeno de adsorção. No

entanto, com a saturação da superfície das partículas do suporte, a tendência é que o fenômeno de assimilação da matéria orgânica pela biomassa passe a controlar tanto a redução da DQO quanto a remoção de corante. Aquele suporte que fixar melhor o biofilme, terá um melhor desempenho no processo. Ainda assim, o GAC deverá levar vantagem, devido à sua maior rugosidade, maior área superficial e à sua própria constituição.

De acordo com TYAGI e VEMBU (1990), a fixação do biofilme sobre o suporte é afetada pela composição química do material. Se a superfície possuir sítios polares, a fixação dos microrganismos é facilitada, pois as ligações envolvem um exopolímero liberado pelos mesmos, que adere à superfície por forças do tipo van der Waals.

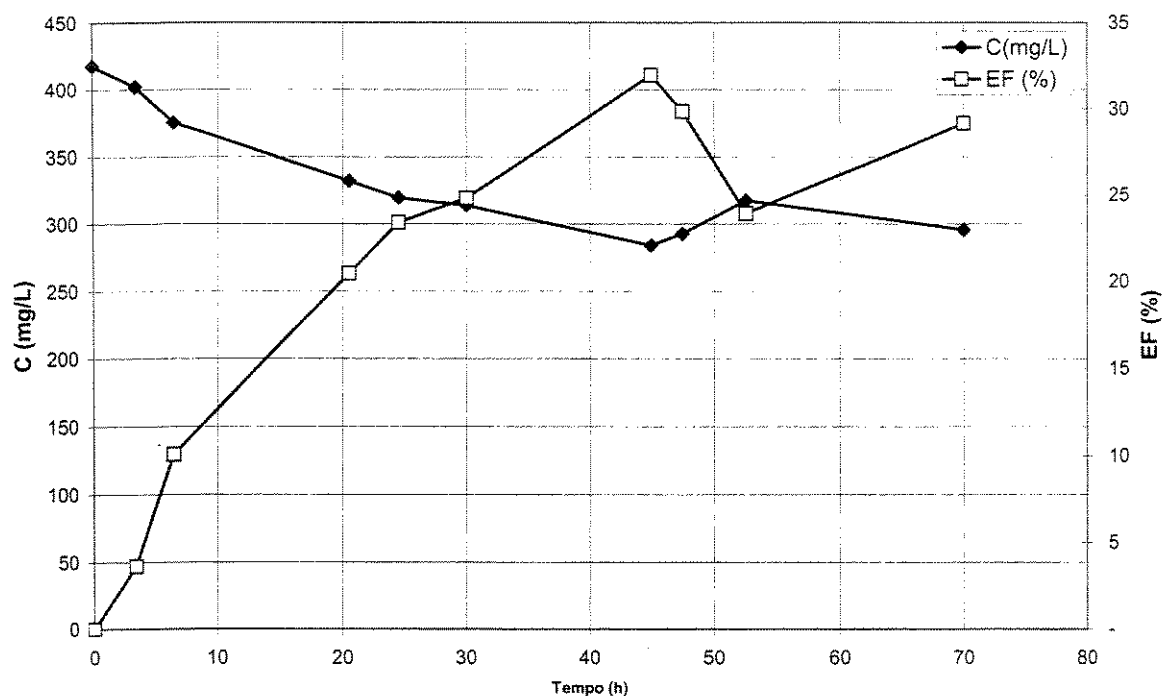


Figura 37 – Redução do teor de corante no teste com 2% de borracha triturada e efluente sintético à base de corante direto Guarany Azul Marinho 16

Experimento nº 05:

Este experimento é praticamente uma repetição do **experimento 04**. A diferença básica é que o suporte inerte foi mantido no reator e, visando verificar o efeito do teor de biomassa no processo.

O Quadro 18 contém as informações sobre as condições operacionais deste experimento. Seus resultados constam do Quadro 19.

Quadro 18 – Condições operacionais do teste de biodegradação 05

PARÂMETRO	VALOR	UN.	OBSERVAÇÃO
Teor de suporte inerte, ϕ_s	2	% v/v	Borracha triturada (mantida do teste anterior)
Vazão de ar, Q_g	1	L/min	Aeração contínua
Vazão de alimentação, Q_L	0	L/min	Teste em batelada
Concentração de corante, C	500	mg/L	Valor inicial
Inóculo	10	% v/v	FLSS
Tipo de corante	Corante Guarany azul marinho 16		

Quadro 19 – Resultados do teste de biodegradação 05

AMOSTRA	TEMPO(h)	Redução da DQO		
		A	DQO(mg/L)	EF (%)
1	0,00	0,303	728,05	0,00
2	18,00	0,139	357,01	50,96
3	26,00	0,065	189,59	73,96
4	42,00	0,037	126,24	82,66
	46,00	0,057	171,49	76,44
6	53,00	0,036	123,98	82,97
7	66,50	0,035	121,72	83,28
8	70,50	0,062	182,81	74,89
9	74,00	0,034	119,46	83,59

A Figura 38 representa a curva de decaimento da DQO no experimento 06.

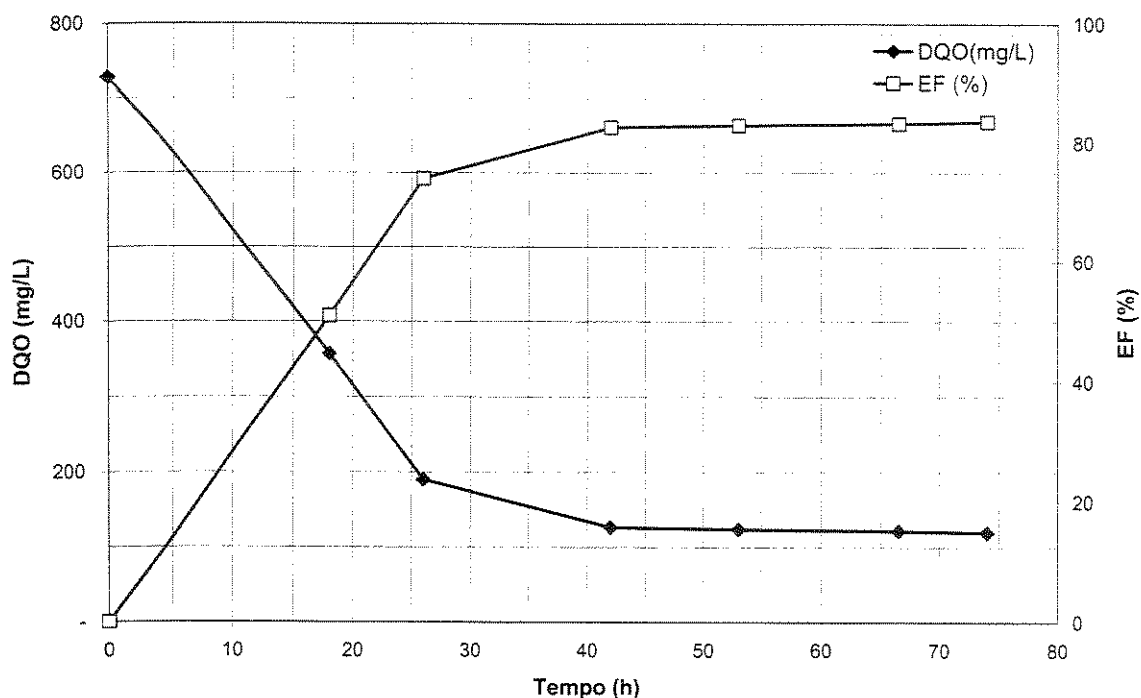


Figura 38 - Redução da DQO no teste de biodegradação com 2% de borracha triturada usando efluente sintético à base de corante direto Guarany Azul Marinho 16 e cultura adaptada

Analisando-se a fase inicial do gráfico da Figura 37, percebe-se que a biodegradação é intensa desde praticamente o início do processo, indicando que o teor de biomassa no reator já é suficientemente elevado, além do fato dos microrganismos já estarem adaptados ao sistema. Após cerca de 42 horas, a eficiência atingiu algo em torno de 83%.

A redução da concentração de corante não foi tão significativa, conforme mostram as figuras 38 e 39. Isto vem reforçar o efeito da adsorção do corante pelo carvão ativo, já discutida.

A manutenção da mesma carga de suporte inerte usada no experimento anterior, além de oferecer a vantagem dos microrganismos estarem adaptados, tem outra implicação: as partículas de suporte vão sendo recobertas paulatinamente por colônias de microrganismos, aumentando o teor de biomassa no reator, o que está em conformidade com os trabalhos de TIJHUIS et al (1994), KOCH et al (1991) e TYAGI e VEMBU (1990). Segundo este último autor, em

condições favoráveis ao crescimento microbiológico, o processo de cobertura das partículas de suporte praticamente se completa dentro de 5 a 10 dias.

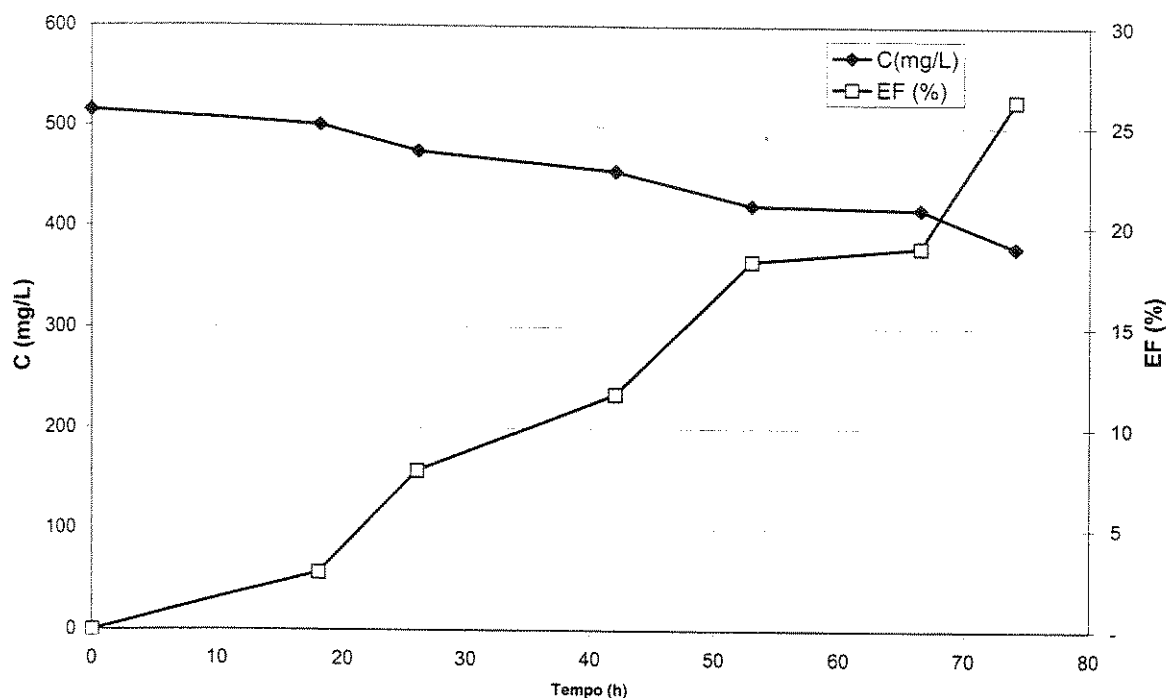


Figura 39 - Redução do teor de corante no teste com 2% de borracha triturada usando efluente sintético à base de corante direto Guarany Azul Marinho 16 e cultura adaptada

O experimento seguinte foi executado operando-se inicialmente o reator em regime de batelada e, após um certo tempo, passou-se a alimentar o reator numa dada vazão de efluente, monitorando-se a DQO no extravasante do reator.

Experimento nº 06:

O **experimento 06** foi mais um teste de biodegradação no RLFH. O Quadro 20 apresenta as condições experimentais e o Quadro 21 mostra os resultados obtidos.

Quadro 20 – Condições operacionais do teste de biodegradação 06

PARÂMETRO	VALOR	UN.	OBSERVAÇÃO
Teor de suporte inerte, ϕ_s	2	% v/v	Borracha triturada
Vazão de ar, Q_a	1	L/min	Aeração contínua
Vazão de alimentação, Q_L	(*)	mL/min	Teste em regime intermitente
Concentração de corante, C	500	mg/L	Valor inicial
Inóculo	10	% v/v	FLSS
Tipo de corante	Corante Guarany azul marinho 16		

(*) Variou entre 12,6 mL/min e 6,3 mL/min, conforme observações indicadas abaixo do quadro seguinte.

Quadro 21 – Resultados do teste de biodegradação 06

AMOSTRA	TEMPO(h)	Redução da DQO			OBSERVAÇÕES:
		A	DQO(mg/L)	EF (%)	
1	0,00	0,391	927,15	0,00	(a) Início da operação contínua à razão de 12,6 mL/min; (b) Redução da vazão de alimentação de 12,6 mL/min para 6,3 mL/min; (c) Interrupção da alimentação.
2	13,75	0,161	406,79	56,12	
3	18,50	0,154	390,95	57,83	
4	22,75	0,166	418,10	54,90	
5	38,50	0,157	397,74	57,10	
6	43,75	0,160	404,52	56,37	
7	46,00	0,157	397,74	57,10	
8 ^(a)	47,50	0,124	323,08	65,15	
9	62,25	0,196	485,97	47,58	
10	66,00	0,173	433,94	53,20	
11	70,25	0,182	454,30	51,00	
12	72,50	0,197	488,24	47,34	
13 ^(b)	88,50	0,290	698,64	24,65	
14	90,00	0,260	630,77	31,97	
15	92,50	0,225	551,58	40,51	
16 ^(c)	112,00	0,172	431,67	53,44	
17	134,50	0,151	384,16	58,57	
18	138,50	0,055	166,97	81,99	
19	144,50	0,098	264,25	71,50	
20	158,50	0,074	209,95	77,35	
21	162,00	0,054	164,71	82,24	

A curva apresentada na Figura 40 exhibe o comportamento da DQO no teste descrito anteriormente.

Pode-se observar um trecho descendente entre os instantes $t = 0$ e $t = 50$ horas, correspondente ao estágio de operação em batelada, seguido de um trecho ascendente escalonado, equivalente ao período em que o sistema foi alimentado com uma vazão de 12,6 mL/min, que foi posteriormente reduzida para 6,3 mL/min.

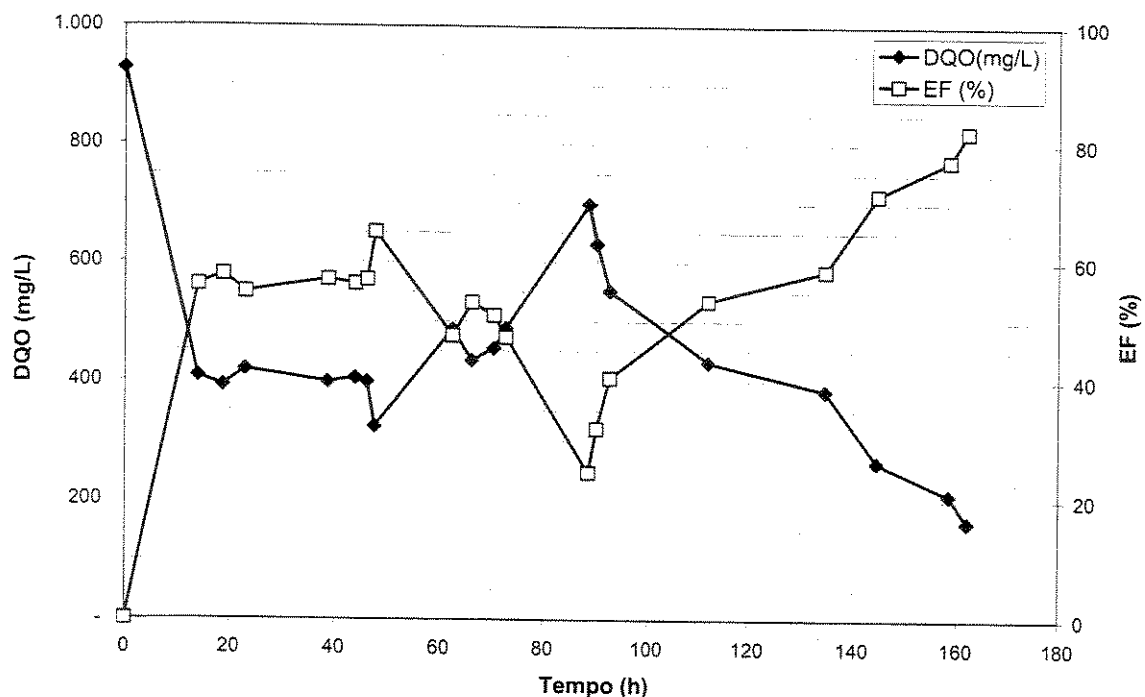


Figura 40 – História da DQO num experimento com alimentação de efluente em regime intermitente com 2% de borracha e efluente à base de corante direto Guarany Azul Marinho 16

Pode-se deduzir que a vazão de 12,6 mL/min superou momentaneamente a capacidade de remoção de DQO do sistema, uma vez que a curva mostrou-se ascendente. Com a redução da alimentação para 6,3 mL/min, houve uma queda na DQO do efluente, revelando que, nas condições reinantes, o sistema mostrou-se tolerante à carga orgânica da alimentação. Por fim, parou-se a alimentação e o reator voltou a operar em batelada. Por isso ocorreu uma queda significativa na DQO.

Isso evidencia a necessidade de um estudo mais detalhado envolvendo a cinética de crescimento da biomassa e sua relação com a remoção de substrato, a exemplo do modelo cinético de Monod.

Uma das limitações do sistema reside na inexistência de um reciclo visando aumentar o tempo de residência do efluente no reator. Por outro lado, a instalação de um reciclo aumentaria o consumo de energia no processo, aspecto que precisa ser melhor avaliado.

3.3 – Resultados dos Testes de Biodegradação com Dois Tipos de Suporte Inerte

Os experimentos seguintes foram realizados utilizando-se uma combinação de dois suportes no RLFH, com o objetivo primordial de verificar se o desempenho do sistema melhora através da combinação de dois tipos de suporte, tornando a operação híbrida, devido à superposição dos mecanismos de fluidização (associado à fase sólida mais densa que o efluente) com a flutuação (associada à fase menos densa que o efluente). Nessa fase, procurou-se monitorar também o teor de oxigênio dissolvido no reator.

Experimento nº 07:

Este experimento difere dos anteriores com relação ao suporte inerte utilizado e ao tipo de corante. O Quadro 22 apresenta as condições experimentais adotadas e o quadro Quadro 23 mostra os respectivos resultados obtidos.

Quadro 22 – Condições operacionais adotadas no teste de biodegradação 07

PARÂMETRO	VALOR	UN.	OBSERVAÇÃO
Teor de suporte inerte, ϕ_s	1,5	% v/v	1 % de GAC + 0,5% de espuma
Vazão de ar, Q_g	2	L/min	Aeração contínua
Vazão de alimentação, Q_L	0	L/min	Teste em batelada
Concentração de corante, C	250	mg/L	Valor inicial
Inóculo	10	% v/v	FLSS
Tipo de corante	Corante Dystar Palanil Azul Escuro 3 RT-CF		

Quadro 23 – Resultados obtidos no teste de biodegradação 07

AMOSTRA	TEMPO(h)	Redução da DQO			Redução do teor de corante			OD (mg/L)
		A	DQO(mg/L)	EF (%)	A	C (mg/L)	EF (%)	
1	0,00	0,214	1.053,39	0,00	0,925	122,2	-	ND
2	14,00	0,187	931,22	11,60	0,584	77,2	36,77	8,45
3	18,00	0,144	736,65	30,07	0,438	58,0	52,51	8,65
4	22,50	0,093	505,88	51,98	0,322	42,7	65,01	ND
5	24,50	0,073	415,38	60,57	0,247	32,9	73,10	8,46
6	38,50	0,068	392,76	62,71	0,131	17,6	85,61	8,31
7	43,00	0,088	241,63	77,06	0,085	11,5	90,57	7,77
8	86,50	0,096	259,73	75,34	0,110	14,8	87,87	ND

ND = Não determinado.

A Figura 41 mostra como a DQO variou no **experimento 07**.

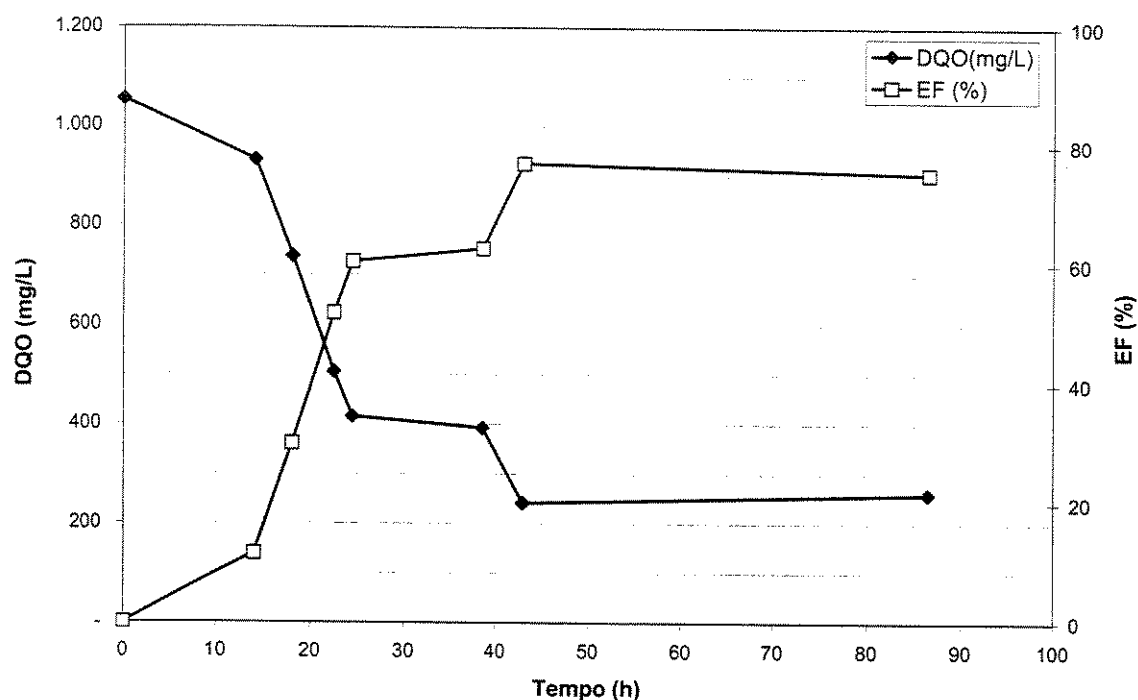


Figura 41 – Redução da DQO no teste de biodegradação com 1% de GAC e 0,5% de espuma de poliuretana, com efluente sintético à base do corante Palanil Azul Escuro 3 RT-CF

Analisando-se a Figura 41, pode-se notar a presença de dois degraus bem distintos: o primeiro representando a adaptação dos microrganismos para metabolizar o açúcar mascavo – usado como fonte auxiliar de matéria orgânica, e o segundo associado à adaptação da microbiota para degradar o corante. Essa

hipótese está consubstanciada nos fundamentos da Bioquímica, uma vez que, em havendo um substrato de fácil biodegradação, os microrganismos tendem a degradá-lo primeiramente. Com a escassez desse substrato, os microrganismos se readaptam para degradar outras substâncias mais complexas.

É importante notar o bom desempenho da combinação de suportes, alcançando uma eficiência de remoção de DQO da ordem de 75%, em cerca de 43 horas de operação.

O teor de oxigênio dissolvido (OD) no sistema pode ser considerado bastante elevado sob a ótica dos processos aeróbios. Os valores medidos estiveram sempre acima de 7,5 mg/L.

A redução da cor alcançada no mesmo experimento encontra-se representada graficamente na Figura 42.

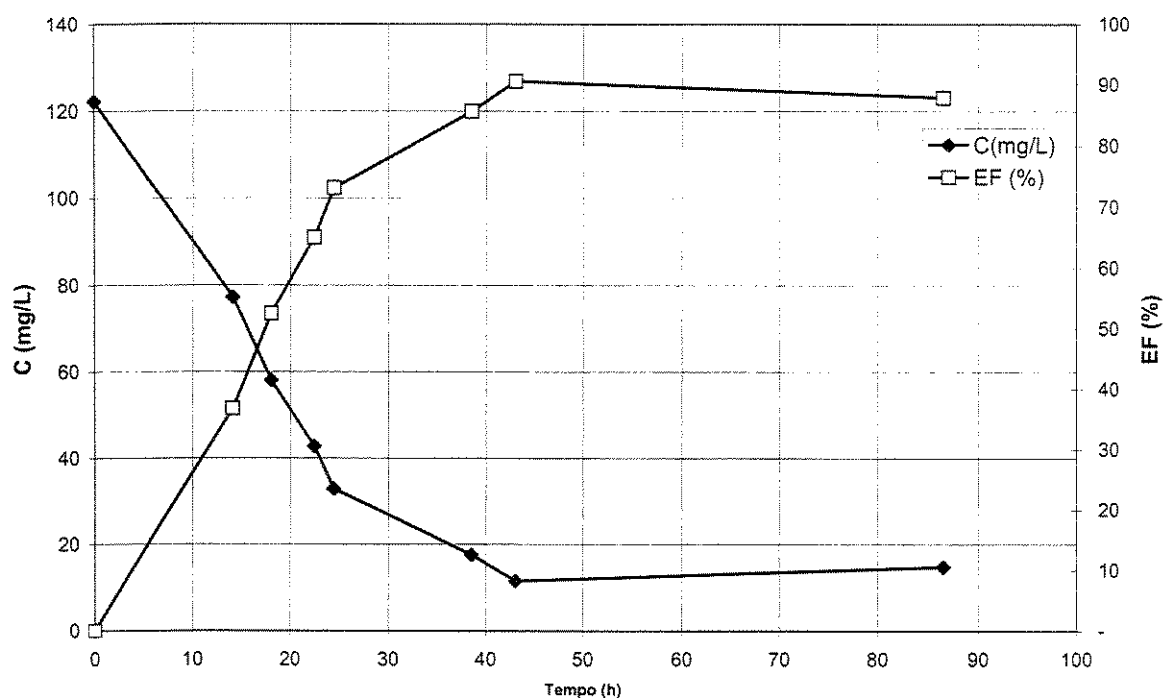


Figura 42 - Redução do teor de corante no teste de biodegradação com 1% de GAC e 0,5% de espuma de poliuretana, com efluente sintético à base do corante Palanil Azul Escuro 3 RT-CF

O comportamento exibido pela curva mostra que há nitidamente uma relação entre a taxa de remoção de matéria orgânica, com conseqüente aumento

do teor de biomassa, e a taxa de remoção de corante. Além disso, pode-se deduzir que o principal mecanismo envolvido na remoção de corante deve ser a assimilação deste pelos microrganismos, possivelmente por adsorção. A posteriori, é possível que o corante assimilado seja metabolizado.

A assimilação de corantes pelos microrganismos através do mecanismo de sorção foi também proposta por KAPDAN et al (2000) e OLLGAARD et al (1998), a partir dos resultados de estudos envolvendo a biodegradação anaeróbia de corantes.

O experimento seguinte vem corroborar a hipótese anteriormente colocada. Vale observar que as condições operacionais foram praticamente mantidas em relação ao experimento nº 08.

Experimento nº 08:

Este experimento consiste numa repetição do experimento anterior, mantendo-se o mesmo suporte inerte. O Quadro 24 apresenta as condições experimentais adotadas e o Quadro 25 mostra os resultados obtidos.

Quadro 24 – Condições operacionais adotadas no teste de biodegradação 08

PARÂMETRO	VALOR	UN.	OBSERVAÇÃO
Teor de suporte inerte, ϕ_s	1,5	% v/v	1 % de GAC + 0,5% de espuma
Vazão de ar, Q_a	2	L/min	Aeração contínua
Vazão de alimentação, Q_L	0	L/min	Teste em batelada
Concentração de corante, C	250	mg/L	Valor inicial
Inóculo	ND	% v/v	Mantido o suporte do teste nº 09
Tipo de corante	Corante Dystar Palanil Azul Escuro 3 RT-CF		

Quadro 25 – Resultados obtidos no teste de biodegradação 08

AMOSTRA	TEMPO(h)	Redução da DQO			Redução do teor de corante			OD (mg/L)
		A	DQO(mg/L)	EF (%)	A	C (mg/L)	EF (%)	
1	0,00	0,433	1.022,17	0,00	0,689	91,1	-	7,44
2	3,50	0,318	761,99	25,45	0,445	58,9	35,29	7,70
3	7,75	0,122	318,55	68,84	0,329	43,7	52,06	ND
4	19,50	0,090	246,15	75,92	0,154	20,6	77,37	8,09
5	23,50	0,089	243,89	76,14	0,141	18,9	79,25	7,74
6	28,75	0,097	261,99	74,37	0,112	15,1	83,44	7,81
7	44,75	0,089	243,89	76,14	0,121	16,3	82,14	ND
8	49,75	0,085	234,84	77,03	0,122	16,4	82,00	7,94
9	54,75	0,087	239,37	76,58	0,127	17,1	81,27	7,67
10	70,75	0,090	246,15	75,92	0,129	17,3	80,98	8,24

ND = Não determinado.

O gráfico da Figura 43 ilustra a variação da DQO no processo, sob as condições anteriormente especificadas.

O fato mais notório na Figura 43 é o desaparecimento dos estágios de adaptação dos microrganismos, o que vem confirmar a idéia colocada durante a análise do experimento anterior.

O desempenho do reator foi muito bom em relação aos experimentos anteriores, haja visto que alcançou-se uma eficiência de remoção de DQO em torno de 75 %, em 20 horas de operação.

A remoção de cor no processo seguiu uma tendência semelhante, atingindo cerca de 80 % de eficiência, após 30 horas de operação, conforme mostra a Figura 44.

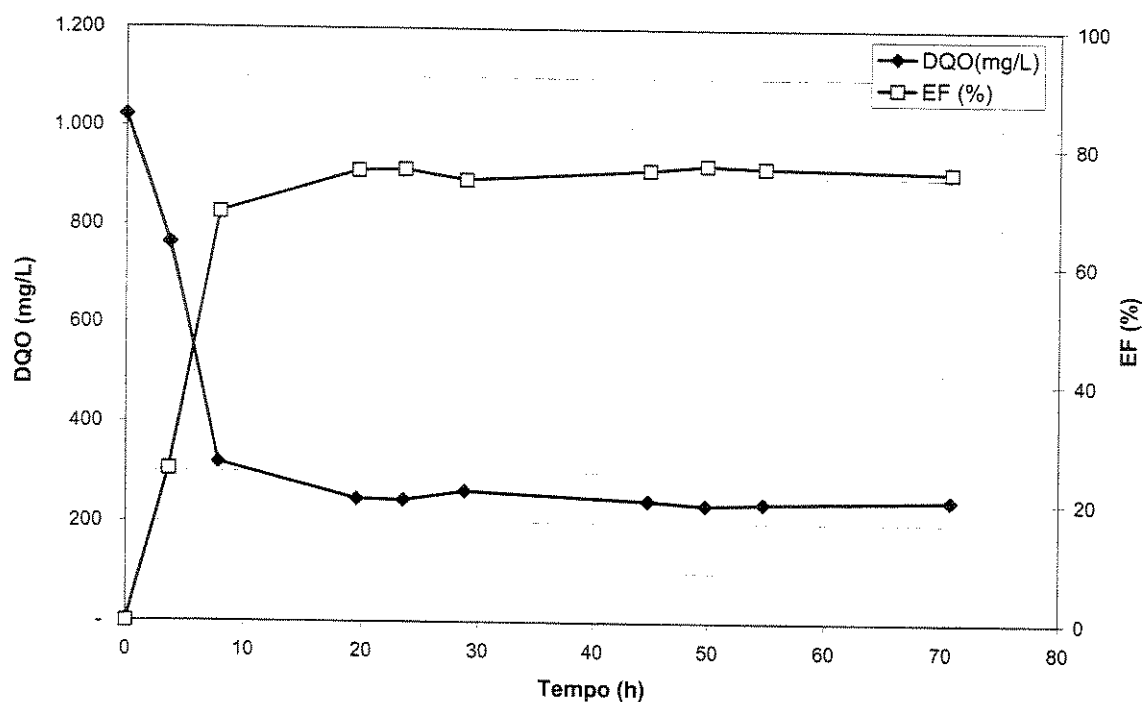


Figura 43 - Redução da DQO no teste com 1% de GAC e 0,5% de espuma, com efluente sintético à base do corante Palanil Azul Escuro 3 RT-CF e cultura adaptada

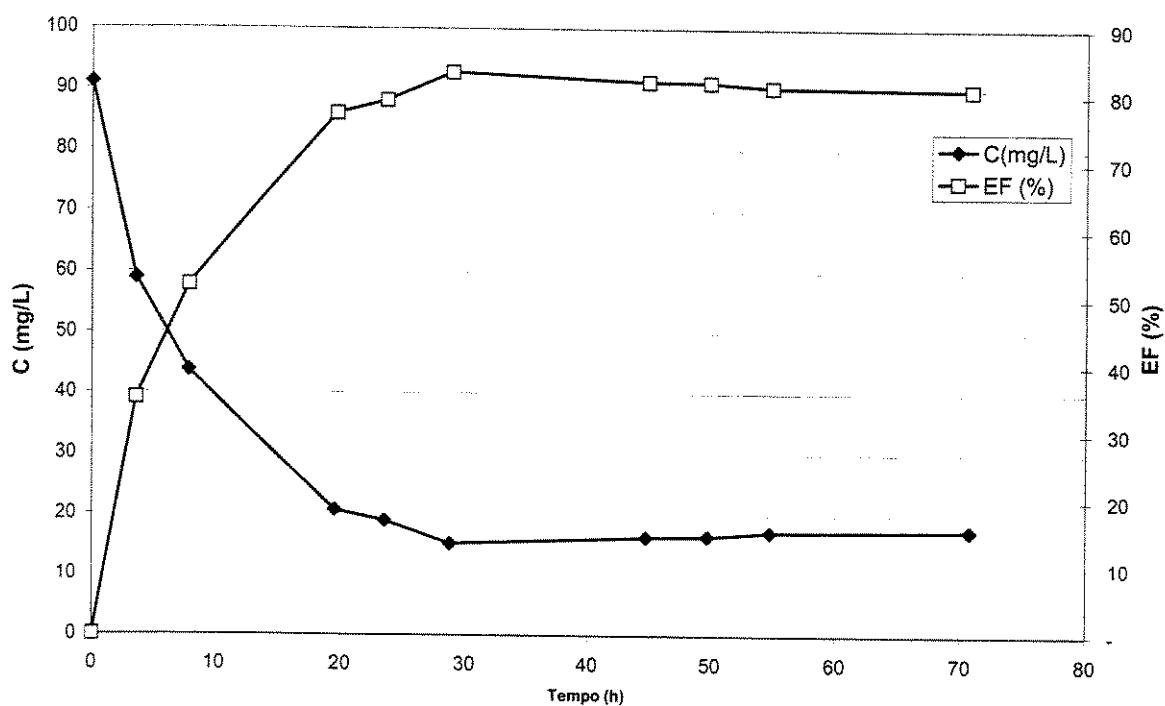


Figura 44 - Redução do teor de corante no teste com 1% de GAC e 0,5% de espuma, com efluente sintético à base do corante Palanil Azul Escuro 3 RT-CF e cultura adaptada

Os experimentos realizados mostram que o RLFH tem potencialidades para aplicações ao tratamento de efluentes líquidos de natureza orgânica. No entanto, a expansão do processo para a escala industrial ainda necessita de testes adicionais, inclusive contemplando um estágio em escala piloto.

Um aspecto que merece ser discutido é o fato dos testes apresentados terem sido executados predominantemente em regime de batelada. Para provar que o RLFH apresenta desempenho superior aos reatores de leito fluidizado convencionais, tais experimentos são suficientes, porém essa estratégia operacional deixa alguns aspectos pendentes que precisam ser estudados, destacando-se: a cinética de crescimento da biomassa, o teor de biomassa (suspensa e imobilizada) no reator, o mecanismo de remoção de corantes, a capacidade de remoção de substrato do reator, entre outros tópicos de interesse.

4 – Conclusões Parciais

Os testes experimentais desenvolvidos visando a aplicação do RLFH ao tratamento de efluentes têxteis revelaram alguns aspectos importantes sobre o processo em desenvolvimento.

Como em todo processo que envolve biodegradação, o problema da reprodutibilidade experimental merece destaque. A ação microbiológica depende fortemente de vários fatores, destacando-se a temperatura e a composição do meio. Nesse sentido, os estudos desenvolvidos usando-se o RLFH revelaram que a adaptação da cultura microbiana é um aspecto de extrema importância para o desempenho do processo.

O efluente utilizado nos testes foi sintetizado em laboratório, de modo que o substrato biodegradável consiste praticamente no açúcar (glicose ou sacarose) e no corante adicionados. Os dados obtidos mostram que a remoção de DQO e a remoção de corante ocorreram de modo simultâneo em todos os casos, levantando uma suspeita de que o principal mecanismo de remoção de corante não deve ser estritamente a biodegradação.

Vale observar que, à medida que os microrganismos vão metabolizando o substrato mais simples (os açúcares), há um conseqüente crescimento da biomassa, como resultado da produção de novos organismos. Nessa fase inicial, acredita-se que a biomassa presente assimila o corante por um mecanismo de sorção. Uma prova razoável desse fenômeno está na própria coloração adquirida pela biomassa, que, nos casos estudados, mostrou-se colorida fortemente de azul – a cor do corante utilizado.

Com o passar do tempo, a escassez de substrato simples deve induzir uma readaptação dos microrganismos, passando estes a assimilarem lenta e gradualmente o corante. Isto pode ser comprovado pela pequena inclinação da parte final das curvas de biodegradação obtidas.

Outro aspecto que deve ser levado em consideração é o efeito da respiração endógena que, possivelmente, toma parte no sistema, uma vez que os testes foram predominantemente executados em regime de batelada.

Os resultados demonstraram ainda que a remoção de matéria orgânica expressa em termos da DQO do meio converge para um determinado patamar, como se existisse uma limitação do processo aeróbio no tratamento de efluentes. Esse empecilho pode ser fruto da presença dos metabólitos gerados no processo, os quais devem ser escassamente biodegradados pela mesma cultura microbiológica que os geraram.

Associando-se a tese de HEIJNEM et al (1993) com as contribuições de HARMER e BISHOP (1992), JIANG e BISHOP (1994), CHANG et al (2001), pode-se prever que, mesmo sendo o processo em estudo do tipo aeróbio, a existência de biofilmes gera condições para a degradação de azo-corantes, devido à formação de micronichos anaeróbios nos locais onde o oxigênio não tem acesso.

O carvão ativo granulado como “carga nova” não se constitui essencialmente num suporte inerte, visto que ele tem um excelente potencial adsorptivo que, mesmo tendo sido adotada a estratégia de pré-saturá-lo num longo contato com um meio contendo o corante em estudo, notou-se uma possível manifestação do mecanismo de adsorção. Para esclarecer melhor esse assunto,

deve-se fazer um estudo experimental submetendo o GAC ao contato prolongado com o efluente no reator, avaliando o seu desempenho e comparando-o com o de outros materiais selecionados como suportes inertes.

A expectativa é que, após um tempo suficientemente longo, aquele material que melhor fixar e desenvolver o biofilme, apresente maior eficiência na biodegradação, pois, os efeitos adsortivos são praticamente eliminados com a saturação dos sítios ativos, atingindo uma situação de equilíbrio dinâmico. Nesse estágio, o mecanismo controlador do processo de remoção de matéria orgânica deverá ser a biodegradação.

CONCLUSÕES GERAIS E SUGESTÕES PARA TRABALHOS POSTERIORES

A literatura revela que, apesar do grande número de processos existentes, envolvendo o uso de reatores de leito fluidizado no tratamento de efluentes, não foi detectada nenhuma publicação fazendo referência ao uso simultâneo de duas fases sólidas como suportes inertes para a fixação de biomassa. Portanto, o reator em desenvolvimento, denominado de reator de leito fluidizado híbrido (RLFH), por agregar num único equipamento a fluidização de uma fase sólida mais densa e a flutuação de outra fase sólida menos densa que o líquido, tem caráter inédito.

Os estudos ligados à seleção de suportes inertes destacou os seguintes materiais: carvão ativo, a borracha triturada e a espuma de poliuretano, os quais foram usados com sucesso nos experimentos executados. A borracha tem a vantagem de ser menos densa que o carvão ativo, porém não compete com este em termos de rugosidade e capacidade adsortiva.

Os resultados obtidos nos testes hidrodinâmicos mostram que, tanto o número de dispersão quanto a fração volumétrica da fase gasosa, atingiram valores relativamente altos, desejáveis para o processo em desenvolvimento, pelo fato dos mesmos estarem associados ao grau de mistura e à transferência de massa no sistema.

Evidentemente, como o processo de tratamento envolve a fixação de biomassa na superfície de partículas sólidas, a turbulência deve ser controlada, de modo a proporcionar uma boa transferência de massa, sem provocar o descolamento dos biofilmes por abrasão.

A aplicação do RLFH ao tratamento de efluentes têxteis foi desenvolvida utilizando-se um efluente sintético contendo um corante têxtil, macro e micronutrientes e sais minerais. Os resultados obtidos demonstraram a viabilidade do uso do sistema de tratamento, porém estudos adicionais devem ser desenvolvidos, no intuito de melhor consubstanciar a transformação do processo numa unidade em escala industrial.

A remoção de matéria orgânica e, de modo específico, a redução do teor de corante, foram estudadas sob várias condições operacionais. Os testes utilizados foram basicamente conduzidos em regime de batelada, porém os

resultados obtidos foram muito importantes para a compreensão do processo de tratamento.

As curvas de decaimento da DQO e do teor de corante revelaram que os dois mecanismos ocorrem de modo concomitante. Ademais, conclui-se que a biodegradação não deve ser, estritamente, o único mecanismo de remoção de corante no processo. Uma explicação plausível para essa hipótese é que a presença de um açúcar (glicose ou sacarose) na constituição do efluente sintético deveria implicar numa redução intensa do teor de DQO na fase inicial da degradação, sem, no entanto, haver uma queda acentuada no teor de corante.

Na realidade, observou-se uma tendência semelhante nas curvas de decaimento dos dois parâmetros. Logo, o processo mais provável para a redução do teor de corante deve ser a fixação deste na biomassa através de um mecanismo de sorção (absorção e/ou adsorção) pela biomassa. Por isso, nota-se uma queda acentuada no teor de corante no sistema já na fase inicial dos experimentos, principalmente nos casos onde as culturas já estavam adaptadas.

Outra conclusão importante, porém já esperada, é que, nos testes realizados utilizando-se o carvão ativo como suporte, observou-se uma maior eficiência na remoção de corante, apesar de ter-se adotado como estratégia uma pré-saturação do suporte. Isto comprova o efeito da adsorção do corante pelo GAC.

Os testes realizados com a combinação da espuma de poliuretano com GAC revelaram um melhor desempenho do sistema em relação aos casos onde foi usado apenas um suporte inerte. Para melhor esclarecer o que foi dito, pode-se notar que os testes utilizando 1% de GAC + 0,5% de espuma apresentaram desempenho global superior aos testes em que foram utilizados apenas GAC.

Com relação ao teor de oxigênio dissolvido, os níveis alcançados foram bastante elevados, comprovando que o sistema de aeração é bastante eficiente. Na realidade, a taxa de aeração poderia ser até reduzida, porém o impedimento para tal iniciativa advém do fato da corrente de ar desempenhar simultaneamente

dois papéis: fluidizar o meio e fornecer oxigênio dissolvido para o metabolismo microbológico.

Diante dos resultados e conclusões apresentados, nota-se que existem alguns aspectos que precisam ser estudados mais detalhadamente, a fim de melhor consubstanciar o desenvolvimento do processo de tratamento objeto do presente trabalho de tese. Em primeiro lugar, há que se fazer um estudo mais minucioso acerca dos aspectos cinéticos ligados ao crescimento da biomassa e à remoção da matéria orgânica. Recomenda-se o uso do modelo cinético de Monod.

Por outro lado, os estudos apresentados estão limitados a dois tipos de corantes, o que restringe muito o espectro de ação do processo. Além disso, faz-se necessário também ampliar a aplicação do RLPH, desenvolvendo experimentos em regime contínuo, durante períodos de tempo mais longos, a fim de avaliar o seu desempenho sob tais condições e eliminar quaisquer dúvidas sobre a influência da adsorção de corantes pelos suportes inertes sobre a eficiência global do processo.

Num outro estágio de desenvolvimento deste projeto, é preciso que se faça uma expansão de escala, submetendo o processo a testes com efluentes reais em uma planta-piloto, visando verificar sua robustez frente às variações típicas dos processos industriais.

Não se pode descartar também as potencialidades de aplicação do processo em desenvolvimento a outras situações, a exemplo do seu uso no sentido de descentralizar os sistemas de tratamento de efluentes, aplicando-o em empreendimentos de pequeno e médio portes, localizados em zonas urbanas ou rurais. Neste último caso, existe uma forte prerrogativa ambiental associada ao controle da poluição difusa.

REFERÊNCIA BIBLIOGRÁFICA

- BARROS NETO, B. Scarminio, I. S., Bruns, R. E. *Planejamento e otimização de experimentos*. 3.ed. Campinas: Editora da UNICAMP, 2001.
- BIGNAMI, L., ERAMO, B., GAVASCI, R. et al. Modelling and experiments on fluidized-bed biofilm reactors. *Water Science and Technology*, v. 24, n. 7, p. 47-58, 1991.
- CHANG, H. T., RITTMAN, B. E. Predicting bed dynamics in three-phase fluidized bed biofilm reactors. *Water Science and Technology*, v. 29, n. 10-11, p. 231-241, 1994.
- CHANG, JO-SHU, CHOU, C. CHEN, SHAN-YU. Decolorization of azo dyes with immobilized *Pseudomonas luteola*. *Process Biochemistry*, n. 36, p. 757 – 763, 2001.
- CHEN, CHIA-MIN, LEU, LII-PING. Hydrodynamics and mass transfer in three-phase magnetic fluidized beds. *Powder Technology*, n. 117, p. 198-206, 2001.
- CHUNG, K. T., FLUK, G. E., ANDREWS, A. E. Mutagenicity testing of some commonly used dyes. *Applied and Environmental Microbiology*, v. 42, n. 4, p. 641-648, 1981.
- CLESCERI et al. *Standard methods for the examination of water and wastewater*. 15 ed. Washington APHA, 1998.
- COELHO, I., BOAVENTURA, R. RODRIGUES, A. Biofilm reactors: an experimental and modelling study of wastewater denitrification in fluidized-bed reactors of activated carbon particles. *Biotechnology and Bioengineering*, v. 40, p. 625-633, 1992.
- CONCHON, J. A. Tratamiento de aguas residuales de la industria textil. *Revista Base Textil da Federación Argentina de la Industria Textil*, n. 123, 1999.

- CRIPPS, C., BUMBUS, J. A., AUST, S. D. Biodegradation of azo and heterocyclic dyes by *Phanerochaete chrysosporium*. *Applied and Environmental Microbiology*, v. 56, n. 4, p. 1114 – 1118, 1990.
- DE BELO, R. A., CAMPBELL, ROBINSON, C. W., MOO-YOUNG, M. Gas holdup and overall volumetric oxygen transfer coefficient in airlift contactors. *Biotech. and Bioeng.* v. XXVII, p. 369-381, 1985.
- DIRKZWAGER, A. H., DE JONG, J., STAMPERIUS et al. The research programme "RWZI": state of affairs and a look into the future. *Water Science and Technology*, v. 27, n. 5-6, p. 35-47, 1993.
- DIXON, A., BUTLER, D., FEWKES, A. Water saving potential of domestic water reuse systems using greywater and rainwater in combination. *Water Science and Technology*, v. 39, n. 5, p. 25-32, 1999.
- DREHER, A. J., KRISNA, F. Liquid-phase backmixing in bubble columns, structured by introduction of partition plates. *Catalysis Today*, n. 69, p. 165-170, 2001.
- ECKENFELDER, W. W., GRAU, P. *Activated sludge process design and control: theory and practice*. Lancaster: Technomic Publishing, v. 1, 1992, 266 p.
- FAN, L. S. *Gas-liquid-solid fluidization engineering*. Boston: Butterworth Publishers, 2v, 1989. 763 p.
- FIGUEIREDO, J. L., RIBEIRO, F. R. *Catálise heterogênea*. Lisboa: Calouste Gulbenkian, 1987, 352 p.
- GIOJELLI, B., BERDIER, C., HITIN, J. Y., BÉTEAU, J. F., ROZZI, A. Identification of axial dispersion coefficients by model method in gas/liquid/solid fluidised beds. *Chemical Engineering and Processing*, n. 40, p. 159-166, 2001.
- HAMMEL, K. E. Mechanisms for polycyclic aromatic hydrocarbon degradation by ligninolytic fungi. *Environmental Health Perspectives*, n. 103, p. 41-43, 1995.

- HARMER, C. BISHOP, P. Transformation of azo dye AO-7 by wastewater biofilms. *Water Science and Technology*, v. 26, n. 3-4, p. 627-636, 1992.
- HEIJNEM, J. J., VAN LOOSDRECHT, M. C. M., MULDER, R., WELTVEREDE et al. Development and scale-up of an aerobic air-lift suspension reactor. *Water Science and Technology*, v. 27, n. 5-6, p. 253-261, 1993.
- IMURA, M., SATO, Y., INAMORI, Y. et al. Development of a high-efficiency household biofilm reactor. *Water Science and Technology*, v. 31, n. 9, p. 163-171, 1995.
- IZA, J. Fluidized bed reactors for anaerobic wastewater treatment. *Water Science and Technology*, v. 24, n. 8, p. 109-132, 1991.
- JIANG, H., BISHOP, P. L. Aerobic biodegradation of azo dyes in biofilms. *Water Science and Technology*, v. 29, n. 10-11, p. 525-530, 1994.
- KAPDAN, I. K., KARGI, F. McMULLAN, G., MARCHANT, R. Effect of environmental conditions on biological decolorization of textile dyestuff by *C. versicolor*. *Enzyme and Microbial Technology*, n. 26, p. 381 – 387, 2000.
- KOCH, B., OSTERMANN, M., HOKE, H., HEMPEL, D. C. Sand and activated carbon as biofilm carriers for microbial degradation of phenols and nitrogen containing aromatic compounds. *Water Resources*. v. 25, p. 1-8, 1991.
- KRELL, R. Texto capturado on line em 17/05/2003 no site: <http://members.tripod.com/alkimia/corantes.htm>.
- KUNZ, A. et al. Novas tendências no tratamento de efluentes têxteis. *Química Nova*, v. 25, n.1, 78 – 82, 2002
- LAZAROVA, V., BELLAHCEN, D., MANEM, J., STAHL, D. A. et al. Influence of operating conditions on population dynamics in nitrifying biofilms. *Water Science and Technology*, v. 39. n. 7, p. 5-11, 1999.

- LAZAROVA, V., MANEM, J. Advances in biofilm aerobic reactors ensuring effective biofilm activity control. *Water Science and Technology*, v. 29, n. 10-11, p. 319-327, 1994.
- LEVENSPIEL, O. *Chemical reaction engineering*. 2 ed. Singapura: John Wiley & Sons, 1972, 578p.
- LIU, D. H. F., LIPTÁK, B. G. *Environmental engineering handbook*. 2ed. Lewis Publishers, 1997. 1431p.
- LOGAN, B. G., HERMANOVICZ, S. W. Application of the penetration theory to oxygen transfer to biofilms. *Biotechnology and Bioengineering*, v. 24, p. 762-766, 1987.
- LOURENÇO, N. D., NOVAIS, J. M., PINHEIRO, H. M. Effect of some operational parameters on textile dye biodegradation in a sequential bath reactor. *Journal of Biotechnology*, n. 89, p. 163-174, 2001.
- MARTINS, M. A. M., FERREIRA, I. C., SANTOS, I. M., et al. Biodegradation of bioaccessible textile azo dyes by phanerochaete chrysosporium. *Journal of Biotechnology*, n. 89, p. 91 – 98, 2001.
- MARTINS, M. A.M., CARDOSO, M. H., QUEIROZ, M. J., RAMALHO, M. T., CAMPOS, A. M. O. Biodegradation of azo dyes by the yeast candida zeylanoides in batch aerated cultures. *Chemosphere*, v. 38, n. 11, p. 2455 – 2460, 1999.
- OLGAARD, H., FROST, L., GALSTER, J. et al . Survey of azo-colorants in Denmark: consumption, use, health and environmental aspects. *Texto capturado on line em 03/03/2003 no site: <http://www.mst.dk/udgiv/Publications/>*. Danish Technological Institute, 1998.
- OUYANG, C. F., LIAW, C. M. The optimum medium of the suspended bio-medium aeration contactor process. *Water Science and Technology*, v. 29, n. 10-11, p. 183-188, 1994.

- PANSWAD, T., LUANGDILOK, W. Decolorization of reactive dyes with different molecular structures under different environmental conditions. *Water Resource*, v. 34, n. 17, p. 4177 – 4184, 2000.
- PASTI – GRISBY, M. B., PASZCZYNSKY, A., GOSZCZYNSKY, S., CRAWFORD, D. L., CRAWFORD, R. L. Influence of aromatic patterns on azo dye degradability by streptomyces spp and Phanerochaete chrysosporium. *Applied and Environmental Microbiology*, v. 58, n. 11, p. 3605 – 3613, 1992.
- PODGORNIK, H., POLJANSEK, I., PERDIH, A. Transformation of indigo carmine by phanerochaete chrysosporium lignolitic enzymes. *Enzyme and Microbial Techonoly*, v. 29, p. 166 – 172, 2001.
- QASIM, S. R. *Wastewater treatment - planning, design, and operation*. Japan: CBS College Publishing, 726 p., 1986.
- RAMALHO, R. S. *Tratamiento de aguas residuales*. Barcelona: Editorial Reverté S.A., 1991. 705p.
- RITMANN, B. E. International specialty conference on the microbial ecology of biofilms. *Water Science and Technology*, v. 39, n 7, p. 1-3, 1999.
- ROBINSON, T., McMULLAN, G., MARCHANT, R. et al. Remediation of dyes in textile effluent: a critical review on current treatment technologies with a proposed alternative. *Bioresource Technology*, v. 77, p. 247-255, 2001.
- ROGALLA, F. HARREMOES, P. Preface. *Water Science and Technology*, v. 29, n. 10-11, p. xi, 1994.
- RUSTEN, B., SILJUDALEN, J. G., NORDEIT, B. Upgrading to nitrogen removal with the KMT moving bed biofilm process. *Water Science and Technology*, v. 29, n. 12, p. 185-195, 1994.
- SABERIAN-BRODJENNI, M., WILD, G. KIM, S. D. Liquid axial dispersion in gas-liquid-solid fluidized beds. *Chemical Engineering Journal*, n. 40, p. 83-92, 1988.

- STEJSKAL, J. POTUCEK, F. Oxygen transfer in liquids. *Biotechnology and Bioengineering*, v. 27, p. 503-508, 1985.
- SUTTON, P. M., MISHRA, P. N. Activated carbon based biological fluidized beds. *Water Science and Technology*, v. 29, n. 10-11, p. 310-317, 1994.
- SWAMY, J., RAMSAY, J. A. The evaluation of white rot fungi in the decoloration of textile dyes. *Enzyme and Microbial Technology*, v. 24, pag. 130 – 137, 1999.
- TAN, N. C. G. *Integrated and sequential anaerobic/aerobic biodegradation of azo dyes*. Wageningen: Wageningen University, 2001, 104 p. (Doctoral Thesis).
- TAVARES, C. R. G., SANT'ANNA JR, G. L., CAPDEVILLE, B. The effect of air superficial velocity on biofilm accumulation in a three - phase fluidized - bed reactor. *Water Resources*, v. 29, n. 10 p. 2293 - 2298, 1995.
- THERNING, P., RASMUSON, A. Liquid dispersion and gas holdup in packed bubble columns at atmospheric pressure. *Chemical Engineering Journal*, n. 81, p. 69-81, 2001.
- TIJHUIS, L., VAN LOOSDRECHT, M. C. M., HEIJNEM, J. J. Formation and growth of heterotrophic aerobic biofilms on small suspended particles in airlift reactors. *Biotechnology and Bioengineering*, v. 44, p. 595 - 608, 1994.
- TSUBONE, T., OGAKI, Y., YOSHIY, Y., TAKAHASHI, M. Formation of biomass entrapment and carrier properties on the performance of an air-fluidized-bed biofilm reactor. *Water Environment Resources*, v. 64, n. 7, p 884-889, 1992.
- TYAGI, R. D., VEMBU, K. *Wastewater treatment by immobilized cells*. Boca Raton: CRC Press, 1990.
- URSEANU, M. I., ELLENBERGER, J., KRISTINA, R. A structured catalytic bubble column reactor: hydrodynamics and mixing studies. *Catalysis Today*, n. 69, pg. 105-113, 2001.

- VAN DER HOEK, J. P., DIJKMAN, B. J., TERPSTRA, G. J. et al. Selection and devaluation of a new concept of water supply for "Ijburg" Amsterdam. *Wat. Sci. Tech.* v. 39, n. 5, p. 33-40, 1999.
- WILLMOTT, N., GUTHERIE, J., NELSON, G. The biotechnology approach to colour removal from textile effluent. *JSDC.* 114, 38 – 41, 1998.
- WOOD, L. A., THOMPSON, P. W. Applications of the air lift fermenter. *Applied Biochemistry and Biotechnology*, v. 15. n. 2, p. 131-144, 1987.
- WORLD BANK GROUP. Pollution prevention abatement handbook. 1998.
- ZHANG, C. T., BISHOP, P. L. Structure, activity and composition of biofilms. *Water Science and Technology*, v. 29. n. 7, p. 335-344, 1994.

APÊNDICES

APÊNDICE A – Resultados dos Testes de Dispersão Axial

Experimento: 1

Condições experimentais	Q_a (L/min)	ϕ_B (%v/v)	Q_L (mL/min)	ϕ_p (%v/v)
	1	0	109,2	0

Amostra	t (min)	k (μ S/cm)	C_{KCl} (M)	Δt	C. Δt	t.C. Δt	t ² .C. Δt
Matriz	0,0	177,3	1,5E-03				
1	0,9	236,0	2,0E-03	0,9	0,0019	0,0017	0,0016
2	2,0	485,0	4,2E-03	1,1	0,0045	0,0090	0,0180
3	3,0	697,0	6,0E-03	1,0	0,0060	0,0179	0,0537
4	4,0	763,0	6,5E-03	1,0	0,0065	0,0261	0,1045
5	5,0	802,0	6,9E-03	1,0	0,0069	0,0343	0,1716
6	6,0	809,0	6,9E-03	1,0	0,0069	0,0415	0,2493
7	7,0	808,0	6,9E-03	1,0	0,0069	0,0484	0,3389
8	8,0	797,0	6,8E-03	1,0	0,0068	0,0546	0,4366
9	9,0	786,0	6,7E-03	1,0	0,0067	0,0605	0,5449
10	10,0	771,0	6,6E-03	1,0	0,0066	0,0660	0,6599
11	12,0	735,0	6,3E-03	2,0	0,0126	0,1510	1,8117
12	14,0	708,0	6,1E-03	2,0	0,0121	0,1697	2,3754
13	16,0	680,0	5,8E-03	2,0	0,0116	0,1862	2,9798
14	18,0	650,0	5,6E-03	2,0	0,0111	0,2003	3,6049
15	20,0	618,0	5,3E-03	2,0	0,0106	0,2116	4,2314
16	22,0	586,0	5,0E-03	2,0	0,0100	0,2207	4,8549
17	24,0	491,0	4,2E-03	2,0	0,0084	0,2017	4,8411
18	34,0	414,0	3,5E-03	10,0	0,0354	1,2047	40,9606
19	35,0	405,0	3,5E-03	1,0	0,0035	0,1213	4,2462
20	40,5	354,0	3,0E-03	5,5	0,0167	0,6749	27,3328
21	45,0	320,0	2,7E-03	4,5	0,0123	0,5546	24,9572
22	50,0	291,0	2,5E-03	5,0	0,0125	0,6226	31,1323
23	55,0	268,0	2,3E-03	5,0	0,0115	0,6308	34,6927
24	60,0	248,0	2,1E-03	5,0	0,0106	0,6368	38,2061
25	65,0	233,0	2,0E-03	5,0	0,0100	0,6481	42,1271
26	70,0	219,0	1,9E-03	5,0	0,0094	0,6560	45,9218
				SOMA	0,2579	7,4511	316,8548
				σ^2	393,9592		
				σ_0^2	0,4721		
				TR(min)	28,9		

Experimento: 2

Condições experimentais	Q_a (L/min)	ϕ_B (%v/v)	Q_L (mL/min)	ϕ_p (%v/v)
	1	0	54,6	0

Amostra	t (min)	k (μ S/cm)	C_{KCl} (M)	Δt	C. Δt	t.C. Δt	t ² .C. Δt
Matriz	0,0	221,0	1,9E-03				
1	0,5	225,0	1,9E-03	0,5	0,0010	0,0005	0,0002
2	1,0	317,0	2,7E-03	0,5	0,0014	0,0014	0,0014
3	2,0	478,0	4,1E-03	1,0	0,0041	0,0082	0,0164
4	3,0	741,0	6,3E-03	1,0	0,0063	0,0190	0,0571
5	4,0	826,0	7,1E-03	1,0	0,0071	0,0283	0,1131
6	5,0	868,0	7,4E-03	1,0	0,0074	0,0371	0,1857
7	6,0	883,0	7,6E-03	1,0	0,0076	0,0453	0,2721
8	7,0	892,0	7,6E-03	1,0	0,0076	0,0534	0,3741
9	8,0	886,0	7,6E-03	1,0	0,0076	0,0607	0,4853
10	9,0	883,0	7,6E-03	1,0	0,0076	0,0680	0,6121
11	10,0	878,0	7,5E-03	1,0	0,0075	0,0751	0,7515
12	11,0	875,0	7,5E-03	1,0	0,0075	0,0824	0,9062
13	12,0	840,0	7,2E-03	1,0	0,0072	0,0863	1,0353
14	13,0	834,0	7,1E-03	1,0	0,0071	0,0928	1,2063
15	14,0	827,0	7,1E-03	1,0	0,0071	0,0991	1,3873
16	15,0	820,0	7,0E-03	1,0	0,0070	0,1053	1,5791
17	16,5	810,0	6,9E-03	1,5	0,0104	0,1716	2,8311
18	17,0	806,0	6,9E-03	0,5	0,0034	0,0586	0,9968
19	18,0	799,0	6,8E-03	1,0	0,0068	0,1231	2,2156
20	20,0	785,0	6,7E-03	2,0	0,0134	0,2687	5,3749
21	22,0	772,0	6,6E-03	2,0	0,0132	0,2907	6,3959
22	24,0	757,0	6,5E-03	2,0	0,0130	0,3110	7,4637
23	31,0	710,0	6,1E-03	7,0	0,0425	1,3186	40,8779
24	35,0	680,0	5,8E-03	4,0	0,0233	0,8148	28,5176
25	40,0	642,0	5,5E-03	5,0	0,0275	1,0989	43,9575
26	45,0	602,0	5,2E-03	5,0	0,0258	1,1593	52,1675
27	50,0	563,0	4,8E-03	5,0	0,0241	1,2046	60,2319
28	55,0	528,0	4,5E-03	5,0	0,0226	1,2427	68,3499
29	60,0	496,0	4,2E-03	5,0	0,0212	1,2735	76,4122
30	65,0	466,0	4,0E-03	5,0	0,0199	1,2962	84,2541
31	70,0	441,0	3,8E-03	5,0	0,0189	1,3210	92,4726
32	80,0	397,0	3,4E-03	10,0	0,0340	2,7182	217,4598
33	90,0	363,0	3,1E-03	10,0	0,0311	2,7961	251,6518
34	100,0	335,0	2,9E-03	10,0	0,0287	2,8672	286,7169
				SOMA	0,4808	21,1980	1337,3308
				σ^2	837,6352		
				σ_0^2	0,4309		
				TR(min)	44,1		

Experimento: 3

Condições experimentais				Q_a (L/min)	ϕ_B (%v/v)	Q_L (mL/min)	ϕ_P (%v/v)
				1	1	109,2	0

Amostra	t (min)	k (μ S/cm)	C_{KCl} (M)	Δt	C. Δt	t.C. Δt	t ² .C. Δt
Matriz	0,0	195,0	1,7E-03				
1	1,0	205,0	1,8E-03	1,0	0,0018	0,0018	0,0018
2	2,0	263,0	2,3E-03	1,0	0,0023	0,0045	0,0090
3	3,0	478,0	4,1E-03	1,0	0,0041	0,0123	0,0368
4	4,0	667,0	5,7E-03	1,0	0,0057	0,0228	0,0913
5	5,0	753,0	6,4E-03	1,0	0,0064	0,0322	0,1611
6	6,0	795,0	6,8E-03	1,0	0,0068	0,0408	0,2450
7	7,0	816,0	7,0E-03	1,0	0,0070	0,0489	0,3422
8	8,0	821,0	7,0E-03	1,0	0,0070	0,0562	0,4497
9	10,0	809,0	6,9E-03	2,0	0,0138	0,1385	1,3848
10	12,0	770,0	6,6E-03	2,0	0,0132	0,1582	1,8980
11	14,0	738,0	6,3E-03	2,0	0,0126	0,1769	2,4760
12	16,0	709,0	6,1E-03	2,0	0,0121	0,1942	3,1069
13	18,5	669,0	5,7E-03	2,5	0,0143	0,2648	4,8991
14	20,0	637,0	5,5E-03	1,5	0,0082	0,1636	3,2711
15	25,5	550,0	4,7E-03	5,5	0,0259	0,6602	16,8350
16	30,0	490,0	4,2E-03	4,5	0,0189	0,5662	16,9848
17	35,0	426,0	3,6E-03	5,0	0,0182	0,6381	22,3318
18	40,0	372,0	3,2E-03	5,0	0,0159	0,6368	25,4707
19	45,0	325,0	2,8E-03	5,0	0,0139	0,6259	28,1635
20	50,0	291,0	2,5E-03	5,0	0,0125	0,6226	31,1323
21	60,0	270,0	2,3E-03	10,0	0,0231	1,3865	83,1907
22	70,0	240,0	2,1E-03	10,0	0,0205	1,4379	100,6505
23	75,0	225,0	1,9E-03	5,0	0,0096	0,7221	54,1606
24	80,0	220,0	1,9E-03	5,0	0,0094	0,7532	60,2533
				SOMA	0,2833	9,3649	457,5461
				σ^2	522,3587		
				σ_B^2	0,4781		
				TR(min)	33,1		

Experimento: 4

Condições experimentais	Q_a (L/min)	ϕ_B (%v/v)	Q_L (mL/min)	ϕ_p (%v/v)
	1	1	109,2	2

Amostra	t (min)	k (μ S/cm)	C_{KCl} (M)	Δt	C. Δt	t.C. Δt	t ² .C. Δt
Matriz	0,0	106,0	9,1E-04				
1	1,0	191,0	1,6E-03	1,0	0,0016	0,0016	0,0016
2	2,0	458,0	3,9E-03	1,0	0,0039	0,0078	0,0157
3	3,0	681,0	5,8E-03	1,0	0,0058	0,0175	0,0525
4	4,0	761,0	6,5E-03	1,0	0,0065	0,0261	0,1042
5	5,0	789,0	6,8E-03	1,0	0,0068	0,0338	0,1688
6	6,0	802,0	6,9E-03	1,0	0,0069	0,0412	0,2471
7	7,0	790,0	6,8E-03	1,0	0,0068	0,0473	0,3313
8	8,0	779,0	6,7E-03	1,0	0,0067	0,0533	0,4267
9	9,0	766,0	6,6E-03	1,0	0,0066	0,0590	0,5310
10	10,0	750,0	6,4E-03	1,0	0,0064	0,0642	0,6419
11	12,0	664,0	5,7E-03	2,0	0,0114	0,1364	1,6367
12	14,0	633,0	5,4E-03	2,0	0,0108	0,1517	2,1237
13	16,0	599,0	5,1E-03	2,0	0,0103	0,1641	2,6249
14	18,0	563,0	4,8E-03	2,0	0,0096	0,1735	3,1224
15	20,0	528,0	4,5E-03	2,0	0,0090	0,1808	3,6152
16	25,0	445,0	3,8E-03	5,0	0,0190	0,4761	11,9020
17	30,0	378,0	3,2E-03	5,0	0,0162	0,4853	14,5584
18	36,0	317,0	2,7E-03	6,0	0,0163	0,5860	21,0972
19	40,0	285,0	2,4E-03	4,0	0,0098	0,3903	15,6111
20	45,0	252,0	2,2E-03	5,0	0,0108	0,4853	21,8376
21	51,0	223,0	1,9E-03	6,0	0,0115	0,5840	29,7855
22	60,0	185,0	1,6E-03	9,0	0,0143	0,8550	51,3009
23	70,0	162,0	1,4E-03	10,0	0,0139	0,9706	67,9391
				SOMA	0,2207	5,9907	249,6754
				σ^2	394,4032		
				σ_{θ}^2	0,5351		
				TR(min)	27,2		

Experimento: 4 (Repetido)

Condições experimentais	Q_a (L/min)	ϕ_B (%v/v)	Q_L (mL/min)	ϕ_p (%v/v)
	1	1	109,2	0

Amostra	t (min)	k (μ S/cm)	C_{KCl} (M)	Δt	C. Δt	t.C. Δt	t ² .C. Δt
Matriz	0,0	197,0	1,7E-03				
1	1,0	220,0	1,9E-03	1,0	0,0019	0,0019	0,0019
2	2,0	401,0	3,4E-03	1,0	0,0034	0,0069	0,0137
3	3,0	584,0	5,0E-03	1,0	0,0050	0,0150	0,0450
4	4,0	722,0	6,2E-03	1,0	0,0062	0,0247	0,0989
5	5,0	789,0	6,8E-03	1,0	0,0068	0,0338	0,1688
6	6,0	828,0	7,1E-03	1,0	0,0071	0,0425	0,2551
7	6,5	837,0	7,2E-03	0,5	0,0036	0,0233	0,1513
8	7,0	844,0	7,2E-03	0,5	0,0036	0,0253	0,1770
9	7,5	847,0	7,2E-03	0,5	0,0036	0,0272	0,2039
10	8,0	850,0	7,3E-03	0,5	0,0036	0,0291	0,2328
11	8,5	853,0	7,3E-03	0,5	0,0037	0,0310	0,2637
12	9,0	852,0	7,3E-03	0,5	0,0036	0,0328	0,2953
13	9,5	849,0	7,3E-03	0,5	0,0036	0,0345	0,3279
14	10,0	844,0	7,2E-03	0,5	0,0036	0,0361	0,3612
15	12,0	774,0	6,6E-03	2,0	0,0132	0,1590	1,9078
16	14,0	754,0	6,5E-03	2,0	0,0129	0,1807	2,5297
17	16,0	728,0	6,2E-03	2,0	0,0125	0,1994	3,1901
18	18,0	701,0	6,0E-03	2,0	0,0120	0,2160	3,8878
19	20,0	671,0	5,7E-03	2,0	0,0115	0,2297	4,5943
20	25,0	596,0	5,1E-03	5,0	0,0255	0,6376	15,9406
21	30,0	523,0	4,5E-03	5,0	0,0224	0,6714	20,1429
22	35,0	459,0	3,9E-03	5,0	0,0196	0,6875	24,0618
23	40,5	405,0	3,5E-03	5,5	0,0191	0,7721	31,2706
24	45,0	370,0	3,2E-03	4,5	0,0143	0,6413	28,8568
25	50,0	339,0	2,9E-03	5,0	0,0145	0,7254	36,2675
26	55,0	316,0	2,7E-03	5,0	0,0135	0,7438	40,9064
27	60,0	297,0	2,5E-03	5,0	0,0127	0,7626	45,7549
28	65,0	281,0	2,4E-03	5,0	0,0120	0,7816	50,8056
29	70,0	270,0	2,3E-03	5,0	0,0116	0,8088	56,6159
30	75,0	259,0	2,2E-03	5,0	0,0111	0,8313	62,3449
31	80,0	246,0	2,1E-03	5,0	0,0105	0,8422	67,3742
32	85,0	239,0	2,0E-03	5,0	0,0102	0,8694	73,8949
				SOMA	0,3184	11,1236	572,9431
				σ^2	578,9791		
				σ_0^2	0,4745		
				TR(min)	34,9		

Experimento: 5

Condições experimentais	Q_a (L/min)	ϕ_B (%v/v)	Q_L (mL/min)	ϕ_P (%v/v)
	1	1	54,6	0

Amostra	t (min)	k (μ S/cm)	C_{KCl} (M)	Δt	C. Δt	t.C. Δt	t ² .C. Δt
Matriz	0,0	200,0	1,7E-03				
1	1,0	245,0	2,1E-03	1,0	0,0021	0,0021	0,0021
2	2,0	398,0	3,4E-03	1,0	0,0034	0,0068	0,0136
3	3,0	593,0	5,1E-03	1,0	0,0051	0,0152	0,0457
4	4,5	757,0	6,5E-03	1,5	0,0097	0,0437	0,1968
5	5,0	786,0	6,7E-03	0,5	0,0034	0,0168	0,0841
6	6,0	816,0	7,0E-03	1,0	0,0070	0,0419	0,2514
7	7,0	835,0	7,1E-03	1,0	0,0071	0,0500	0,3502
8	8,0	843,0	7,2E-03	1,0	0,0072	0,0577	0,4618
9	9,0	848,0	7,3E-03	1,0	0,0073	0,0653	0,5879
10	10,0	846,0	7,2E-03	1,0	0,0072	0,0724	0,7241
11	12,0	840,0	7,2E-03	2,0	0,0144	0,1725	2,0705
12	14,0	795,0	6,8E-03	2,0	0,0136	0,1905	2,6672
13	16,0	780,0	6,7E-03	2,0	0,0134	0,2136	3,4180
14	18,0	770,0	6,6E-03	2,0	0,0132	0,2372	4,2705
15	20,0	755,0	6,5E-03	2,0	0,0129	0,2585	5,1695
16	25,0	725,0	6,2E-03	5,0	0,0310	0,7756	19,3908
17	30,0	690,0	5,9E-03	5,0	0,0295	0,8858	26,5748
18	35,0	650,0	5,6E-03	5,0	0,0278	0,9736	34,0744
19	40,0	615,0	5,3E-03	5,0	0,0263	1,0527	42,1089
20	45,5	570,0	4,9E-03	5,5	0,0268	1,2208	55,5480
21	50,0	540,0	4,6E-03	4,5	0,0208	1,0399	51,9942
22	55,0	490,0	4,2E-03	5,0	0,0210	1,1533	63,4308
23	60,0	460,0	3,9E-03	5,0	0,0197	1,1811	70,8661
24	66,0	400,0	3,4E-03	6,0	0,0205	1,3557	89,4762
25	70,0	380,0	3,3E-03	4,0	0,0130	0,9106	63,7453
26	75,0	360,0	3,1E-03	5,0	0,0154	1,1554	86,6570
	85,0	325,0	2,8E-03	10,0	0,0278	2,3643	200,9693
	90,0	310,0	2,7E-03	5,0	0,0133	1,1939	107,4546
	95,0	285,0	2,4E-03	5,0	0,0122	1,1586	110,0704
	100,0	216,0	1,8E-03	5,0	0,0092	0,9243	92,4341
				SOMA	0,4414	18,7903	1135,1082
				σ^2	759,3998		
				σ_θ^2	0,4190		
				TR(min)	42,6		

Experimento: 6

Condições experimentais	Q_a (L/min)	ϕ_B (%v/v)	Q_L (mL/min)	ϕ_P (%v/v)
	1	1	54,6	2

Amostra	t (min)	k (μ S/cm)	C_{KCl} (M)	Δt	C. Δt	t.C. Δt	t ² .C. Δt
Matriz	0,0	200,0	1,7E-03				
1	1,0	245,0	2,1E-03	1,0	0,0021	0,0021	0,0021
2	2,0	398,0	3,4E-03	1,0	0,0034	0,0068	0,0136
3	3,0	593,0	5,1E-03	1,0	0,0051	0,0152	0,0457
4	4,0	757,0	6,5E-03	1,0	0,0065	0,0259	0,1037
5	5,0	786,0	6,7E-03	1,0	0,0067	0,0336	0,1682
6	6,0	816,0	7,0E-03	1,0	0,0070	0,0419	0,2514
7	7,0	835,0	7,1E-03	1,0	0,0071	0,0500	0,3502
8	8,0	843,0	7,2E-03	1,0	0,0072	0,0577	0,4618
9	9,0	848,0	7,3E-03	1,0	0,0073	0,0653	0,5879
10	10,0	846,0	7,2E-03	1,0	0,0072	0,0724	0,7241
11	12,0	840,0	7,2E-03	2,0	0,0144	0,1725	2,0705
12	14,0	795,0	6,8E-03	2,0	0,0136	0,1905	2,6672
13	16,0	780,0	6,7E-03	2,0	0,0134	0,2136	3,4180
14	18,0	770,0	6,6E-03	2,0	0,0132	0,2372	4,2705
15	20,0	755,0	6,5E-03	2,0	0,0129	0,2585	5,1695
16	25,0	725,0	6,2E-03	5,0	0,0310	0,7756	19,3908
17	31,0	690,0	5,9E-03	6,0	0,0354	1,0984	34,0512
18	35,5	650,0	5,6E-03	4,5	0,0250	0,8887	31,5494
19	40,5	615,0	5,3E-03	5,0	0,0263	1,0659	43,1682
20	45,0	570,0	4,9E-03	4,5	0,0220	0,9879	44,4550
21	50,0	540,0	4,6E-03	5,0	0,0231	1,1554	57,7713
22	58,0	490,0	4,2E-03	8,0	0,0336	1,9459	112,8627
23	70,0	460,0	3,9E-03	12,0	0,0472	3,3071	231,4961
24	80,0	400,0	3,4E-03	10,0	0,0342	2,7388	219,1030
25	90,5	380,0	3,3E-03	10,5	0,0341	3,0905	279,6910
26	100,0	360,0	3,1E-03	9,5	0,0293	2,9271	292,7080
27	110,0	325,0	2,8E-03	10,0	0,0278	3,0597	336,5714
				SOMA	0,4962	24,4846	1723,1223
				σ^2	1037,8186		
				σ_0^2	0,4263		
				TR(min)	49,3		

Experimento: 7

Condições experimentais	Q_a (L/min)	ϕ_B (%v/v)	Q_L (mL/min)	ϕ_P (%v/v)
	1	1	27,3	0

Amostra	t (min)	k (μ S/cm)	C_{KCl} (M)	Δt	C. Δt	t.C. Δt	t ² .C. Δt
Matriz	0,0	146,0	1,2E-03				
1	1,0	162,0	1,4E-03	1,0	0,0014	0,0014	0,0014
2	2,0	228,0	2,0E-03	1,0	0,0020	0,0039	0,0078
3	3,0	328,0	2,8E-03	1,0	0,0028	0,0084	0,0253
4	4,0	354,0	3,0E-03	1,0	0,0030	0,0121	0,0485
5	5,0	490,0	4,2E-03	1,0	0,0042	0,0210	0,1048
6	6,5	536,0	4,6E-03	1,5	0,0069	0,0447	0,2907
7	7,5	565,0	4,8E-03	1,0	0,0048	0,0363	0,2720
8	8,5	579,0	5,0E-03	1,0	0,0050	0,0421	0,3580
9	9,5	582,0	5,0E-03	1,0	0,0050	0,0473	0,4496
10	10,5	595,0	5,1E-03	1,0	0,0051	0,0535	0,5614
11	12,0	572,0	4,9E-03	1,5	0,0073	0,0881	1,0574
12	14,0	573,0	4,9E-03	2,0	0,0098	0,1373	1,9224
13	16,0	571,0	4,9E-03	2,0	0,0098	0,1564	2,5022
14	18,0	569,0	4,9E-03	2,0	0,0097	0,1753	3,1557
15	20,0	565,0	4,8E-03	2,0	0,0097	0,1934	3,8685
16	25,0	556,0	4,8E-03	5,0	0,0238	0,5948	14,8708
17	31,0	544,0	4,7E-03	6,0	0,0279	0,8660	26,8461
18	35,0	536,0	4,6E-03	4,0	0,0183	0,6422	22,4786
19	40,0	525,0	4,5E-03	5,0	0,0225	0,8987	35,9466
20	45,0	514,0	4,4E-03	5,0	0,0220	0,9898	44,5417
21	55,0	490,0	4,2E-03	10,0	0,0419	2,3066	126,8615
22	62,0	472,0	4,0E-03	7,0	0,0283	1,7532	108,7006
23	65,0	465,0	4,0E-03	3,0	0,0119	0,7761	50,4440
24	70,0	452,0	3,9E-03	5,0	0,0193	1,3540	94,7792
25	75,0	439,0	3,8E-03	5,0	0,0188	1,4090	105,6734
26	80,0	426,0	3,6E-03	5,0	0,0182	1,4584	116,6724
27	85,0	414,0	3,5E-03	5,0	0,0177	1,5059	128,0020
28	90,0	400,0	3,4E-03	5,0	0,0171	1,5406	138,6511
29	95,0	391,0	3,3E-03	5,0	0,0167	1,5896	151,0089
30	100,0	380,0	3,3E-03	5,0	0,0163	1,6262	162,6155
31	105,0	370,0	3,2E-03	5,0	0,0158	1,6625	174,5656
				SOMA	0,4232	21,9948	1517,2838
				σ^2	883,9783		
				σ_0^2	0,3272		
				TR(min)	52,0		

Experimento: 8

Condições experimentais

Q_a (L/min)	ϕ_B (%v/v)	Q_L (mL/min)	ϕ_D (%v/v)
1	1	27,3	2

Amostra	t (min)	k (μ S/cm)	C_{KCl} (M)	Δt	C. Δt	t.C. Δt	t ² .C. Δt
Matriz	0,0	86,0	7,4E-04				
1	1,0	127,0	1,1E-03	1,0	0,0011	0,0011	0,0011
2	2,0	253,0	2,2E-03	1,0	0,0022	0,0043	0,0087
3	3,0	448,0	3,8E-03	1,0	0,0038	0,0115	0,0345
4	4,0	577,0	4,9E-03	1,0	0,0049	0,0198	0,0790
5	5,0	644,0	5,5E-03	1,0	0,0055	0,0276	0,1378
6	6,0	674,0	5,8E-03	1,0	0,0058	0,0346	0,2077
7	7,0	699,0	6,0E-03	1,0	0,0060	0,0419	0,2931
8	8,0	701,0	6,0E-03	1,0	0,0060	0,0480	0,3840
9	9,0	703,0	6,0E-03	1,0	0,0060	0,0542	0,4874
10	10,0	669,0	5,7E-03	1,0	0,0057	0,0573	0,5726
11	12,0	665,0	5,7E-03	2,0	0,0114	0,1366	1,6392
12	14,0	660,0	5,6E-03	2,0	0,0113	0,1582	2,2143
13	16,0	653,0	5,6E-03	2,0	0,0112	0,1788	2,8615
14	18,0	646,0	5,5E-03	2,0	0,0111	0,1990	3,5827
15	20,0	639,0	5,5E-03	2,0	0,0109	0,2188	4,3752
16	25,0	621,0	5,3E-03	5,0	0,0266	0,6644	16,6093
17	30,0	601,0	5,1E-03	5,0	0,0257	0,7716	23,1470
18	35,5	580,0	5,0E-03	5,5	0,0273	0,9692	34,4077
19	40,0	561,0	4,8E-03	4,5	0,0216	0,8643	34,5704
20	45,0	540,0	4,6E-03	5,0	0,0231	1,0399	46,7948
21	50,0	519,0	4,4E-03	5,0	0,0222	1,1105	55,5246
22	55,0	499,0	4,3E-03	5,0	0,0214	1,1745	64,5958
23	60,0	478,0	4,1E-03	5,0	0,0205	1,2273	73,6392
24	65,0	458,0	3,9E-03	5,0	0,0196	1,2740	82,8077
25	70,0	439,0	3,8E-03	5,0	0,0188	1,3150	92,0532
26	75,0	421,0	3,6E-03	5,0	0,0180	1,3512	101,3405
27	80,0	404,0	3,5E-03	5,0	0,0173	1,3831	110,6470
28	85,0	388,0	3,3E-03	5,0	0,0166	1,4113	119,9632
29	90,0	373,0	3,2E-03	5,0	0,0160	1,4366	129,2922
30	95,0	358,0	3,1E-03	5,0	0,0153	1,4554	138,2639
31	100,0	346,0	3,0E-03	5,0	0,0148	1,4807	148,0657
32	105,5	331,0	2,8E-03	5,5	0,0156	1,6438	173,4219
33	110,0	321,0	2,7E-03	4,5	0,0124	1,3599	149,5930
34	115,0	309,0	2,6E-03	5,0	0,0132	1,5207	174,8770
35	120,0	300,0	2,6E-03	5,0	0,0128	1,5406	184,8682
36	125,0	289,0	2,5E-03	5,0	0,0124	1,5459	193,2397
37	130,0	280,0	2,4E-03	5,0	0,0120	1,5577	202,4991
				SOMA	0,5060	29,2890	2367,0999
				σ^2	1327,3855		
				σ_0^2	0,3961		
				TR(min)	57,9		

Experimento: 9

Condições experimentais	Q_g (L/min)	ϕ_B (%v/v)	Q_L (mL/min)	ϕ_p (%v/v)
	1	2	109,2	0

Amostra	t (min)	k (μ S/cm)	C_{KCl} (M)	Δt	C. Δt	t.C. Δt	t ² .C. Δt
Matriz	0,0	165,0	1,4E-03				
1	1,0	196,0	1,7E-03	1,0	0,0017	0,0017	0,0017
2	2,0	387,0	3,3E-03	1,0	0,0033	0,0066	0,0132
3	3,0	557,0	4,8E-03	1,0	0,0048	0,0143	0,0429
4	4,0	629,0	5,4E-03	1,0	0,0054	0,0215	0,0861
5	5,0	669,0	5,7E-03	1,0	0,0057	0,0286	0,1431
6	6,0	683,0	5,8E-03	1,0	0,0058	0,0351	0,2104
7	7,0	688,0	5,9E-03	1,0	0,0059	0,0412	0,2885
8	8,0	686,0	5,9E-03	1,0	0,0059	0,0470	0,3758
9	9,0	682,0	5,8E-03	1,0	0,0058	0,0525	0,4728
10	10,0	676,0	5,8E-03	1,0	0,0058	0,0579	0,5786
11	12,0	635,0	5,4E-03	2,0	0,0109	0,1304	1,5652
12	14,0	612,0	5,2E-03	2,0	0,0105	0,1467	2,0533
13	16,0	589,0	5,0E-03	2,0	0,0101	0,1613	2,5810
14	18,0	566,0	4,8E-03	2,0	0,0097	0,1744	3,1391
15	20,0	546,0	4,7E-03	2,0	0,0093	0,1869	3,7384
16	25,0	480,0	4,1E-03	5,0	0,0205	0,5135	12,8381
17	30,0	415,0	3,6E-03	5,0	0,0178	0,5328	15,9834
18	35,0	363,0	3,1E-03	5,0	0,0155	0,5437	19,0292
19	40,0	308,0	2,6E-03	5,0	0,0132	0,5272	21,0887
20	45,0	270,0	2,3E-03	5,0	0,0116	0,5199	23,3974
21	50,0	222,0	1,9E-03	5,0	0,0095	0,4750	23,7504
22	55,0	190,0	1,6E-03	5,0	0,0081	0,4472	24,5956
				SOMA	0,1968	4,6655	155,9730
				σ^2	230,4593		
				σ_0^2	0,4099		
				TR(min)	23,7		

Experimento: 10

Condições experimentais	Q_a (L/min)	ϕ_B (%v/v)	Q_L (mL/min)	ϕ_p (%v/v)
	1	2	109,2	2

Amostra	t (min)	k (μ S/cm)	C_{KCl} (M)	Δt	C. Δt	t.C. Δt	t ² .C. Δt
Matriz	0,0	209,0	1,8E-03				
1	1,0	290,0	2,5E-03	1,0	0,0025	0,0025	0,0025
2	2,0	543,0	4,6E-03	1,0	0,0046	0,0093	0,0186
3	3,0	754,0	6,5E-03	1,0	0,0065	0,0194	0,0581
4	4,0	843,0	7,2E-03	1,0	0,0072	0,0289	0,1154
5	5,0	880,0	7,5E-03	1,0	0,0075	0,0377	0,1883
6	6,0	892,0	7,6E-03	1,0	0,0076	0,0458	0,2748
7	7,0	891,0	7,6E-03	1,0	0,0076	0,0534	0,3737
8	8,0	879,0	7,5E-03	1,0	0,0075	0,0602	0,4815
9	9,0	868,0	7,4E-03	1,0	0,0074	0,0669	0,6017
10	10,0	856,0	7,3E-03	1,0	0,0073	0,0733	0,7326
11	12,0	811,0	6,9E-03	2,0	0,0139	0,1666	1,9990
12	14,0	776,0	6,6E-03	2,0	0,0133	0,1860	2,6035
13	16,0	742,0	6,4E-03	2,0	0,0127	0,2032	3,2515
14	18,0	714,0	6,1E-03	2,0	0,0122	0,2200	3,9599
15	20,0	680,0	5,8E-03	2,0	0,0116	0,2328	4,6559
16	25,0	585,0	5,0E-03	5,0	0,0250	0,6259	15,6464
17	30,0	512,0	4,4E-03	5,0	0,0219	0,6573	19,7193
18	35,0	458,0	3,9E-03	5,0	0,0196	0,6860	24,0093
19	40,0	412,0	3,5E-03	5,0	0,0176	0,7052	28,2095
20	45,5	371,0	3,2E-03	5,5	0,0175	0,7946	36,1550
21	50,0	346,0	3,0E-03	4,5	0,0133	0,6663	33,3148
22	57,0	313,0	2,7E-03	7,0	0,0188	1,0689	60,9257
23	60,0	303,0	2,6E-03	3,0	0,0078	0,4668	28,0075
24	65,0	288,0	2,5E-03	5,0	0,0123	0,8011	52,0712
25	70,0	275,0	2,4E-03	5,0	0,0118	0,8238	57,6643
26	76,0	264,0	2,3E-03	6,0	0,0136	1,0303	78,3052
27	80,0	257,0	2,2E-03	4,0	0,0088	0,7039	56,3095
				SOMA	0,3175	10,4357	509,6548
				σ^2	524,9476		
				σ_0^2	0,4860		
				TR(min)	32,9		

Experimento: 11

Condições experimentais	Q_a (L/min)	ϕ_B (%v/v)	Q_L (mL/min)	ϕ_p (%v/v)
	1	2	54,6	0

Amostra	t (min)	k (μ S/cm)	C_{KCl} (M)	Δt	C. Δt	t.C. Δt	t ² .C. Δt
Matriz	0,0	173,0	1,5E-03				
1	1,0	198,0	1,7E-03	1,0	0,0017	0,0017	0,0017
2	2,0	371,0	3,2E-03	1,0	0,0032	0,0064	0,0127
3	3,0	546,0	4,7E-03	1,0	0,0047	0,0140	0,0421
4	4,0	669,0	5,7E-03	1,0	0,0057	0,0229	0,0916
5	5,0	729,0	6,2E-03	1,0	0,0062	0,0312	0,1560
6	6,0	759,0	6,5E-03	1,0	0,0065	0,0390	0,2339
7	7,0	775,0	6,6E-03	1,0	0,0066	0,0464	0,3250
8	8,0	780,0	6,7E-03	1,0	0,0067	0,0534	0,4273
9	9,0	787,0	6,7E-03	1,0	0,0067	0,0606	0,5456
10	10,0	781,0	6,7E-03	1,0	0,0067	0,0668	0,6684
11	12,0	741,0	6,3E-03	2,0	0,0127	0,1522	1,8265
12	14,0	732,0	6,3E-03	2,0	0,0125	0,1754	2,4559
13	16,0	721,0	6,2E-03	2,0	0,0123	0,1975	3,1595
14	18,0	707,0	6,1E-03	2,0	0,0121	0,2178	3,9211
15	20,0	698,0	6,0E-03	2,0	0,0119	0,2390	4,7792
16	25,0	668,0	5,7E-03	5,0	0,0286	0,7147	17,8663
17	30,5	634,0	5,4E-03	5,5	0,0298	0,9102	27,7626
18	35,0	607,0	5,2E-03	4,5	0,0234	0,8182	28,6382
19	41,0	566,0	4,8E-03	6,0	0,0291	1,1917	48,8589
20	46,5	482,0	4,1E-03	5,5	0,0227	1,0550	49,0596
21	50,0	428,0	3,7E-03	3,5	0,0128	0,6410	32,0524
22	55,0	399,0	3,4E-03	5,0	0,0171	0,9391	51,6508
23	60,0	373,0	3,2E-03	5,0	0,0160	0,9577	57,4632
24	65,0	352,0	3,0E-03	5,0	0,0151	0,9791	63,6426
25	75,0	315,0	2,7E-03	10,0	0,0270	2,0220	151,6497
26	80,0	292,0	2,5E-03	5,0	0,0125	0,9997	79,9726
27	85,0	285,0	2,4E-03	5,0	0,0122	1,0367	88,1173
28	97,0	258,0	2,2E-03	12,0	0,0265	2,5703	249,3176
29	100,0	250,0	2,1E-03	3,0	0,0064	0,6419	64,1903
				SOMA	0,3954	16,8017	1028,8884
				σ^2	796,4750		
				σ_0^2	0,4411		
				TR(min)	42,5		

Experimento: 12

Condições experimentais	Q_a (L/min)	ϕ_B (%v/v)	Q_L (mL/min)	ϕ_P (%v/v)
	1	2	54,6	2

Amostra	t (min)	k (μ S/cm)	C_{KCl} (M)	Δt	C. Δt	t.C. Δt	t ² .C. Δt
Matriz	0,0	177,0	1,5E-03				
1	1,0	229,0	2,0E-03	1,0	0,0020	0,0020	0,0020
2	2,0	445,0	3,8E-03	1,0	0,0038	0,0076	0,0152
3	3,0	614,0	5,3E-03	1,0	0,0053	0,0158	0,0473
4	4,0	687,0	5,9E-03	1,0	0,0059	0,0235	0,0941
5	5,0	721,0	6,2E-03	1,0	0,0062	0,0309	0,1543
6	6,0	735,0	6,3E-03	1,0	0,0063	0,0377	0,2265
7	7,0	746,0	6,4E-03	1,0	0,0064	0,0447	0,3129
8	8,0	745,0	6,4E-03	1,0	0,0064	0,0510	0,4081
9	9,0	743,0	6,4E-03	1,0	0,0064	0,0572	0,5151
10	10,0	738,0	6,3E-03	1,0	0,0063	0,0632	0,6316
11	12,0	716,0	6,1E-03	2,0	0,0123	0,1471	1,7649
12	14,0	705,0	6,0E-03	2,0	0,0121	0,1689	2,3653
13	16,0	693,0	5,9E-03	2,0	0,0119	0,1898	3,0368
14	18,0	680,0	5,8E-03	2,0	0,0116	0,2095	3,7713
15	20,0	668,0	5,7E-03	2,0	0,0114	0,2287	4,5738
16	25,0	638,0	5,5E-03	5,0	0,0273	0,6826	17,0639
17	30,0	609,0	5,2E-03	5,0	0,0261	0,7818	23,4552
18	35,0	577,0	4,9E-03	5,0	0,0247	0,8642	30,2476
19	40,0	545,0	4,7E-03	5,0	0,0233	0,9329	37,3160
20	45,0	513,0	4,4E-03	5,0	0,0220	0,9879	44,4550
21	50,0	481,0	4,1E-03	5,0	0,0206	1,0292	51,4593
22	55,0	451,0	3,9E-03	5,0	0,0193	1,0615	58,3822
23	60,0	425,0	3,6E-03	5,0	0,0182	1,0912	65,4742
24	65,0	400,0	3,4E-03	5,0	0,0171	1,1126	72,3211
25	70,0	378,0	3,2E-03	5,0	0,0162	1,1323	79,2622
26	75,0	358,0	3,1E-03	5,0	0,0153	1,1490	86,1755
27	80,0	341,0	2,9E-03	5,0	0,0146	1,1674	93,3927
28	85,0	325,0	2,8E-03	5,0	0,0139	1,1822	100,4846
29	90,0	312,0	2,7E-03	5,0	0,0134	1,2016	108,1479
30	95,0	298,0	2,6E-03	5,0	0,0128	1,2115	115,0912
31	100,0	287,0	2,5E-03	5,0	0,0123	1,2282	122,8175
32	106,0	274,0	2,3E-03	6,0	0,0141	1,4915	158,0964
33	110,0	267,0	2,3E-03	4,0	0,0091	1,0055	110,6025
34	115,0	259,0	2,2E-03	5,0	0,0111	1,2746	146,5797
35	120,0	251,0	2,1E-03	5,0	0,0107	1,2889	154,6731
36	125,0	244,0	2,1E-03	5,0	0,0104	1,3052	163,1505
				SOMA	0,4664	24,4594	1856,5672
				σ^2	1230,4916		
				σ_{θ}^2	0,4475		
				TR(min)	52,4		

Experimento: 13

Condições experimentais	Q_a (L/min)	ϕ_B (%v/v)	Q_L (mL/min)	ϕ_P (%v/v)
	1	2	27,3	0

Amostra	t (min)	k (μ S/cm)	C_{KCl} (M)	Δt	C. Δt	t.C. Δt	t ² .C. Δt
Matriz	0,0	192,0	1,6E-03				
1	1,0	235,0	2,0E-03	1,0	0,0020	0,0020	0,0020
2	3,0	513,0	4,4E-03	2,0	0,0088	0,0263	0,0790
3	5,0	740,0	6,3E-03	2,0	0,0127	0,0633	0,3167
4	7,0	812,0	6,9E-03	2,0	0,0139	0,0973	0,6811
5	9,0	837,0	7,2E-03	2,0	0,0143	0,1289	1,1605
6	11,0	839,0	7,2E-03	2,0	0,0144	0,1580	1,7377
7	13,0	839,0	7,2E-03	2,0	0,0144	0,1867	2,4271
8	15,0	795,0	6,8E-03	2,0	0,0136	0,2041	3,0619
9	17,0	790,0	6,8E-03	2,0	0,0135	0,2299	3,9081
10	19,0	785,0	6,7E-03	2,0	0,0134	0,2553	4,8508
11	25,0	767,0	6,6E-03	6,0	0,0394	0,9847	24,6170
12	30,0	752,0	6,4E-03	5,0	0,0322	0,9654	28,9627
13	36,0	735,0	6,3E-03	6,0	0,0377	1,3588	48,9161
14	43,0	715,0	6,1E-03	7,0	0,0428	1,8420	79,2044
15	45,0	708,0	6,1E-03	2,0	0,0121	0,5454	24,5413
16	52,0	686,0	5,9E-03	7,0	0,0411	2,1371	111,1315
17	55,0	677,0	5,8E-03	3,0	0,0174	0,9561	52,5828
18	62,0	653,0	5,6E-03	7,0	0,0391	2,4256	150,3845
19	70,0	624,0	5,3E-03	8,0	0,0427	2,9908	209,3530
20	80,0	591,0	5,1E-03	10,0	0,0506	4,0466	323,7248
21	90,0	558,0	4,8E-03	10,0	0,0478	4,2982	386,8367
22	110,0	496,0	4,2E-03	20,0	0,0849	9,3393	1027,3194
23	121,0	467,0	4,0E-03	11,0	0,0440	5,3199	643,7078
24	131,0	442,0	3,8E-03	10,0	0,0378	4,9557	649,1922
25	140,0	420,0	3,6E-03	9,0	0,0324	4,5293	634,0979
				SOMA	0,7230	48,0465	4412,7970
				σ^2	1687,1342		
				σ_{θ}^2	0,3820		
				TR(min)	66,5		

Experimento: 14

Condições experimentais	Q_a (L/min)	ϕ_B (%v/v)	Q_L (mL/min)	ϕ_P (%v/v)
	1	2	27,3	2

Amostra	t (min)	k (μ S/cm)	C_{KCl} (M)	Δt	C. Δt	t.C. Δt	t ² .C. Δt
Matriz	0,0	152,0	1,3E-03				
1	1,0	203,0	1,7E-03	1,0	0,0017	0,0017	0,0017
2	2,0	353,0	3,0E-03	1,0	0,0030	0,0060	0,0121
3	3,0	521,0	4,5E-03	1,0	0,0045	0,0134	0,0401
4	4,0	601,0	5,1E-03	1,0	0,0051	0,0206	0,0823
5	5,0	642,0	5,5E-03	1,0	0,0055	0,0275	0,1374
6	6,0	663,0	5,7E-03	1,0	0,0057	0,0340	0,2043
7	7,0	672,0	5,8E-03	1,0	0,0058	0,0403	0,2818
8	8,0	678,0	5,8E-03	1,0	0,0058	0,0464	0,3714
9	9,0	679,0	5,8E-03	1,0	0,0058	0,0523	0,4707
10	10,0	680,0	5,8E-03	1,0	0,0058	0,0582	0,5820
11	12,0	626,0	5,4E-03	2,0	0,0107	0,1286	1,5430
12	14,0	622,0	5,3E-03	2,0	0,0106	0,1491	2,0868
13	16,0	618,0	5,3E-03	2,0	0,0106	0,1693	2,7081
14	18,0	612,0	5,2E-03	2,0	0,0105	0,1886	3,3942
15	20,0	607,0	5,2E-03	2,0	0,0104	0,2078	4,1561
16	25,0	595,0	5,1E-03	5,0	0,0255	0,6366	15,9139
17	30,0	582,0	5,0E-03	5,0	0,0249	0,7472	22,4153
18	35,0	570,0	4,9E-03	5,0	0,0244	0,8537	29,8806
19	40,0	557,0	4,8E-03	5,0	0,0238	0,9534	38,1376
20	45,0	547,0	4,7E-03	5,0	0,0234	1,0534	47,4014
21	50,0	535,0	4,6E-03	5,0	0,0229	1,1447	57,2364
22	55,0	523,0	4,5E-03	5,0	0,0224	1,2310	67,7026
23	60,0	511,0	4,4E-03	5,0	0,0219	1,3121	78,7230
24	65,0	498,0	4,3E-03	5,0	0,0213	1,3852	90,0398
25	70,0	485,0	4,2E-03	5,0	0,0208	1,4528	101,6989
26	75,0	474,0	4,1E-03	5,0	0,0203	1,5213	114,0983
27	80,0	460,0	3,9E-03	5,0	0,0197	1,5748	125,9843
28	85,0	447,0	3,8E-03	5,0	0,0191	1,6259	138,2050
29	90,0	433,0	3,7E-03	5,0	0,0185	1,6677	150,0899
30	95,5	418,0	3,6E-03	5,5	0,0197	1,8791	179,4544
31	100,0	406,0	3,5E-03	4,5	0,0156	1,5637	156,3677
32	105,5	393,0	3,4E-03	5,5	0,0185	1,9517	205,9058
33	110,5	381,0	3,3E-03	5,0	0,0163	1,8016	199,0802
34	115,5	370,0	3,2E-03	5,0	0,0158	1,8288	211,2244
35	120,0	367,0	3,1E-03	4,5	0,0141	1,6962	203,5399
36	125,5	355,0	3,0E-03	5,5	0,0167	2,0972	263,2006
37	130,5	345,0	3,0E-03	5,0	0,0148	1,9267	251,4309
38	135,0	337,0	2,9E-03	4,5	0,0130	1,7522	236,5475
39	140,5	327,0	2,8E-03	5,5	0,0154	2,1627	303,8586
				SOMA	0,5703	36,9634	3304,2091
				σ^2	1592,9543		
				σ_0^2	0,3792		
				TR(min)	64,8		

Experimento: 15

Condições experimentais	$Q_g(\text{L/min})$	$\phi_B(\%v/v)$	$Q_L(\text{mL/min})$	$\phi_P(\%v/v)$
	2	0	109,2	0

Amostra	t (min)	k ($\mu\text{S/cm}$)	C_{KCl} (M)	Δt	C. Δt	t.C. Δt	t ² .C. Δt
Matriz	0,0	20,3	1,7E-04				
1	1,7	146,7	1,3E-03	1,7	0,0021	0,0035	0,0058
2	2,5	390,0	3,3E-03	0,8	0,0028	0,0070	0,0174
3	3,3	552,0	4,7E-03	0,8	0,0035	0,0115	0,0374
4	4,0	671,0	5,7E-03	0,8	0,0043	0,0172	0,0689
5	5,0	759,0	6,5E-03	1,0	0,0065	0,0325	0,1624
6	6,0	782,0	6,7E-03	1,0	0,0067	0,0402	0,2409
7	7,0	788,0	6,7E-03	1,0	0,0067	0,0472	0,3305
8	8,0	780,0	6,7E-03	1,0	0,0067	0,0534	0,4273
9	9,0	761,0	6,5E-03	1,0	0,0065	0,0586	0,5276
10	10,0	746,0	6,4E-03	1,0	0,0064	0,0638	0,6385
11	11,0	714,0	6,1E-03	1,0	0,0061	0,0672	0,7394
12	12,0	696,0	6,0E-03	1,0	0,0060	0,0715	0,8578
13	13,0	667,0	5,7E-03	1,0	0,0057	0,0742	0,9648
14	14,0	616,0	5,3E-03	1,0	0,0053	0,0738	1,0333
15	15,0	612,0	5,2E-03	1,0	0,0052	0,0786	1,1785
16	16,0	586,0	5,0E-03	1,0	0,0050	0,0802	1,2839
17	17,0	560,0	4,8E-03	1,0	0,0048	0,0815	1,3851
18	19,0	512,0	4,4E-03	2,0	0,0088	0,1665	3,1638
19	21,0	468,0	4,0E-03	2,0	0,0080	0,1682	3,5328
20	23,0	428,0	3,7E-03	2,0	0,0073	0,1685	3,8756
21	25,0	392,0	3,4E-03	2,0	0,0067	0,1678	4,1938
22	27,0	362,0	3,1E-03	2,0	0,0062	0,1673	4,5173
23	29,0	334,0	2,9E-03	2,0	0,0057	0,1658	4,8082
24	31,0	310,0	2,7E-03	2,0	0,0053	0,1645	5,0995
25	33,0	287,0	2,5E-03	2,0	0,0049	0,1621	5,3499
26	35,0	244,0	2,1E-03	2,0	0,0042	0,1462	5,1164
27	37,0	225,0	1,9E-03	2,0	0,0039	0,1425	5,2726
28	39,0	210,0	1,8E-03	2,0	0,0036	0,1402	5,4675
29	41,0	197,8	1,7E-03	2,0	0,0034	0,1388	5,6916
30	43,0	186,4	1,6E-03	2,0	0,0032	0,1372	5,8996
31	45,0	174,4	1,5E-03	2,0	0,0030	0,1343	6,0452
32	47,0	164,9	1,4E-03	2,0	0,0028	0,1327	6,2353
33	49,0	154,9	1,3E-03	2,0	0,0027	0,1299	6,3662
34	51,0	144,1	1,2E-03	2,0	0,0025	0,1258	6,4157
35	60,0	100,7	8,6E-04	9,0	0,0078	0,4654	27,9243
				SOMA	0,1802	3,8857	124,8748
				σ^2	227,9478		
				σ_0^2	0,4900		
				TR(min)	21,6		

Experimento: 16

Condições experimentais	Q_B (L/min)	ϕ_B (%v/v)	Q_L (mL/min)	ϕ_p (%v/v)
	2	0	54,6	0

Amostra	t (min)	k (μ S/cm)	C_{KCl} (M)	Δt	C. Δt	t.C. Δt	t ² .C. Δt
Matriz	0,0	192,8	1,7E-03				
1	1,0	288,0	2,5E-03	1,0	0,0025	0,0025	0,0025
2	2,0	556,0	4,8E-03	1,0	0,0048	0,0095	0,0190
3	3,0	695,0	5,9E-03	1,0	0,0059	0,0178	0,0535
4	4,0	758,0	6,5E-03	1,0	0,0065	0,0260	0,1038
5	5,0	787,0	6,7E-03	1,0	0,0067	0,0337	0,1684
6	6,0	802,0	6,9E-03	1,0	0,0069	0,0412	0,2471
7	7,0	804,0	6,9E-03	1,0	0,0069	0,0482	0,3372
8	8,0	801,0	6,9E-03	1,0	0,0069	0,0548	0,4388
9	9,0	787,0	6,7E-03	1,0	0,0067	0,0606	0,5456
10	10,0	781,0	6,7E-03	1,0	0,0067	0,0668	0,6684
11	12,0	768,0	6,6E-03	2,0	0,0131	0,1578	1,8931
12	14,0	754,0	6,5E-03	2,0	0,0129	0,1807	2,5297
13	16,5	737,0	6,3E-03	2,5	0,0158	0,2602	4,2932
14	18,0	727,0	6,2E-03	1,5	0,0093	0,1680	3,0240
15	20,0	712,0	6,1E-03	2,0	0,0122	0,2438	4,8750
16	25,0	681,0	5,8E-03	5,0	0,0291	0,7286	18,2140
17	30,0	650,0	5,6E-03	5,0	0,0278	0,8345	25,0342
18	35,0	619,0	5,3E-03	5,0	0,0265	0,9271	32,4493
19	40,0	587,0	5,0E-03	5,0	0,0251	1,0048	40,1917
20	45,0	553,0	4,7E-03	5,0	0,0237	1,0649	47,9213
21	51,0	515,0	4,4E-03	6,0	0,0264	1,3488	68,7871
22	55,5	490,0	4,2E-03	4,5	0,0189	1,0474	58,1304
23	60,5	461,0	3,9E-03	5,0	0,0197	1,1935	72,2088
24	65,5	436,0	3,7E-03	5,0	0,0187	1,2221	80,0475
25	70,5	410,0	3,5E-03	5,0	0,0175	1,2369	87,2048
26	75,0	390,0	3,3E-03	4,5	0,0150	1,1265	84,4905
27	80,0	371,0	3,2E-03	5,0	0,0159	1,2701	101,6090
28	85,0	354,0	3,0E-03	5,0	0,0151	1,2877	109,4510
29	90,0	337,0	2,9E-03	5,0	0,0144	1,2979	116,8136
30	95,5	322,0	2,8E-03	5,5	0,0152	1,4475	138,2400
				SOMA	0,4329	18,4099	1099,9926
				σ^2	732,3612		
				σ_0^2	0,4049		
				TR(min)	42,5		

Experimento: 17

Condições experimentais	Q_a (L/min)	ϕ_B (%v/v)	Q_L (mL/min)	ϕ_p (%v/v)
	2	1	109,2	0

Amostra	t (min)	k (μ S/cm)	C_{KCl} (M)	Δt	C. Δt	t.C. Δt	t ² .C. Δt
Matriz	0,0	206,0	1,8E-03				
1	1,0	267,0	2,3E-03	1,0	0,0023	0,0023	0,0023
2	2,0	560,0	4,8E-03	1,0	0,0048	0,0096	0,0192
3	3,0	751,0	6,4E-03	1,0	0,0064	0,0193	0,0578
4	4,0	817,0	7,0E-03	1,0	0,0070	0,0280	0,1119
5	5,0	847,0	7,2E-03	1,0	0,0072	0,0362	0,1812
6	6,0	850,0	7,3E-03	1,0	0,0073	0,0436	0,2619
7	7,0	848,0	7,3E-03	1,0	0,0073	0,0508	0,3556
8	8,0	836,0	7,2E-03	1,0	0,0072	0,0572	0,4579
9	9,0	826,0	7,1E-03	1,0	0,0071	0,0636	0,5726
10	10,0	808,0	6,9E-03	1,0	0,0069	0,0692	0,6915
11	12,0	755,0	6,5E-03	2,0	0,0129	0,1551	1,8610
12	14,0	728,0	6,2E-03	2,0	0,0125	0,1745	2,4425
13	16,0	700,0	6,0E-03	2,0	0,0120	0,1917	3,0674
14	18,0	662,0	5,7E-03	2,0	0,0113	0,2040	3,6715
15	20,0	637,0	5,5E-03	2,0	0,0109	0,2181	4,3615
16	25,0	560,0	4,8E-03	5,0	0,0240	0,5991	14,9777
17	30,0	486,0	4,2E-03	5,0	0,0208	0,6239	18,7179
18	35,0	428,0	3,7E-03	5,0	0,0183	0,6410	22,4367
19	40,0	388,0	3,3E-03	5,0	0,0166	0,6642	26,5662
20	45,0	350,0	3,0E-03	5,0	0,0150	0,6740	30,3299
21	51,5	310,0	2,7E-03	6,5	0,0172	0,8882	45,7402
22	55,0	294,0	2,5E-03	3,5	0,0088	0,4844	26,6409
23	60,0	278,0	2,4E-03	5,0	0,0119	0,7138	42,8278
24	65,0	262,0	2,2E-03	5,0	0,0112	0,7288	47,3703
25	70,0	244,0	2,1E-03	5,0	0,0104	0,7309	51,1640
26	75,0	235,0	2,0E-03	5,0	0,0101	0,7542	56,5677
				SOMA	0,2873	8,8257	401,4554
				σ^2	453,7344		
				σ_0^2	0,4810		
				TR(min)	30,7		

Experimento: 18

Condições experimentais	Q_a (L/min)	ϕ_B (%v/v)	Q_L (mL/min)	ϕ_P (%v/v)
	2	1	109,2	2

Amostra	t (min)	k (μ S/cm)	C_{KCl} (M)	Δt	C. Δt	t.C. Δt	t ² .C. Δt
Matriz	0,0	122,0	1,0E-03				
1	1,0	294,0	2,5E-03	1,0	0,0025	0,0025	0,0025
2	2,0	657,0	5,6E-03	1,0	0,0056	0,0112	0,0225
3	2,5	748,0	6,4E-03	0,5	0,0032	0,0080	0,0200
4	3,0	787,0	6,7E-03	0,5	0,0034	0,0101	0,0303
5	3,5	811,0	6,9E-03	0,5	0,0035	0,0121	0,0425
6	4,0	824,0	7,1E-03	0,5	0,0035	0,0141	0,0564
7	5,0	827,0	7,1E-03	1,0	0,0071	0,0354	0,1770
8	6,0	819,0	7,0E-03	1,0	0,0070	0,0421	0,2523
9	7,0	804,0	6,9E-03	1,0	0,0069	0,0482	0,3372
10	8,0	787,0	6,7E-03	1,0	0,0067	0,0539	0,4311
11	9,0	769,0	6,6E-03	1,0	0,0066	0,0592	0,5331
12	10,0	748,0	6,4E-03	1,0	0,0064	0,0640	0,6402
13	12,0	685,0	5,9E-03	2,0	0,0117	0,1407	1,6885
14	14,0	652,0	5,6E-03	2,0	0,0112	0,1562	2,1875
15	16,0	616,0	5,3E-03	2,0	0,0105	0,1687	2,6993
16	18,0	580,0	5,0E-03	2,0	0,0099	0,1787	3,2167
17	20,0	543,0	4,6E-03	2,0	0,0093	0,1859	3,7179
18	25,0	460,0	3,9E-03	5,0	0,0197	0,4921	12,3031
19	32,5	361,0	3,1E-03	7,5	0,0232	0,7531	24,4762
20	38,0	308,0	2,6E-03	5,5	0,0145	0,5509	20,9358
21	45,0	261,0	2,2E-03	7,0	0,0156	0,7037	31,6645
22	58,5	210,0	1,8E-03	13,5	0,0243	1,4194	83,0373
				SOMA	0,2123	5,1104	188,4719
				σ^2	308,3207		
				σ_{θ}^2	0,5321		
				TR(min)	24,1		

Experimento: 19

Condições experimentais	$Q_g(\text{L/min})$	$\phi_B(\%v/v)$	$Q_L(\text{mL/min})$	$\phi_P(\%v/v)$
	2	1	54,6	0

Amostra	t (min)	k ($\mu\text{S/cm}$)	C_{KCl} (M)	Δt	C. Δt	t.C. Δt	t ² .C. Δt
Matriz	0,0	201,0	1,7E-03				
1	0,5	258,0	2,2E-03	0,5	0,0011	0,0006	0,0003
2	1,0	504,0	4,3E-03	0,5	0,0022	0,0022	0,0022
3	2,0	708,0	6,1E-03	1,0	0,0061	0,0121	0,0242
4	3,0	800,0	6,8E-03	1,0	0,0068	0,0205	0,0616
5	4,0	849,0	7,3E-03	1,0	0,0073	0,0291	0,1163
6	5,5	864,0	7,4E-03	1,5	0,0111	0,0610	0,3355
7	6,0	870,0	7,4E-03	0,5	0,0037	0,0223	0,1340
8	7,0	868,0	7,4E-03	1,0	0,0074	0,0520	0,3640
9	8,0	866,0	7,4E-03	1,0	0,0074	0,0593	0,4744
10	10,0	857,0	7,3E-03	2,0	0,0147	0,1467	1,4670
11	12,0	847,0	7,2E-03	2,0	0,0145	0,1740	2,0878
12	14,0	807,0	6,9E-03	2,0	0,0138	0,1934	2,7075
13	16,0	794,0	6,8E-03	2,0	0,0136	0,2175	3,4794
14	18,0	781,0	6,7E-03	2,0	0,0134	0,2406	4,3315
15	20,0	767,0	6,6E-03	2,0	0,0131	0,2626	5,2516
16	25,0	735,0	6,3E-03	5,0	0,0315	0,7863	19,6583
17	30,0	702,0	6,0E-03	5,0	0,0300	0,9012	27,0370
18	35,0	666,0	5,7E-03	5,0	0,0285	0,9975	34,9131
19	40,0	628,0	5,4E-03	5,0	0,0269	1,0750	42,9990
20	45,0	591,0	5,1E-03	5,0	0,0253	1,1381	51,2143
21	55,0	511,0	4,4E-03	10,0	0,0437	2,4054	132,2984
22	60,0	487,0	4,2E-03	5,0	0,0208	1,2504	75,0257
23	65,5	450,0	3,9E-03	5,5	0,0212	1,3875	90,8796
24	72,0	420,0	3,6E-03	6,5	0,0234	1,6823	121,1256
25	75,0	404,0	3,5E-03	3,0	0,0104	0,7780	58,3490
26	80,0	385,0	3,3E-03	5,0	0,0165	1,3180	105,4433
27	86,0	363,0	3,1E-03	6,0	0,0186	1,6031	137,8679
28	90,0	350,0	3,0E-03	4,0	0,0120	1,0784	97,0558
29	97,0	330,0	2,8E-03	7,0	0,0198	1,9178	186,0218
30	100,0	325,0	2,8E-03	3,0	0,0083	0,8345	83,4474
				SOMA	0,4730	20,6474	1284,1735
				σ^2	809,5348		
				σ_0^2	0,4249		
				TR(min)	43,6		

Experimento: 20

Condições experimentais	Q_a (L/min)	ϕ_B (%v/v)	Q_L (mL/min)	ϕ_P (%v/v)
	2	1	54,6	2

Amostra	t (min)	k (μ S/cm)	C_{KCl} (M)	Δt	C. Δt	t.C. Δt	t ² .C. Δt
Matriz	0,0	139,0	1,2E-03				
1	1,0	205,0	1,8E-03	1,0	0,0018	0,0018	0,0018
2	2,0	524,0	4,5E-03	1,0	0,0045	0,0090	0,0179
3	3,0	748,0	6,4E-03	1,0	0,0064	0,0192	0,0576
4	4,0	828,0	7,1E-03	1,0	0,0071	0,0283	0,1134
5	5,0	860,0	7,4E-03	1,0	0,0074	0,0368	0,1840
6	6,0	875,0	7,5E-03	1,0	0,0075	0,0449	0,2696
7	7,0	876,0	7,5E-03	1,0	0,0075	0,0525	0,3674
8	8,0	879,0	7,5E-03	1,0	0,0075	0,0602	0,4815
9	9,0	873,0	7,5E-03	1,0	0,0075	0,0672	0,6052
10	10,0	865,0	7,4E-03	1,0	0,0074	0,0740	0,7403
11	12,0	772,0	6,6E-03	2,0	0,0132	0,1586	1,9029
12	14,0	758,0	6,5E-03	2,0	0,0130	0,1817	2,5431
13	16,0	743,0	6,4E-03	2,0	0,0127	0,2035	3,2559
14	18,0	729,0	6,2E-03	2,0	0,0125	0,2246	4,0431
15	20,0	713,0	6,1E-03	2,0	0,0122	0,2441	4,8819
16	25,0	672,0	5,8E-03	5,0	0,0288	0,7189	17,9733
17	30,0	630,0	5,4E-03	5,0	0,0270	0,8088	24,2640
18	35,0	588,0	5,0E-03	5,0	0,0252	0,8807	30,8242
19	40,0	541,0	4,6E-03	5,0	0,0232	0,9261	37,0421
20	45,0	495,0	4,2E-03	5,0	0,0212	0,9532	42,8952
21	50,0	457,0	3,9E-03	5,0	0,0196	0,9778	48,8916
22	55,0	419,0	3,6E-03	5,0	0,0179	0,9862	54,2398
23	60,5	385,0	3,3E-03	5,5	0,0181	1,0964	66,3350
24	65,0	361,0	3,1E-03	4,5	0,0139	0,9037	58,7428
25	70,0	336,0	2,9E-03	5,0	0,0144	1,0065	70,4553
26	75,0	314,0	2,7E-03	5,0	0,0134	1,0078	75,5841
27	80,0	295,0	2,5E-03	5,0	0,0126	1,0099	80,7942
28	85,0	276,0	2,4E-03	5,0	0,0118	1,0039	85,3346
29	90,0	261,0	2,2E-03	5,0	0,0112	1,0052	90,4699
30	95,5	246,0	2,1E-03	5,5	0,0116	1,1059	105,6119
31	100,0	234,0	2,0E-03	4,5	0,0090	0,9012	90,1232
32	105,0	223,0	1,9E-03	5,0	0,0095	1,0020	105,2112
33	110,0	212,0	1,8E-03	5,0	0,0091	0,9979	109,7740
				SOMA	0,4254	18,6987	1214,0322
				σ^2	921,8076		
				σ_0^2	0,4771		
				TR(min)	44,0		

Experimento: 21

Condições experimentais	Q_a (L/min)	ϕ_B (%v/v)	Q_L (mL/min)	ϕ_P (%v/v)
	2	1	27,3	0

Amostra	t (min)	k (μ S/cm)	C_{KCl} (M)	Δt	C. Δt	t.C. Δt	t ² .C. Δt
Matriz	0,0	169,0	1,4E-03				
1	1,0	181,0	1,5E-03	1,0	0,0015	0,0015	0,0015
2	2,0	268,0	2,3E-03	1,0	0,0023	0,0046	0,0092
3	3,0	395,0	3,4E-03	1,0	0,0034	0,0101	0,0304
4	4,0	495,0	4,2E-03	1,0	0,0042	0,0169	0,0678
5	5,0	496,0	4,2E-03	1,0	0,0042	0,0212	0,1061
6	7,0	627,0	5,4E-03	2,0	0,0107	0,0751	0,5259
7	8,0	640,0	5,5E-03	1,0	0,0055	0,0438	0,3506
8	9,0	655,0	5,6E-03	1,0	0,0056	0,0505	0,4541
9	10,0	657,0	5,6E-03	1,0	0,0056	0,0562	0,5623
10	12,0	610,0	5,2E-03	2,0	0,0104	0,1253	1,5036
11	14,0	608,0	5,2E-03	2,0	0,0104	0,1457	2,0398
12	16,5	602,0	5,2E-03	2,5	0,0129	0,2125	3,5068
13	18,0	600,0	5,1E-03	1,5	0,0077	0,1387	2,4957
14	20,0	595,0	5,1E-03	2,0	0,0102	0,2037	4,0739
15	25,0	585,0	5,0E-03	5,0	0,0250	0,6259	15,6464
16	30,0	575,0	4,9E-03	5,0	0,0246	0,7382	22,1457
17	35,0	564,0	4,8E-03	5,0	0,0241	0,8447	29,5661
18	40,0	553,0	4,7E-03	5,0	0,0237	0,9466	37,8637
19	45,0	543,0	4,6E-03	5,0	0,0232	1,0457	47,0547
20	50,0	532,0	4,6E-03	5,0	0,0228	1,1383	56,9154
21	55,0	520,0	4,5E-03	5,0	0,0223	1,2239	67,3143
22	60,5	508,0	4,3E-03	5,5	0,0239	1,4467	87,5277
23	65,0	497,0	4,3E-03	4,5	0,0191	1,2442	80,8731
24	70,0	485,0	4,2E-03	5,0	0,0208	1,4528	101,6989
25	75,0	472,0	4,0E-03	5,0	0,0202	1,5149	113,6169
26	82,0	455,0	3,9E-03	7,0	0,0273	2,2353	183,2929
27	86,0	444,0	3,8E-03	4,0	0,0152	1,3072	112,4212
28	90,0	434,0	3,7E-03	4,0	0,0149	1,3372	120,3492
29	95,0	422,0	3,6E-03	5,0	0,0181	1,7156	162,9814
30	100,0	410,0	3,5E-03	5,0	0,0175	1,7545	175,4536
31	105,0	398,0	3,4E-03	5,0	0,0170	1,7883	187,7760
32	110,0	387,0	3,3E-03	5,0	0,0166	1,8217	200,3894
33	115,0	376,0	3,2E-03	5,0	0,0161	1,8504	212,7953
34	120,0	365,0	3,1E-03	5,0	0,0156	1,8744	224,9230
				SOMA	0,5027	29,0126	2256,3328
				σ^2	1157,5490		
				σ_0^2	0,3475		
				TR(min)	57,7		

Experimento: 22

Condições experimentais	$Q_d(\text{L/min})$	$\phi_B(\%v/v)$	$Q_L(\text{mL/min})$	$\phi_P(\%v/v)$
	2	1	27,3	2

Amostra	t (min)	k ($\mu\text{S/cm}$)	C_{KCl} (M)	Δt	C. Δt	t.C. Δt	t ² .C. Δt
Matriz	0,0	107,0	9,2E-04				
1	1,0	152,0	1,3E-03	1,0	0,0013	0,0013	0,0013
2	2,0	308,0	2,6E-03	1,0	0,0026	0,0053	0,0105
3	3,0	509,0	4,4E-03	1,0	0,0044	0,0131	0,0392
4	4,0	632,0	5,4E-03	1,0	0,0054	0,0216	0,0865
5	5,0	686,0	5,9E-03	1,0	0,0059	0,0294	0,1468
6	6,0	736,0	6,3E-03	1,0	0,0063	0,0441	0,3087
7	7,0	746,0	6,4E-03	1,0	0,0064	0,0511	0,4086
8	8,0	754,0	6,5E-03	1,0	0,0065	0,0581	0,5227
9	9,0	752,0	6,4E-03	1,0	0,0064	0,0644	0,6436
10	10,0	751,0	6,4E-03	1,0	0,0064	0,0771	0,9256
11	12,0	708,0	6,1E-03	2,0	0,0121	0,1697	2,3754
12	14,0	702,0	6,0E-03	2,0	0,0120	0,1923	3,0762
13	16,0	694,0	5,9E-03	2,0	0,0119	0,2138	3,8490
14	18,0	687,0	5,9E-03	2,0	0,0118	0,2352	4,7039
15	20,0	680,0	5,8E-03	2,0	0,0116	0,2910	7,2749
16	25,0	659,0	5,6E-03	5,0	0,0282	0,8460	25,3809
17	30,0	637,0	5,5E-03	5,0	0,0273	0,9813	35,3283
18	36,0	611,0	5,2E-03	6,0	0,0314	1,2550	50,2020
19	40,0	593,0	5,1E-03	4,0	0,0203	0,9136	41,1101
20	45,0	572,0	4,9E-03	5,0	0,0245	1,2239	61,1948
21	50,0	550,0	4,7E-03	5,0	0,0235	1,2945	71,1978
22	55,0	529,0	4,5E-03	5,0	0,0226	1,3583	81,4961
23	60,0	509,0	4,4E-03	5,0	0,0218	1,4158	92,0286
24	65,0	489,0	4,2E-03	5,0	0,0209	1,4648	102,5377
25	70,0	471,0	4,0E-03	5,0	0,0202	1,5117	113,3762
26	75,0	453,0	3,9E-03	5,0	0,0194	1,5508	124,0671
27	80,0	437,0	3,7E-03	5,0	0,0187	1,5896	135,1132
28	85,0	421,0	3,6E-03	5,0	0,0180	1,6214	145,9303
29	90,0	406,0	3,5E-03	5,0	0,0174	1,7374	173,7419
30	100,0	379,0	3,2E-03	10,0	0,0324	3,4059	357,6237
31	105,0	365,0	3,1E-03	5,0	0,0156	1,7182	188,9978
32	110,0	354,0	3,0E-03	5,0	0,0151	1,7421	200,3445
33	115,0	343,0	2,9E-03	5,0	0,0147	1,7614	211,3660
34	120,0	331,0	2,8E-03	5,0	0,0142	1,8414	239,3829
35	130,0	312,0	2,7E-03	10,0	0,0267	3,7384	523,3824
36	140,0	293,0	2,5E-03	10,0	0,0251	0,0000	0,0000
				SOMA	0,5689	34,4390	2998,1749
				σ^2	1605,6721		
				σ_0^2	0,4382		
				TR(min)	60,5		

Experimento: 23

Condições experimentais	Q_a (L/min)	ϕ_B (%v/v)	Q_L (mL/min)	ϕ_D (%v/v)
	2	2	109,2	0

Amostra	t (min)	k (μ S/cm)	C_{KCl} (M)	Δt	C. Δt	t.C. Δt	t ² .C. Δt
Matriz	0,0	189,0	1,6E-03				
1	1,0	266,0	2,3E-03	1,0	0,0023	0,0023	0,0023
2	2,0	546,0	4,7E-03	1,0	0,0047	0,0093	0,0187
3	3,0	734,0	6,3E-03	1,0	0,0063	0,0188	0,0565
4	4,0	798,0	6,8E-03	1,0	0,0068	0,0273	0,1093
5	5,0	830,0	7,1E-03	1,0	0,0071	0,0355	0,1776
6	6,0	840,0	7,2E-03	1,0	0,0072	0,0431	0,2588
7	7,0	833,0	7,1E-03	1,0	0,0071	0,0499	0,3493
8	8,0	827,0	7,1E-03	1,0	0,0071	0,0566	0,4530
9	9,0	813,0	7,0E-03	1,0	0,0070	0,0626	0,5636
10	10,0	800,0	6,8E-03	1,0	0,0068	0,0685	0,6847
11	12,0	764,0	6,5E-03	2,0	0,0131	0,1569	1,8832
12	14,0	730,0	6,2E-03	2,0	0,0125	0,1749	2,4492
13	16,0	700,0	6,0E-03	2,0	0,0120	0,1917	3,0674
14	18,0	672,0	5,8E-03	2,0	0,0115	0,2071	3,7269
15	20,0	640,0	5,5E-03	2,0	0,0110	0,2191	4,3821
16	25,0	559,0	4,8E-03	5,0	0,0239	0,5980	14,9510
17	31,5	460,0	3,9E-03	6,5	0,0256	0,8061	25,3922
18	35,5	415,0	3,6E-03	4,0	0,0142	0,5044	17,9050
19	40,0	360,0	3,1E-03	4,5	0,0139	0,5546	22,1842
20	45,0	341,0	2,9E-03	5,0	0,0146	0,6567	29,5500
21	50,0	315,0	2,7E-03	5,0	0,0135	0,6740	33,6999
22	55,0	285,0	2,4E-03	5,0	0,0122	0,6708	36,8934
23	61,5	260,0	2,2E-03	6,5	0,0145	0,8895	54,7073
24	65,0	250,0	2,1E-03	3,5	0,0075	0,4868	31,6405
				SOMA	0,2622	7,1647	285,1062
				σ^2	340,6681		
				σ_B^2	0,4562		
				TR(min)	27,3		

Experimento: 24

Condições experimentais	Q_a (L/min)	ϕ_B (%v/v)	Q_L (mL/min)	ϕ_p (%v/v)
	2	2	109,2	2

Amostra	t (min)	k (μ S/cm)	C_{KCl} (M)	Δt	C. Δt	t.C. Δt	t ² .C. Δt
Matriz	0,0	192,0	1,6E-03				
1	1,0	293,0	2,5E-03	1,0	0,0025	0,0025	0,0025
2	2,0	579,0	5,0E-03	1,0	0,0050	0,0099	0,0198
3	3,0	708,0	6,1E-03	1,0	0,0061	0,0182	0,0545
4	4,0	755,0	6,5E-03	1,0	0,0065	0,0258	0,1034
5	5,0	770,0	6,6E-03	1,0	0,0066	0,0330	0,1648
6	6,0	769,0	6,6E-03	1,0	0,0066	0,0395	0,2369
7	7,0	762,0	6,5E-03	1,0	0,0065	0,0457	0,3196
8	8,0	753,0	6,4E-03	1,0	0,0064	0,0516	0,4125
9	9,0	738,0	6,3E-03	1,0	0,0063	0,0568	0,5116
10	10,0	722,0	6,2E-03	1,0	0,0062	0,0618	0,6179
11	12,0	683,0	5,8E-03	2,0	0,0117	0,1403	1,6835
12	14,0	658,0	5,6E-03	2,0	0,0113	0,1577	2,2076
13	16,0	627,0	5,4E-03	2,0	0,0107	0,1717	2,7476
14	18,0	601,0	5,1E-03	2,0	0,0103	0,1852	3,3332
15	20,0	547,0	4,7E-03	2,0	0,0094	0,1873	3,7453
16	25,0	503,0	4,3E-03	5,0	0,0215	0,5381	13,4532
17	30,0	443,0	3,8E-03	5,0	0,0190	0,5687	17,0618
18	35,0	389,0	3,3E-03	5,0	0,0166	0,5826	20,3922
19	40,0	349,0	3,0E-03	5,0	0,0149	0,5974	23,8959
20	45,0	317,0	2,7E-03	5,0	0,0136	0,6105	27,4703
21	50,0	294,0	2,5E-03	5,0	0,0126	0,6291	31,4533
22	56,0	270,0	2,3E-03	6,0	0,0139	0,7764	43,4810
23	60,0	257,0	2,2E-03	4,0	0,0088	0,5279	31,6741
24	65,0	244,0	2,1E-03	5,0	0,0104	0,6787	44,1159
25	70,5	234,0	2,0E-03	5,5	0,0110	0,7766	54,7476
				SOMA	0,2543	7,4729	323,9060
				σ^2	410,1483		
				σ_0^2	0,4749		
				TR(min)	29,4		

Experimento: 25

Condições experimentais				Q_a (L/min)	ϕ_B (%v/v)	Q_L (mL/min)	ϕ_P (%v/v)
				2	2	54,6	0

Amostra	t (min)	k (μ S/cm)	C_{KCl} (M)	Δt	C. Δt	t.C. Δt	t ² .C. Δt
Matriz	0,0	190,0	1,6E-03				
1	1,0	360,0	3,1E-03	1,0	0,0031	0,0031	0,0031
2	2,0	602,0	5,2E-03	1,0	0,0052	0,0103	0,0206
3	3,0	751,0	6,4E-03	1,0	0,0064	0,0193	0,0578
4	4,0	804,0	6,9E-03	1,0	0,0069	0,0275	0,1101
5	5,0	828,0	7,1E-03	1,0	0,0071	0,0354	0,1772
6	6,0	833,0	7,1E-03	1,0	0,0071	0,0428	0,2567
7	7,0	832,0	7,1E-03	1,0	0,0071	0,0498	0,3489
8	8,0	828,0	7,1E-03	1,0	0,0071	0,0567	0,4535
9	9,0	822,0	7,0E-03	1,0	0,0070	0,0633	0,5699
10	10,0	815,0	7,0E-03	1,0	0,0070	0,0698	0,6975
11	14,0	749,0	6,4E-03	4,0	0,0256	0,3590	5,0258
12	16,0	735,0	6,3E-03	2,0	0,0126	0,2013	3,2208
13	18,0	722,0	6,2E-03	2,0	0,0124	0,2225	4,0042
14	20,0	710,0	6,1E-03	2,0	0,0122	0,2431	4,8613
15	25,5	675,0	5,8E-03	5,5	0,0318	0,8102	20,6612
16	30,0	645,0	5,5E-03	4,5	0,0248	0,7452	22,3575
17	35,0	610,0	5,2E-03	5,0	0,0261	0,9136	31,9775
18	40,0	575,0	4,9E-03	5,0	0,0246	0,9843	39,3701
19	55,0	473,0	4,0E-03	15,0	0,0607	3,3398	183,6903
20	60,0	445,0	3,8E-03	5,0	0,0190	1,1426	68,5553
21	65,0	420,0	3,6E-03	5,0	0,0180	1,1683	75,9372
22	70,0	395,0	3,4E-03	5,0	0,0169	1,1832	82,8269
23	75,0	375,0	3,2E-03	5,0	0,0160	1,2036	90,2677
24	80,0	353,0	3,0E-03	5,0	0,0151	1,2085	96,6792
25	85,0	340,0	2,9E-03	5,0	0,0145	1,2367	105,1224
26	90,0	325,0	2,8E-03	5,0	0,0139	1,2517	112,6541
27	95,0	310,0	2,7E-03	5,0	0,0133	1,2603	119,7257
				SOMA	0,4216	17,8519	1069,6325
				σ^2	744,0288		
				σ_0^2	0,4149		
				TR(min)	42,3		

Experimento: 26

Condições experimentais	Q_a (L/min)	ϕ_B (%v/v)	Q_L (mL/min)	ϕ_P (%v/v)
	2	2	54,6	2

Amostra	t (min)	k (μ S/cm)	C_{KCl} (M)	Δt	C. Δt	t.C. Δt	t ² .C. Δt
Matriz	0,0	177,0	1,5E-03				
1	1,0	242,0	2,1E-03	1,0	0,0021	0,0021	0,0021
2	2,0	558,0	4,8E-03	1,0	0,0048	0,0096	0,0191
3	3,0	716,0	6,1E-03	1,0	0,0061	0,0184	0,0552
4	4,0	768,0	6,6E-03	1,0	0,0066	0,0263	0,1052
5	5,0	794,0	6,8E-03	1,0	0,0068	0,0340	0,1699
6	6,0	805,0	6,9E-03	1,0	0,0069	0,0413	0,2480
7	7,0	808,0	6,9E-03	1,0	0,0069	0,0484	0,3389
8	8,0	804,0	6,9E-03	1,0	0,0069	0,0550	0,4404
9	9,0	800,0	6,8E-03	1,0	0,0068	0,0616	0,5546
10	10,0	795,0	6,8E-03	1,0	0,0068	0,0680	0,6804
11	12,0	753,0	6,4E-03	2,0	0,0129	0,1547	1,8561
12	14,0	740,0	6,3E-03	2,0	0,0127	0,1773	2,4827
13	16,0	727,0	6,2E-03	2,0	0,0124	0,1991	3,1858
14	18,0	716,0	6,1E-03	2,0	0,0123	0,2206	3,9710
15	20,0	704,0	6,0E-03	2,0	0,0121	0,2410	4,8203
16	25,0	670,0	5,7E-03	5,0	0,0287	0,7168	17,9198
17	30,0	639,0	5,5E-03	5,0	0,0273	0,8204	24,6106
18	35,0	607,0	5,2E-03	5,0	0,0260	0,9091	31,8202
19	40,0	573,0	4,9E-03	5,0	0,0245	0,9808	39,2331
20	45,0	539,0	4,6E-03	5,0	0,0231	1,0380	46,7081
21	52,5	489,0	4,2E-03	7,5	0,0314	1,6479	86,5161
22	58,0	455,0	3,9E-03	5,5	0,0214	1,2423	72,0508
23	65,0	417,0	3,6E-03	7,0	0,0250	1,6239	105,5527
24	75,5	370,0	3,2E-03	10,5	0,0333	2,5104	189,5367
25	82,0	347,0	3,0E-03	6,5	0,0193	1,5829	129,8013
26	85,0	336,0	2,9E-03	3,0	0,0086	0,7333	62,3314
27	90,0	321,0	2,7E-03	5,0	0,0137	1,2363	111,2675
28	95,0	308,0	2,6E-03	5,0	0,0132	1,2521	118,9533
29	100,0	295,0	2,5E-03	5,0	0,0126	1,2624	126,2410
30	105,0	284,0	2,4E-03	5,0	0,0122	1,2761	133,9909
31	110,0	274,0	2,3E-03	5,0	0,0117	1,2898	141,8778
				SOMA	0,4550	21,4801	1457,3409
				σ^2	974,1535		
				σ_0^2	0,4370		
				TR(min)	47,2		

Experimento: 27

Condições experimentais	Q_a (L/min)	ϕ_B (%v/v)	Q_L (mL/min)	ϕ_p (%v/v)
	2	2	27,3	0

Amostra	t (min)	k (μ S/cm)	C_{KCl} (M)	Δt	C. Δt	t.C. Δt	t ² .C. Δt
Matriz	0,0	175,0	1,5E-03				
1	2,0	403,0	3,4E-03	2,0	0,0069	0,0138	0,0276
2	3,0	622,0	5,3E-03	1,0	0,0053	0,0160	0,0479
3	4,0	703,0	6,0E-03	1,0	0,0060	0,0241	0,0963
4	5,0	746,0	6,4E-03	1,0	0,0064	0,0319	0,1596
5	7,0	775,0	6,6E-03	2,0	0,0133	0,0929	0,6500
6	9,0	779,0	6,7E-03	2,0	0,0133	0,1200	1,0801
7	11,0	773,0	6,6E-03	2,0	0,0132	0,1455	1,6010
8	13,0	732,0	6,3E-03	2,0	0,0125	0,1629	2,1176
9	15,0	728,0	6,2E-03	2,0	0,0125	0,1869	2,8038
10	17,0	722,0	6,2E-03	2,0	0,0124	0,2101	3,5717
11	19,0	717,0	6,1E-03	2,0	0,0123	0,2332	4,4306
12	25,0	701,0	6,0E-03	6,0	0,0360	0,8999	22,4987
13	30,0	687,0	5,9E-03	5,0	0,0294	0,8820	26,4593
14	35,5	672,0	5,8E-03	5,5	0,0316	1,1230	39,8655
15	40,0	660,0	5,6E-03	4,5	0,0254	1,0168	40,6710
16	45,0	646,0	5,5E-03	5,0	0,0276	1,2440	55,9804
17	50,0	631,0	5,4E-03	5,0	0,0270	1,3501	67,5068
18	55,5	616,0	5,3E-03	5,5	0,0290	1,6093	89,3178
19	60,0	602,0	5,2E-03	4,5	0,0232	1,3911	83,4680
20	71,0	568,0	4,9E-03	11,0	0,0535	3,7967	269,5667
21	80,0	539,0	4,6E-03	9,0	0,0415	3,3215	265,7172
22	97,0	486,0	4,2E-03	17,0	0,0707	6,8591	665,3300
23	115,0	435,0	3,7E-03	18,0	0,0670	7,7067	886,2697
24	125,0	410,0	3,5E-03	10,0	0,0351	4,3863	548,2925
25	137,0	390,0	3,3E-03	12,0	0,0401	5,4875	751,7881
26	141,0	381,0	3,3E-03	4,0	0,0130	1,8391	259,3174
				SOMA	0,6643	44,1505	4088,6353
				σ^2	1737,5190		
				σ_{θ}^2	0,3933		
				TR(min)	66,5		

Experimento: 28

Condições experimentais	Q_B (L/min)	ϕ_B (%v/v)	Q_L (mL/min)	ϕ_P (%v/v)
	2	2	27,3	2

Amostra	t (min)	k (μ S/cm)	C_{KCl} (M)	Δt	C. Δt	t.C. Δt	t ² .C. Δt
Matriz	0,0	206,0	1,8E-03				
1	1,0	307,0	2,6E-03	1,0	0,0026	0,0026	0,0026
2	2,0	635,0	5,4E-03	1,0	0,0054	0,0109	0,0217
3	3,0	813,0	7,0E-03	1,0	0,0070	0,0209	0,0626
4	4,0	875,0	7,5E-03	1,0	0,0075	0,0300	0,1198
5	5,0	898,0	7,7E-03	1,0	0,0077	0,0384	0,1921
6	6,0	910,0	7,8E-03	1,0	0,0078	0,0467	0,2804
7	7,0	916,0	7,8E-03	1,0	0,0078	0,0549	0,3841
8	8,3	915,0	7,8E-03	1,3	0,0098	0,0808	0,6663
9	10,0	911,0	7,8E-03	1,8	0,0136	0,1364	1,3645
10	12,0	870,0	7,4E-03	2,0	0,0149	0,1787	2,1445
11	14,0	863,0	7,4E-03	2,0	0,0148	0,2068	2,8954
12	16,0	856,0	7,3E-03	2,0	0,0147	0,2344	3,7510
13	18,0	848,0	7,3E-03	2,0	0,0145	0,2613	4,7030
14	20,0	841,0	7,2E-03	2,0	0,0144	0,2879	5,7583
15	25,0	823,0	7,0E-03	5,0	0,0352	0,8805	22,0119
16	30,5	803,0	6,9E-03	5,5	0,0378	1,1529	35,1630
17	40,5	769,0	6,6E-03	10,0	0,0658	2,6656	107,9555
18	50,0	739,0	6,3E-03	9,5	0,0601	3,0043	150,2161
19	60,0	705,0	6,0E-03	10,0	0,0603	3,6203	217,2201
20	70,0	673,0	5,8E-03	10,0	0,0576	4,0320	282,2407
21	80,5	636,0	5,4E-03	10,5	0,0572	4,6010	370,3792
22	90,0	602,0	5,2E-03	9,5	0,0489	4,4053	396,4730
23	100,0	564,0	4,8E-03	10,0	0,0483	4,8271	482,7114
24	110,0	532,0	4,6E-03	10,0	0,0455	5,0086	550,9415
25	121,0	495,0	4,2E-03	11,0	0,0466	5,6389	682,3027
26	131,0	467,0	4,0E-03	10,0	0,0400	5,2360	685,9112
27	141,0	441,0	3,8E-03	10,0	0,0377	5,3219	750,3869
28	150,0	426,0	3,6E-03	9,0	0,0328	4,9221	738,3174
29	155,0	416,0	3,6E-03	5,0	0,0178	2,7593	427,6960
				SOMA	0,8342	59,6664	5922,2731
				σ^2	1983,4141		
				σ_0^2	0,3877		
				TR(min)	71,5		

Experimento: 29

Condições experimentais	Q_a (L/min)	ϕ_B (%v/v)	Q_L (mL/min)	ϕ_P (%v/v)
	3	0	109,2	0

Amostra	t (min)	k (μ S/cm)	C_{KCl} (M)	Δt	C. Δt	t.C. Δt	t ² .C. Δt
Matriz	0,0	215,0	1,8E-03				
1	1,0	356,0	3,0E-03	1,0	0,0030	0,0030	0,0030
2	1,5	564,0	4,8E-03	0,5	0,0024	0,0036	0,0054
3	2,0	705,0	6,0E-03	0,5	0,0030	0,0060	0,0121
4	2,5	788,0	6,7E-03	0,5	0,0034	0,0084	0,0211
5	3,0	833,0	7,1E-03	0,5	0,0036	0,0107	0,0321
6	3,5	860,0	7,4E-03	0,5	0,0037	0,0129	0,0451
7	4,0	876,0	7,5E-03	0,5	0,0037	0,0150	0,0600
8	4,5	878,0	7,5E-03	0,5	0,0038	0,0169	0,0761
9	5,0	883,0	7,6E-03	0,5	0,0038	0,0189	0,0945
10	6,0	878,0	7,5E-03	1,0	0,0075	0,0451	0,2705
11	7,0	868,0	7,4E-03	1,0	0,0074	0,0520	0,3640
12	8,0	855,0	7,3E-03	1,0	0,0073	0,0585	0,4683
13	10,0	825,0	7,1E-03	2,0	0,0141	0,1412	1,4122
14	12,0	781,0	6,7E-03	2,0	0,0134	0,1604	1,9251
15	14,0	752,0	6,4E-03	2,0	0,0129	0,1802	2,5230
16	16,0	722,0	6,2E-03	2,0	0,0124	0,1977	3,1638
17	18,0	693,0	5,9E-03	2,0	0,0119	0,2135	3,8434
18	20,0	663,0	5,7E-03	2,0	0,0113	0,2270	4,5395
19	22,0	631,0	5,4E-03	2,0	0,0108	0,2376	5,2277
20	25,0	585,0	5,0E-03	3,0	0,0150	0,3755	9,3878
21	30,0	510,0	4,4E-03	5,0	0,0218	0,6547	19,6422
22	35,0	454,0	3,9E-03	5,0	0,0194	0,6800	23,7996
23	40,0	405,0	3,5E-03	5,0	0,0173	0,6933	27,7302
24	45,0	367,0	3,1E-03	5,0	0,0157	0,7067	31,8031
25	50,0	337,0	2,9E-03	5,0	0,0144	0,7211	36,0536
26	56,0	306,0	2,6E-03	6,0	0,0157	0,8800	49,2785
27	60,0	291,0	2,5E-03	4,0	0,0100	0,5977	35,8644
28	65,0	272,0	2,3E-03	5,0	0,0116	0,7566	49,1784
				SOMA	0,2804	7,6745	306,8249
				σ^2	345,1708		
				σ_0^2	0,4609		
				TR(min)	27,4		

Experimento: 30

Condições experimentais	Q_d (L/min)	ϕ_B (%v/v)	Q_L (mL/min)	ϕ_p (%v/v)
	3	0	54,6	0

Amostra	t (min)	k (μ S/cm)	C_{KCl} (M)	Δt	C. Δt	t.C. Δt	t ² .C. Δt
Matriz	0,0	169,3	1,4E-03				
1	0,7	188,0	1,6E-03	0,7	0,0011	0,0007	0,0005
2	1,2	295,0	2,5E-03	0,5	0,0013	0,0015	0,0017
3	2,0	518,0	4,4E-03	0,8	0,0037	0,0074	0,0148
4	3,0	673,0	5,8E-03	1,0	0,0058	0,0173	0,0518
5	4,0	731,0	6,3E-03	1,0	0,0063	0,0250	0,1001
6	5,0	759,0	6,5E-03	1,0	0,0065	0,0325	0,1624
7	6,0	771,0	6,6E-03	1,0	0,0066	0,0396	0,2376
8	7,0	771,0	6,6E-03	1,0	0,0066	0,0462	0,3233
9	8,0	769,0	6,6E-03	1,0	0,0066	0,0527	0,4212
10	10,0	761,0	6,5E-03	2,0	0,0130	0,1303	1,3026
11	12,0	721,0	6,2E-03	2,0	0,0123	0,1481	1,7772
12	14,0	710,0	6,1E-03	2,0	0,0122	0,1701	2,3821
13	16,0	696,0	6,0E-03	2,0	0,0119	0,1906	3,0499
14	18,0	683,0	5,8E-03	2,0	0,0117	0,2104	3,7879
15	20,0	670,0	5,7E-03	2,0	0,0115	0,2294	4,5875
16	22,0	658,0	5,6E-03	2,0	0,0113	0,2478	5,4514
17	25,0	639,0	5,5E-03	3,0	0,0164	0,4102	10,2544
18	30,0	607,0	5,2E-03	5,0	0,0260	0,7793	23,3781
19	35,0	573,0	4,9E-03	5,0	0,0245	0,8582	30,0379
20	40,0	539,0	4,6E-03	5,0	0,0231	0,9226	36,9052
21	45,5	503,0	4,3E-03	5,5	0,0237	1,0773	49,0187
22	50,5	471,0	4,0E-03	5,0	0,0202	1,0179	51,4022
23	55,5	444,0	3,8E-03	5,0	0,0190	1,0545	58,5258
24	60,0	424,0	3,6E-03	4,5	0,0163	0,9798	58,7881
25	65,0	399,0	3,4E-03	5,0	0,0171	1,1099	72,1403
26	70,0	378,0	3,2E-03	5,0	0,0162	1,1323	79,2622
27	75,0	361,0	3,1E-03	5,0	0,0154	1,1586	86,8977
28	80,0	343,0	2,9E-03	5,0	0,0147	1,1743	93,9404
29	86	324,0	2,8E-03	6,0	0,0166	1,4309	123,0557
				SOMA	0,3773	14,6553	797,2589
				σ^2	604,3857		
				σ_0^2	0,4006		
				TR(min)	38,8		

Experimento: 31

Condições experimentais	Q_a (L/min)	ϕ_B (%v/v)	Q_L (mL/min)	ϕ_p (%v/v)
	3	1	109,2	0

Amostra	t (min)	k (μ S/cm)	C_{KCl} (M)	Δt	C. Δt	t.C. Δt	t ² .C. Δt
Matriz	0,0	202,0	1,7E-03				
1	1,0	350,0	3,0E-03	1,0	0,0030	0,0030	0,0030
2	2,0	703,0	6,0E-03	1,0	0,0060	0,0120	0,0241
3	3,0	817,0	7,0E-03	1,0	0,0070	0,0210	0,0629
4	4,0	850,0	7,3E-03	1,0	0,0073	0,0291	0,1164
5	5,0	855,0	7,3E-03	1,0	0,0073	0,0366	0,1829
6	6,0	848,0	7,3E-03	1,0	0,0073	0,0435	0,2613
7	7,0	837,0	7,2E-03	1,0	0,0072	0,0501	0,3510
8	8,0	822,0	7,0E-03	1,0	0,0070	0,0563	0,4503
9	9,0	804,0	6,9E-03	1,0	0,0069	0,0619	0,5574
10	10,0	790,0	6,8E-03	1,0	0,0068	0,0676	0,6761
11	12,0	759,0	6,5E-03	2,0	0,0130	0,1559	1,8709
12	14,5	690,0	5,9E-03	2,5	0,0148	0,2141	3,1041
13	16,5	660,0	5,6E-03	2,0	0,0113	0,1864	3,0757
14	18,0	635,0	5,4E-03	1,5	0,0082	0,1467	2,6413
15	20,0	600,0	5,1E-03	2,0	0,0103	0,2054	4,1082
16	25,0	538,0	4,6E-03	5,0	0,0230	0,5756	14,3893
17	30,0	464,0	4,0E-03	5,0	0,0199	0,5957	17,8706
18	35,0	410,0	3,5E-03	5,0	0,0175	0,6141	21,4931
19	40,0	367,0	3,1E-03	5,0	0,0157	0,6282	25,1284
20	45,0	335,0	2,9E-03	5,0	0,0143	0,6451	29,0301
21	50,0	310,0	2,7E-03	5,0	0,0133	0,6633	33,1650
22	57,0	282,0	2,4E-03	7,0	0,0169	0,9630	54,8915
23	62,0	267,0	2,3E-03	5,0	0,0114	0,7084	43,9211
24	72,0	244,0	2,1E-03	10,0	0,0209	1,5036	108,2588
				SOMA	0,2761	8,1867	365,6335
				σ^2	445,0915		
				σ_0^2	0,5063		
				TR(min)	29,7		

Experimento: 32

Condições experimentais	$Q_g(\text{L/min})$	$\phi_B(\%v/v)$	$Q_L(\text{mL/min})$	$\phi_D(\%v/v)$
	3	1	109,2	2

Amostra	t (min)	k ($\mu\text{S/cm}$)	C_{KCl} (M)	Δt	C. Δt	t.C. Δt	t ² .C. Δt
Matriz	0,0	114,0	9,8E-04				
1	1,0	234,0	2,0E-03	1,0	0,0020	0,0020	0,0020
2	2,0	576,0	4,9E-03	1,0	0,0049	0,0099	0,0197
3	3,0	766,0	6,6E-03	1,0	0,0066	0,0197	0,0590
4	4,0	820,0	7,0E-03	1,0	0,0070	0,0281	0,1123
5	5,0	832,0	7,1E-03	1,0	0,0071	0,0356	0,1780
6	6,0	828,0	7,1E-03	1,0	0,0071	0,0425	0,2551
7	7,0	816,0	7,0E-03	1,0	0,0070	0,0489	0,3422
8	8,0	799,0	6,8E-03	1,0	0,0068	0,0547	0,4377
9	9,0	781,0	6,7E-03	1,0	0,0067	0,0602	0,5414
10	10,0	756,0	6,5E-03	1,0	0,0065	0,0647	0,6470
11	12,0	659,0	5,6E-03	2,0	0,0113	0,1354	1,6244
12	14,0	626,0	5,4E-03	2,0	0,0107	0,1500	2,1002
13	16,0	586,0	5,0E-03	2,0	0,0100	0,1605	2,5679
14	18,0	550,0	4,7E-03	2,0	0,0094	0,1695	3,0503
15	20,0	515,0	4,4E-03	2,0	0,0088	0,1763	3,5262
16	25,5	429,0	3,7E-03	5,5	0,0202	0,5150	13,1313
17	35,0	317,0	2,7E-03	9,5	0,0258	0,9021	31,5738
18	40,0	278,0	2,4E-03	5,0	0,0119	0,4759	19,0346
19	45,5	245,0	2,1E-03	5,5	0,0115	0,5247	23,8759
20	50,5	221,0	1,9E-03	5,0	0,0095	0,4776	24,1187
21	55,0	201,0	1,7E-03	4,5	0,0077	0,4258	23,4176
22	60,0	183,0	1,6E-03	5,0	0,0078	0,4699	28,1924
23	65,0	171,0	1,5E-03	5,0	0,0073	0,4757	30,9173
24	70,0	161,0	1,4E-03	5,0	0,0069	0,4823	33,7598
25	75,0	153,0	1,3E-03	5,0	0,0065	0,4911	36,8292
26	81,5	144,0	1,2E-03	6,5	0,0080	0,6529	53,2108
27	85,0	140,0	1,2E-03	3,5	0,0042	0,3565	30,3000
28	90,0	134,0	1,1E-03	5,0	0,0057	0,5161	46,4481
				SOMA	0,2451	7,9232	410,2731
				σ^2	628,8557		
				σ_0^2	0,6016		
				TR(min)	32,3		

Experimento: 33

Condições experimentais	Q_a (L/min)	ϕ_B (%v/v)	Q_L (mL/min)	ϕ_p (%v/v)
	3	1	54,6	0

Amostra	t (min)	k (μ S/cm)	C_{KCl} (M)	Δt	C. Δt	t.C. Δt	t ² .C. Δt
Matriz	0,0	160,0	1,4E-03				
1	1,0	279,0	2,4E-03	1,0	0,0024	0,0024	0,0024
2	2,0	584,0	5,0E-03	1,0	0,0050	0,0100	0,0200
3	3,0	680,0	5,8E-03	1,0	0,0058	0,0175	0,0524
4	4,0	716,0	6,1E-03	1,0	0,0061	0,0245	0,0980
5	5,0	728,0	6,2E-03	1,0	0,0062	0,0312	0,1558
6	6,0	731,0	6,3E-03	1,0	0,0063	0,0375	0,2252
7	7,0	728,0	6,2E-03	1,0	0,0062	0,0436	0,3053
8	8,0	723,0	6,2E-03	1,0	0,0062	0,0495	0,3960
9	9,0	716,0	6,1E-03	1,0	0,0061	0,0552	0,4964
10	10,0	710,0	6,1E-03	1,0	0,0061	0,0608	0,6077
11	12,0	660,0	5,6E-03	2,0	0,0113	0,1356	1,6268
12	14,0	641,0	5,5E-03	2,0	0,0110	0,1536	2,1506
13	16,0	630,0	5,4E-03	2,0	0,0108	0,1725	2,7607
14	18,0	622,0	5,3E-03	2,0	0,0106	0,1916	3,4496
15	20,0	610,0	5,2E-03	2,0	0,0104	0,2088	4,1767
16	25,0	580,0	5,0E-03	5,0	0,0248	0,6205	15,5127
17	30,0	555,0	4,8E-03	5,0	0,0238	0,7125	21,3754
18	35,0	520,0	4,5E-03	5,0	0,0223	0,7788	27,2595
19	40,5	490,0	4,2E-03	5,5	0,0231	0,9342	37,8336
20	50,5	447,0	3,8E-03	10,0	0,0383	1,9320	97,5661
21	55,5	418,0	3,6E-03	5,0	0,0179	0,9928	55,0986
22	62,0	385,0	3,3E-03	6,5	0,0214	1,3279	82,3315
23	68,0	357,0	3,1E-03	6,0	0,0183	1,2466	84,7707
24	75,0	329,0	2,8E-03	7,0	0,0197	1,4783	110,8728
30	80,5	310,0	2,7E-03	5,5	0,0146	1,1747	94,5637
31	85,0	296,0	2,5E-03	4,5	0,0114	0,9690	82,3665
32	90,0	283,0	2,4E-03	5,0	0,0121	1,0900	98,0957
				SOMA	0,3582	14,4516	824,1702
				σ^2	673,1021		
				σ_0^2	0,4135		
				TR(min)	40,3		

Experimento: 34

Condições experimentais	$Q_g(\text{L/min})$	$\phi_B(\%v/v)$	$Q_L(\text{mL/min})$	$\phi_P(\%v/v)$
	3	1	54,6	2

Amostra	t (min)	k ($\mu\text{S/cm}$)	C_{KCl} (M)	Δt	C. Δt	t.C. Δt	t ² .C. Δt
Matriz	0,0	109,0	9,3E-04				
1	1,0	217,0	1,9E-03	1,0	0,0019	0,0019	0,0019
2	2,0	570,0	4,9E-03	1,0	0,0049	0,0098	0,0195
3	3,0	782,0	6,7E-03	1,0	0,0067	0,0201	0,0602
4	4,0	852,0	7,3E-03	1,0	0,0073	0,0292	0,1167
5	5,0	876,0	7,5E-03	1,0	0,0075	0,0375	0,1874
6	6,0	891,0	7,6E-03	1,0	0,0076	0,0458	0,2745
7	7,0	893,0	7,6E-03	1,0	0,0076	0,0535	0,3745
8	8,0	888,0	7,6E-03	1,0	0,0076	0,0608	0,4864
9	9,0	879,0	7,5E-03	1,0	0,0075	0,0677	0,6094
10	10,0	867,0	7,4E-03	1,0	0,0074	0,0742	0,7420
11	13,0	781,0	6,7E-03	3,0	0,0201	0,2607	3,3890
12	14,0	771,0	6,6E-03	1,0	0,0066	0,0924	1,2934
13	16,0	753,0	6,4E-03	2,0	0,0129	0,2062	3,2997
14	18,0	735,0	6,3E-03	2,0	0,0126	0,2265	4,0763
15	20,5	714,0	6,1E-03	2,5	0,0153	0,3132	6,4203
16	25,0	672,0	5,8E-03	4,5	0,0259	0,6470	16,1760
17	30,0	622,0	5,3E-03	5,0	0,0266	0,7985	23,9558
18	35,0	572,0	4,9E-03	5,0	0,0245	0,8567	29,9855
19	40,0	525,0	4,5E-03	5,0	0,0225	0,8987	35,9466
20	46,0	473,0	4,0E-03	6,0	0,0243	1,1173	51,3969
21	50,0	444,0	3,8E-03	4,0	0,0152	0,7600	38,0007
22	55,0	408,0	3,5E-03	5,0	0,0175	0,9603	52,8158
23	60,0	378,0	3,2E-03	5,0	0,0162	0,9706	58,2335
24	65,0	352,0	3,0E-03	5,0	0,0151	0,9791	63,6426
25	70,0	327,0	2,8E-03	5,0	0,0140	0,9795	68,5681
26	75,5	305,0	2,6E-03	5,5	0,0144	1,0840	81,8399
27	80,0	287,0	2,5E-03	4,5	0,0111	0,8843	70,7429
28	85,0	272,0	2,3E-03	5,0	0,0116	0,9894	84,0979
29	90,0	257,0	2,2E-03	5,0	0,0110	0,9898	89,0834
30	95,0	243,0	2,1E-03	5,0	0,0104	0,9879	93,8495
31	100,0	230,0	2,0E-03	5,0	0,0098	0,9843	98,4252
32	105,0	218,0	1,9E-03	5,0	0,0093	0,9795	102,8522
33	110,5	209,0	1,8E-03	5,5	0,0098	1,0871	120,1274
34	115,5	195,0	1,7E-03	5,0	0,0083	0,9638	111,3210
35	120,0	189,0	1,6E-03	4,5	0,0073	0,8735	104,8203
36	125,0	182,0	1,6E-03	5,0	0,0078	0,9736	121,6942
				SOMA	0,4459	21,2642	1538,9264
				σ^2	1177,1708		
				σ_0^2	0,5177		
				TR(min)	47,7		

Experimento: 35

Condições experimentais	Q_a (L/min)	ϕ_B (%v/v)	Q_L (mL/min)	ϕ_P (%v/v)
	3	1	27,3	0

Amostra	t (min)	k (μ S/cm)	C_{KCl} (M)	Δt	C. Δt	t.C. Δt	t ² .C. Δt
Matriz	0,0	128,0	1,1E-03				
1	1,0	180,0	1,5E-03	1,0	0,0015	0,0015	0,0015
2	2,0	365,0	3,1E-03	1,0	0,0031	0,0062	0,0125
3	3,0	554,0	4,7E-03	1,0	0,0047	0,0142	0,0427
4	4,0	652,0	5,6E-03	1,0	0,0056	0,0223	0,0893
5	5,0	689,0	5,9E-03	1,0	0,0059	0,0295	0,1474
6	6,0	711,0	6,1E-03	1,0	0,0061	0,0365	0,2191
7	7,0	715,0	6,1E-03	1,0	0,0061	0,0428	0,2999
8	8,0	720,0	6,2E-03	1,0	0,0062	0,0493	0,3944
9	9,0	721,0	6,2E-03	1,0	0,0062	0,0555	0,4998
10	10,0	718,0	6,1E-03	1,0	0,0061	0,0615	0,6145
11	12,0	669,0	5,7E-03	2,0	0,0115	0,1374	1,6490
12	14,0	663,0	5,7E-03	2,0	0,0113	0,1589	2,2244
13	16,0	658,0	5,6E-03	2,0	0,0113	0,1802	2,8834
14	18,0	651,0	5,6E-03	2,0	0,0111	0,2006	3,6105
15	20,0	645,0	5,5E-03	2,0	0,0110	0,2208	4,4163
16	22,0	639,0	5,5E-03	2,0	0,0109	0,2406	5,2940
17	25,0	629,0	5,4E-03	3,0	0,0162	0,4038	10,0939
18	30,0	612,0	5,2E-03	5,0	0,0262	0,7857	23,5707
19	35,5	593,0	5,1E-03	5,5	0,0279	0,9910	35,1789
20	41,5	569,0	4,9E-03	6,0	0,0292	1,2126	50,3232
21	45,0	552,0	4,7E-03	3,5	0,0165	0,7441	33,4843
22	50,5	532,0	4,6E-03	5,5	0,0250	1,2647	63,8654
23	55,5	511,0	4,4E-03	5,0	0,0219	1,2136	67,3574
24	70,0	453,0	3,9E-03	14,5	0,0562	3,9353	275,4677
25	81,0	414,0	3,5E-03	11,0	0,0390	3,1571	255,7240
26	90,0	386,0	3,3E-03	9,0	0,0297	2,6760	240,8370
27	100,0	357,0	3,1E-03	10,0	0,0306	3,0555	305,5460
28	110,0	331,0	2,8E-03	10,0	0,0283	3,1162	342,7850
29	120,0	309,0	2,6E-03	10,0	0,0264	3,1736	380,8285
30	130,0	289,0	2,5E-03	10,0	0,0247	3,2155	418,0161
31	140,0	272,0	2,3E-03	10,0	0,0233	3,2592	456,2821
				SOMA	0,5399	33,6616	2981,7589
				σ^2	1635,7159		
				σ_B^2	0,4209		
				TR(min)	62,3		

Experimento: 36

Condições experimentais	Q_a (L/min)	ϕ_B (%v/v)	Q_L (mL/min)	ϕ_P (%v/v)
	3	1	27,3	2

Amostra	t (min)	k (μ S/cm)	C_{KCl} (M)	Δt	C. Δt	t.C. Δt	t ² .C. Δt
Matriz	0,0	112,0	9,6E-04				
1	1,0	173,0	1,5E-03	1,0	0,0015	0,0015	0,0015
2	2,0	407,0	3,5E-03	1,0	0,0035	0,0070	0,0139
3	3,0	621,0	5,3E-03	1,0	0,0053	0,0159	0,0478
4	4,0	725,0	6,2E-03	1,0	0,0062	0,0248	0,0993
5	5,0	775,0	6,6E-03	1,0	0,0066	0,0332	0,1658
6	6,0	794,0	6,8E-03	1,0	0,0068	0,0408	0,2446
7	7,0	804,0	6,9E-03	1,0	0,0069	0,0482	0,3372
8	8,0	801,0	6,9E-03	1,0	0,0069	0,0548	0,4388
9	9,0	800,0	6,8E-03	1,0	0,0068	0,0616	0,5546
10	10,0	795,0	6,8E-03	1,0	0,0068	0,0680	0,6804
11	12,0	745,0	6,4E-03	2,0	0,0128	0,1530	1,8364
12	14,0	736,0	6,3E-03	2,0	0,0126	0,1764	2,4693
13	16,0	728,0	6,2E-03	2,0	0,0125	0,1994	3,1901
14	18,0	720,0	6,2E-03	2,0	0,0123	0,2218	3,9932
15	20,0	710,0	6,1E-03	2,0	0,0122	0,2431	4,8613
16	25,0	688,0	5,9E-03	5,0	0,0294	0,7360	18,4012
17	30,0	665,0	5,7E-03	5,0	0,0285	0,8537	25,6119
18	35,0	640,0	5,5E-03	5,0	0,0274	0,9586	33,5502
19	40,0	617,0	5,3E-03	5,0	0,0264	1,0561	42,2458
20	45,0	590,0	5,0E-03	5,0	0,0252	1,1362	51,1276
21	50,0	565,0	4,8E-03	5,0	0,0242	1,2089	60,4459
22	55,0	542,0	4,6E-03	5,0	0,0232	1,2757	70,1622
23	60,0	518,0	4,4E-03	5,0	0,0222	1,3300	79,8014
24	65,0	496,0	4,2E-03	5,0	0,0212	1,3797	89,6782
25	70,0	474,0	4,1E-03	5,0	0,0203	1,4199	99,3923
26	75,0	456,0	3,9E-03	5,0	0,0195	1,4635	109,7655
27	80,0	437,0	3,7E-03	5,0	0,0187	1,4961	119,6850
28	85,0	419,0	3,6E-03	5,0	0,0179	1,5241	129,5479
29	90,0	403,0	3,4E-03	5,0	0,0172	1,5521	139,6910
30	95,0	387,0	3,3E-03	5,0	0,0166	1,5733	149,4640
31	100,0	372,0	3,2E-03	5,0	0,0159	1,5919	159,1921
32	105,0	364,0	3,1E-03	5,0	0,0156	1,6356	171,7349
33	110,0	346,0	3,0E-03	5,0	0,0148	1,6287	179,1595
34	115,0	334,0	2,9E-03	5,0	0,0143	1,6437	189,0256
35	120,0	321,0	2,7E-03	5,0	0,0137	1,6484	197,8090
36	125,5	311,0	2,7E-03	5,5	0,0146	1,8373	230,5786
37	130,5	301,0	2,6E-03	5,0	0,0129	1,6810	219,3643
38	140,0	284,0	2,4E-03	9,5	0,0231	3,2328	452,5916
39	145,0	275,0	2,4E-03	5,0	0,0118	1,7064	247,4270
				SOMA	0,5942	36,9192	3284,3870
				σ^2	1667,1027		
				σ_{θ}^2	0,4319		
				TR(min)	62,1		

Experimento: 37

Condições experimentais	Q_g (L/min)	ϕ_B (%v/v)	Q_L (mL/min)	ϕ_p (%v/v)
	3	2	109,2	0

Amostra	t (min)	k (μ S/cm)	C_{KCl} (M)	Δt	C. Δt	t.C. Δt	t ² .C. Δt
Matriz	0,0	197,0	1,7E-03				
1	1,0	328,0	2,8E-03	1,0	0,0028	0,0028	0,0028
2	2,0	678,0	5,8E-03	1,0	0,0058	0,0116	0,0232
3	3,0	829,0	7,1E-03	1,0	0,0071	0,0213	0,0639
4	4,0	874,0	7,5E-03	1,0	0,0075	0,0299	0,1197
5	5,0	888,0	7,6E-03	1,0	0,0076	0,0380	0,1900
6	6,0	885,0	7,6E-03	1,0	0,0076	0,0454	0,2727
7	7,0	873,0	7,5E-03	1,0	0,0075	0,0523	0,3661
8	8,0	860,0	7,4E-03	1,0	0,0074	0,0589	0,4711
9	9,0	846,0	7,2E-03	1,0	0,0072	0,0652	0,5865
10	10,0	830,0	7,1E-03	1,0	0,0071	0,0710	0,7104
11	12,0	750,0	6,4E-03	2,0	0,0128	0,1541	1,8487
12	14,0	720,0	6,2E-03	2,0	0,0123	0,1725	2,4156
13	16,0	690,0	5,9E-03	2,0	0,0118	0,1890	3,0236
14	18,5	647,0	5,5E-03	2,5	0,0138	0,2561	4,7380
15	20,0	625,0	5,3E-03	1,5	0,0080	0,1605	3,2095
16	25,0	545,0	4,7E-03	5,0	0,0233	0,5831	14,5766
17	30,0	476,0	4,1E-03	5,0	0,0204	0,6111	18,3328
18	37,0	400,0	3,4E-03	7,0	0,0240	0,8867	32,8073
19	40,0	377,0	3,2E-03	3,0	0,0097	0,3872	15,4878
20	45,0	340,0	2,9E-03	5,0	0,0145	0,6547	29,4634
21	50,0	312,0	2,7E-03	5,0	0,0134	0,6676	33,3790
22	55,0	290,0	2,5E-03	5,0	0,0124	0,6826	37,5407
23	60,0	273,0	2,3E-03	5,0	0,0117	0,7010	42,0575
24	65,0	260,0	2,2E-03	5,0	0,0111	0,7232	47,0087
				SOMA	0,2668	7,2257	288,6954
				σ^2	348,6374		
				σ_{θ}^2	0,4754		
				TR(min)	27,1		

Experimento: 38

Condições experimentais	$Q_a(\text{L/min})$	$\phi_B(\%v/v)$	$Q_L(\text{mL/min})$	$\phi_D(\%v/v)$
	3	2	109,2	2

Amostra	t (min)	k ($\mu\text{S/cm}$)	C_{KCl} (M)	Δt	C. Δt	t.C. Δt	t ² .C. Δt
Matriz	0,0	165,0	1,4E-03				
1	1,0	318,0	2,7E-03	1,0	0,0027	0,0027	0,0027
2	2,0	627,0	5,4E-03	1,0	0,0054	0,0107	0,0215
3	3,0	727,0	6,2E-03	1,0	0,0062	0,0187	0,0560
4	4,0	759,0	6,5E-03	1,0	0,0065	0,0260	0,1039
5	5,0	766,0	6,6E-03	1,0	0,0066	0,0328	0,1639
6	6,0	759,0	6,5E-03	1,0	0,0065	0,0390	0,2339
7	7,0	749,0	6,4E-03	1,0	0,0064	0,0449	0,3141
8	8,0	734,0	6,3E-03	1,0	0,0063	0,0503	0,4021
9	9,0	724,0	6,2E-03	1,0	0,0062	0,0558	0,5019
10	10,0	709,0	6,1E-03	1,0	0,0061	0,0607	0,6068
11	12,0	656,0	5,6E-03	2,0	0,0112	0,1347	1,6170
12	14,0	633,0	5,4E-03	2,0	0,0108	0,1517	2,1237
13	16,0	609,0	5,2E-03	2,0	0,0104	0,1668	2,6687
14	19,0	571,0	4,9E-03	3,0	0,0147	0,2786	5,2926
15	21,5	539,0	4,6E-03	2,5	0,0115	0,2480	5,3311
16	25,5	486,0	4,2E-03	4,0	0,0166	0,4243	10,8189
17	30,0	430,0	3,7E-03	4,5	0,0166	0,4968	14,9050
18	35,0	378,0	3,2E-03	5,0	0,0162	0,5662	19,8156
19	40,0	330,0	2,8E-03	5,0	0,0141	0,5649	22,5950
20	46,0	294,0	2,5E-03	6,0	0,0151	0,6945	31,9465
21	50,0	274,0	2,3E-03	4,0	0,0094	0,4690	23,4509
22	55,0	254,0	2,2E-03	5,0	0,0109	0,5978	32,8804
23	60,0	238,0	2,0E-03	5,0	0,0102	0,6111	36,6655
24	65,0	225,0	1,9E-03	5,0	0,0096	0,6259	40,6806
25	70,0	215,0	1,8E-03	5,0	0,0092	0,6440	45,0830
				SOMA	0,2454	7,0157	298,2813
				σ^2	398,1054		
				σ_{θ}^2	0,4869		
				TR(min)	28,6		

Experimento: 39

Condições experimentais	$Q_g(\text{L/min})$	$\phi_B(\%v/v)$	$Q_L(\text{mL/min})$	$\phi_P(\%v/v)$
	3	2	54,6	0

Amostra	t (min)	k ($\mu\text{S/cm}$)	C_{KCl} (M)	Δt	C. Δt	t.C. Δt	t ² .C. Δt
Matriz	0,0	191,0	1,6E-03				
1	2,0	689,0	5,9E-03	2,0	0,0118	0,0236	0,0472
2	3,0	816,0	7,0E-03	1,0	0,0070	0,0210	0,0629
3	4,0	870,0	7,4E-03	1,0	0,0074	0,0298	0,1191
4	5,0	885,0	7,6E-03	1,0	0,0076	0,0379	0,1894
5	6,0	885,0	7,6E-03	1,0	0,0076	0,0454	0,2727
6	7,0	884,0	7,6E-03	1,0	0,0076	0,0530	0,3707
7	8,0	876,0	7,5E-03	1,0	0,0075	0,0600	0,4798
8	9,0	868,0	7,4E-03	1,0	0,0074	0,0669	0,6017
9	10,0	862,0	7,4E-03	1,0	0,0074	0,0738	0,7378
10	12,0	835,0	7,1E-03	2,0	0,0143	0,1715	2,0582
11	14,0	820,0	7,0E-03	2,0	0,0140	0,1965	2,7511
12	17,0	796,0	6,8E-03	3,0	0,0204	0,3474	5,9066
13	18,0	788,0	6,7E-03	1,0	0,0067	0,1214	2,1851
14	20,0	773,0	6,6E-03	2,0	0,0132	0,2646	5,2927
15	25,5	732,0	6,3E-03	5,5	0,0345	0,8787	22,4059
16	30,0	672,0	5,8E-03	4,5	0,0259	0,7764	23,2934
17	33,0	655,0	5,6E-03	3,0	0,0168	0,5550	18,3147
18	40,0	615,0	5,3E-03	7,0	0,0368	1,4738	58,9524
19	44,0	583,0	5,0E-03	4,0	0,0200	0,8782	38,6405
20	50,0	533,0	4,6E-03	6,0	0,0274	1,3685	68,4269
21	56,0	495,0	4,2E-03	6,0	0,0254	1,4235	79,7152
22	61,0	460,0	3,9E-03	5,0	0,0197	1,2008	73,2480
23	65,0	435,0	3,7E-03	4,0	0,0149	0,9680	62,9194
24	70,0	405,0	3,5E-03	5,0	0,0173	1,2132	84,9238
25	75,0	384,0	3,3E-03	5,0	0,0164	1,2325	92,4341
26	80,5	360,0	3,1E-03	5,5	0,0169	1,3642	109,8159
27	90,0	340,0	2,9E-03	9,5	0,0276	2,4880	223,9216
				SOMA	0,4397	17,3335	978,0869
				σ^2	670,3545		
				σ_0^2	0,4313		
				TR(min)	39,4		

Experimento: 40

Condições experimentais	Q_a (L/min)	ϕ_B (%v/v)	Q_L (mL/min)	ϕ_D (%v/v)
	3	2	54,6	2

Amostra	t (min)	k (μ S/cm)	C_{KCl} (M)	Δt	C. Δt	t.C. Δt	t ² .C. Δt
Matriz	0,0	165,0	1,4E-03				
1	1,0	227,0	1,9E-03	1,0	0,0019	0,0019	0,0019
2	2,0	465,0	4,0E-03	1,0	0,0040	0,0080	0,0159
3	3,0	641,0	5,5E-03	1,0	0,0055	0,0165	0,0494
4	4,0	711,0	6,1E-03	1,0	0,0061	0,0243	0,0974
5	5,0	738,0	6,3E-03	1,0	0,0063	0,0316	0,1579
6	6,0	752,0	6,4E-03	1,0	0,0064	0,0386	0,2317
7	7,0	755,0	6,5E-03	1,0	0,0065	0,0452	0,3166
8	8,0	751,0	6,4E-03	1,0	0,0064	0,0514	0,4114
9	9,0	746,0	6,4E-03	1,0	0,0064	0,0575	0,5172
10	10,0	738,0	6,3E-03	1,0	0,0063	0,0632	0,6316
11	12,0	686,0	5,9E-03	2,0	0,0117	0,1409	1,6909
12	14,0	675,0	5,8E-03	2,0	0,0116	0,1618	2,2646
13	16,0	663,0	5,7E-03	2,0	0,0113	0,1816	2,9053
14	18,0	650,0	5,6E-03	2,0	0,0111	0,2003	3,6049
15	20,0	639,0	5,5E-03	2,0	0,0109	0,2188	4,3752
16	25,0	609,0	5,2E-03	5,0	0,0261	0,6515	16,2883
17	30,0	576,0	4,9E-03	5,0	0,0246	0,7395	22,1842
18	35,0	540,0	4,6E-03	5,0	0,0231	0,8088	28,3079
19	40,0	506,0	4,3E-03	5,0	0,0217	0,8661	34,6457
20	45,0	473,0	4,0E-03	5,0	0,0202	0,9109	40,9887
21	50,0	443,0	3,8E-03	5,0	0,0190	0,9479	47,3939
22	55,0	416,0	3,6E-03	5,0	0,0178	0,9791	53,8514
23	60,0	392,0	3,4E-03	5,0	0,0168	1,0065	60,3903
24	65,0	369,0	3,2E-03	5,0	0,0158	1,0264	66,7162
25	70,0	349,0	3,0E-03	5,0	0,0149	1,0454	73,1813
26	75,0	333,0	2,9E-03	5,0	0,0143	1,0688	80,1577
27	80,0	317,0	2,7E-03	5,0	0,0136	1,0852	86,8196
28	85,0	303,0	2,6E-03	5,0	0,0130	1,1021	93,6826
29	90,0	292,0	2,5E-03	5,0	0,0125	1,1246	101,2153
30	95,0	280,0	2,4E-03	5,0	0,0120	1,1383	108,1393
31	100,0	270,0	2,3E-03	5,0	0,0116	1,1554	115,5426
32	105,0	262,0	2,2E-03	5,0	0,0112	1,1773	123,6113
				SOMA	0,4005	18,0754	1170,3885
				σ^2	885,5538		
				σ_B^2	0,4349		
				TR(min)	45,1		

Experimento: 41

Condições experimentais	Q_a (L/min)	ϕ_B (%v/v)	Q_L (mL/min)	ϕ_P (%v/v)
	3	2	27,3	0

Amostra	t (min)	k (μ S/cm)	C_{KCl} (M)	Δt	C. Δt	t.C. Δt	t ² .C. Δt
Matriz	0,0	202,0	1,7E-03				
1	1,0	264,0	2,3E-03	1,0	0,0023	0,0023	0,0023
2	2,0	485,0	4,2E-03	1,0	0,0042	0,0083	0,0166
3	3,0	805,0	6,9E-03	1,0	0,0069	0,0207	0,0620
4	5,0	902,0	7,7E-03	2,0	0,0154	0,0772	0,3860
5	6,0	916,0	7,8E-03	1,0	0,0078	0,0470	0,2822
6	7,0	924,0	7,9E-03	1,0	0,0079	0,0554	0,3875
7	8,0	922,0	7,9E-03	1,0	0,0079	0,0631	0,5050
8	10,0	915,0	7,8E-03	2,0	0,0157	0,1566	1,5662
9	12,0	841,0	7,2E-03	2,0	0,0144	0,1727	2,0730
10	14,5	835,0	7,1E-03	2,5	0,0179	0,2591	3,7564
11	16,5	828,0	7,1E-03	2,0	0,0142	0,2339	3,8587
12	19,0	821,0	7,0E-03	2,5	0,0176	0,3338	6,3416
13	21,0	814,0	7,0E-03	2,0	0,0139	0,2926	6,1447
14	25,0	801,0	6,9E-03	4,0	0,0274	0,6856	17,1388
15	33,0	776,0	6,6E-03	8,0	0,0531	1,7534	57,8613
16	40,0	753,0	6,4E-03	7,0	0,0451	1,8045	72,1808
17	45,0	736,0	6,3E-03	5,0	0,0315	1,4173	63,7795
18	50,0	719,0	6,2E-03	5,0	0,0308	1,5384	76,9214
19	55,0	703,0	6,0E-03	5,0	0,0301	1,6546	91,0037
20	60,0	687,0	5,9E-03	5,0	0,0294	1,7640	105,8370
21	72,5	643,0	5,5E-03	12,5	0,0688	4,9873	361,5809
22	81,0	612,0	5,2E-03	8,5	0,0445	3,6063	292,1116
23	95,0	562,0	4,8E-03	14,0	0,0673	6,3973	607,7431
24	103,0	533,0	4,6E-03	8,0	0,0365	3,7589	387,1686
25	110,0	510,0	4,4E-03	7,0	0,0306	3,3610	369,7107
26	123,0	482,0	4,1E-03	13,0	0,0536	6,5964	811,3515
27	131,0	460,0	3,9E-03	8,0	0,0315	4,1260	540,5039
28	148,0	420,0	3,6E-03	17,0	0,0611	9,0442	1338,5361
29	156,0	403,0	3,4E-03	8,0	0,0276	4,3046	671,5103
				SOMA	0,8149	58,5223	5890,3216
				σ^2	2070,9205		
				σ_{θ}^2	0,4016		
				TR(min)	71,8		

Experimento: 42

Condições experimentais	Q_a (L/min)	ϕ_B (%v/v)	Q_L (mL/min)	ϕ_P (%v/v)
	3	2	27,3	2

Amostra	t (min)	k (μ S/cm)	C_{KCl} (M)	Δt	C. Δt	t.C. Δt	t ² .C. Δt
Matriz	0,0	164,0	1,4E-03				
1	1,0	241,0	2,1E-03	1,0	0,0021	0,0021	0,0021
2	2,0	526,0	4,5E-03	1,0	0,0045	0,0090	0,0180
3	3,0	692,0	5,9E-03	1,0	0,0059	0,0178	0,0533
4	4,0	747,0	6,4E-03	1,0	0,0064	0,0256	0,1023
5	5,0	774,0	6,6E-03	1,0	0,0066	0,0331	0,1656
6	6,0	785,0	6,7E-03	1,0	0,0067	0,0403	0,2419
7	7,0	788,0	6,7E-03	1,0	0,0067	0,0472	0,3305
8	9,0	784,0	6,7E-03	2,0	0,0134	0,1208	1,0870
9	10,0	780,0	6,7E-03	1,0	0,0067	0,0668	0,6676
10	12,0	728,0	6,2E-03	2,0	0,0125	0,1495	1,7945
11	14,0	722,0	6,2E-03	2,0	0,0124	0,1730	2,4223
12	16,0	716,0	6,1E-03	2,0	0,0123	0,1961	3,1376
13	18,0	711,0	6,1E-03	2,0	0,0122	0,2191	3,9432
14	20,0	705,0	6,0E-03	2,0	0,0121	0,2414	4,8271
15	25,0	690,0	5,9E-03	5,0	0,0295	0,7382	18,4547
16	30,0	677,0	5,8E-03	5,0	0,0290	0,8691	26,0741
17	35,0	662,0	5,7E-03	5,0	0,0283	0,9915	34,7034
18	40,0	649,0	5,6E-03	5,0	0,0278	1,1109	44,4368
19	45,0	636,0	5,4E-03	5,0	0,0272	1,2248	55,1138
20	50,0	622,0	5,3E-03	5,0	0,0266	1,3309	66,5440
21	55,0	608,0	5,2E-03	5,0	0,0260	1,4310	78,7059
22	60,0	593,0	5,1E-03	5,0	0,0254	1,5226	91,3557
23	65,0	578,0	4,9E-03	5,0	0,0247	1,6078	104,5040
24	70,0	563,0	4,8E-03	5,0	0,0241	1,6865	118,0546
25	75,0	547,0	4,7E-03	5,0	0,0234	1,7556	131,6704
26	80,0	530,0	4,5E-03	5,0	0,0227	1,8144	145,1558
27	85,0	514,0	4,4E-03	5,0	0,0220	1,8697	158,9203
28	90,0	498,0	4,3E-03	5,0	0,0213	1,9180	172,6207
29	95,0	482,0	4,1E-03	5,0	0,0206	1,9595	186,1541
30	100,0	466,0	4,0E-03	5,0	0,0199	1,9942	199,4180
31	105,0	453,0	3,9E-03	5,0	0,0194	2,0355	213,7250
32	110,0	439,0	3,8E-03	5,0	0,0188	2,0665	227,3151
33	115,0	424,0	3,6E-03	5,0	0,0181	2,0866	239,9606
34	120,0	414,0	3,5E-03	5,0	0,0177	2,1260	255,1181
35	125,0	402,0	3,4E-03	5,0	0,0172	2,1504	268,7971
36	130,0	390,0	3,3E-03	5,0	0,0167	2,1696	282,0524
37	136,5	376,0	3,2E-03	6,5	0,0209	2,8552	389,7400
38	140,0	368,0	3,1E-03	3,5	0,0110	1,5433	216,0630
39	145,0	358,0	3,1E-03	5,0	0,0153	2,2214	322,1050
40	150,0	348,0	3,0E-03	5,0	0,0149	2,2338	335,0736
41	155,0	339,0	2,9E-03	5,0	0,0145	2,2486	348,5311
				SOMA	0,7036	48,9033	4749,1605
				σ^2	1918,8810		
				σ_{θ}^2	0,3972		
				TR(min)	69,5		

Experimento: 43

Condições experimentais	Q_a (L/min)	ϕ_B (%v/v)	Q_L (mL/min)	ϕ_P (%v/v)
	2	1,5	109,2	0

Amostra	t (min)	k (μ S/cm)	C_{KCl} (M)	Δt	C. Δt	t.C. Δt	t ² .C. Δt
Matriz	0,0	115,0	9,8E-04				
1	1,0	298,0	2,6E-03	1,0	0,0026	0,0026	0,0026
2	2,0	589,0	5,0E-03	1,0	0,0050	0,0101	0,0202
3	3,0	709,0	6,1E-03	1,0	0,0061	0,0182	0,0546
4	4,0	731,0	6,3E-03	1,0	0,0063	0,0250	0,1001
5	5,0	726,0	6,2E-03	1,0	0,0062	0,0311	0,1553
6	6,0	716,0	6,1E-03	1,0	0,0061	0,0368	0,2206
7	7,0	701,0	6,0E-03	1,0	0,0060	0,0420	0,2940
8	8,0	677,0	5,8E-03	1,0	0,0058	0,0464	0,3708
9	9,0	657,0	5,6E-03	1,0	0,0056	0,0506	0,4555
10	10,0	637,0	5,5E-03	1,0	0,0055	0,0545	0,5452
11	12,0	612,0	5,2E-03	2,0	0,0105	0,1257	1,5085
12	14,0	580,0	5,0E-03	2,0	0,0099	0,1390	1,9459
13	16,0	544,0	4,7E-03	2,0	0,0093	0,1490	2,3838
14	18,0	514,0	4,4E-03	2,0	0,0088	0,1584	2,8507
15	20,0	487,0	4,2E-03	2,0	0,0083	0,1667	3,3345
16	25,0	424,0	3,6E-03	5,0	0,0181	0,4536	11,3403
17	31,0	368,0	3,1E-03	6,0	0,0189	0,5858	18,1606
18	35,0	340,0	2,9E-03	4,0	0,0116	0,4074	14,2588
19	40,0	307,0	2,6E-03	5,0	0,0131	0,5255	21,0202
20	46,0	278,0	2,4E-03	6,0	0,0143	0,6567	30,2079
21	50,0	261,0	2,2E-03	4,0	0,0089	0,4468	22,3382
22	55,0	198,0	1,7E-03	5,0	0,0085	0,4660	25,6312
23	60,0	184,0	1,6E-03	5,0	0,0079	0,4724	28,3465
24	65,0	175,0	1,5E-03	5,0	0,0075	0,4868	31,6405
				SOMA	0,2108	5,5570	217,1865
				σ^2	335,4433		
				σ_B^2	0,4829		
				TR(min)	26,4		

Experimento: 44

Condições experimentais	Q_a (L/min)	ϕ_B (%v/v)	Q_L (mL/min)	ϕ_p (%v/v)
	1	1,5	109,2	0

Amostra	t (min)	k (μ S/cm)	C_{KCl} (M)	Δt	C. Δt	t.C. Δt	t ² .C. Δt
Matriz	0,0	168,0	1,4E-03				
1	2,0	267,0	2,3E-03	2,0	0,0046	0,0091	0,0183
2	3,0	516,0	4,4E-03	1,0	0,0044	0,0132	0,0397
3	4,0	682,0	5,8E-03	1,0	0,0058	0,0233	0,0934
4	5,0	739,0	6,3E-03	1,0	0,0063	0,0316	0,1581
5	6,0	764,0	6,5E-03	1,0	0,0065	0,0392	0,2354
6	7,0	767,0	6,6E-03	1,0	0,0066	0,0460	0,3217
7	8,0	761,0	6,5E-03	1,0	0,0065	0,0521	0,4168
8	9,0	752,0	6,4E-03	1,0	0,0064	0,0579	0,5213
9	10,0	729,0	6,2E-03	1,0	0,0062	0,0624	0,6239
10	12,0	691,0	5,9E-03	2,0	0,0118	0,1419	1,7033
11	14,0	659,0	5,6E-03	2,0	0,0113	0,1579	2,2110
12	16,5	613,0	5,2E-03	2,5	0,0131	0,2164	3,5709
13	18,0	588,0	5,0E-03	1,5	0,0075	0,1359	2,4458
14	20,0	557,0	4,8E-03	2,0	0,0095	0,1907	3,8138
15	25,0	481,0	4,1E-03	5,0	0,0206	0,5146	12,8648
16	30,0	420,0	3,6E-03	5,0	0,0180	0,5392	16,1760
17	35,0	370,0	3,2E-03	5,0	0,0158	0,5542	19,3962
18	40,0	333,0	2,9E-03	5,0	0,0143	0,5700	22,8004
19	45,0	302,0	2,6E-03	5,0	0,0129	0,5816	26,1704
20	50,0	277,0	2,4E-03	5,0	0,0119	0,5927	29,6345
21	55,0	257,0	2,2E-03	5,0	0,0110	0,6049	33,2688
22	60,0	199,0	1,7E-03	5,0	0,0085	0,5110	30,6573
23	65,0	184,0	1,6E-03	5,0	0,0079	0,5118	33,2677
				SOMA	0,2276	6,1577	240,4095
				σ^2	324,2298		
				σ_{θ}^2	0,4428		
				TR(min)	27,1		

Experimento: 45

Condições experimentais	Q_a (L/min)	ϕ_B (%v/v)	Q_L (mL/min)	ϕ_p (%v/v)
	2	1,5	54,6	0

Amostra	t (min)	k (μ S/cm)	C_{KCl} (M)	Δt	C. Δt	t.C. Δt	t ² .C. Δt
Matriz	0,0	129,0	1,1E-03				
1	1,0	298,0	2,6E-03	1,0	0,0026	0,0026	0,0026
2	2,0	571,0	4,9E-03	1,0	0,0049	0,0098	0,0195
3	3,0	720,0	6,2E-03	1,0	0,0062	0,0185	0,0555
4	4,0	774,0	6,6E-03	1,0	0,0066	0,0265	0,1060
5	5,0	784,0	6,7E-03	1,0	0,0067	0,0336	0,1678
6	6,0	783,0	6,7E-03	1,0	0,0067	0,0402	0,2413
7	7,0	781,0	6,7E-03	1,0	0,0067	0,0468	0,3275
8	8,0	778,0	6,7E-03	1,0	0,0067	0,0533	0,4262
9	9,0	775,0	6,6E-03	1,0	0,0066	0,0597	0,5373
10	10,0	764,0	6,5E-03	1,0	0,0065	0,0654	0,6539
11	12,0	729,0	6,2E-03	2,0	0,0125	0,1497	1,7969
12	14,0	712,0	6,1E-03	2,0	0,0122	0,1706	2,3888
13	16,0	698,0	6,0E-03	2,0	0,0119	0,1912	3,0587
14	18,0	681,0	5,8E-03	2,0	0,0117	0,2098	3,7769
15	20,0	665,0	5,7E-03	2,0	0,0114	0,2277	4,5532
16	25,0	620,0	5,3E-03	5,0	0,0265	0,6633	16,5825
17	30,0	577,0	4,9E-03	5,0	0,0247	0,7408	22,2227
18	35,0	534,0	4,6E-03	5,0	0,0229	0,7998	27,9934
19	40,0	495,0	4,2E-03	5,0	0,0212	0,8473	33,8925
20	45,0	464,0	4,0E-03	5,0	0,0199	0,8935	40,2088
21	50,0	431,0	3,7E-03	5,0	0,0184	0,9222	46,1101
22	55,0	358,0	3,1E-03	5,0	0,0153	0,8426	46,3433
23	60,0	325,0	2,8E-03	5,0	0,0139	0,8345	50,0685
24	65,0	320,0	2,7E-03	5,0	0,0137	0,8901	57,8569
25	70,0	296,0	2,5E-03	5,0	0,0127	0,8867	62,0678
26	75,0	270,0	2,3E-03	5,0	0,0116	0,8666	64,9927
27	80,0	257,0	2,2E-03	5,0	0,0110	0,8798	70,3869
28	90,0	243,0	2,1E-03	10,0	0,0208	1,8718	168,4611
29	100,0	257,0	2,2E-03	10,0	0,0220	2,1996	219,9589
30	110,0	245,0	2,1E-03	10,0	0,0210	2,3066	253,7230
31	120,0	181,3	1,6E-03	10,0	0,0155	1,8620	223,4440
32	130,0	178,5	1,5E-03	10,0	0,0153	1,9860	258,1864
				SOMA	0,4261	21,5985	1680,6114
				σ^2	1374,7175		
				σ_0^2	0,5349		
				TR(min)	50,7		

Experimento: 46

Condições experimentais				Q_a (L/min)	ϕ_B (%v/v)	Q_L (mL/min)	ϕ_p (%v/v)
				1	1,5	54,6	0
Amostra	t (min)	k (μ S/cm)	C_{KCl} (M)	Δt	C. Δt	t.C. Δt	t ² .C. Δt
Matriz	0,0	131,3	1,1E-03				
1	1,0	202,0	1,7E-03	1,0	0,0017	0,0017	0,0017
2	2,0	493,0	4,2E-03	1,0	0,0042	0,0084	0,0169
3	3,0	687,0	5,9E-03	1,0	0,0059	0,0176	0,0529
4	4,0	762,0	6,5E-03	1,0	0,0065	0,0261	0,1043
5	5,0	793,0	6,8E-03	1,0	0,0068	0,0339	0,1697
6	6,0	804,0	6,9E-03	1,0	0,0069	0,0413	0,2477
7	7,0	804,0	6,9E-03	1,0	0,0069	0,0482	0,3372
8	8,0	796,0	6,8E-03	1,0	0,0068	0,0545	0,4360
9	9,0	783,0	6,7E-03	1,0	0,0067	0,0603	0,5428
10	10,0	780,0	6,7E-03	1,0	0,0067	0,0668	0,6676
11	12,0	754,0	6,5E-03	2,0	0,0129	0,1549	1,8585
12	14,0	740,0	6,3E-03	2,0	0,0127	0,1773	2,4827
13	16,0	725,0	6,2E-03	2,0	0,0124	0,1986	3,1770
14	18,0	709,0	6,1E-03	2,0	0,0121	0,2185	3,9321
15	20,0	692,0	5,9E-03	2,0	0,0118	0,2369	4,7381
16	25,0	653,0	5,6E-03	5,0	0,0279	0,6986	17,4651
17	30,0	609,0	5,2E-03	5,0	0,0261	0,7818	23,4552
18	35,0	564,0	4,8E-03	5,0	0,0241	0,8447	29,5661
19	40,0	525,0	4,5E-03	5,0	0,0225	0,8987	35,9466
20	45,0	487,0	4,2E-03	5,0	0,0208	0,9378	42,2019
21	50,0	457,0	3,9E-03	5,0	0,0196	0,9778	48,8916
22	55,0	428,0	3,7E-03	5,0	0,0183	1,0074	55,4048
23	60,0	406,0	3,5E-03	5,0	0,0174	1,0425	62,5471
24	65,0	383,0	3,3E-03	5,0	0,0164	1,0653	69,2475
25	70,0	361,0	3,1E-03	5,0	0,0154	1,0814	75,6975
26	80,5	327,0	2,8E-03	10,5	0,0294	2,3656	190,4308
27	85,0	314,0	2,7E-03	4,5	0,0121	1,0279	87,3753
28	95,0	289,0	2,5E-03	10,0	0,0247	2,3498	223,2305
29	105,0	268,0	2,3E-03	10,0	0,0229	2,4084	252,8843
30	115,0	209,0	1,8E-03	10,0	0,0179	2,0571	236,5650
31	125,0	194,0	1,7E-03	10,0	0,0166	2,0755	259,4360
				SOMA	0,4532	22,9654	1729,1106
				σ^2	1247,5882		
				σ_0^2	0,4859		
				TR(min)	50,7		

Experimento: 47

Condições experimentais	Q_a (L/min)	ϕ_B (%v/v)	Q_L (mL/min)	ϕ_P (%v/v)
	2	1,5	27,3	0

Amostra	t (min)	k (μ S/cm)	C_{KCl} (M)	Δt	C. Δt	t.C. Δt	t ² .C. Δt
Matriz	0,0	135,0	1,2E-03				
1	1,0	187,0	1,6E-03	1,0	0,0016	0,0016	0,0016
2	2,0	492,0	4,2E-03	1,0	0,0042	0,0084	0,0168
3	3,0	658,0	5,6E-03	1,0	0,0056	0,0169	0,0507
4	4,0	727,0	6,2E-03	1,0	0,0062	0,0249	0,0996
5	5,0	751,0	6,4E-03	1,0	0,0064	0,0321	0,1607
6	6,0	763,0	6,5E-03	1,0	0,0065	0,0392	0,2351
7	7,0	764,0	6,5E-03	1,0	0,0065	0,0458	0,3204
8	8,0	765,0	6,5E-03	1,0	0,0065	0,0524	0,4190
9	9,0	764,0	6,5E-03	1,0	0,0065	0,0587	0,5283
10	10,0	762,0	6,2E-03	1,0	0,0062	0,0621	0,6214
11	12,0	726,0	6,2E-03	2,0	0,0123	0,1477	1,7723
12	14,0	719,0	6,1E-03	2,0	0,0122	0,1706	2,3888
13	16,0	712,0	6,0E-03	2,0	0,0121	0,1931	3,0894
14	18,0	705,0	6,0E-03	2,0	0,0119	0,2148	3,8656
15	20,0	697,0	5,7E-03	2,0	0,0114	0,2287	4,5738
16	25,0	668,0	5,5E-03	5,0	0,0277	0,6922	17,3046
17	30,0	647,0	5,5E-03	5,0	0,0275	0,8242	24,7261
18	35,0	642,0	5,3E-03	5,0	0,0263	0,9196	32,1872
19	41,5	614,0	4,9E-03	6,5	0,0317	1,3137	54,5168
20	45,0	569,0	5,0E-03	3,5	0,0174	0,7832	35,2434
21	50,0	581,0	4,8E-03	5,0	0,0240	1,2004	60,0180
22	55,0	561,0	4,6E-03	5,0	0,0232	1,2733	70,0327
23	60,0	541,0	4,3E-03	5,0	0,0215	1,2915	77,4906
24	70,0	503,0	4,3E-03	10,0	0,0431	3,0135	210,9466
25	80,0	472,0	4,0E-03	10,0	0,0404	3,2318	258,5416
26	90,0	441,0	3,8E-03	10,0	0,0377	3,3970	305,7258
27	100,0	414,0	3,5E-03	10,0	0,0354	3,5433	354,3307
28	110,5	391,0	3,3E-03	10,5	0,0351	3,8827	429,0413
29	120,0	371,0	3,2E-03	9,5	0,0302	3,6198	434,3786
30	130,0	351,0	3,0E-03	10,0	0,0300	3,9053	507,6943
31	140,0	338,0	2,9E-03	10,0	0,0289	4,0500	566,9976
32	150,0	310,0	2,7E-03	10,0	0,0265	3,9798	596,9702
33	161,0	296,0	2,5E-03	11,0	0,0279	4,4866	722,3449
34	171,0	282,0	2,4E-03	10,0	0,0241	4,1272	705,7482
35	180,0	280,0	2,4E-03	9,0	0,0216	3,8822	698,8018
36	200,0	260,0	2,2E-03	20,0	0,0445	8,9011	1780,2123
				SOMA	0,7411	63,6153	7961,3965
				σ^2	3374,0942		
				σ_{θ}^2	0,4579		
				TR(min)	85,8		

Experimento: 48

Condições experimentais	Q_a (L/min)	ϕ_B (%v/v)	Q_L (mL/min)	ϕ_p (%v/v)
	1	1,5	27,3	0

Amostra	t (min)	k (μ S/cm)	C_{KCl} (M)	Δt	C. Δt	t.C. Δt	t ² .C. Δt
Matriz	0,0	148,0	1,3E-03				
1	1,0	209,0	1,8E-03	1,0	0,0018	0,0018	0,0018
2	2,0	499,0	4,3E-03	1,0	0,0043	0,0085	0,0171
3	3,0	692,0	5,9E-03	1,0	0,0059	0,0178	0,0533
4	4,0	780,0	6,7E-03	1,0	0,0067	0,0267	0,1068
5	5,0	831,0	7,1E-03	1,0	0,0071	0,0356	0,1778
6	6,0	844,0	7,2E-03	1,0	0,0072	0,0433	0,2600
7	7,0	856,0	7,3E-03	1,0	0,0073	0,0513	0,3590
8	8,0	838,0	7,2E-03	1,0	0,0072	0,0574	0,4590
9	9,0	830,0	7,1E-03	1,0	0,0071	0,0639	0,5754
10	10,0	823,0	7,0E-03	1,0	0,0070	0,0704	0,7044
11	12,0	833,0	7,1E-03	2,0	0,0143	0,1711	2,0533
12	14,0	826,0	7,1E-03	2,0	0,0141	0,1979	2,7712
13	16,0	819,0	7,0E-03	2,0	0,0140	0,2243	3,5889
14	18,0	811,0	6,9E-03	2,0	0,0139	0,2499	4,4978
15	20,0	804,0	6,9E-03	2,0	0,0138	0,2752	5,5050
16	25,0	786,0	6,7E-03	5,0	0,0336	0,8409	21,0223
17	30,0	767,0	6,6E-03	5,0	0,0328	0,9847	29,5404
18	35,0	748,0	6,4E-03	5,0	0,0320	1,1203	39,2117
19	40,0	729,0	6,2E-03	5,0	0,0312	1,2479	49,9144
20	45,0	709,0	6,1E-03	5,0	0,0303	1,3653	61,4398
21	51,0	682,0	5,8E-03	6,0	0,0350	1,7861	91,0929
22	56,0	660,0	5,6E-03	5,0	0,0282	1,5817	88,5724
23	60,0	642,0	5,5E-03	4,0	0,0220	1,3187	79,1236
24	70,0	598,0	5,1E-03	10,0	0,0512	3,5827	250,7874
25	80,0	557,0	4,8E-03	10,0	0,0477	3,8138	305,1010
26	90,0	519,0	4,4E-03	10,0	0,0444	3,9978	359,7997
27	100,0	487,0	4,2E-03	10,0	0,0417	4,1681	416,8093
28	110,0	456,0	3,9E-03	10,0	0,0390	4,2931	472,2355
29	120,0	430,0	3,7E-03	10,0	0,0368	4,4163	529,9555
30	130,0	407,0	3,5E-03	10,0	0,0348	4,5284	588,6939
31	140,5	382,0	3,3E-03	10,5	0,0343	4,8232	677,6630
32	150,0	366,0	3,1E-03	9,5	0,0298	4,4638	669,5695
33	160,0	346,0	3,0E-03	10,0	0,0296	4,7381	758,0965
34	170,0	331,0	2,8E-03	10,0	0,0283	4,8160	818,7179
35	180,0	318,0	2,7E-03	10,0	0,0272	4,8990	881,8213
36	190,0	305,0	2,6E-03	10,0	0,0261	4,9598	942,3571
				SOMA	0,8479	69,2408	8152,6561
				σ^2	2946,6016		
				σ_0^2	0,4419		
				TR(min)	81,7		

APÊNDICE B - Procedimento para Análise da DQO

Baseado no método padrão 5220 D do SMEWW (CLESCERI et al, 1998).

1 - PREPARO DA SOLUÇÃO PADRÃO DE HIDROGENOFTALATO DE POTÁSSIO (KHP), $\text{HOOC}_6\text{H}_4\text{COOK}$:

- Secar o padrão de KHP recém-pulverizado em estufa, numa temperatura de 110° C, até peso constante, deixando-o resfriar em dessecador;
- Dissolver 425 mg de KHP em água destilada e diluir a 1000 mL. O KHP tem uma DBO teórica de 1,176 mg de O_2 /mg. A solução obtida tem uma DBO teórica de 500 mg O_2 /L. Esta solução é estável por 3 meses quando armazenada em refrigerador e não apresentar deterioração bacteriológica;
- Preparar os padrões intermediários a partir desta solução estoque;
- Em caso de faixas de DQO maiores do que 500mg/L, preparar a solução estoque utilizando quantidades proporcionais de KHP.

2 - CONSTRUÇÃO DA CURVA DE CALIBRAÇÃO:

- Preparar pelo menos cinco padrões em pontos dentro da faixa de medição a ser utilizada. Exemplo: Faixa de 100 a 500mg/L;
- Preparar padrões de: 100, 200, 300, 400, 500 mg/L;
- Nas cubetas vazias (6 cubetas) colocar nesta ordem:
 - 0,3 mL da solução A (Padrão Merck para determinação de DQO);
 - 2,3 mL da solução B (Padrão Merck para determinação de DQO);
 - 3,0 mL da amostra (ou padrão), exceto na sexta cubeta, a qual receberá 3,0 mL de água destilada (branco);
- Fechar bem os tubos para não ocorrer vazamento e colocar no Termoreator TR-420 da Merck, numa temperatura de 148 – 150 °C, durante 2 horas. Após este período, remover as cubetas do termoreator;
- 10 (dez) minutos depois, homogeneizar as cubetas por meio de agitação e deixá-las em repouso até atingir a temperatura ambiente;
- Transferir parte do conteúdo das cubetas de digestão para as cubetas do espectrofotômetro;
- Proceder as leituras a 600 nm, descontando o valor do branco e construir a curva de calibração.

3 – ANÁLISE DE AMOSTRAS REAIS:

A amostra a ser analisada deve seguir os mesmos passos da análise dos padrões, com os mesmos volumes de reagentes, etc.

O resultado da leitura da amostra em absorvância deve ser usado para se obter a DQO equivalente usando a curva de calibração.

A curva de calibração representada na Figura 45 foi obtida nas seguintes condições:

- Espectrofotômetro Micronal B 572;
- Padrões de biftalato de potássio (grau de pureza: “padrão primário”) da Merck;
- Cubetas de vidro comum com percurso ótico de 10 mm;
- Comprimento de onda igual a 600 nm.

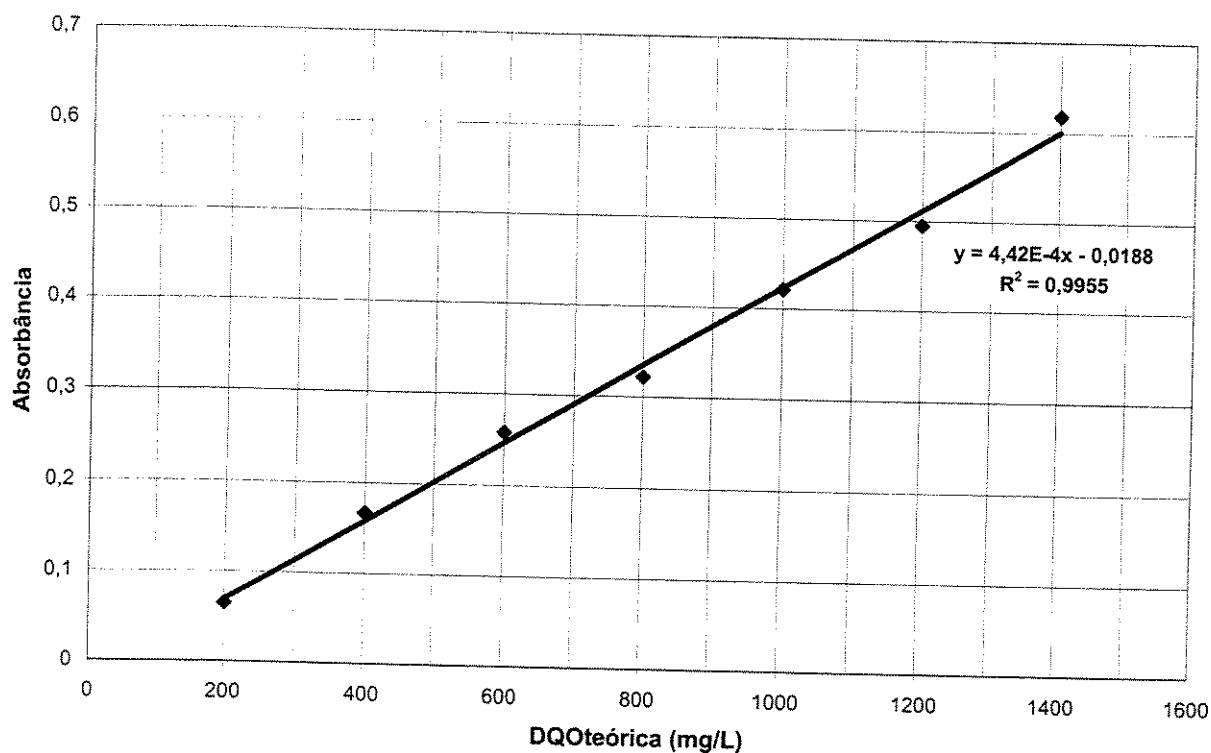


Figura 45 – Curva de calibração para determinação da DQO por via espectrofotométrica

APÊNDICE C – Curvas de Calibração para Determinação do Teor Residual de Corante

Corante: Guarany Azul Marinho 16

Instrumento: Espectrofotômetro Micronal B 572

Comprimento de onda analítico: $\lambda = 550 \text{ nm}$

Cubetas: vidro comum

Caminho ótico: 10 mm

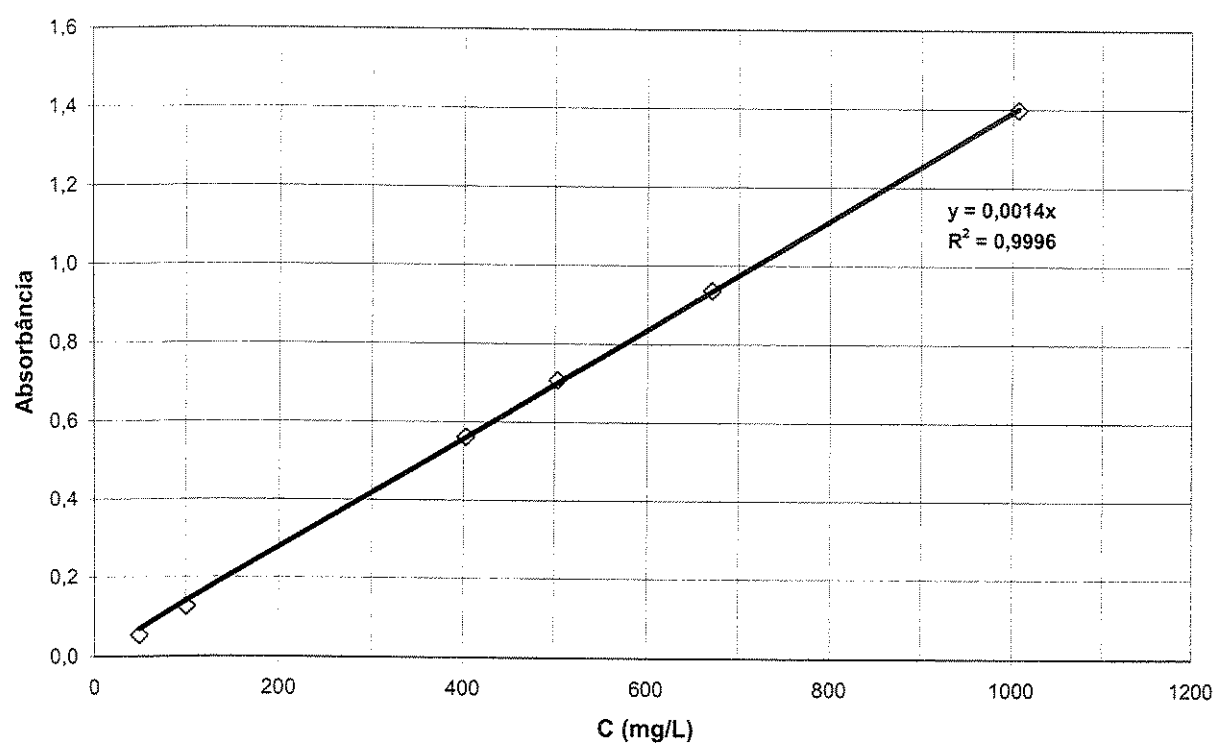


Figura 46 – Curva de calibração para o corante Guarany Azul Marinho 16

Corante: Dystar Palanil Azul Escuro 3 RT-CF

Instrumento: Espectrofotômetro Micronal B 572

Comprimento de onda analítico: $\lambda = 600 \text{ nm}$

Cubetas: vidro comum

Caminho ótico: 10 mm

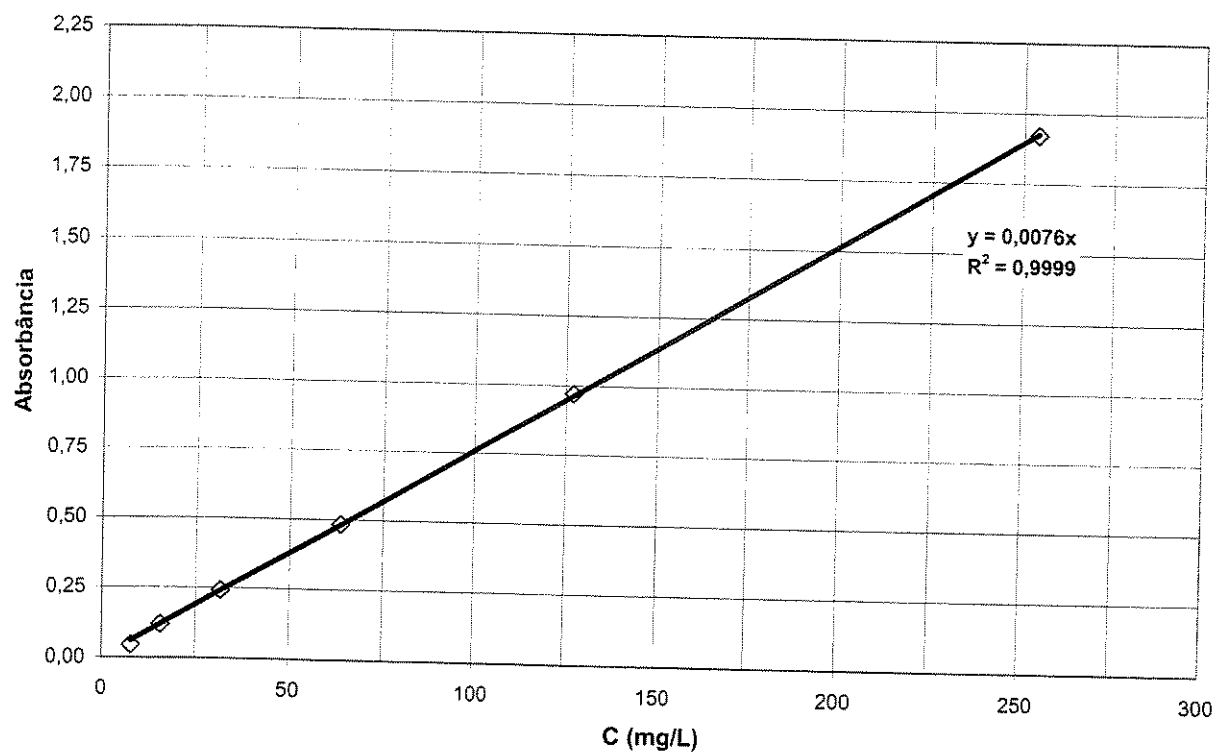


Figura 47 – Curva de calibração para o corante Dystar Palanil Azul Escuro 3 RT-CF

APÊNDICE D – Rotina para o Cálculo do Número de Dispersão Usando o Math CAD Professional 2000

Equação do Modelo para Alto Grau de Dispersão em Vaso Fechado:
(Segundo LEVENSPIEL, 1972, pg. 276)

$$\sigma^2 = 2 \left(\frac{E}{v \cdot L} \right) - 2 \left(\frac{E}{v \cdot L} \right)^2 \left(1 - e^{-\frac{v \cdot L}{E}} \right)$$

Sendo: $\frac{E}{v \cdot L}$ o número de dispersão (inverso do número de Peclet)

σ^2 a variância de um conjunto de dados contendo pares de valores (t, c)

Fazendo-se: $\frac{D}{v \cdot L} = x$ tem-se:

$$\sigma^2 = 2(x) - 2(x)^2 \left(1 - e^{-\frac{1}{x}} \right)$$

$$\text{SIGMA20} := 0.442$$

Valor inicial arbitrado:

$$x := 0.5$$

Given

$$2 \cdot (x) - 2 \cdot (x)^2 \cdot \left(1 - e^{-\frac{1}{x}} \right) = \text{SIGMA20}$$

$$N := \text{Find}(x)$$

$$N = 0.317$$

Verificação do resultado:

$$f(x) := 2 \cdot x - 2 \cdot x^2 \cdot \left(1 - e^{-\frac{1}{x}} \right)$$

$$f(N) = 0.442$$

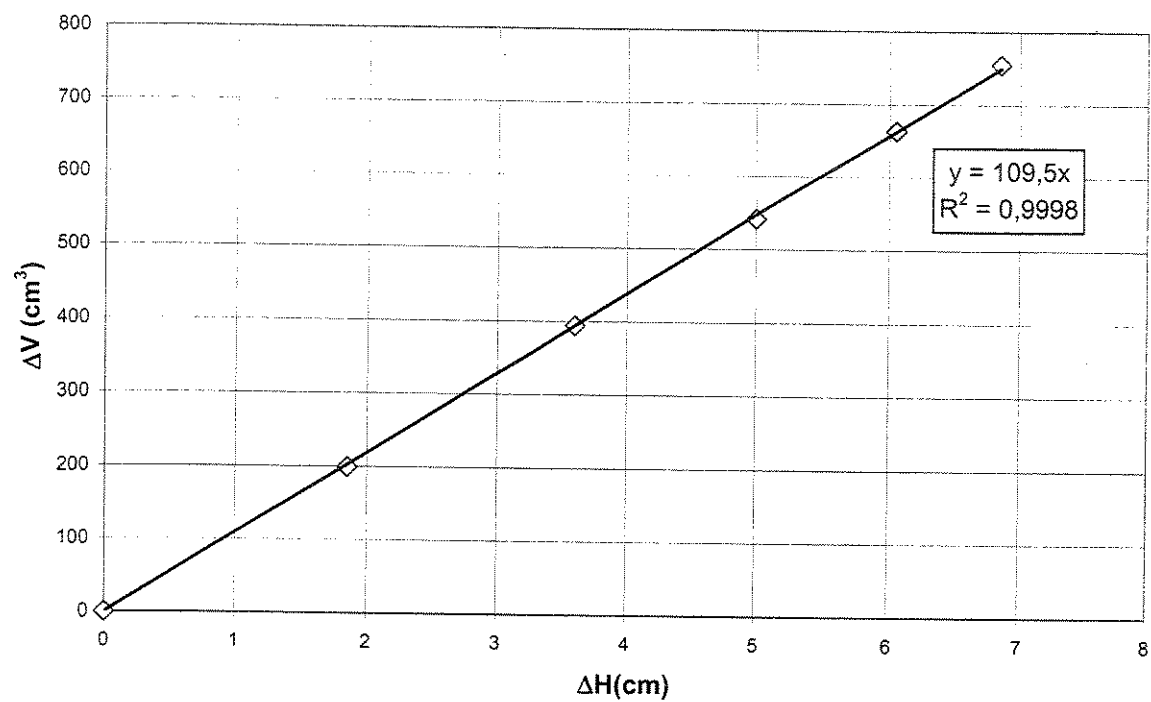
APÊNDICE E – Correlação para o Gradiente Volumétrico do Topo do RLFH

Figura 48 – Curva de correlação para determinação da fração volumétrica da fase dispersa