Campus de São Carlos

Avaliação do uso da Banda de Rodagem de Pneus Inservíveis
Triturada como suporte ao desenvolvimento de biofilmes em
um Reator Anaeróbio de Leito Expansível

Cristiano Luchesi Niciura

Orientador: Prof. Titular José Roberto Campos

UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO

**ESCOLA DE ENGENHARIA
DE SÃO CARLOS**

AVALIAÇÃO DO USO DA BANDA DE RODAGEM DE PNEUS
INSERVÍVEIS TRITURADA COMO SUPORTE AO
DESENVOLVIMENTO DE BIOFILMES EM UM REATOR
ANAERÓBIO DE LEITO EXPANSÍVEL

Cristiano Luchesi Niciura

Tese apresentada à Escola de
Engenharia de São Carlos da
Universidade de São Paulo, como parte
dos requisitos para obtenção do título
de doutor em Hidráulica e Saneamento.

Orientador: Prof. Titular José Roberto Campos

São Carlos

2005

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

N632a Niciura, Cristiano Luchesi
Avaliação do uso da banda de rodagem de pneus
inservíveis triturada como suporte ao desenvolvimento de
biofilmes em um reator anaeróbio de leito expansível/
Cristiano Luchesi Niciura. -- São Carlos, 2005.

Tese (Doutorado) -- Escola de Engenharia de São
Carlos-Universidade de São Paulo, 2005.
Área: Hidráulica e Saneamento.
Orientador: Prof. Tit. José Roberto Campos.

1. Pneu inservível. 2. Leito expandido. 3. Material
suporte. 4. Tratamento anaeróbio. 5. Esgoto sanitário. I.
Título.

FOLHA DE JULGAMENTO

Candidato: Engenheiro **CRISTIANO LUCHESI NICIURA**

Tese defendida e julgada em 24-06-2005 perante a Comissão Julgadora:

Prof. Titular **JOSE ROBERTO CAMPOS (Orientador)**
(Escola de Engenharia de São Carlos/USP)

Aprovado

Prof. Dr. **MARCO ANTONI PENALVA REALI**
(Escola de Engenharia de São Carlos/USP)

Aprovado

Prof. Dr. **EDSON LUIZ SILVA**
(Universidade Federal de São Carlos/UFSCar)

Aprovado

Dra. **VALÉRIA DEL NERY**
(Pesquisadora Autônoma)

Aprovado

Prof. Dr. **ANTÔNIO EDUARDO GIANSAANTI**
(Universidade Paulista/UNIP)

Aprovado

Profa. Titular **MARIA DO CARMO CALIJURI**
Coordenadora do Programa de Pós-Graduação em
Engenharia (Hidráulica e Saneamento) e
Presidente da Comissão de Pós-Graduação

DEDICATÓRIA

À minha esposa Simone, que sempre esteve ao meu lado, com incentivo, compreensão e amor. A quem devo tudo em minha vida.

Aos meus pais Pedro e Jandira, por todos os ensinamentos e esforços para tornar os filhos felizes e honestos. Aos meus irmãos Alexandre e Leandro.

AGRADECIMENTOS

Ao professor José Roberto Campos, por toda confiança, ensinamentos, incentivo e liberdade. Agradeço-o por oferecer a oportunidade de aprender engenharia visando à aplicação prática de nossas pesquisas e por me tornar um profissional com coragem de enfrentar novos desafios.

Ao doutor Neyson Martins Mendonça, pela “co-orientação”, pelos ensinamentos, pela disposição em sempre estar ajudando em tudo o que fosse necessário e por servir de exemplo como pesquisador. Ao meu amigo Neyson, pelo companheirismo, honestidade e confiança.

Ao doutor José Almir Rodrigues Pereira, pela oportunidade de ingressar no saneamento e pelos ensinamentos.

À Dra. Eloísa Pozzi pelas orientações e auxílio nas análises microbiológicas e ensaios de atividade metanogênica específica, sempre disposta a oferecer ajuda em que fosse preciso. À Elô, pela amizade e confiança.

Ao professor Marco Antonio Penalva Reali, pelas sugestões, ensinamentos e ajuda durante toda iniciação científica e doutorado.

Ao professor Edson Luiz Silva, pelas sugestões e dicas apresentadas durante o exame de qualificação.

Aos meus amigos e companheiros de operação do reator, Hélio Rodrigues dos Santos, Rogério Gomes Penetra, Marco Antônio da Silva, Marcelo Eustáquio de Carvalho, Luciana Mendonça, Margarida Marchetto, Fábio de Paula, Pedro Ivo dos Santos, Renata Moretti e Guilherme Finazzi.

À equipe do Laboratório de Saneamento, por toda colaboração, ensinamentos e cordialidade. Ao Paulo Fragiácomo, pela confiança e organização do laboratório; ao Júlio César Trofini, por toda ajuda, disposição, ensinamentos e paciência; à Maria

Aparecida Peres Viúdes, por todo apoio e ajuda durante os oitos anos de laboratório; à Juliana pela colaboração nas análises.

À equipe e grupo de amigos do Laboratório de Processos Biológicos, pelo apoio e dedicação em todas as atividades, exemplo de grupo de trabalho. Em especial, à professora Elizabeth Moraes (Beth) e a Maria Ângela Talarico Adorno (Janja), pela cordialidade, presteza, bom senso e carinho.

Aos professores Marcelo Zaiat, Luiz Antônio Daniel e Luiz Di Bernardo pelos ensinamentos, sugestões e dicas para a pesquisa.

Aos meus amigos e colegas de doutorado Marcelo de Júlio, Gustavo da Silva Prado, Rodrigo Braga Moruzzi e André Luiz de Oliveira pela ajuda, companheirismo e troca de idéias durante todo o trabalho experimental. Ao Renato Ribeiro Siman, em especial, pela amizade e inestimável auxílio na operação do reator.

Ao Eng. José Antônio Cardoso dos Santos, do Departamento de Água e Esgoto de Rio Claro – SP, pela grande amizade, ensinamentos e auxílio durante toda pesquisa.

Aos diretores da Comasa – Comércio de Reservatórios Ltda., Anselmo Domingos Bianche e Sérgio Antônio Mattos Faceiro, por toda ajuda, suporte e sugestões na instalação inicial do RALEx.

Ao Sr. Pedro Dorival Palombo e Sr. Adilson Musetti por toda ajuda e suporte durante a manutenção do reator, sempre disponíveis, independente de dia e horário.

Aos funcionários da Seção de Transporte da EESC – USP, Paulo Roberto Romano, Ananias Paulino da Silva, Luiz Horácio dos Santos, Gilberto Peres e Gerson Sudano pela ajuda, suporte, companhia e paciência durante a operação do sistema.

Aos técnicos do Laboratório de Geotecnia José Luis Guerra, Oscar dos Santos Neto e Sr. Antônio Garcia pela ajuda nos ensaios granulométricos e determinação dos índices físicos.

Ao Sr. José Carlos Vieira da Motta, da Borcol Indústria de Borracha Ltda., pela gentileza em viabilizar o fornecimento do material suporte estudado nesta pesquisa.

Ao Sr. Wilson e André da Silva da Didone – Comércio de Minerais Ltda, pelo fornecimento de amostras de areia.

Ao Sr. Edgard Luiz Cortez, da ITEB Indústria Técnica de Borrachas Ltda, pela gentileza em fornecer amostras de borrachas, e pelas sugestões e informações sobre materiais poliméricos.

Ao Sr. Antonio Carlos Borges Bittencourt, da Bittencourt Reciclagem de Pneus e Borrachas Inservíveis, pelas informações e dicas sobre o mercado de pneus inservíveis.

À Flávia Canova e Fernanda Struzziatto da Contabilidade do Departamento Hidráulica e Saneamento, pela dedicação, honestidade e presteza no controle dos recursos envolvidos na pesquisa, e pelo atendimento cordial.

Aos funcionários do SHS: Rose, Sá, Pavi, Márcia, Valderez, Cecília, Sérgio, Valdecir, André, Roberto, Luiz, Edson, Therezinha e Adelina por toda colaboração.

Ao técnico Francisco Bergamin pelo apoio e auxílio na montagem da coluna de ensaios de expansão e fluidificação. Aos técnicos Roberto Bergamo, Wagner Lamon e Ana Paula Paim, por toda ajuda prestada.

Ao técnico do Instituto de Química de São Carlos, Carlos Alberto da Silva Bento, pelos serviços de microscopia eletrônica de varredura e principalmente pela gentileza no atendimento.

Aos amigos e colegas da pós-graduação Luciana Mendonça, André Campos, Fernando Passig, Ângela Di Bernardo, Valter Pádua, Márcio Barboza, Nélia Callado, Juliana Araújo, Rogers e Samantha Ribeiro, Flávia Talarico Saia, Leila Patrizzi, Arnaldo Sarti, Valmir Moraes, Mércia Domingues, Romeu Gadotti, Eduardo Cattony, Sávia Santos, Carlos e Jeanette Vidal, Aurélio Picanço, Márcio Nemer, Giovane Penner, José Alberto Correia Leite, Ariovaldo da Silva, Alexandre Silveira, Leonardo Vieira Soares, Sérgio

Brasil, Sérgio Siembra, Ana Paula Miqueleto, Guilherme Maia, Alisson Borges, Luiz Hamilton Garbossa, Katt Lapa, Bianca Diele, Luis Ricardo Barros, Edmar Delegá, João Moreira, Mário Cunha, Alexandre Botari, Patrícia de Falco, Adriana Miwa, Saulo Godoi, Ronan Contrera, Monique Salgado, Karina Querne, André Coelho, Lara Steil, Luana Marelli, Emilia Kuroda, Cristina Iamamoto, Julia Hirasawa, Iolanda Cristina Duarte, Marcus Vallerios, Márcia Daminianovic e Fábio Chinaglia, pelas lições e momentos de descontração.

Ao Pedro Luiz e Vera Lúcia Barrionovo Méo, que me tratam como filho, por todo incentivo e carinho.

Aos professores das escolas públicas Luiz Augusto de Oliveira e Álvaro Guião, por todo empenho dedicado à minha formação.

À Escola de Engenharia de São Carlos e ao Departamento de Hidráulica e Saneamento, em nome de todos os professores, pelo excelente nível de educação oferecido durante a graduação e pós-graduação.

À Fundação de Amparo à Pesquisa do Estado de São Paulo, pela concessão das bolsas de iniciação científica (Processo FAPESP 97/09958-8) e doutorado direto (Processo FAPESP 02/01420-9), e Auxílio à Pesquisa – Processo FAPESP 02/03040-9, fundamentais para o desenvolvimento do trabalho. Ao assessor da fundação que acompanhou o desenvolvimento de todo o trabalho, pelas sugestões e críticas apresentadas nos pareceres dos relatórios, contribuindo efetivamente para melhora da pesquisa.

SUMÁRIO

LISTA DE FIGURAS.....	i
LISTA DE TABELAS.....	vi
LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS.....	ix
LISTA DE SÍMBOLOS.....	xi
RESUMO.....	xiii
ABSTRACT.....	xiv
1. INTRODUÇÃO.....	1
2. OBJETIVOS.....	3
3. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA.....	4
3.1 Considerações Iniciais.....	4
3.2 Reator Anaeróbio de Leito Expandido/Fluidificado (RALEx).....	4
3.2.1 Histórico.....	4
3.2.2 Características do Reator	8
3.2.3 Leito do Reator.....	12
3.2.4 Hidrodinâmica do Reator	25
3.2.5 Reator Anaeróbio de Leito Expansível em escala plena: desempenho com carvão ativado granular e características de materiais suporte	28
3.3 Pneus Inservíveis: origem, uso e destinação final.....	32
3.3.1 Generalidades.....	32
3.3.2 Borracha	32
3.3.3 Características dos Pneus	33
3.3.4 Composição do Pneu.....	35
3.3.5 Reaproveitamento de Pneus Usados	38
3.3.6 Reciclagem de Pneus Inservíveis	42
3.3.7 Efeito do Pneu Inservível na Qualidade da Água	45
3.3.8 Carvão Ativado a partir de Pneu Inservível	47
3.3.9 Pneu Inservível Aplicado como Material Suporte no Tratamento Biológico de Efluentes	48
4. MATERIAL E MÉTODOS.....	50
4.1 Generalidades.....	50
4.2 Sistema experimental	52
4.3 Operação do sistema e disposições gerais.....	54
4.4 Ensaios e análises.....	58
4.4.1 Considerações iniciais.....	58
4.4.2 Caracterização do material suporte	58
4.4.3 Avaliação da BPIT como material suporte	66
4.4.4 Ensaios complementares	73
5. RESULTADOS E DISCUSSÃO.....	77
5.1 Generalidades.....	77
5.2 Caracterização do Material Suporte.....	77
5.2.1 Ensaios Granulométricos	77
5.2.2 Análise de Imagens	81

5.2.3	Índices Físicos.....	85
5.2.4	Ensaio de Expansão/Fluidificação com partículas de BPIT.....	86
5.2.5	Ensaio de Sedimentação.....	89
5.2.6	Porosimetria.....	91
5.2.7	Determinação de elementos inorgânicos na superfície de BPIT.....	91
5.2.8	Ensaio de Lixiviação e Solubilização.....	94
5.2.9	Microscopia Eletrônica de Varredura.....	96
5.3	Avaliação da BPIT como leito do reator.....	101
5.3.1	Dados gerais do monitoramento.....	101
5.3.2	Parâmetros de avaliação da estabilidade do processo.....	105
5.3.3	Avaliação da eficiência do reator.....	108
5.3.4	Metano no biogás produzido no reator.....	116
5.3.5	Metais pesados.....	118
5.3.6	Perfis temporais das características do afluente e do efluente.....	121
5.3.7	Tempo de retenção celular e produção de lodo.....	129
5.3.8	Microscopia Ótica e Eletrônica de Varredura das Biopartículas.....	132
5.3.9	Teste de Atividade Metanogênica Específica.....	138
5.3.10	Ensaio de arraste de biomassa.....	139
5.3.11	Ensaio hidrodinâmicos do RALEx.....	141
6.	CONCLUSÕES E RECOMENDAÇÕES.....	145
7.	REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....	150
8.	APÊNDICE.....	163
A	Ensaio expedito avaliando o pós-tratamento do efluente do RALEx.....	163
B	Custo de aquisição da BPIT e operação do RALEx.....	167
C	Caracterização das biopartículas de carvão ativado granular, utilizado.....	171

Lista de Figuras

Figura 3.1 - Cronologia das pesquisas sobre Reator de Leito Expandido desenvolvidas no Departamento de Hidráulica e Saneamento da Escola de Engenharia de São Carlos – Universidade de São Paulo.....	7
Figura 3.2 - Esquema ilustrativo da configuração típica de um Reator de Leito Expansível.....	9
Figura 3.3 - Esquema ilustrativo com diferentes tipos de recirculação em RALEx: a) recirculação do efluente da zona de sedimentação; b) recirculação a partir da zona de reação.....	10
Figura.3.4 - Curva granulométrica típica.....	16
Figura 3.5 - Características de Leito Fluidificado.....	17
Figura 3.6 - Reatores Ideais: (a) Reator Descontínuo ou Batelada; (b) Reator Pistonado ou Tubular Ideal; (c) Reator de Mistura Perfeita.....	26
Figura 3.7 - Ilustração do ensaio com traçador na forma de pulso.....	28
Figura 3.8 - Partes constituintes da estrutura típica de pneus de veículos de passeio.....	35
Figura 3.9 - Partes constituintes da estrutura típica de pneus de caminhão e ônibus.....	35
Figura 3.10 - Destinação da borracha reutilizada e reciclada no Japão em 1998.....	40
Figura 3.11 - Mercado para o uso de pneus inservíveis triturados nos Estados Unidos nos anos de 1997, 2000 e 2001.....	40
Figura 3.12 - Foto e esquema ilustrativo de moinho de facas utilizado para trituração de pneus.....	44
Figura 4.1 - Esquema ilustrativo com histórico da pesquisa.....	50
Figura 4.2 - Esquema do sistema de tratamento.....	53
Figura 4.3 - Reator Anaeróbio de Leito Fluidificado (foto e corte longitudinal).....	54
Figura 4.4 - Esquema ilustrativo da alteração necessária no sistema: transferência da tubulação de recirculação da zona de sedimentação (a) para zona de reação (b).....	55
Figura 4.5 - Situação da tubulação de entrada no RALEx, antes e depois da reforma.....	55
Figura 4.6 - Quadro para entrada de dados no software utilizado na análise de imagens, ilustrando os intervalos especificados para o cálculo do diâmetro equivalente (<i>feret diameter</i>).....	61
Figura 4.7 - Tela do programa utilizado na análise de imagens, ilustrando a segmentação e detecção das partículas.....	61
Figura 4.8 - Coluna para Ensaio de Expansão /Fluidificação.....	64
Figura 4.9 - Esquema ilustrativo da instalação para ensaio de arraste de biomassa.....	74
Figura 4.10 - Coletor automático de amostras utilizado no ensaio hidrodinâmico: a) vista lateral; b) vista superior.....	75

Figura 5.1- Curva de distribuição granulométrica da amostra inicial de BPIT, utilizada para os ensaios preliminares.....	78
Figura 5.2 - Curva de distribuição granulométrica de amostra dos 8.000kg de BPIT adquiridos para compor o recheio do RALEx.....	79
Figura 5.3 - Imagem utilizada na determinação das dimensões das partículas com tamanho de 1,0 a 1,65mm.....	82
Figura 5.4 - Imagem utilizada na determinação das dimensões das partículas com tamanho de 2,86 a 3,36mm.....	83
Figura 5.5 - Imagem utilizada na determinação das dimensões das partículas com tamanho de 4,76 a 6,35mm.....	83
Figura 5.6 - Histograma de distribuição do diâmetro equivalente das partículas de BPIT utilizadas como recheio do RALEx, mediante análise de imagens.....	84
Figura 5.7 – Variação da posição dos grãos “alongados” em diferentes condições: a) velocidade ascensional baixa, sem alteração da porosidade; b) velocidade “média”, com alteração da posição dos grãos; c) velocidade alta, grãos em suspensão.....	85
Figura 5.8- Perda de Carga e Expansão do Leito de BPIT em diferentes faixas granulométricas, em função da velocidade ascensional.....	86
Figura 5.9 - Perda de Carga e Expansão do Leito em função da velocidade ascensional, para amostra da BPIT adquirida para compor o recheio do RALEx.....	88
Figura 5.10 - Perda de Carga e Expansão do Leito em função da velocidade ascensional, para amostra de biopartículas de BPIT, retiradas do leito do RALEx.....	88
Figura 5.11 – Gráfico resultante do ensaio de EDX na superfície de partícula de BPIT antes da introdução no RALEx.....	92
Figura 5.12 – Gráfico resultante do ensaio de EDX na superfície de biopartícula de BPIT.....	92
Figura 5.13 - Microscopia Eletrônica de Varredura da amostra de BPIT, visualmente “lisa”: (a) aumento de 100x; (b) aumento de 1000x; (c) aumento de 2000x e (d) aumento de 5000x.....	96
Figura 5.14 - Microscopia Eletrônica de Varredura de amostra de BPIT, visualmente “rugosa”: (a) aumento de 100x; (b) aumento de 1000x; (c) aumento de 2000x e (d) aumento de 5000x.....	97
Figura 5.15- Biofilme aderido à partícula de BPIT com superfície “lisa”: (a) biopartícula com aumento de 50x; (b) vista geral do biofilme formado – aumento de 250x.....	98
Figura 5.16 - Micrografia ilustrando a presença de microrganismos na superfície do BPIT e de estruturas formadas pela biomassa (aumento 5000x).....	98
Figura 5.17 - Micrografia do biofilme formado sobre partícula de BPIT, com superfície aparentemente rugosa, com presença predominante de bacilos.....	99
Figura 5.18 - Micrografia do biofilme formado sobre partícula de BPIT, com superfície aparentemente rugosa, com presença predominante de bacilos.....	99
Figura 5.19 - Estruturas formadas pelos microrganismos, possivelmente compostas por Exopolímeros Celulares.....	100

Figura 5.20 - Variação do pH no afluente e efluente do RALEx, durante a 2ª etapa, Fases 1, 2 e 3.....	105
Figura 5.21 - Variação da concentração dos ácidos voláteis no afluente e efluente do RALEx, durante a 2ª etapa, Fases 1, 2 e 3.....	105
Figura 5.22 - Variação da alcalinidade total no afluente e efluente do RALEx, durante a 2ª etapa, Fases 1, 2 e 3.....	107
Figura 5.23 - Variação da alcalinidade parcial no afluente e efluente do RALEx, durante a 2ª etapa, Fases 1, 2 e 3.....	107
Figura 5.24 - Demanda química de oxigênio de amostras brutas do afluente e efluente do RALEx, durante a 2ª etapa, Fases 1, 2 e 3.....	108
Figura 5.25 - Demanda química de oxigênio de amostras filtradas do afluente e efluente do RALEx, durante a 2ª etapa, Fases 1, 2 e 3.....	109
Figura 5.26 - Demanda bioquímica de oxigênio do afluente bruto, efluente bruto e efluente filtrado do RALEx, durante a Fase 3, 2ª etapa.....	109
Figura 5.27 - Concentração de sólidos totais no afluente e efluente do RALEx, durante a 2ª etapa, Fases 1, 2 e 3.....	110
Figura 5.28 - Concentração de sólidos suspensos totais no afluente e efluente do RALEx, durante a 2ª etapa, Fases 1, 2 e 3.....	110
Figura 5.29 - Concentração de NTK no afluente e efluente do RALEx, durante a 2ª etapa, Fases 1, 2 e 3.....	111
Figura 5.30 - Concentração de nitrogênio amoniacal no afluente e efluente do RALEx, durante a 2ª etapa, Fases 1, 2 e 3.....	111
Figura 5.31 - Concentração de nitrogênio orgânico no afluente e efluente do RALEx, durante a 2ª etapa, Fases 1, 2 e 3.....	111
Figura 5.32 - Concentração de fósforo total no afluente e efluente do RALEx, durante a 2ª etapa, Fases 1, 2 e 3.....	112
Figura 5.33 - Variação da composição do biogás produzido no RALEx, em porcentagem, durante a 2ª etapa, Fases 1, 2 e 3.....	116
Figura 5.34 - Concentração de Ferro no afluente e efluente do RALEx, durante a 2ª etapa.....	118
Figura 5.35 - Concentração de Zinco no afluente e efluente do RALEx, durante a 2ª etapa.....	118
Figura 5.36 - Concentração de Cobre no afluente e efluente do RALEx, durante a 2ª etapa.....	119
Figura 5.37 - Concentração de Manganês no afluente e efluente do RALEx, durante a 2ª etapa.....	119
Figura 5.38 - Concentração de Cromo no afluente e efluente do RALEx, durante a 2ª etapa.....	119
Figura 5.39 - Resultados do perfil temporal da Fase 1, 2ª etapa.....	122
Figura 5.40 - Resultados do perfil temporal da Fase 2, 2ª etapa.....	124
Figura 5.41 - Resultados do perfil temporal da Fase 3, 2ª etapa.....	126

Figura 5.42 – Estimativa do tempo de retenção celular no RALEx, para as três fases de operação.....	129
Figura 5.43 - Estimativa da produção observada de lodo no RALEx, durante as três fases de operação.....	129
Figura 5.44 - Microscopia de contraste de fase de amostra de lodo retirada do RALEx após 82 dias de operação com recheio de BPIT: a) presença de bacilos com dimensões diversas; b) presença de bacilos curvos não fluorescentes, semelhantes à bactérias redutoras de sulfato; c) aglomerados de filamentos semelhantes à <i>Methanosaeta sp</i> ; d) bacilos com inclusões; e) presença de diversas morfologias celulares; f) filamentos semelhantes à <i>Methanosaeta</i> , com vacúolos.....	132
Figura 5.45 - Microscopia de contraste de fase (a) e fluorescência (b) de amostra de lodo retirada do RALEx após 82 dias de operação com recheio de BPIT.....	133
Figura 5.46 - Microscopia eletrônica de varredura de amostra de biopartícula de BPIT após 67 dias de operação do RALEx, na etapa inicial de aderência de microrganismos.....	134
Figura 5.47 - Microscopia eletrônica de varredura de amostra de biopartícula de BPIT após 67 dias de operação do RALEx, indicando predominância de microrganismos filamentosos.....	134
Figura 5.48 - Microscopia eletrônica de varredura de amostra de biopartícula de BPIT após 67 dias de operação do RALEx, mostrando a colonização nos poros e cavidades pelo biofilme.....	135
Figura 5.49 - Microscopia eletrônica de varredura de amostra de biopartícula de BPIT após 85 dias de operação do RALEx, com presença intensa de morfotipos celulares semelhantes à <i>Methanosaeta</i>	135
Figura 5.50 - Microscopia eletrônica de varredura de amostra de biopartícula de BPIT após 85 dias de operação do RALEx, mostrando colonização intensa de microrganismos, com presença de agrupamento de cocos e estrutura fibrosa semelhante a biopolímeros.....	135
Figura 5.51 - Microscopia eletrônica de varredura de amostra de biopartícula de Carvão Ativado Granular do RALEx, realizada na 1a. Etapa da pesquisa, com presença intensa de morfologia semelhante ao gênero <i>Methanosaeta sp</i> (aumento de 5000X).....	137
Figura 5.52 - Produção acumulada de metano em teste de atividade metanogênica específica com biopartículas de BPIT (2a.Etapa) e Carvão Ativado Granular (1a.Etapa).....	138
Figura 5.53 – Estimativa da remoção de biofilme das biopartículas de BPIT em função da velocidade ascensional imposta.....	139
Figura 5.54 – Estimativa da remoção de biofilme das biopartículas de CAG em função da velocidade ascensional imposta.....	140
Figura 5.55 – Curva de resposta do traçador aplicado no RALEx, sem recirculação, para leito de carvão ativado granular, com velocidade ascensional de 5,6m/h.....	141
Figura 5.56 – Curva de resposta do traçador aplicado no RALEx, com recirculação, para leito de carvão ativado granular, com velocidade ascensional de 5,6m/h.....	142

Figura 5.57 – Curva de resposta do traçador aplicado no RALEx, sem recirculação, para leito de BPIT, com velocidade ascensional de 5,6m/h.....	142
--	-----

Lista de Tabelas

Tabela 3.1- Quadro resumo com as pesquisas sobre Reatores de Leito Expandido/Fluidificado, desenvolvidas na Escola de Engenharia de São Carlos.....	6
Tabela 3.2- Exemplos de pesquisas com RALEx com diferentes razões de recirculação.....	11
Tabela 3.3 – Materiais suporte utilizados como recheio de reatores de leito Expansível.....	15
Tabela 3.4- Velocidade mínima de fluidificação e expansão do leito de três diferentes materias suporte.....	18
Tabela 3.5- Velocidades terminais de sedimentação de biopartículas de biolita, de amostras ao longo de um RALEx com 2,0m de altura.....	20
Tabela 3.6 - Quadro resumo com diagnósticos do comportamento hidrodinâmico de reatores.....	27
Tabela 3.7 - Índices físicos de diferentes materiais suporte avaliados para uso no RALEx.....	29
Tabela 3.8 - Resultados do ensaio de porosimetria de diferentes materiais suporte.....	29
Tabela 3.9 - Resultado dos ensaios granulométricos de diferentes materiais suporte.....	30
Tabela 3.10 - Condições operacionais do RALEx com recheio de 4.000kg de carvão ativado granular, segundo Mendonça (1998) e Pereira (2000).....	30
Tabela 3.11 - Quadro resumo com os principais resultados da operação do RALEx com leito de carvão ativado granular, segundo Mendonça (1998) e Pereira (2000).....	31
Tabela 3.12 - Composição típica de “borracha” de pneu em porcentagem.....	36
Tabela 3.13 - Composição típica do reforço de pneu no total de material utilizado.....	36
Tabela 3.14 - Composição típica dos pneus de automóveis e caminhões.....	37
Tabela 3.15 - Resultado da análise de três tipos de amostras de pneu em pedaços.....	37
Tabela 3.16 - Resultados da análise das cinzas de 3 amostras de pneu em pedaços.....	37
Tabela 3.17 - Situação da destinação final de pneus inservíveis em alguns países.....	39
Tabela 4.1 - Condições de funcionamento do RALEX para as fases de operação da segunda etapa.....	56
Tabela 4.2 - Frequência e métodos empregados para avaliação do desempenho do RALEx.....	66
Tabela 4.3 - Composição da solução de nutrientes e traço de metais para AME.....	69
Tabela 5.1- Diâmetro volumétrico das partículas de BPIT da amostra inicial, para diferentes faixas de tamanho.....	78
Tabela 5.2 - Resultados do ensaio granulométrico e determinação dos diâmetros equivalentes e volumétricos da BPIT utilizada como recheio no RALEx na Etapa 2....	79

Tabela 5.3 - Resultados da Análise de Imagens de Partículas de BPIT para diferentes faixas de tamanho.....	81
Tabela 5.4 - Dimensões das partículas de BPIT utilizadas no leito do RALEx, mediante análise de imagens computadorizadas.....	83
Tabela 5.5 - Índices Físicos da BPIT.....	85
Tabela 5.6 - Valor da velocidade mínima de fluidificação e perda de carga para diferentes granulometrias do BPIT.....	87
Tabela 5.7 - Valores aproximados da perda de carga de materiais suporte utilizados em reatores de leito Expansível.....	87
Tabela 5.8 – Valores da velocidade mínima de fluidificação (experimental e teórica) e da perda de carga no leito de ensaio para partículas e biopartículas de BPIT utilizadas como recheio do RALEx.....	89
Tabela 5.9- Valores da Velocidade de Sedimentação das Partículas de BPIT para diferentes faixas granulométricas.....	90
Tabela 5.10 - Velocidade de sedimentação das biopartículas de PBIT.....	90
Tabela 5.11 – Porcentagem de átomos de elementos inorgânicos na superfície de amostra de BPIT antes da introdução no RALEx, mediante ensaio de EDX.....	92
Tabela 5.12 – Porcentagem de átomos de elementos inorgânicos na superfície de amostra de biopartícula de BPIT, mediante ensaio de EDX.....	93
Tabela 5.13 - Resultados da análise do ensaio de Lixiviação.....	94
Tabela 5.14 - Resultados da análise do ensaio de Solubilização da BPIT.....	94
Tabela 5.15 - Valores médio, máximo, mínimo e desvio padrão das variáveis envolvidas no monitoramento da operação do RALEx na Fase 1, com resultados do afluente, efluente e recirculação.....	102
Tabela 5.16 - Valores médio, máximo, mínimo e desvio padrão das variáveis envolvidas no monitoramento da operação do RALEx na Fase 2, com resultados do afluente e efluente.....	103
Tabela 5.17 - Valores médio, máximo, mínimo e desvio padrão das variáveis envolvidas no monitoramento da operação do RALEx na Fase 3, com resultados do afluente e efluente.....	104
Tabela 5.18- Valores médio, máximo, mínimo e desvio padrão da DQO e DBO do afluente e efluente do RALEx, durante a Fase 3.....	109
Tabela 5.19 - Valores médio, máximo, mínimo e desvio padrão da eficiência na remoção de matéria orgânica, em termos de DQO e DBO (bruta e filtrada) no RALEx, durante a Fase 3.....	109
Tabela 5.20 - Valores médios, mínimos, máximos e desvio padrão dos resultados de metais pesados obtidos da 2 ^a Etapa.....	118
Tabela 5.21 – Concentração média dos metais detectados no afluente e efluente do RALEx, durante a 1 ^a e 2 ^a Etapa (operação com recheio de CAG e BPIT, respectivamente).....	120
Tabela 5.22 - Valores médio, máximo, mínimo e desvio padrão das variáveis envolvidas no perfil de 24 horas do afluente e efluente do RALEx na Fase 1.....	123

Tabela 5.23- Valores médio, máximo, mínimo e desvio padrão das variáveis envolvidas no perfil de 24 horas do afluente e efluente do RALEx na Fase 2.....	125
Tabela 5.24 - Valores médio, máximo, mínimo e desvio padrão das variáveis envolvidas no perfil de 24 horas do afluente e efluente do RALEx na Fase 3.....	127
Tabela 5.25 - Resultado do teste de atividade metanogênica específica para biopartículas de Carvão Ativado Granular (1a.Etapa) e BPIT (2a.Etapa).....	138
Tabela 5.26 – Quadro resumo com as condições dos ensaios hidrodinâmicos realizados no RALEx, durante a 1ª. Etapa (leito de CAG) e 2ª. Etapa (leito de BPIT).....	141
Tabela 5.27 – Quadro resumo com os resultados dos ensaios hidrodinâmicos realizados no RALEx, durante a 1ª. Etapa (leito de CAG) e 2ª. Etapa (leito de BPIT).....	141

Lista Abreviaturas e Siglas

ABNT	Associação Brasileira de Normas Técnicas
AME	Atividade Metanogênica Específica
ANB	Ácido/Neutro/Básico
AV	Ácidos voláteis
B	Bomba
BPIT	Banda de Rodagem de Pneu Inservível Triturada
BR	Reator com Operação em Bateladas
CAG	Carvão ativado granular
CONAMA	Conselho Nacional de Meio Ambiente
CO	Carga orgânica aplicada (kgDQO/dia)
COV	Carga orgânica volumétrica (kgDQO/m ³ .dia)
CP	4-clorofenol
DBO	Demanda bioquímica de oxigênio (mg O ₂ /L)
DCP	2,4-diclorofenol
DQO	Demanda química de oxigênio (mg O ₂ /L)
EESC	Escola de Engenharia de São Carlos
EPA	<i>Environmental Protection Agency</i>
HMDS	Hexametildisilazano
MEV	Microscopia eletrônica de varredura
MFR	Reator de Mistura Perfeita
NBR	Norma Brasileira Registrada
NTK	Nitrogênio total Kjeldahal (mg N/L)
PCP	Pentaclorofenol
PAHs	Hidrocarbonetos Aromáticos
PAM	Poliamida
PBT	Polibutireno Tetraftalato
PE	Polietileno
PFR	Reator com Escoamento Pistonado ou <i>Plug Flow</i>
PP	Polipropileno
PTFE	Politetrafluoretileno
PVC	Polivinil
RALEx	Reator Anaeróbio de Leito Expansível

RDX	Trimetileno Trinitramina
SBR	Copolímero Estireno-Butadieno (<i>Styrene-butadiene copolymer</i>)
SS	Sólidos suspensos
SSV	Sólidos suspensos voláteis
TNT	Trinitrotolueno
UASB	Reator Anaeróbio de Fluxo Ascendente e Manta de Lodo
UFSCar	Universidade Federal de São Carlos
USP	Universidade de São Paulo
V _{mf}	Velocidade mínima de fluidificação (m/h)
WEF	<i>Water Environment Federation</i>

Lista de Símbolos

ε	porosidade do leito (adimensional);
ϕ	diâmetro (mm)
θ	tempo adimensional
θ_c	tempo de retenção celular (dias)
θ_h	tempo de detenção hidráulico (h)
ρ	massa específica (g/cm ³)
ρ_b	densidade da biopartícula (g/cm ³)
ρ_s	massa específica seca do material (kg/m ³)
ρ_w	densidade do líquido (g/cm ³)
σ^2	variância ou medida do espalhamento da curva
μ	viscosidade absoluta da água (N.s/m ²)
A	área da seção transversal do reator (m ²)
b_s	taxa de desprendimento do biofilme (mg/cm ² .s)
C	concentração do traçador na saída do sistema (mg/L)
C_u	coeficiente de desuniformidade
C_{ss}	concentração de sólidos suspensos no efluente (mg/L)
D	coeficiente de dispersão
D_{10}	diâmetro efetivo (mm)
D_{60}	tamanho equivalente a 60% em peso massa do material que passa no peneiramento (mm)
d_b	diâmetro da biopartícula (cm)
D_{eq}	diâmetro equivalente (mm)
D_i	tamanho médio das duas peneiras consideradas no ensaio granulométrico (média geométrica), (m).
d_v	diâmetro volumétrico (mm)
e	índice de vazios (adimensional)
E	eficiência (%)
E	distribuição de idade de saída
E_θ	distribuição da idade do fluido
F_b	empuxo (N)
F_d	força de arraste (N)

F_g	força da gravidade (N)
g	aceleração da gravidade (m/s^2)
Ga	número de Galileu
H_N	altura do leito (m)
M_g	massa de partículas correspondente a cada faixa granulométrica (g)
M_s	massa de sólidos na amostra (g)
$M_{suporte}$	massa de material suporte presente no leito do reator (g.BPIT)
M_w	massa de água na amostra (g)
n	porosidade do conjunto de partículas (%)
N	número de partículas no meio
N	número de reatores em série
N_g	número de partículas avaliadas pelo diâmetro volumétrico
Pl	produção de lodo observada (kgSSV / kg DQO _{aplicada})
Q	vazão de alimentação (m^3/h)
Q_r	vazão de recirculação (m^3/h)
r_b	raio da biopartícula (cm)
Re	número de Reynolds (adimensional)
T	temperatura $^{\circ}(C)$
t	tempo (min)
$\bar{t}$	tempo médio de passagem do fluido pelo sistema (min)
U	velocidade superficial do líquido(m/h)
V	volume (m^3)
V_{asc}	velocidade ascensional (m/h)
V_s	velocidade superficial (m/h)
w	teor de umidade (%)
X_a	concentração de biomassa aderida ao material suporte (g.SSV/g.BPIT)
X_e	concentração de sólidos suspensos voláteis no efluente (g.SSV/L)
X_i	fração do material presente entre duas peneiras consecutivas da série granulométrica (%)
X_s	concentração de lodo disperso no meio (g.SSS/L)

RESUMO

A presente pesquisa teve como objetivo a avaliação do uso da Banda de Rodagem de Pneus Inservíveis Triturada (BPIT) como suporte ao desenvolvimento de biofilmes em um Reator Anaeróbio de Leito Expansível (RALEx), em escala plena, com volume de 32m³, empregado no tratamento de esgoto sanitário. A utilização desse material como suporte apresentou-se como proposta inovadora, com grande potencial de aplicação. Para partida do sistema foram utilizados 6,0m³ de lodo proveniente do reator UASB da Estação de Tratamento de Esgoto Jardim das Flores de Rio Claro – SP, tendo sido alcançado o equilíbrio dinâmico aparente após 80 dias de operação. A BPIT mostrou-se eficiente como recheio do RALEx, tendo em vista que promoveu remoção média de 70% de matéria orgânica, em termos de DBO (amostras não filtradas), quando operado com tempo de detenção hidráulico médio de 3,2h, velocidade ascensional média de 5,7m/h (sem recirculação do efluente), e carga orgânica volumétrica média de 5,4kgDQO/m³.dia. A remoção média de sólidos em suspensão no sistema foi de 65% (com teor residual no efluente de 95mg/L) e a porcentagem de metano no biogás manteve-se próxima a 65%. Assim como os demais reatores anaeróbios, verificou-se que a remoção de nitrogênio e fósforo no RALEx foi relativamente baixa, com valores inferiores a 10%. Avaliou-se também a perda de carga no leito de BPIT, obtendo-se valores extremamente baixos para todas as granulometrias testadas, em torno de 4cm/m de leito, e determinou-se a velocidade mínima de fluidificação em 39m/h. Nos ensaios preliminares, verificou-se que o diâmetro equivalente das partículas de BPIT foi de 4,3mm, com coeficiente de desuniformidade de 1,61 e massa específica de 1,14g/cm³. A BPIT mostrou-se competitiva também no aspecto econômico, tendo em vista que o custo de aquisição foi 12,8 vezes inferior ao do carvão ativado granular e 1,6 vezes superior ao da areia (materiais comumente utilizados como recheio de RALEx).

Palavras-chave: pneu inservível; leito expandido; material suporte; tratamento anaeróbio; esgoto sanitário.

ABSTRACT

The present research had as objective the assessment of Granulated Tread of Scrap Tires (GTST) as support for the development of biofilms in an Expansible Bed Anaerobic Reactor (EBAR), in full scale, with a total volume of 32m³, employed for wastewater treatment. The use of this material as support was presented as an innovating proposal, with a high application potential. To start up the system 6.0m³ of sludge coming from the UASB reactor from Jardim das Flores Wastewater Treatment Plant, Rio Claro – SP, were used. The apparent dynamic equilibrium was reached 80 days after operating start up. GTST showed itself as efficient in the packing of the EBAR, where it removed an average of 70% of organic matter, in terms of BOD (non-filtered samples), when operated with hydraulic detention time of 3.2h, mean ascension velocity of 5.7m/h (without effluent re-circulation), and mean volumetric organic load of 5.4kgCOD/m³.day. The mean suspended solids removal in the system was of 65% (with 95mg/L of residual content in the effluent) and the percent of methane in biogas was close to 65%. Likewise in other anaerobic reactors, it was seen that nitrogen and phosphorous removal in the EBAR was relatively low, with values below 10%. Headloss was also assessed in the bed of the GTST, where extremely low values were obtained for all tested granulometry, around 4cm/m in the bed, and it was determined that the minimum fluidization velocity was 39m/h. In the preliminary essays, it was verified that the equivalent diameter of GTST particles was of 4.3mm, with disuniformity coefficient of 1.61 and specific mass of 1.14g/cm³. GTST was also competitive in the economical aspect, where the acquisition cost was 12.8 times lower than granular activated carbon and 1.6 times higher than sand (materials commonly used as EBAR packing material).

Keywords: scrap tires; expanded bed; support material; anaerobic treatment; wastewater.

1. Introdução

O tratamento biológico de águas residuárias, empregando processo anaeróbio, vem se difundido no Brasil de maneira promissora. Para tanto, entre outros, o Programa de Pesquisa em Saneamento Básico (PROSAB) vem contribuindo com o aprimoramento e a divulgação de tecnologias que empregam tal processo.

Em 1996, como parte integrante do tema “Tratamento de Esgotos Sanitários por Processo Anaeróbio e Disposição Controlada no Solo” do referido programa e, sob a coordenação Prof. José Roberto Campos, foi instalado na Escola de Engenharia de São Carlos – Universidade de São Paulo, um Reator Anaeróbio de Leito Expansível (RALEx), em escala plena com volume de 32m³, para tratamento de esgoto sanitário.

A primeira pesquisa nesse local foi desenvolvida pelo doutorando José Almir Rodrigues Pereira, em estudo intitulado “Concepção, Construção e Operação de Reator Anaeróbio de Leito Expandido, em Escala Real, para Tratamento de Esgoto Sanitário”, sendo concluído em 2000. Simultaneamente, em seu trabalho de mestrado, o engenheiro Neyson Martins Mendonça avaliou a partida do sistema e as características do leito do reator, em pesquisa intitulada “Caracterização do Material Suporte e Estudo da Partida de um Reator Anaeróbio de Leito Expandido Utilizado no Tratamento de Esgoto Sanitário”.

O autor da presente tese teve a oportunidade de acompanhar o início de funcionamento do sistema e contribuir para o entendimento de tal tecnologia. Com apoio de bolsa de iniciação científica da Fundação de Amparo à Pesquisa do Estado de São Paulo (Processo FAPESP No. 97/09958-8), desenvolveu pesquisa avaliando a eficiência do RALEx na remoção de material sólido presente no esgoto sanitário, e caracterizando, parcialmente, as biopartículas presentes no leito do reator, em estudo inicialmente denominado de “Monitoramento da Concentração de Sólidos Totais e Suspensos em um Reator Anaeróbio de Leito Expandido”.

Constatou-se, entretanto, que alguns aspectos que influenciavam a atividade e a degradação do biofilme aderido ao suporte necessitavam ainda serem melhor estudados,

entre eles: efeito da velocidade ascensional do líquido; hidrodinâmica do reator; atividade metanogênica específica, estratificação do leito, etc. Com esse intuito, em fevereiro de 2001, iniciou-se uma etapa do trabalho, em nível de mestrado, dando continuidade ao projeto inicial e enfatizando o estudo das biopartículas do RALEx, contando-se para isso com apoio de bolsa FAPESP (processo No. 01/00253-9).

No entanto, ainda na fase antecedente aos experimentos, o autor desta tese teve a idéia de utilizar Material Proveniente do Picotamento de Pneu Inservível como suporte ao desenvolvimento de biofilmes em RALEx, em substituição aos materiais usualmente empregados. Desse modo, por ser uma proposta inovadora e de grande potencial de aplicação em sistemas desse tipo, foi aprovada pela comissão de Pós-graduação do Departamento de Hidráulica e Saneamento da Escola de Engenharia de São Carlos – Universidade de São Paulo, a modificação da pesquisa de mestrado para doutorado direto, o que também foi aceito pela FAPESP (processo No. 02/01420-9).

A aplicabilidade desse produto como suporte ainda era desconhecida, mas apresentava potenciais vantagens quando comparada a outros materiais, como carvão ativado granular e areia. Isso se deve ao fato de que o carvão ativado é um produto com alto custo, e a areia promove alto valor de perda de carga. Com massa específica próxima de $1,14 \text{ g/cm}^3$, o pneu inservível parecia ser boa opção para reatores de leito expandido/fluidificado, uma vez que as condições exigidas na expansão do leito, que dependem de sua densidade, são mais facilmente alcançadas, proporcionando baixo valor de perda de carga. Além disso, por ser um produto reutilizado, o pneu triturado apresenta relativo baixo custo de aquisição e de manufaturamento, tornando-se uma ótima alternativa para o reaproveitamento desse resíduo sólido.

Sendo assim, diante dos resultados obtidos durante o desenvolvimento da pesquisa ora apresentada, propõe-se a utilização da Banda de Rodagem de Pneus Inservíveis Triturada como material suporte de reatores anaeróbios de leito expansível, como alternativa eficiente, viável e de baixo custo em substituição aos materiais usualmente empregados.

2. Objetivos

Esta pesquisa teve por objetivo avaliar o uso da Banda de Rodagem de Pneus Inservíveis Triturada (BPIT) como suporte ao desenvolvimento de biofilmes em um Reator Anaeróbio de Leito Expansível, em escala plena, alimentado com esgoto sanitário.

3. Revisão Bibliográfica

3.1 Considerações Iniciais

A apresentação da revisão bibliográfica deste trabalho foi dividida em duas partes principais: a primeira relacionada ao Reator Anaeróbio de Leito Expansível (RALEx) e suas particularidades; e a segunda, relativa à Banda de Rodagem de Pneu Inservível Triturada (BPIT).

Apesar de ter sido objeto de estudo de diversos pesquisadores, dentre eles Fernandez-Polanco e Diez (1988), Campos (1989), Pereira (2000) e Mendonça et al. (2003), a descrição das principais características envolvendo o RALEx é imprescindível para o entendimento deste trabalho.

Por outro lado, devido ao fato de ser proposta inovadora, a utilização da BPIT como material suporte de reatores com biofilme necessita de uma revisão mais ampla, abrangendo aspectos específicos como composição do material, possibilidades de reuso, processos de reciclagem, entre outros.

3.2 Reator Anaeróbio de Leito Expansível/Fluidificado (RALEx)

3.2.1 Histórico

Assim como os demais reatores anaeróbios para tratamento de esgoto, tais como o filtro anaeróbio, o reator anaeróbio de fluxo ascendente e manta de lodo (UASB) e a lagoa anaeróbia, dentre outros, o reator anaeróbio de leito expansível/fluidificado (RALEx) vem se mostrando bastante eficiente no tratamento de despejos líquidos, desde a primeira configuração desenvolvida por Jewell e colaboradores nos anos 70, na *Cornell University* – EUA.

A partir disso, diversos pesquisadores vêm se empenhando em desenvolver tal tecnologia, visando ao melhor aproveitamento do filme fixo em leito móvel, tanto para o processo aeróbio quanto anaeróbio. No âmbito internacional, destacam-se os grupos de pesquisas liderados por Jeris et al. (1974), na *Ecolotrol Incorporation* – Estados Unidos; Fernandez-Polanco (1988), na *Universidad de Valladolid* – Espanha; e Nicolella et al. (1995), na *Università degli Studi di Genova* – Itália.

Segundo Pereira (2000), os resultados favoráveis obtidos inicialmente com o reator aeróbio de leito fluidificado promoveram aumento quantitativo e qualitativo das pesquisas, o que facilitou o desenvolvimento de novas configurações, o interesse pelos reatores anaeróbios, o aumento de escala e a utilização de diferentes substratos.

Para tanto, o desenvolvimento tecnológico do RALEx fundamentou-se, em grande parte, no melhor entendimento das biopartículas e dos diversos aspectos envolvidos na microbiologia do sistema. Sendo assim, os assuntos estudados têm sido continuamente aprimorados, entre eles: tipo de material suporte (SUTTON E MISHRA, 1994; GARCIA-CALDERÓN, 1996); fatores intervenientes na remoção do biofilme (CHANG et al., 1991; SHIEH e HSU, 1996; NICOLELLA et al., 1997); efeitos do crescimento do biofilme, velocidade do líquido e do gás produzido no processo na expansão das biopartículas (DIEZ BLANCO et al., 1995); influência da espessura do biofilme na transferência de massa (BUFFIÉRE et al., 1998; BRITO e MELO, 1999); estratificação do leito de biopartículas (NAM et al., 2000; HIDALGO e GARCÍA-ENCÍNA, 2002); efeitos do tamanho do poro e do tipo de leito na metanogênese (YANG et al., 2004a); identificação dos microrganismos no biofilme com uso de técnicas de biologia molecular (McHUGH et al., 2003; YANG et al., 2004a; YANG et al., 2004b); partida do reator mediante pré-aeração das biopartículas antes do “startup” (YE et al., 2005); entre outros.

No Brasil, o Departamento de Hidráulica e Saneamento da Escola de Engenharia de São Carlos – Universidade de São Paulo (EESC – USP) também tem contribuído para o aprimoramento de tal tecnologia. O primeiro trabalho foi desenvolvido por Akutsu (1985), que operou um RALEx (escala piloto) tratando despejos provenientes de indústria de conservas alimentícias. Posteriormente, seguiram-se diversos estudos, como os de Vieira (1989), Barros (1989), Cuba Teran (1990), entre outros, conforme Figura 3.1. Na Tabela 3.1, está apresentado um quadro resumo com as pesquisas desenvolvidas na EESC-USP.

No entanto, somente a partir da pesquisa desenvolvida por Campos (1989), que estudou a remoção de DQO e de nitrogênio em um sistema de três reatores biológicos de filme fixo em série, é que se iniciaram os estudos envolvendo os aspectos microbiológicos do processo.

Maior aprofundamento do assunto foi realizado por Araújo (1995), que monitorou o desenvolvimento do biofilme contido num reator anaeróbio de leito fluidificado alimentado com esgoto sintético, permitindo que se acompanhasse o crescimento e a composição da biomassa mediante testes de atividade metanogênica específica, avaliação da produção de polímeros extracelulares e medidas da espessura do biofilme.

Tabela 3.1- Quadro resumo com as pesquisas sobre Reatores de Leito Expansível/Fluidificado, desenvolvidas na Escola de Engenharia de São Carlos.

Volume do Reator	Escala	Despejo	Leito do Reator	θ_h (h)	Referência
35,3L	Piloto	Indústria Alimentícia	Areia	6 a 2	Akutsu (1984)
10,5L	Bancada	Esgoto Sintético	Areia	1,5 a 1,0	Maragno (1988)
9,5L	Bancada	Esgoto Sintético	Areia	2 a 1,4	Barros (1989)
9,5L	Bancada	Esgoto Sintético	Areia	1,5 a 5,2	Campos (1989)
9,5L	Bancada	Esgoto Sintético	Areia	7 a 1,5	Vieira (1989)
21L	Bancada	Água de Abastecimento	Areia	2 a 0,3	Cuba Teran (1990)
21L	Bancada	Água de Abastecimento	Areia	1,14 a 13,8	Hamada (1992)
10,9L	Bancada	Esgoto Sintético	Areia	5,2 a 1,4	Therezo (1993)
3,2L	Bancada	Fenol	CAG	144 a 1,2	Costa (1994)
3,2L	Bancada	Fenol	Areia	7 a 0,54	Silva (1995)
20L	Bancada	Esgoto Sintético	Areia	12 a 2,4	Cuba Teran (1995)
20L	Bancada	Esgoto Sintético	Areia	12 a 3,2	Araújo (1995)
32m ³	Plena	Esgoto Sanitário	CAG	7 a 3,2	Mendonça (1998)
32m ³	Plena	Esgoto Sanitário	CAG	7 a 3,2	Pereira (2000)
32m ³	Plena	Esgoto Sanitário (com coagulante)	CAG	7 a 3,2	Santos (2001)
160m ³	Plena	Esgoto Sanitário	CAG	2,7	Mendonça (2004)

Complementação de Mendonça (2004).

Observação: θ_h – tempo de detenção hidráulica; CAG – carvão ativado granular.

Primeiro estudo com RALEX na EESC USP. $E_{DBO} : 83\%$ $COV : 3,0 \text{ kgDQO} / \text{m}^3 \text{ dia}$ Escala Piloto	Avaliação do RALEX com baixa COV. $E_{DQO} : 70\%$ $COV : 0,20 \text{ a } 0,50 \text{ kgDQO} / \text{m}^3 \text{ dia}$ Escala Bancada	Avaliação do RALEX com baixa COV. $E_{DQO} : 85\%$ $COV : 0,20 \text{ a } 0,50 \text{ kgDQO} / \text{m}^3 \text{ dia}$ Escala Piloto	Primeiro estudo de Leito Expandido Anaeróbio-Aeróbio. Estudo da nitrificação, desnitrificação e do biofilme Escala Bancada	Estudo da Nitrificação em Reator Aeróbio de Leito Expandido. $E_{NTK} : 75\%$ $C : 0,37 \text{ kgNTK} / \text{m}^3 \text{ dia}$ Escala Bancada	Estudo da nitrificação e remoção de substâncias húmicas no pré-tratamento de águas de abastecimento Escala Piloto	Avaliação da remoção de matéria orgânica, nitrificação e desnitrificação no pré-tratamento de água de abastecimento, com reator aeróbio-anóxico Escala Bancada	Avaliação do RALEX sob diferentes condições de COV, T e θ_h . Controle da espessura do biofilme Escala Bancada
1985 Akutsu	1989 Maragno	1989 Vieira	1989 Campos	1989 Barros	1990 Cuba Teran	1992 Hamada	1993 Therezo
Primeiro estudo do reator com leito de carvão ativado. Tratamento de despejo contendo fenol Escala Bancada	Avaliação do reator de leito expandido aeróbio no tratamento de despejo com fenol. $E : 98\%$ Leito de areia. Escala Bancada	Estudo da formação e desenvolvimento do biofilme em RALEX, mediante alta COV. Estudo do impacto de metais pesados. Escala Bancada	Avaliação quantitativa e qualitativa do biofilme em RALEX. Uso de MEV e quantificação de polímeros extracelulares. Escala Bancada	Estudo de materiais suporte e partida de um RALEX em escala plena, tratando esgoto sanitário. "Scale-up" por Pereira (2000). Escala Plena	Concepção, construção e operação de um RALEX em escala plena, tratando esgoto sanitário, com recheio de carvão ativado. Escala Plena	Avaliação do uso de coagulante no afluente do RALEX tratando esgoto sanitário, visando melhorar a eficiência do processo. Escala Plena	Concepção, construção e operação de um RALEX em escala plena, com ambiente aeróbio sobreposto a anaeróbio. Leito de CAG. Escala Plena
1994 Costa	1995 Silva	1995 Cuba Teran	1995 Araújo	1998 Mendonça	2000 Pereira	2001 Santos	2004 Mendonça

Figura 3.1 - Cronologia das pesquisas sobre Reator de Leito Expandido desenvolvidas no Departamento de Hidráulica e Saneamento da Escola de Engenharia de São Carlos – Universidade de São Paulo.

As investigações e conclusões obtidas por todos esses trabalhos permitiram que, em 1996, fosse realizado o “scale-up” do reator, verificando, em termos práticos, que o RALEx era realmente eficiente no tratamento de águas residuárias. Com isso, Pereira (2000) investigou a aplicabilidade desse sistema em escala plena no tratamento de esgoto sanitário, empregando-se para tanto um reator com volume de 32m^3 , com leito de carvão ativado granular. Definiram-se, assim, os procedimentos para concepção, construção e operação de sistemas desse porte. Concomitantemente, Mendonça (1998) estudou a partida do sistema mediante monitoração de diversas variáveis como DQO, Nitrogênio, Alcalinidade, etc., estabelecendo a rotina a ser utilizada no “startup” do processo.

Posteriormente, Mendonça (2004) realizou outro grande avanço no desenvolvimento de tal tecnologia, mediante projeto, construção e operação de outra unidade em escala plena. Para tanto, avaliou a remoção de DQO, nitrificação e desnitrificação empregando ambiente anaeróbio, aeróbio e anóxico num único reator biológico de leito expansível, com volume de 160m^3 , utilizado no tratamento do esgoto do campus da USP em São Carlos. Pôde-se, dessa forma, estudar a potencialidade de se remover matéria carbonácea e nitrogenada em um mesmo reator, mediante sobreposição de setores com ambientes distintos (anaeróbio/aeróbio/anóxico).

3.2.2 Características do Reator

O Reator de Leito Expansível/Fluidificado é um sistema no qual partículas com dimensões variadas (0,2 a 10mm) servem de suporte para fixação dos microrganismos que realizam a decomposição do substrato afluente. As partículas assim colonizadas, também chamadas de biopartículas, são mantidas em leito expansível ou fluidificado mediante fluxo ascendente. Dessa forma, o esgoto a ser tratado atravessa o recheio de biopartículas permitindo a degradação biológica dos compostos orgânicos.

O fato dessas partículas serem mantidas em leito expandido/fluidificado diminui as chances de ocorrência de curtos-circuitos, ou mesmo de formação de regiões de baixa concentração de microrganismos.

Campos (1992) cita que: “além da atividade biológica, os aspectos relacionados com a fluidificação também têm grande importância no que concerne ao tipo de reator

em questão, pois o consumo de energia para sua operação está diretamente relacionado com a altura do reator e a velocidade do escoamento para provocar a fluidificação”.

Campos e Pereira (1999) citam que a suspensão do leito pode ser conseguida com o estabelecimento de velocidade ascensional (V_{asc}) adequada, dependendo da dimensão e da densidade das biopartículas. Como na maioria dos reatores a vazão afluente é limitada pelo tempo de detenção hidráulica (θ_h), o emprego do sistema de recirculação de parcela do efluente pode garantir flexibilidade e segurança durante a operação do reator, em termos de velocidade de escoamento ascensional e θ_h .

De acordo com Henze et al. (1997), tem-se nesses reatores a existência de duas regiões distintas. A primeira, de reação, na parte inferior, onde ocorre a degradação do material orgânico, a formação do biofilme e a produção do biogás; e a segunda, de sedimentação, responsável pela separação das biopartículas e decantação do efluente na parte superior do reator. A Figura 3.2 apresenta um esquema da configuração típica desses reatores.

Figura 3.2 - Esquema ilustrativo da configuração típica de um Reator de Leito Expansível.

Nesses reatores, há a possibilidade de se recircular o efluente de duas maneiras distintas, conforme representação da Figura 3.3. Na primeira o efluente é recirculado a partir da zona de sedimentação do reator, enquanto que na segunda, a tomada ocorre na zona de reação. Além disso, é possível realizar a introdução do efluente recirculado de duas formas: na linha de recalque do afluente (Figura 3.3a); ou diretamente no reator (Figura 3.3b).

Horváth¹ (1994) e Narayanan et al. (1995)¹ (*apud* Mendonça 2004, p.13), citam que a recirculação do efluente apresenta dentre os aspectos positivos: possibilidade de atenuação das variações de carga; distribuição espacial de carga mais uniforme, favorecendo o crescimento do biofilme; e utilização da alcalinidade gerada no processo para neutralização do afluente.

Figura 3.3 - Esquema ilustrativo com diferentes tipos de recirculação em RALEx: a) recirculação do efluente da zona de sedimentação; b) recirculação a partir da zona de reação.

Fonte: Campos e Pereira (1999), adaptado por Mendonça (2004).

Por outro lado, deve-se reduzir a vazão de recirculação do efluente ao menor valor possível, de maneira a se obter menor custo de operação do reator. Escudié et al. (2004), que estudaram a hidrodinâmica e a cinética de um reator anaeróbico de leito fixo em escala piloto, com volume total de 982L (com altura de 3,5m), com tubos Cloisonyle® como material suporte (ocupando volume de 34L), razão de recirculação aplicada (Q_r/Q) de 2,3 e θ_h de 20h, expõe o fato de que na operação de uma unidade em escala plena, a bomba de recirculação poderá ser desligada sempre que a produção de biogás for suficiente para promover a agitação necessária ao processo, prevendo

¹ HORVÁTH, I.C. (1994). *Hydraulics in water and waste-water treatment technology*. John Wiley & Sons, Hungary, Akadémiai Kiadó, 319p.; NARAYANAN, B., et al. (1995). Anaerobic treatment of volatile and semi volatile organic compounds in municipal wastewater. *Water Environment Research*, v.67, n.1, p.46-56; *apud* MENDONÇA, N.M. (2004). *Tratamento de esgoto sanitário empregando reator de leito expandido em escala plena com zonas anaeróbia e aeróbia sobrepostas: concepção, construção e operação*. 280p. Tese (Doutorado) - Escola de Engenharia de São Carlos, Universidade de São Paulo, São Carlos. 2004, p.13.

redução nos custos operacionais. No entanto, a bomba deverá ser mantida instalada, na eventual necessidade de remover biomassa em excesso no reator.

Além disso, Pereira (2000), que operou um RALEx em escala plena, com volume de 32m³, COV variando de 0,34 a 14,1kgDQO/m³.dia, verificou que reduzindo a velocidade ascensional de 19,8m/h para 10,5m/h, mediante redução da vazão de recirculação, a concentração de sólidos suspensos totais no efluente do reator diminuiu de 161mg/L para 46mg/L. Constatou-se, desse modo, que a redução da velocidade ascensional foi positiva, pois reduziu o carreamento de sólidos suspensos no efluente, sem ocorrer alteração na presença de microrganismos aderidos ao material suporte.

No entanto, é preciso ressaltar o fato de que, para reatores em escala plena, a razão de recirculação a ser empregada no sistema deve ser condizente com a disponibilidade de equipamentos compatíveis e, principalmente, com o eventual consumo de energia.

Na Tabela 3.2 estão apresentados alguns estudos com RALEx em que foram aplicadas diferentes Q_r/Q . Deve-se atentar para o fato de que, em alguns casos, os valores são bastante elevados, provavelmente incompatíveis com a operação de unidades em escala plena.

Tabela 3.2- Exemplos de pesquisas com RALEx com diferentes razões de recirculação

Volume do Reator	Despejo Tratado	Material Suporte	COV aplicada	Razão de Recirculação Aplicada	Fonte
9,5L	Esgoto Sintético	Areia	5,1 a 27,6 kgDQO/m ³ .dia	0,5 a 2	Campos (1989)
18,2	Esgoto Sintético	Carvão Ativado	19,5 a 200 kgDQO/m ³ .dia	55 a 316	Wu e Huang (1996)
2,7L	Esgoto Sintético	R-633 Beads (φ:425 a 600μm)	2 a 35 kgCOT/m ³ .dia	>50	Shieh e Hsu (1996)
32m ³	Esgoto Sanitário	Carvão Ativado	0,34 a 14,1 kgDQO/m ³ .dia	0,85 a 2,63	Pereira (2000)
11L	Efluente com PCP e PAH	Carvão Ativado	0,36 a 20 kgDQO/m ³ .dia	200	Koran et al. (2001)
58,5L	Esgoto Sintético	Biolita	12 kgDQO/m ³ .dia	10 a 50	Hidalgo e García-Encina (2002)
160m ³	Esgoto Sanitário	Carvão Ativado	3,0 a 4,20 kgDQO/m ³ .dia	1,75	Mendonça (2004)

Quanto à aplicabilidade do RALEx, Henze e Harremoës (1983) apresentam diversos trabalhos relatando o uso desse sistema no tratamento de vários tipos de águas residuárias, dentre eles: esgoto sanitário; efluente de cervejaria, indústria de refrigerantes, indústria de processamento de alimentos e indústria de papel; resíduos de fermentação cítrica, laticínios, melaço, água de lavagem de currais, etc.

Recentemente, tem-se utilizado RALEx para o tratamento de efluentes com compostos tóxicos, com resultados bastante promissores. Koran et al. (2001), que avaliaram o uso deste reator no tratamento de líquidos percolados de solos contaminados com Pentaclorofenol (PCP) e Hidrocarbonetos Aromáticos (PAHs) (Naftaleno, Acenaftaleno, etc), constataram que a porcentagem de remoção de PCP alcançou valores da ordem de 99,8%, para concentração inicial de 100mg/L.

Maloney et al. (2002), citam que o RALEx pode ser utilizado para o tratamento de efluentes tóxicos de indústria de explosivos, contendo Trinitrotolueno (TNT) e Trimetileno Trinitramina (RDX) com alta eficiência. Utilizando uma instalação piloto de 1,0m³, com leito de carvão ativado granular e carga volumétrica aplicada de 29,2kgTNT/m³.dia, os pesquisadores constataram que a concentração final do Trinitrotolueno ficou abaixo de 0,03mg/L, atestando a aplicabilidade do sistema nesse caso.

Sen e Demirer (2003) relatam o fato de que diversos poluentes contidos no efluente de indústrias têxteis, tais como compostos recalcitrantes (azo-, diazo-, antraquinona corante), podem ser tratados por processo anaeróbio. Em experimento de bancada com um RALEx de 4,0L, com pedra pomes como recheio, carga orgânica volumétrica de 3,0kgDQO/m³.dia e tempo de detenção hidráulica de 24h, os autores verificaram que a eficiência na remoção de matéria orgânica do efluente da indústria têxtil avaliada alcançou valores da ordem de 82% e 94%, em termos de DQO e DBO, respectivamente, enquanto a remoção de cor ficou em torno de 59%.

3.2.3 Leito do Reator

Material Suporte

O tipo de material suporte adotado em reatores de leito expandido/fluidificado é fator de grande importância para o funcionamento do sistema, com influência direta na

eficiência do processo. O material, a forma, o tamanho, a densidade e o custo são alguns dos itens que devem ser considerados na escolha do suporte a ser utilizado em RALEx.

Speece (1996) cita que os materiais empregados como suporte devem possuir os seguintes requisitos: resistência física à abrasão; superfície porosa favorável à colonização dos microrganismos; facilidade de alcançar o estado de fluidificação; e capacidade de favorecer a transferência de massa entre o meio e o biofilme.

Apilánéz et al.(1998), que estudaram os efeitos da superfície dos materiais no desenvolvimento inicial do biofilme, concluíram que a aderência dos microrganismos é afetada pelas características do material suporte adotado, seja na aderência inicial ou no crescimento celular. Os autores concluíram que a rugosidade de cada material é o fator diferencial no desenvolvimento de biofilmes.

Campos e Pereira (1999) ressaltam que a superfície do suporte deve ser sempre analisada quanto à porosidade, rugosidade e área específica disponível para aderência de microrganismos. A porosidade e a grande superfície do carvão ativado, por exemplo, exercem papel muito importante no início da formação do biofilme.

Yang et al. (2004a) citam que o tamanho dos poros do material suporte utilizado como recheio em reatores de leito fluidificado tem grande importância na metanogênese. De acordo com os resultados obtidos por esses autores – que avaliaram a produção de metano e a performance de reatores de filme fixo e leito fluidificado, maior quantidade de poros por área de suporte proporciona melhor desempenho do sistema, ou seja, poros menores retêm maior quantidade de biomassa.

Yang et al. (2004b) concluíram que diferentes materiais suporte podem proporcionar condições específicas para o desenvolvimento de diferentes tipos de microrganismos. Mediante técnicas de análise filogenética com extração de DNA, os autores constataram que certas características dos materiais suporte, como estrutura dos poros, podem favorecer o desenvolvimento de determinadas espécies de arqueas e bactérias, promovendo maior diversidade na microbiota do biofilme. Segundo esses autores, que avaliaram o desempenho do biofilme formado sobre lã sintética e espuma de poliuretano, a microbiota estabelecida na estrutura porosa da espuma é mais eficiente e diversificada que a da estrutura fibrosa da lã.

A priori, diversos materiais podem ser utilizados como suporte em reatores anaeróbios, dentre eles: areia, pedras, bambu, esponjas, carvão antracitoso, carvão ativado, resina de troca iônica, sepiolita, cerâmica porosa, poliuretano, politetrafluoretileno (PTFE), polipropileno (PP), polietileno (PE), cloreto de polivinil

(PVC), poliamida (PAM), etc. (HENZE e HARREMOËS, 1983; HOSAKA et al., 1991; CAMPOS, 1994; ZAIAT et al., 1996). No entanto, Mendonça (2004) cita que, de forma efetiva, somente a areia, o carvão antracitoso e o carvão ativado granular têm sido utilizados em Estações de Tratamento de Águas Residuárias.

Na Tabela 3.3, estão apresentados alguns materiais suportes avaliados como recheio de reatores de leito expansível, com as respectivas configurações do sistema e condições de operação.

Em relação ao tamanho e à forma das partículas, Andrews e Trapassos¹ (1985 *apud* Campos, 1989, p.112), fizeram as seguintes observações:

- materiais suporte muito grandes ocasionam velocidades de sedimentação grandes, exigindo leitos espessos para permitir tempo de contato adequado, resultando no aumento das forças de cisalhamento. Por outro lado, partículas muito pequenas são de difícil manuseio, e há aumento da resistência à transferência de massa se Reynolds for menor que 1;
- partículas com coeficiente de desuniformidade grande promovem estratificação do leito, com aumento significativo da porosidade nas partes superiores do leito; partículas mais uniformes tendem a melhor distribuição em todo volume do reator, proporcionando, conseqüentemente, distribuição equitativa da biomassa ativa.

¹ ANDREWS, G.; TRAPASSO, R. (1985). The optimal design of fluidized bed bioreactors. *Journal of Water Pollution Control Federation*, v.57, n.2, p.143-50 *apud* CAMPOS, J.R. (1989). *Remoção de DQO e de nitrogênio em um sistema de três reatores biológicos de filme fixo em série*. 177p., v.1. Tese (Livre-Docência) – Escola de Engenharia de São Carlos, Universidade de São Paulo, São Carlos. 1989, p.112.

Tabela 3.3 - Materiais suportes utilizados como recheio de reatores de leito expandido.

Material Suporte	Volume do Reator (L)	Despejo	COV	Eficiência alcançada	Principais conclusões	Referência
Sepiolita	56,7	Esgoto Sintético	2 a 35 (kdQO/m ³ .dia)	n.c.	O comportamento hidrodinâmico do RALEx é afetado principalmente pelo crescimento do biofilme, com influência desprezível do gás produzido; à medida que o biofilme tornou-se mais espesso, foi necessário reduzir a taxa de recirculação no sistema para manter o leito 20% expandido.	Díez Blanco et al. (1995).
CAG, Poliamida e PBT	32.000	Esgoto Sanitário	5,96 kgDQO/m ³ .dia	82%	O CAG apresentou melhor capacidade de reter microrganismos, bem como menor possibilidade de ser arrastado quando do emprego de velocidades ascensionais elevadas.	Mendonça (1998)
Caulim, Pozzolana e Biolita	0,365	Esgoto Sintético	0,33 a 2 kgCOT/m ³ .dia	95%	A formação do biofilme depende das características da superfície do material suporte. Apesar da biolita reter mais biomassa, por ser mais rugosa, a eficiência dos outros materiais foi a mesma, provavelmente, devido a melhor transferência de massa.	Apilánez et al. (1998).
Carvão Ativado Granular	11,0	Efluente com PCP e PAHs	0,36 a 20,0 kgDQO/m ³ .dia	99,8% (PCP)	O RALEx é capaz de tratar despejos contendo PCP e PAH. A eficiência alcançada na remoção de PCP foi de 99,8%, para carga aplicada de 0,22kgPCP/m ³ .dia.	Koran et al. (2001).
Biolita	58,5	Esgoto Sintético	12 (kdQO/m ³ .dia)	98%	O desenvolvimento do biofilme afeta o tamanho e a densidade das biopartículas, contribuindo para estratificação do leito; a concentração de biomassa foi maior na base do reator, com biofilme mais denso, o que causou aumento na resistência à transferência de massa.	Hidalgo et al. (2002)
Pedra Pomes	4,0	Indústria Têxtil	3,0 kgDQO/m ³ .dia	82%	O RALEx pode ser aplicado no tratamento de efluentes de indústria têxteis contendo alguns compostos tóxicos e recalcitrantes, mediante adição de fonte de carbono na forma de glicose (2g/L).	Seu e Derrier (2003)
PET e PVC	12,72 e 62,8	Esgoto Sanitário	29 e 19 kgDQO/m ³ .dia	56% e 67%	O PVC mostrou-se mais eficiente que o PET. Independente do material suporte, o biofilme desenvolvido durante o experimento foi capaz de absorver mudanças bruscas nas cargas orgânicas aplicadas.	Martins et al. (2003)
Areia	9,1	Esgoto Sintético	6 a 16 kgN/m ³ .dia	n.c.	O principal fator que controla a porosidade do leito é a densidade das biopartículas. A porosidade é inversamente proporcional a densidade.	Rabah e Dahab (2004)

Obs.: n.c – não citado.

Nesse sentido, tamanho, forma e características dos materiais aplicados como suporte devem ser investigados. Para tanto, é comum a utilização de métodos e técnicas desenvolvidos pela Mecânica dos Solos, como ensaios granulométricos e determinação dos índices físicos.

O tamanho pode ser avaliado mediante ensaio de peneiramento, que fornece subsídios para o cálculo da maior e menor partícula, diâmetro efetivo (D_e ou D_{10}) e coeficiente de desuniformidade (C_U). O diâmetro efetivo é o diâmetro tal que 10% das partículas, em massa, têm diâmetros menores que ele. O coeficiente de desuniformidade é definido pela razão entre o tamanho equivalente a 60% em peso massa do material que passa no peneiramento (D_{60}), e o D_{10} . Assim:

$$C_U = \frac{D_{60}}{D_{10}} \quad (1)$$

Na Figura 3.4, pode-se observar uma curva de distribuição granulométrica típica, em que estão indicados o D_{10} e D_{60} .

Figura 3.4- Curva granulométrica típica.

Além disso, no caso da avaliação de materiais suportes não esféricos, como a BPIT, torna-se interessante representar o tamanho das mesmas por diâmetros “virtuais”, tais como o diâmetro volumétrico (d_v) – que considera uma esfera de mesmo volume da partícula analisada; e o diâmetro equivalente (D_{eq}).

Algumas características dos materiais suporte podem ser avaliadas mediante determinação dos índices físicos. Desse modo, conhecidos a massa específica (ρ) e o

teor de umidade (w), pode-se calcular a massa específica seca do material (ρ_s), índices de vazios (e) e a porosidade do conjunto de partículas (n).

Expansão do Leito

Jewell (1981) considera que o termo “expandido” pode ser aplicado aos reatores em que há aumento na altura do leito da ordem de 10% a 20%. A fluidificação, por sua vez, ocorre no caso em que a expansão do leito é superior a 100%.

Todavia, Cleasby e Fan (1981) citam que a fluidificação ocorre quando a perda de carga no leito granular permanece praticamente constante, independente do aumento da velocidade ascensional. Desse modo, existe uma velocidade mínima para iniciar a fluidificação, denominada velocidade mínima de fluidificação (V_{mf}) (observada no ponto B da Figura 3.5). Por conseguinte, no caso de valores inferiores a V_{mf} , ocorre somente a expansão do leito.

Na Figura 3.5, observa-se que leitos contendo partículas com diferentes dimensões e formas (Tipo I e II) apresentam comportamento diferente da situação idealizada para leitos com partículas de mesmo tamanho e formas. Conseqüentemente, a fluidificação do leito pode não ser atingida antes do estado indicado pela letra C na referida figura.

Figura 3.5 - Características de Leito Fluidificado
Modificado de Cleasby e Fan (1981).

García-Calderón et al. (1996) utilizaram a análise gráfica para determinar a velocidade mínima de fluidificação de três tipos de material suporte: caulim, pozolana e biolita. De acordo com o esperado, a V_{mf} é menor para partículas menos densas, assim como a expansão do leito é maior, conforme observado na Tabela 3.4. Deve-se atentar

para o fato de que os valores da V_{mf} encontrados são relativamente baixos, devido à pequena dimensão dos materiais avaliados.

Tabela 3.4- Velocidade mínima de fluidificação e expansão do leito de três diferentes materiais suporte.

Material	Diâmetro médio (mm)	Densidade (kg/m ³)	Velocidade mínima de fluidificação (m/h)	Expansão (%)
Biolita	0,359	1480	2,88	51
Caulim	0,377	1841	4,32	32
Pozolana	0,387	1988	5,40	30

Fonte: García-Calderon et al. (1996).

O valor da V_{mf} também pode ser estimado mediante determinação da massa específica do material e do “diâmetro volumétrico”. Considerando a equação de Ergun, Wen e Yu (1966) apud Cleasby e Fan (1981), sugerem a seguinte expressão para obtenção da velocidade mínima de fluidificação:

$$V_{mf} = \frac{\mu}{\rho_a d_v} \left(33,7^2 + 0,0408.Ga \right)^{\frac{1}{2}} - \frac{33,7\mu}{\rho_a d_v} \quad (2)$$

em que o Número de Galileu (Ga) equivale a:

$$Ga = \frac{d_v^3 \rho_a (\rho - \rho_a) g}{\mu^2} \quad (3)$$

Esta equação é válida para Reynolds variando entre 1 e 2000, tal que:

$$Re_{mf} = \left(33,7^2 + 0,0408.Ga \right)^{\frac{1}{2}} - 33,7 \quad (4)$$

em que: Re_{mf} – número de Reynolds na velocidade mínima de fluidificação; μ - viscosidade absoluta da água (N.s/m²); ρ_a - massa específica da água (kg/m³); ρ - massa específica do material granular (kg/m³); d_v – diâmetro volumétrico (m); g : aceleração da gravidade (m/s²).

É importante destacar o fato de que a velocidade mínima de fluidificação determinada para as partículas suporte “sem uso” pode ser diferente das cobertas pelo biofilme. Segundo Diez Blanco et al. (1995), que avaliaram os efeitos da velocidade ascensional do líquido sobre o biofilme de um reator anaeróbio de leito fluidificado, com sepiolita como material suporte (diâmetro variando de 0,425 a 0,50mm), a velocidade ascensional necessária para manter o leito 20% expandido decresceu de 11,5m/h, para partículas virgens, para 9,0m/h, para biopartículas com 20g de Sólidos

Voláteis Aderidos/L leito. Isso se deve ao fato de que a presença do biofilme sobre o material suporte promove a redução de sua densidade.

Além disso, a variação da expansão do leito pode ter efeitos adversos no desempenho do sistema. De acordo com Hidalgo e García-Encina (2002), que estudaram a influência das variáveis operacionais sobre a biomassa ativa de um reator anaeróbio de leito fluidificado em escala de bancada, com volume de 58,5L e COV média de 12kgDQO/m³.dia, a diminuição da expansão do leito pode provocar o aumento na concentração de biomassa no reator, com biofilmes mais espessos, e conseqüente diminuição da remoção de matéria orgânica no sistema. Os autores constataram que a redução da expansão do leito de 40% para 10% provocou a redução na transferência de massa nas biopartículas, com conseqüente acúmulo de ácidos voláteis e queda no pH no meio, promovendo diminuição na eficiência do processo.

Velocidade de Sedimentação das Partículas

Segundo Campos (1989), a determinação da velocidade de sedimentação de partículas suporte, biopartículas e agregados é muito importante para se obter informações acerca de características específicas desses materiais, auxiliando a melhor compreensão da hidráulica da fluidificação do leito, das necessidades de energia para operação do sistema, da definição da área da base e da altura do reator em função do tempo de detenção hidráulico, vazões de recirculação, etc.

Campos (1989), que avaliou o desempenho de um reator anaeróbio de leito expansível, em escala de bancada, com volume de 10,9L e recheio de areia (diâmetro efetivo de 0,18mm), cita que biopartículas maiores, apesar de terem, interiormente, parcela de seu volume vazio, apresentavam velocidade terminal de sedimentação relativamente grande, alcançando valor médio da ordem de 100 a 140m/h. Algumas raras biopartículas que atingiram “diâmetro” superior a 2 cm, chegaram a apresentar o valor impressionante de 472m/h de velocidade terminal de sedimentação.

Hidalgo e García-Encina (2002), que estudaram a influência dos parâmetros operacionais sobre a biomassa ativa de um reator anaeróbio de leito fluidificado em escala de bancada, com volume de 58,5L e COV média de 12kgDQO/m³.dia, verificaram que a velocidade terminal de sedimentação das biopartículas varia de acordo com a posição ao longo da altura do reator, devido a diferentes densidades e espessuras do biofilme, e conseqüente estratificação do leito. O fato das biopartículas na

base do reator estarem sujeitas a maior agitação conduz à formação de biofilmes mais densos, com maior velocidade de sedimentação. Na Tabela 3.5 estão os resultados obtidos por esses pesquisadores.

Tabela 3.5- Velocidades terminais de sedimentação de biopartículas de biolita, de amostras ao longo de um RALEx com 2,0m de altura.

Ponto de coleta	Velocidade Terminal de Sedimentação (m/h)
Partícula virgem	87 ± 4
P1 (altura de 15cm)	114 ± 13
P2 (altura de 48cm)	90 ± 11
P3 (altura de 81cm)	82 ± 12
P4 (altura de 114cm)	76 ± 9
P5 (altura de 147cm)	62 ± 23

Fonte: Hidalgo e García-Encina (2002).

Biopartículas

Biofilme

Biofilme pode ser definido como uma coleção de microrganismos e produtos extracelulares, associado a uma superfície sólida, viva ou inanimada (Bryers, 1988). Segundo Araújo (1995), qualquer interface que exiba atividade microbiana pode ser denominada conceitualmente de biofilme, podendo ser encontrado em qualquer sistema (natural ou de origem antrópica), exposto a um ambiente líquido não estéril.

Christensen e Characklis (1990) citam que o biofilme é composto de dois elementos principais: microrganismos e produtos do metabolismo, especialmente exopolímeros, que atuam na formação inicial do biofilme e no crescimento celular. Em sistemas de tratamento de águas residuárias, a associação dos microorganismos e dos produtos extracelulares à partícula suporte, onde ocorre a formação do biofilme, é denominada de biopartícula.

Segundo Branda et al. (2005), a matriz extracelular dos biofilmes é composta principalmente de polissacarídeos e proteínas. De acordo com os autores, recentemente verificou-se que DNA extracelular e células mortas também têm papel importante na formação da estrutura dos biofilmes.

Diante dos avanços apresentados por novas pesquisas no tratamento anaeróbio, a avaliação *in situ* do biofilme, mediante uso de microscópio confocal a laser, tem-se mostrado bastante útil na observação direta da microbiota dos sistemas avaliados

(Telgmann et al., 2004), assim como o uso de biologia molecular tem revelado novos níveis de diversidade na população microbiana presente nos reatores (McHugh et al., 2003).

Em vista disso, estudos como o de McHugh et al. (2003) utilizam-se dessas ferramentas para melhor entendimento da comunidade presente em biofilmes anaeróbios. Segundo os autores, que avaliaram a comunidade metanogênica presente em seis diferentes reatores em escala de bancada e escala plena (tratando diferentes despejos industriais e sintéticos), mediante uso de seqüenciamento genético, a presença predominante de *Methanosaeta* sp. (alcançando 75% dentre as espécies detectadas) em todos os lodos avaliados, ressalta a importância desse grupo na estabilidade e na eficiência da operação desses reatores.

Formação do biofilme

Segundo Apilánez et al. (1998), qualquer superfície imersa em água pode ser rapidamente coberta por uma camada de microrganismos, formando biofilme. Desse modo, biofilmes crescem espontaneamente em meios aquosos neutros e salinos.

Bryers (1988) cita que, após a colonização primária, a atividade da biomassa fica dependente do metabolismo (consumo de substrato, replicação celular e síntese de exopolímeros) e do crescimento nas condições do meio. Posteriormente, sucessivas microcomunidades desenvolvem nichos dentro de determinadas camadas do biofilme e, eventualmente, atinge-se um estado de equilíbrio dinâmico, em que os processos para produzir mais filmes são contrabalanceados pelos processos que reduzem ou removem o biofilme. A heterogeneidade do biofilme é afetada principalmente pela restrição à transferência de massa a que os microrganismos estão sujeitos, dependente de disponibilidade de substrato, condições de formação e processos de remoção da biomassa aderida ao suporte (TELGMANN et al., 2004).

Van Loosdrecht et al.¹ (1995 *apud* Mendonça, 1998, p.26), ressaltam que a formação do biofilme é um processo dinâmico, o qual é influenciado por diversos

¹ VAN LOOSDRECHT, M.C.M et al.(1995). Influence of interfaces on microbial activity. *Microbiological Reviews*, v.54, n.1, p.75-87 *apud* MENDONÇA, N.M.(1998). *Caracterização do material suporte e estudo da partida de um reator anaeróbio de leito expandido utilizado no tratamento de esgoto sanitário*. 190p. Dissertação (Mestrado) - Escola de Engenharia de São Carlos, Universidade de São Paulo, São Carlos. 1998, p.26.

fatores, entre eles: taxa de carregamento do substrato na superfície do biofilme; condições hidrodinâmicas do reator e tipo de organismo envolvido na degradação da matéria orgânica.

Especificamente para o caso de reatores anaeróbios de leito expandido/fluidificado, a colonização inicial das partículas suporte ocorre de forma relativamente rápida. Pereira et al. (1997), avaliando a evolução do biofilme formado sobre carvão ativado granular em reator em escala de bancada alimentado com esgoto sanitário – sem inoculação prévia, constataram a presença de cocos e bacilos no interior dos poros do CAG após 24 horas do início do experimento, e a formação de agregados na superfície externa do material suporte após 7 dias.

García-Encina e Hidalgo (2005), em estudo verificando a influência da fonte de carbono no desenvolvimento do biofilme de um RALEx em escala de bancada, alimentado com esgoto sintético e previamente inoculado com lodo de um UASB tratando despejo de indústria de açúcar, observaram que a colonização do material suporte (biolita) ocorreu nas 24 horas iniciais de incubação. Segundo os autores, as metanogênicas inicialmente colonizaram as áreas rugosas e as cavidades da superfície do suporte, preparando o ambiente para subsequente adesão das acetogênicas.

Remoção do biofilme

O processo de remoção do biofilme das biopartículas pode se dar das seguintes maneiras: predação, cisalhamento, abrasão e desprendimento (Bryers, 1988). A predação pode ser feita por protozoários, o cisalhamento pelo fluxo afluyente, a abrasão pela agitação e conseqüente colisão nos interstícios do material suporte e o desprendimento devido às causas específicas de cada sistema.

Nicolella et al.(1997), estudando os mecanismos de remoção de biofilme em reatores de leito fluidificado, verificaram que o desprendimento é causado por processos contínuos e descontínuos, ou seja: remoção constante de células individuais ou pequenos grupos de células da superfície do biofilme que, presumidamente, é resultado das forças cisalhantes exercidas pelo fluxo ascendente; desprendimento de parcelas relativamente grandes de biomassa, conseqüência de processos casuais de cada sistema; e abrasão causada pelas colisões entre as partículas e o biofilme.

Segundo Ohashi e Harada (1996), a remoção do biofilme é um fator extremamente importante na performance de reatores de tratamento de águas

residuárias, que afeta diretamente as características físicas e ecológicas do biofilme. A quantidade de biomassa nos reatores pode determinar as rotinas operacionais a serem utilizadas no sistema.

Cheng et al. (1997) avaliaram a formação de biofilme em um reator fluidificado trifásico nitrificante – em escala piloto com recheio de carvão ativado granular (CAG) – e verificaram que, aumentando a velocidade ascensional líquida na superfície das biopartículas de 61,1 a 76,5 m/h, a biomassa aderida diminuiu de 30,4 para 15,6 mgSSV/gCAG, devido às forças cisalhantes e ao atrito entre as partículas. Por outro lado, os autores verificaram que as arqueas nitrificantes foram induzidas a secretar mais exopolímeros – cobrindo o biofilme – o que favoreceu a aderência de novos microrganismos.

Nesse sentido, na definição da rotina operacional de reatores de leito móvel, é importante avaliar o desprendimento de biomassa das biopartículas mediante variação da vazão afluente e de recirculação. De acordo com Brito e Melo (1999), variações periódicas na velocidade ascensional de reatores anaeróbios com filme fixo podem ser usadas como ferramentas para aumentar o transporte de substratos solúveis para o interior do biofilme, ainda que de forma limitada. Avaliando o efeito da velocidade ascensional sobre a transferência de massa em biofilmes anaeróbios, os autores constataram que aumentado a V_{asc} de 1,5m/h para 13,2m/h (com o sistema em equilíbrio dinâmico aparente), ocorreu o aumento de 20% no transporte de substratos solúveis do meio para biomassa ativa.

Chang et al. (1991) citam que os fatores predominantes no desprendimento de biofilmes são turbulência e atrito. Os autores descrevem que a força de arraste (F_d) em uma biopartícula isolada, é dada por:

$$F_d = F_g - F_b \quad (5)$$

$$\text{em que, } F_g = \frac{4\pi r_b^3 \rho_b}{3} \quad (\text{peso}) \quad (6)$$

$$\text{e } F_b = \frac{4\pi r_b^3 \rho_a}{3}. \quad (\text{empuxo}) \quad (7)$$

No entanto, deve-se considerar o efeito da presença de outras biopartículas, ou seja, a turbulência gerada na expansão ou fluidificação do leito. Para tanto, multiplica-se a força de arrasto por um coeficiente $f(\varepsilon)$, que pode ser obtido por:

$$f(\varepsilon) = \frac{Ga}{18Re + 2,70Re^{1,687}} \quad (8)$$

onde, Ga é o número de Galileu, e Re é o número de Reynolds;

$$Ga = \frac{d_b^3 \rho_a (\rho_b - \rho_a) g}{\mu^2} \quad (9)$$

$$Re = \frac{\rho_a d_b U}{\mu} \quad (10)$$

Segundo Wen e Yu (1966), pode-se considerar que $f(\varepsilon) = \varepsilon^{-4,7}$, tal que:

$$\varepsilon = \left[\frac{18Re + 2,70Re^{1,687}}{Ga} \right]^{\frac{1}{4,7}}. \quad (11)$$

Restringe-se essa correlação a:

$$\begin{aligned} 0,0015\text{cm} < d_b < 0,635\text{cm}, \\ 1,06 \text{ g/cm}^3 < \rho_b < 11,25 \text{ g/cm}^3; \\ 0,818 \text{ g/cm}^3 < \rho_a < 1,135 \text{ g/cm}^3; \\ 0,01 \text{ g/cm s} < \mu < 0,1501 \text{ g/cm s}. \end{aligned}$$

Tendo-se:

$$\begin{aligned} d_b: & \text{diâmetro da biopartícula [cm];} \\ g: & \text{aceleração da gravidade [cm/s}^2\text{];} \\ r_b: & \text{raio da biopartícula [cm];} \\ U: & \text{velocidade superficial do líquido[m/h];} \\ \mu: & \text{viscosidade do líquido [g/cm.s];} \\ \rho_b: & \text{densidade da biopartícula [g/cm}^3\text{];} \\ \rho_a: & \text{densidade do líquido [g/cm}^3\text{].} \end{aligned}$$

Nicolella et al. (1997), baseados nas descrições de Chang et al. (1991), propuseram um modelo empírico, para as condições do ensaio, descrevendo a taxa de remoção do biofilme. De forma simplificada, a taxa de desprendimento pode ser descrita da seguinte maneira:

$$b_s = \frac{QC_{ss}}{N\pi d_e^2} \quad (12)$$

em que, Q é a vazão afluente, C_{ss} é a concentração de sólidos suspensos no efluente, d_e é o diâmetro da biopartícula e N é o número de partículas no meio.

3.2.4 Hidrodinâmica do Reator

O conhecimento das condições de escoamento em estações de tratamento de esgoto é indispensável para otimização do desempenho e do projeto de novas unidades. Para tanto, as características hidráulicas dos bioreatores com filme fixo são comumente estudadas mediante uso de traçadores para obtenção do tempo de residência no sistema (ESCUDIÉ et al., 2004).

Segundo Levenspiel (2000), freqüentemente tenta-se projetar reatores reais de modo que o escoamento em seu interior se aproxime do ideal. “O projeto de um reator não é uma questão rotineira e muitas alternativas podem ser propostas para um processo. Na procura de um processo “ótimo”, não é só o custo do reator que deve ser minimizado, a análise econômica do processo global deve ser considerada. Nessa análise, o modo de contato, ou como os materiais interagem e escoam no reator quando se misturam, precisam ser estudados”.

Levenspiel (2000) cita que o equipamento em que as reações (homogêneas) são realizadas pode ser de três tipos gerais, considerados “ideais”: Reator com Operação em Bateladas (BR); Reator com Escoamento Pistonado ou *Plug Flow* (PFR) e Reator de Mistura Perfeita (MFR), de acordo com o esquema ilustrativo da Figura 3.6.

Figura 3.6 - Reatores Ideais: (a) Reator Descontínuo ou Batelada; (b) Reator Pistonado ou Tubular Ideal; (c) Reator de Mistura Perfeita. Fonte: Levenspiel (2000).

Missen et al. (1999) citam que o escoamento através de um reator de fluxo contínuo geralmente se situa entre dois extremos de comportamento: Reator de Mistura Completa e Reator Pistonado. Em nenhum dos casos há o estabelecimento do regime ideal, face aos efeitos provocados pelas falhas na mistura, zonas mortas, efeito parede, efeitos de difusão e convecção, etc.

Smith et al. (1996) ressaltam o fato de que em condições de regime “plug-flow”, o substrato no reator permanece o exato tempo de detenção no sistema, permitindo máxima conversão. No entanto, nessa condição, havendo excesso de substrato pode ocorrer inibição da atividade microbiana, devido à falha na dispersão. Por outro lado, dispersão em excesso pode levar à formação de curto-circuito no sistema, indicando, nesse sentido, que a condição intermediária de mistura é mais indicada.

É evidente que os elementos do fluido adotam rotas diferentes através do reator, levando tempos (t) diferentes para passar sobre o mesmo. A distribuição destes tempos para corrente de fluido saindo do sistema é chamada de distribuição de idade de saída (E).

Em vista disso, utilizam-se modelos para representar os escoamentos nos reatores e diagnosticar possíveis falhas no sistema. Um dos modelos, chamado de Modelo de Dispersão, envolve o estudo da variável chamada de Coeficiente de Dispersão D , que também é representada na forma adimensional por $\frac{D}{u.L}$.

Outro modelo, chamado de modelo de tanques-em-série, envolve o princípio em que o sistema estudado pode ser considerado como N tanques conectados em série, de tal forma que em cada unidade ocorre escoamento com mistura perfeita.

Na prática, é comum a utilização de métodos experimentais para determinação de E , D e N . O emprego de traçadores não reativos na forma de pulso, método conhecido como estímulo-resposta, fornece bons resultados no estudo do comportamento de reatores. Avalia-se D , E ou N , registrando-se a concentração C do traçador na saída do sistema em tempos t pré-determinados. Diante disso, é possível conhecer o tempo médio de passagem do fluido pelo sistema $\bar{t}$, a variância ou medida do espalhamento da curva (σ^2), e a distribuição da idade do fluido (E_0) em relação ao tempo adimensional (θ) (baseado no tempo médio de residência), tal que:

$$\bar{t} = \frac{\int_0^{\infty} t.C dt}{\int_0^{\infty} C dt} = \frac{\sum t_i C_i \Delta t_i}{\sum C_i \Delta t_i} \quad (13)$$

$$\sigma^2 = \frac{\int_0^{\infty} (t - \bar{t})^2 C dt}{\int_0^{\infty} C dt} \cong \frac{\sum t_i^2 C_i \Delta t_i}{\sum C_i \Delta t_i} - \bar{t}^2 \quad (14)$$

A variância, cuja unidade é (tempo)², representa o quadrado do espalhamento da distribuição à medida que essa passa através da saída do reator, e é útil para fazer coincidir as curvas experimentais com uma das famílias de curvas teóricas (LEVENSPIEL, 2000).

O coeficiente de dispersão **D** representa o processo de espalhamento do traçador no reator. Assim:

- **D** grande significa espalhamento rápido da curva do traçador ($\frac{D}{u.L} \rightarrow \infty$ grande dispersão; logo, escoamento com mistura perfeita)
- **D** pequeno significa espalhamento lento;
- **D** = 0, significa espalhamento inexistente ($\frac{D}{u.L} \rightarrow 0$ dispersão negligenciável; logo, escoamento pistonado).

Tendo em vista o exposto anteriormente, apresenta-se na Tabela 3.6 um quadro resumo com os diagnósticos do comportamento hidrodinâmico de reatores, mediante avaliação de $\frac{D}{u.L}$, **N**, $\bar{t}$ e θ_h .

Tabela 3.6 - Quadro resumo com diagnósticos do comportamento hidrodinâmico de reatores.

Indicador	Valor de Referência	Diagnóstico
$\frac{D}{u.L}$	0,01	Dispersão baixa
	entre 0,1 a 0,01	Dispersão moderada
	> 0,1	Alta dispersão
N	50	Indicação de fluxo pistonado ideal
	entre 50 e 5	Escoamento com tendência ao fluxo pistonado
	< 5	Fluxo pistonado deficiente
$\bar{t} / \theta_h$	1	Indicação de fluxo pistonado ideal
	<1	Existência de zonas mortas ou caminhos preferenciais

Fonte: WEF (1996).

Na Figura 3.7, está representada, de forma ilustrativa, a realização do ensaio com traçador na forma de pulso.

Figura 3.7 - Ilustração do ensaio com traçador na forma de pulso
Fonte: Levenspiel (2000).

Finalmente, é importante citar que dentre os principais traçadores utilizados no estudo de escoamento de sistemas de tratamento de águas residuárias, o Lítio se destaca pela baixa concentração nos despejos e pelo fato de não ser degradado pela biomassa ativa dos reatores (Smith et al., 1996; Escudié et al., 2004).

3.2.5 Reator Anaeróbio de Leito Expansível em escala plena: desempenho com carvão ativado granular e características de materiais suporte

Generalidades

Conforme citado anteriormente, o RALEx utilizado na presente pesquisa foi objeto de estudo de Mendonça (1998) e Pereira (2000). Apesar de não se mostrarem propriamente adequados para constarem na seção de revisão bibliográfica desta tese, julgou-se conveniente a apresentação dos principais resultados obtidos por esses pesquisadores neste item, tendo em vista que servirão de subsídios para análise comparativa com os dados obtidos com o reator operado com leito de BPIT. Procurou-se, desse modo, deixar evidente o fato de que os resultados foram apresentados como revisão bibliográfica, pois foram obtidos em pesquisas anteriores.

Índices Físicos

Os valores de alguns índices físicos de outros materiais suporte avaliados para uso no RALEx estão apresentados na Tabela 3.7, de acordo com os resultados de Mendonça (1998, 2004).

Tabela 3.7 - Índices físicos de diferentes materiais suporte avaliados para uso no RALEx.

Material suporte	Poliamida^a	PBT^a	Antracito^b	Areia^b	CAG^a
Massa específica dos sólidos (g/cm ³)	1,14	1,44	1,65	2,65	1,81
Massa específica seca (g/cm ³)	0,77	0,33	-	-	0,22
Teor de umidade (%)	0,47	3,37	4,13	2,35	6,67
Índice de vazios	0,47	3,37	-	-	6,67
Porosidade (%)	0,32	0,77	-	-	0,87

Tal que: PBT – Polibutireno Tetraftalato; CAG – Carvão Ativado Granular.

Fonte: a) Mendonça (1998); b) Mendonça (2004).

Porosimetria

Estão apresentados, na Tabela 3.8, os resultados da porosimetria de três diferentes materiais suporte avaliados para uso como recheio do RALEx. Nessa tabela, é possível observar a maior porosidade do carvão ativado em relação aos demais materiais.

Tabela 3.8 - Resultados do ensaio de porosimetria de diferentes materiais suporte.

Material	Porosidade em relação à massa avaliada	Diâmetro dos poros em µm (em relação ao volume)
CAG	45,9%	12,14
Antracito	16,6%	103,24
Areia	5,53%	28,91

Fonte: Neyson Martins Mendonça¹.

¹ Neyson Martins Mendonça: informação pessoal fornecida em arquivo eletrônico. Dados obtidos, mas não divulgados em Mendonça (2004).

Ensaio Granulométricos

Na Tabela 3.9, estão os resultados de Mendonça (1998, 2004), relativos aos ensaios granulométricos de quatro materiais suporte avaliados.

Tabela 3.9 - Resultado dos ensaios granulométricos de diferentes materiais suporte.

Material Suporte	Poliamida^a	PBT^a	Areia^b	CAG^a
Diâmetro Efetivo (mm)	2,62	2,10	0,85	2,30
D ₆₀ (mm)	2,20	1,85	0,75	2,10
Coefficiente de desuniformidade	1,10	1,12	1,27	1,22
Diâmetro equivalente (mm)	1,91	1,87	0,60	2,09
Diâmetro volumétrico	1,93 a 2,98	1,95 a 2,87	-	1,64 a 2,89

Fonte: a) Mendonça (1998); b) Mendonça (2004).

Performance do RALEx com leito de Carvão Ativado Granular

Segundo Mendonça (1998) e Pereira (2000), que operaram o mesmo reator utilizado na presente pesquisa, no caso com recheio de CAG, é possível realizar a partida de RALEx tratando esgoto sanitário sem inoculação, apesar do longo período requerido para tanto (cerca de cinco meses). Sendo assim, os referidos autores constataram que no regime de equilíbrio dinâmico aparente, a remoção de matéria orgânica em termos de DQO situou-se em torno de 67 a 71%, com composição média do biogás com 60% de metano, mediante as condições operacionais expostas na Tabela 3.10. O quadro resumo com os principais resultados dessas pesquisas pode ser observado na Tabela 3.11.

Tabela 3.10 - Condições operacionais do RALEx com recheio de 4.000kg de carvão ativado granular, segundo Mendonça (1998) e Pereira (2000).

Parâmetros	Valor
Tempo de detenção hidráulica (h)	3,2
Vazão afluente (m ³ /h)	10,0
Vazão de recirculação (m ³ /h)	8,5
Velocidade ascensional (m/h)	10,5
COV (kgDQO/m ³ .dia)	5,96

Tabela 3.11 - Quadro resumo com os principais resultados da operação do RALEx com leito de carvão ativado granular, segundo Mendonça (1998) e Pereira (2000).

Variável	Afluente	Efluente	Eficiência (%)
pH	6,90 a 7,90	6,60 a 7,70	
Alcalinidade Total (mgCaCO ₃ /L)	200	150	
Ácidos Voláteis (mgHac/L)	88	46	
DQO bruta (mgO ₂ /L)	738	207	71
DQO filtrada (mgO ₂ /L)	271	112	85 ^a
DBO (mgO ₂ /L)	447	109	
Sólidos Totais (mg/L)	621	289	52
Sólidos Suspensos (mg/L)	301	66	75
NTK (mg/L)	78	39	
Nitrogênio orgânico (mg/L)	31	8	
Nitrogênio amoniacal (mg/L)	48	32	
Fósforo total (mg P/L)	20	16	

Observação: a – eficiência em relação a DQO bruta do afluente

Como recomendações gerais para pesquisas posteriores com esse reator, Mendonça (1998) e Pereira (2000) propuseram que alguns aspectos necessitavam ainda serem melhor avaliados, dentre eles: estudo de alternativas ao carvão ativado granular como material suporte; avaliação da possibilidade de redução (eliminação) da recirculação; estudos com traçadores para verificação de aspectos relacionados à hidrodinâmica do reator; utilização de inóculo na partida do sistema; e pesquisa do uso combinado de processos físico-químicos e biológicos na remoção de nutrientes do efluente do reator.

3.3 Pneus Inservíveis: origem, uso e destinação final

3.3.1 Generalidades

Depois da descoberta do processo de vulcanização¹ por Charles Goodyear em 1845, a principal aplicação da borracha vulcanizada tem sido a fabricação de pneumáticos, comumente chamados de pneus. Com isso, tornaram-se substitutos ideais das rodas de madeira e ferro usadas em carroças e carruagens.

“O Brasil produz cerca de 45 milhões de pneus por ano. Quase um terço disso é exportado para 85 países e o restante roda nos veículos nacionais. Apesar do alto índice de recauchutagem no país, que prolonga a vida dos pneus em 40%, a maior parte deles, já desgastada pelo uso, acaba parando nos lixões, na beira de rios e estradas, e até no quintal das casas, onde acumulam água que atrai insetos transmissores de doenças. Os pneus e as câmaras de ar consomem cerca de 70% da produção nacional de borracha e sua reciclagem é capaz de devolver ao processo produtivo um insumo regenerado por menos da metade do custo da borracha natural ou sintética. Além disso, economiza energia, poupa petróleo usado como matéria-prima virgem e até melhora as propriedades de materiais feitos com borracha” (CEMPRE, 2003).

3.3.2 Borracha

A borracha utilizada na fabricação de pneus pode ser de dois tipos: natural e sintética.

Borracha Natural

A borracha natural é obtida extraindo o látex da árvore *Hevea brasiliensis*, que provém dos vasos capilares que se encontram entre a casca e o tronco. Na verdade, constitui-se de uma emulsão de borracha natural em água. O látex é recolhido e filtrado

¹ processo em que a borracha é aquecida na presença de enxofre e agentes aceleradores e ativadores. A vulcanização consiste na formação de ligações cruzadas nas moléculas do polímero individual, responsáveis pelo desenvolvimento de uma estrutura tridimensional rígida com resistência proporcional à quantidade destas ligações. A vulcanização também pode ser feita a frio, tratando-se a borracha com dissulfeto de carbono (CS_2) e cloreto de enxofre (S_2Cl_2). O processo de vulcanização foi descoberto, em 1845, pelo americano Charles Goodyear, ao deixar cair borracha e enxofre, casualmente, no fogão.

grosseiramente, para então sofrer um processo de coagulação mediante uso de ácido fórmico ou acético. O material coagulado é, então, lavado e seco cuidadosamente. O produto final pode, então, ser convertido em uma das seguintes formas: crepe pálido, chapa defumada ou lençol látex concentrado (CECAE, 2003).

Em termos químicos, a borracha natural é “quase” um Cis-1,4 poliisopreno, sendo que o hidrocarboneto tem a fórmula C_5H_8 . É um polímero linear de alto peso molecular. Os poliisoprenos de ocorrência natural são encontrados predominantemente na forma Cis, na borracha natural, e na forma Trans, na Gutta-Percha, balata e chiclete. As aplicações são numerosas, dentre elas: galochas, gaxetas, recoberturas de cabos, adesivos, correias, mangueiras, passadeiras, bolas, artigos cirúrgicos (luvas), preservativos, tintas, etc. (CECAE, 2003).

Borracha Sintética

A origem da borracha sintética está em 1826, quando Faraday conseguiu descrever a fórmula empírica da borracha natural ou seja C_5H_8 . O passo seguinte, realizado por Greville Willians em 1860, foi isolar o isopreno por destilação seca da borracha natural. Em 1879, Bouchard Dat obteve uma massa semelhante à borracha natural por aquecimento do isopreno com ácido clorídrico em tubo selado. Posteriormente, Euler conseguiu obter sinteticamente o isopreno e, dessa forma, iniciar e completar a síntese da borracha. A partir disso, em novas pesquisas, descobriu-se outros processos para obtenção de novos produtos, tais como o neoprene (elastômero sintético baseado no cloropreno), Buna S, Perbunan, Tipos Butila, Siliconica, Silicone Fluorado, Fluoro-acrílica, Etileno Fluorado, entre outros. No entanto, foi há pouco tempo que se conseguiu produzir um elastômero sintético que realmente se assemelha à borracha natural, o Cis 1,4 Poliisopreno, seguido de outro bastante semelhante, o Polibutadieno (CECAE, 2003).

3.3.3 Características dos Pneus

Muitos são os tipos de pneus conforme sua aplicação em diferentes veículos. Os mais comuns, e em maior quantidade, são os pneus para automóveis, caminhões, ônibus, utilitários leves (“pick-ups” e “vans”), motocicletas e bicicletas. Também são fabricados pneus especiais para aviões, veículos de competição esportiva, tratores agrícolas, equipamentos de construção e de movimentação de materiais. Na maior parte

desses tipos de usos, os pneus são preenchidos por ar comprimido, numa câmara de borracha inserida dentro do pneu, porém, nos últimos anos, cresceu a aplicação de pneus sem câmara, principalmente nos automóveis, com o ar comprimido diretamente no interior do pneu. Há, também, pneus de borracha sólida, chamados "pneus maciços" com aplicação restrita a alguns veículos industriais, agrícolas e militares (ANDRIETTI, 2003).

O pneu é formado por vários tipos de borracha natural e sintética (elastômeros), negro-de-fumo (tipo de carvão), aceleradores e pigmentos químicos, que são colocados em um misturador ("banbury"), onde se faz a homogeneização dos elementos. Para cada parte do pneu há um composto específico, com propriedades físicas e químicas diferentes. A adição de negro-de-fumo confere à borracha propriedades de resistência mecânica e à ação dos raios ultra-violeta, durabilidade e desempenho. A mistura é espalmada num molde e, para a vulcanização – feita à temperatura de 120 a 160°C, utiliza-se enxofre, compostos de zinco como aceleradores e outros compostos ativadores e anti-oxidantes.

Além das partes de borracha, a construção dos pneus envolve o uso de tecidos e aço, conforme pode ser visualizado nas Figura 3.8 e 3.9, podendo dividi-los nas seguintes partes (FAPEMIG, 2002):

- Banda de rodagem: é a parte do pneu que entra diretamente em contato com o solo. Oferece grande resistência ao desgaste devido à sua composição de borracha e agentes químicos especiais. Seus desenhos, criteriosamente estudados, visam proporcionar boa tração, estabilidade e segurança ao veículo;
- Cinturas: cinturões de aço (cinta circumferencial e inextensível) dos pneus radiais com função de estabilizar a carcaça;
- Carcaça de lonas: composta de cordonéis de nylon ou poliéster, formando a parte resistente do pneu. Sua função é reter o ar sob pressão, que suporta o peso total do veículo;
- Talões: são constituídos internamente por arames de aço de grande resistência. Sua finalidade é manter o pneu acoplado firmemente ao aro, impedindo-o de ter movimentos independentes;
- Flancos: são constituídos de um composto de borracha de alto grau de flexibilidade, com o objetivo de proteger a carcaça contra os agentes externos.

Figura 3.8 - Partes constituintes da estrutura típica de pneus de veículos de passeio.

Fonte: FAPEMIG (2002).

Figura 3.9 - Partes constituintes da estrutura típica de pneus de caminhão e ônibus.

Fonte: Michelin (2003).

3.3.4 Composição do Pneu

A composição do pneu varia de acordo com o fabricante. No entanto, a composição típica da borracha de pneu está apresentada na Tabela 3.12. De acordo com Mastral et al. (2000), pneus contêm borracha vulcanizada reforçada com fibras têxteis e

aço. A borracha mais comum é o Copolímero Estireno-Butadieno (SBR – *Styrene-butadiene copolymer*), contendo cerca de 25% de estireno.

Tabela 3.12 - Composição típica de “borracha” de pneu em porcentagem.

Composição	Porcentagem (%)
Copolímero Estireno-Butadieno (SBR)	60 a 65
Negro de Fumo	29 a 31
Óxido de Zinco (ZnO)	1,9 a 3,3
Enxofre	1,1 a 2,1
Óleo (extender oil)	~2
Aditivos	~0,7

Fonte: Wójtowicz e Serio¹ (1996 *apud* Ko et al 2004, p.877).

De acordo com Ko et al. (2004), outras borrachas também são usadas no processo de fabricação, incluindo borracha natural (cis-polisopreno) e sintética (cis-polisopreno e cis-polibutadieno). O negro-de-fumo é utilizado para aumentar a resistência da borracha contra efeitos abrasivos. O “óleo estendido” (*extended oil*) é uma mistura de hidrocarbonetos aromáticos adicionados à borracha para amaciamento e conseqüente melhora da trabalhabilidade. O enxofre é incrementado durante o processo de vulcanização como ligante das cadeias poliméricas com a borracha e também para endurecer o produto final, prevenindo deformações excessivas em altas temperaturas. Além disso, um acelerador (composto de enxofre orgânico) é adicionado com Óxido de Zinco e Ácido Esteárico para controlar o processo de vulcanização e melhorar as propriedades físicas da borracha.

Amari et al. (1999) ressaltam o fato de que o tipo de reforço utilizado na fabricação de pneu varia de acordo com o fabricante, mas a distribuição típica do produto europeu está apresentada na Tabela 3.13.

Tabela 3.13 - Composição típica do reforço de pneu no total de material utilizado.

Composição	Porcentagem (%)
Rayon	2,8
Nylon	1,3
Poliéster	0,1
Aço	13,1

Fonte: Amari et al. (1999)

¹ WÓJTOWICZ, M.A.; SERIO, M.A. (1996). Pyrolysis of scrap tires: cant it be profitable? *Chemtech*. n.26, p.48-53 *apud* KO, D.C.K. et al. (2004). Production of activated carbons from waste tire – process design and economical analysis. *Waste Management*, v.24, n.9, p.875-88, p.877.

A composição dos pneus também pode variar de acordo com a classe de uso, conforme pode ser visto na Tabela 3.14, com os dados apresentados pela *Rubber Manufacturer's Association* (2000).

Tabela 3.14 - Composição típica dos pneus de automóveis e caminhões.

Composição em massa (%)	Pneus de Automóveis	Pneus de Caminhões
Borracha Natural	14	27
Borracha Sintética	27	14
Negro-de-fumo	28	28
Aço	14 a 15	14 a 15
Tecidos e produtos diversos	16 a 17	16 a 17

Fonte: *Rubber Manufacturer's Association*¹ (2000 apud Siddique e Naik, 2004, p.564).

Amari et al. (1999), também, apresentaram estudo realizado pela Companhia Babcock e Wilcox (EUA) avaliando a composição típica de 3 amostras de pneu: Amostra 1, contendo fibra têxtil, com tamanho de 1,25cm; Amostra 2, com tamanho de 5cm e com reforço de aço; e Amostra 3, com tamanho de 5cm sem reforço de aço. O resultado pode ser visualizado na Tabela 3.15. Além disso, apresentam-se na Tabela 3.16, os resultados relativos à análise das cinzas das três amostras.

Tabela 3.15 - Resultado da análise de três tipos de amostras de pneu em pedaços.

Amostra	Energia Contida (MJ/kg)	Umidade (%)	Cinzas (%)	S (%)	C (%)	H (%)	N (%)	O (%)	Substâncias Voláteis (%)
1	32,10	2,26	16,48	1,30	69,74	6,30	0,45	3,40	64,66
2	31,05	0,75	23,19	1,33	67,00	5,81	0,25	1,64	54,23
3	32,58	1,02	8,74	1,23	72,15	6,74	0,36	9,67	34,05

Fonte: Amari et al. (1999).

Tabela 3.16 - Resultados da análise das cinzas de 3 amostras de pneu em pedaços

Elemento	Amostra 1	Amostra 2	Amostra 3
Silício (SiO ₂)	18,21	5,16	22,00
Alumínio (Al ₂ O ₃)	6,99	1,93	9,09
Ferro (Fe ₂ O ₃)	30,93	0,35	1,45
Titânio	6,01	0,14	2,57
Cálcio (CaO)	5,99	0,56	10,64
Magnésio (MgO)	0,73	0,10	1,35
Sódio (Na ₂ O)	1,07	0,13	1,10
Potássio (K ₂ O)	0,55	0,14	0,92
Enxofre (SO ₃)	8,35	0,99	15,38
Fósforo (P ₂ O ₅)	0,56	0,10	1,03
Zinco (ZnO)	20,60	5,14	34,50
Metal	-	85,28	-
Total	100	100	100

Fonte: Amari et al. (1999).

¹ RUBBER MANUFACTURER'S ASSOCIATION (2000). Washington, DC. apud SIDDIQUE, R. e NAIK, T.R. (2004). Properties of concrete containing scrap-tire rubber – an overview. *Waste Management*, n.24, p.563-569, p.564.

De acordo com Amari et al. (1999), a alta concentração de zinco nas cinzas de pneu, oriunda da adição deste componente durante o processo de fabricação, pode ser recuperada quando da utilização desse material como combustível. Além disso, os autores ressaltam o fato de que o uso de pneu como combustível apresenta o aspecto positivo de emitir pouco NOx, em comparação ao carvão usualmente empregado em indústrias de cimento, papel, etc.

3.3.5 Reaproveitamento de Pneus Usados

A destinação adequada dos pneus após o uso merece atenção especial por parte das indústrias e do governo, diante dos inconvenientes proporcionados pela disposição descontrolada desse resíduo. Para se ter idéia, o Brasil produziu, em 2004, 52 milhões de unidades de pneus novos, direcionando para exportação 33% desse montante (ANIP, 2005).

Nos últimos 40 anos, a melhoria das técnicas de manufatura aumentou muito em média a vida útil dos pneus. A recauchutagem, que no Brasil atinge 70% da frota de transporte de carga e passageiros, é outro importante meio para se reduzir esses resíduos (CEMPRE, 2003).

Segundo Andrietti (2003), os pneus constituem o segundo item de maior custo de uso dos veículos automotores, depois do combustível. Devido a isso, há muito tempo se desenvolveu um processo para a reforma de um pneu usado, denominado recauchutagem, em que é reposta e vulcanizada a camada superior de borracha da banda de rolamento. Os requisitos para que se possa fazer a reforma são que a estrutura geral do pneu não apresente cortes nem deformações, e que a banda de rodagem ainda apresente os sulcos e as saliências que permitem sua aderência ao solo (ou seja, na linguagem popular, que o pneu não esteja "careca"). Em boas condições de conservação, um pneu de caminhão pode suportar até cinco reformas. No Brasil, a reforma de um pneu de caminhão ou ônibus custa em torno de um terço do preço do novo. Já um pneu reformado de automóvel custa 60% do preço do novo, e não se recomenda que seja reformado mais de uma vez.

Segundo Adhikari et al. (2000), "no final dos anos 50, somente 5% da borracha utilizada pela Europa e Estados Unidos era reciclada. No meio da década de 80, somente 1% do consumo mundial de polímeros era na forma de reciclados. No entanto,

no final do século XX, metade do consumo mundial de borracha ocorria com reciclagem do material. Sendo assim, espera-se que, no século XXI, a maior parte dos pneus inservíveis seja reaproveitada, evitando danos maiores ao meio ambiente”.

A situação atual do reaproveitamento de borracha em alguns países pode ser vista na Tabela 3.17. Nota-se que a tendência de dispor borracha inservível em aterros vem diminuindo, exceto na França e Itália. De acordo com Adhikari et al. (2000), alguns países já baniram o descarte de pneus devido à diversos problemas, entre eles a proliferação de insetos e a possibilidade de contaminação do solo.

Tabela 3.17 - Situação da destinação final de pneus inservíveis em alguns países.

Destino final (%)	França (1996)	Alemanha (1996)	Itália (1996)	Reino Unido (1996)	Bélgica (1996)	Holanda (1996)	Suécia (1996)	EUA (1994)
Recapagem	20	17,5	22	31	20	60	5	-
Reciclagem	16	11,5	12	16	10	12	12,5	28
Energia	15	46,5	23	27	30	28	64	72
Disposição em aterro	45	4	40	23	5	0	5	-
Exportação	4	16	2	2,5	25	-	7	-

Fonte: Adhikari et al. (2000).

No Brasil, de acordo com os dados fornecidos por CEMPRE (2003), 57% das 175 mil toneladas de carcaça que são descartadas por ano (estimativa) foram destinadas aos fornos de cimento para servir como combustível. Não há dados sobre taxas referentes às demais formas de reciclagem de pneus. Contudo, os remoldadores (que reformam pneus velhos) também dizem ter recolhido, em 2002, quase 3,8 milhões de unidades, que foram, prioritariamente, enviadas à Unidade de Industrialização do Xisto da Petrobrás no Paraná, para co-processamento junto com o mineral.

No Japão, em que o problema da disposição torna-se ainda mais agravante, o uso de pneu inservível e de outras borrachas descartáveis vem se intensificando. De acordo com os dados de Fukumori et al. (2002), cerca de 1 milhão de toneladas de pneus inservíveis são gerados por ano no país. A distribuição dos diversos fins para tal subproduto naquele país pode ser obtida da Figura 3.10.

Figura 3.10 - Destinação da borracha reutilizada e reciclada no Japão em 1998.

Fonte: Fukumori et al. (2002).

Por sua vez, nos Estados Unidos, o mercado para pneus inservíveis triturados vem se diversificando, como na aplicação em pisos para prática de esportes, produtos automotivos e forros para abrigo de animais. Sunthonpagasit e Duffey (2004) apresentam esquema ilustrativo dos diversos usos desse material nos anos de 1997, 2000 e 2001, de acordo com a Figura 3.11.

Figura 3.11 - Mercado para o uso de pneus inservíveis triturados nos Estados Unidos nos anos de 1997, 2000 e 2001. Fonte: Sunthonpagasit e Duffey (2004).

Pierce e Blackwell (2003) citam que pneus em pedaços e triturados têm sido aplicados com sucesso em diversos fins na construção civil, como material de enchimento, agregado em concreto, componente de muros de contenção, etc. Segundo os autores, essa alternativa apresenta os seguintes aspectos positivos: baixa densidade, alta permeabilidade entre as partículas, bom isolamento térmico, alta durabilidade e alta

compressibilidade entre as partículas. Além disso, em alguns casos, o pneu inservível pode apresentar-se como a opção mais barata em relação a outros materiais.

Collins et al. (2002), que avaliaram o impacto ambiental do uso de pneus inservíveis como material suporte no desenvolvimento de recifes, relatam o fato de que tal prática vem sendo aplicada na América do Norte, Caribe, Europa, Ásia (Oceano Pacífico) e Austrália. Nos Estados Unidos, em 1975, já havia cerca de 40 recifes artificiais na costa oeste com esse material, empregando cerca de 700.000 unidades. Por sua vez, em 1988, cerca de 73 construções foram relatadas no litoral do oceano Atlântico.

Caponero (2002) cita que a principal alternativa para disposição em aterros dos pneus tem sido utilizá-los com combustível. No entanto, segundo o autor, “no processo de combustão freqüentemente são formados subprodutos incompletos e indesejáveis, devido ao efeito combinado de altas temperaturas e baixas relações ar-combustível, ou condições de teor de oxigênio de combustão subestequiométricos ao redor do combustível”. Sendo assim, a combustão/pirólise de pneumáticos necessita de combustão controlada que minimize as emissões de hidrocarbonetos aromáticos policíclicos (cancerígenos) e fuligem.

Reschner¹ (2000 *apud* Novicki et al., 2004, p.43), apresentou estudo sobre a classificação da reciclagem de pneus por ordem de preferência dos métodos de processamento e disposição, considerando níveis de investimentos e sensibilidade ambiental. O primeiro lugar consta do reuso do pneu como inicialmente intencionado na sua proposta original, ou seja, recauchutagem, que se constituiria no verdadeiro sentido da reciclagem. Em segundo lugar, o uso da matéria, e não do produto original, para comercialização da borracha como matéria-prima. Em seguida, o uso de pneus inteiros como suplemento energético em fornos de cimenteiras. Em quarto lugar, a utilização de pneus em lascas ou pó, também como suplemento energético em fornos de cimenteiras, termoeletricas, etc. Em seguida, devido ao custo de investimento, vêm os processos de alteração da estrutura química da borracha e uso dos subprodutos resultantes, tais como

¹ RESHCNER, K. (2000). An overview of commercially available scrap tires processing and rubber recycling methods *apud* NOVICK, R.E.M. et al. (2004). Retornagem de pneus. *Revista Borracha Atual*, n.44, p.38-43. Editora Borracha Atual LTDA. Campinas. Disponível no site <http://www.borrachaatual.com.br>.

por pirólise e extração de óleos. Finalmente, em último lugar, a estocagem para aproveitamento posterior dos pneus.

3.3.6 Reciclagem de Pneus Inservíveis

A reciclagem de pneus inservíveis pode ser feita de duas maneiras: recuperação e regeneração.

Recuperação

De acordo com Andrietti (2003), a recuperação consiste na simples trituração dos pneus e moagem dos resíduos, reduzidos a pó fino. A borracha contida nos resíduos, na forma vulcanizada, não sofre modificação e não é separada dos demais compostos. Os pneus recuperados têm dois usos mais comuns:

i) Na mistura com asfalto para a pavimentação de vias e pátios de estacionamento. Da trituração, as partículas não maiores que 5 mm e com umidade máxima de 2% são misturadas ao asfalto na proporção de 1 a 3% em peso. Recentemente, a Unidade de Negócio da Industrialização do Xisto da Petrobrás tem utilizado pneu triturado no co-processamento do xisto, na proporção de 5% em peso.

ii) Nas fábricas de cimento, o produto da moagem, com partículas de 1 a 6 mm, podendo chegar a 50-500 micras, é incinerado no forno como combustível, e a fumaça (gases produzidos pela queima) é incorporada ao cimento.

O recuperado, sob certos aspectos, tem propriedades semelhantes às da borracha vulcanizada, porém, como não vulcaniza novamente, não pode ser utilizado como substituto da borracha crua na produção de artefatos. Entretanto, devido a seu custo reduzido e baixo peso específico, pode ser empregado como elemento de carga na produção de saltos e solados de calçados, mangueiras, tapetes para automóveis, etc.

Regeneração

A trituração dos pneus inservíveis para uso na regeneração da borracha, mediante a adição de óleos aromáticos e produtos químicos desvulcanizantes é um dos principais mercados para a reciclagem desse material.

Segundo Andrietti (2003), as carcaças de pneus enquadram-se na classificação de resíduos que contêm fibras em elevadas proporções. A regeneração é feita por vários processos - alcalino, ácido, mecânico e vapor superaquecido. Na regeneração, os resíduos passam por modificações que os tornam mais plásticos e aptos a receber nova vulcanização, mas não têm as mesmas propriedades da borracha crua sendo, geralmente, misturado a ela para a fabricação de artefatos. No processo de regeneração utilizado para pneus, a borracha é separada dos outros componentes e desvulcanizada, o arame e a malha de aço são recuperados como sucata de ferro qualificada e o tecido de nylon é recuperado e utilizado como reforço em embalagens de papelão.

Este processo pode ser resumidamente descrito em etapas: o pneu é picado em pedaços que, em seguida, são colocados num tanque com solvente para que a borracha inche e torne-se quebradiça; posteriormente, os pedaços são pressionados para que a borracha se desprenda da malha de aço e do tecido de nylon; com um sistema de imãs e peneiras, ocorre a separação do aço e do nylon; a borracha é, então, moída e separada num sistema de peneiras e bombas de alta pressão, passando para um reator ou autoclave onde ocorre a desvulcanização, recuperando cerca de 75% de suas propriedades originais; finalmente segue para um tanque de secagem onde o solvente é recuperado, retornando ao processo (ANDRIETTI, 2003).

Depois do processo de regeneração, o pneu inservível pode ser usado na fabricação de diversos compostos de borracha, entre eles: tapetes para automóveis; estrado de borracha; pisos de borracha; sinalizadores de trânsito; obstáculos de veículos; borrachas amortecedoras de motores; buchas para eixos de caminhões e ônibus; paletes para fabricação de blocos de concreto.

Andrietti (2003) cita, ainda, que há também outros processos químicos para recuperação da borracha, entre os quais craqueamento, pirólise, gaseificação, hidrogenação, extração por degradação e extração catalítica. “Desde meados da década de 1990, o processo da pirólise tem sido o mais implementado na reciclagem de pneus. A pirólise, considerada uma destilação destrutiva, visa reaproveitar componentes do pneu como matérias-primas e/ou combustíveis”. Segundo o autor, há forte tendência atual, em todo o mundo, de considerar a pirólise como o processo mais eficaz de reciclagem integral dos pneus. Na comparação com as outras alternativas citadas, esse processo, sob os aspectos técnico, ambiental e social, revela-se superior, com relativo maior custo inicial de investimento.

Trituração de Pneus

Segundo Caponero (2002), “um material como o pneu não pode ser cortado em moinhos como de martelo ou de bolas. A redução de tamanho de materiais não britáveis é obtida em moinhos cortantes, como o moinho de facas. As lâminas passam pelo material reduzindo seu tamanho sucessivamente”.

O moinho de facas é ideal para materiais poliméricos, mas no caso de pneus sua utilização é mais complexa, devido à presença dos tecidos e aço, necessitando de maior número de cortes. Geralmente, o processo envolve uma sequência de cortes (cerca de seis), a fim de se obter determinado nível de granulação. A trituração à temperatura ambiente é, em primeira análise, o processo de reciclagem de pneus de menor custo (CAPONERO, 2002).

Pneus podem ainda ser desmantelados de modo criogênico, com diminuição da temperatura do pneu mediante exposição a nitrogênio líquido (-196°C) ou ar líquido. Desse modo, estando a superfície mais rígida, o corte torna-se mais eficiente, promovendo a quebra da borracha em partículas finas, com tamanho de 125 a $425\mu\text{m}$ (CAPONERO, 2002).

Na Figura 3.12 estão apresentados um esquema e uma foto de um moinho de facas utilizados para trituração de pneus.

Figura 3.12 - Foto e esquema ilustrativo de moinho de facas utilizado para trituração de pneus.
Fonte: a) Prasher (1987) *apud* Caponero (2002); b) Giafan (2005).

3.3.7 Efeito do Pneu Inservível na Qualidade da Água

O efeito do uso de pneus inservíveis triturados na qualidade da água tem sido avaliado em diversas pesquisas, tendo em vista a possibilidade de liberação de algum componente do material no meio líquido.

Groenevelt e Grunthal (1998) estudaram o uso de pneu triturado como camada drenante em gramas de campos esportivos, uma vez que tal material proporciona os seguintes aspectos positivos: aumento da porosidade no meio; melhora da drenagem; favorecimento do desenvolvimento das plantas, evitando acúmulo de água e compactação excessiva; redução no impacto dos atletas com o solo, etc. Nesse estudo, foi avaliada a qualidade da água percolada no meio de acordo com os parâmetros prescritos pela EPA, entre eles: compostos orgânicos voláteis (COV); compostos semi-voláteis extraíveis em meio ácido/neutro/básico (ANB); alumínio, ouro, boro, bário, berílio, cálcio, cádmio, cromo, cobre, ferro, magnésio, manganês, molibdênio, sódio, níquel, fósforo, chumbo, estrôncio, titânio, zinco e zircônio. De acordo com os resultados, nenhum nível de COV e ANB foi detectado no percolado. Baixas concentrações de boro, sódio e zinco foram detectadas nas amostras de água drenadas do solo com 30% de pneu triturado, porém em concentrações insuficientes para causar toxicidade nas plantas. Segundo os autores, possíveis efeitos negativos desses elementos podem ser evitados pela simples adição de cal no solo utilizado.

Por outro lado, Gunasekara et al. (2000) apresentaram importante relato sobre a aplicação de pneu inservível no tratamento de águas contaminadas com naftaleno, tolueno e mercúrio. Segundo os autores, o negro-de-fumo utilizado para dar resistência à borracha tem propriedades similares ao carvão ativado, ou seja, constitui-se num bom adsorvente na remoção de substâncias orgânicas de águas residuárias. A priori, o processo requer a adsorção dos compostos na superfície do material, para, posteriormente, ocorrer a difusão para o interior da partícula. A adsorção do mercúrio, por sua vez, envolve a reação com diversos componentes do pneu, tais como enxofre, negro-de-fumo ou zinco.

Os resultados obtidos por Humphrey e Katz (2001), que avaliaram os efeitos sobre a qualidade da água dos pneus triturados utilizados como material de enchimento em pavimentos, permitem supor que o uso desse material não prejudica efetivamente a água percolada no meio. Para tanto, durante cinco anos, amostras retiradas do percolado da subcamada de pneu triturado foram analisadas de acordo com os procedimentos

prescritos pela *Environmental Protection Agency* (EPA), para as seguintes determinações: alumínio, bário, cálcio, cromo, cobre, ferro, manganês, magnésio, prata, sódio, zinco, arsênio, cádmio e chumbo. Além disso, foram avaliados compostos orgânicos voláteis (1,1-dicloro-etano, 4-metil-2-pentanona, acetona, benzeno, cloroetano, cis-1,2-dicloroetano, etc) e semivoláteis (anilina, fenol, ácido benzóico, ácido butanóico, ciclohexanol, etc). Os resultados permitem afirmar que o uso de pneu triturado como subcamada em rodovias tem efeitos reduzidos sobre a qualidade da água. Os autores ressaltam o fato de que, em algumas amostras do percolado em contato direto com as partículas de pneu, as concentrações de ferro, manganês e zinco apresentaram valores relativamente elevados (87mg/L, 3mg/L e 123µg/L, respectivamente). Todavia, em pontos de coleta situados a 0,6m e 3,0m abaixo da subcamada de pneu inservível tais valores tornaram-se desprezíveis. Alguns poucos compostos orgânicos foram detectados no experimento, mas em concentrações traços abaixo dos limites de detecção. É preciso ressaltar o fato de que pode ter ocorrido retenção no solo, minimizando o impacto negativo desses componentes sobre a qualidade da água, mas com transferência dos contaminantes para fase sólida, o que também não é recomendado.

Lisi et al. (2004), constataram que o uso de pneu triturado pode auxiliar a retenção de nitrato quando utilizado como camada drenante em campos de golfe. De acordo com os autores, que avaliaram a qualidade do percolado coletado em testes com diferentes colunas contendo grama e subcamadas drenantes, a utilização de uma subcamada de pneu granulado promoveu a redução de 58,6% na concentração de nitrato no líquido drenado, em comparação com os meios tradicionais. No entanto, os autores ressaltam o fato de que, a priori, a capacidade da subcamada em reter nitrato foi devida à presença de biofilme aderido às partículas de borracha, mas tal fato deverá ainda ser comprovado.

Alam et al. (2004) relatam o fato de que pneus inservíveis triturados também podem ser aplicados como material adsorvente na remoção de pesticidas, uma vez que os polímeros da borracha possuem afinidade por esses componentes. Avaliando a remoção de dois herbicidas amplamente empregados no mundo, o 2,4-Dicloro-Fenoxico-Ácido Acético (2,4-D) e o 2-Cloro-4-Etilamina-6-Isopropilamina-s-Traiazina (Atrazina), os autores constataram que o sistema empregando adsorvente de borracha foi termodinamicamente favorável em ambos compostos, indicando que o uso de pneu inservível com esse intuito é viável.

No entanto, deve-se restringir a aplicabilidade de todos esses trabalhos às condições de realização dos ensaios. As conclusões obtidas pelos autores citados dizem respeito a cada caso de reaproveitamento de pneus inservíveis.

3.3.8 Carvão Ativado a partir de Pneu Inservível

Ko et al. (2004) citam que há 15 anos diversos estudos vêm sendo realizados avaliando a produção de materiais provenientes da pirólise controlada de pneus inservíveis. Dentre esses trabalhos, destacam-se as pesquisas envolvendo a produção e o uso de carvão ativado, tais como as de Ogasawara et al. (1987), Merchant e Petrich (1993), Lin e Teng (2002), Ariyadejwanich et al. (2003), entre outros.

De acordo com Lin e Teng (2002), da mesma forma que na produção de carvão ativado a partir de carvão mineral, o processo envolvendo pneu inservível inicia-se com carbonização, seguida por gaseificação parcial do produto com vapor ou CO_2 . Devido à baixa capacidade de reação entre o meio oxidante (vapor ou CO_2) e a borracha, torna-se necessário a aplicação de altas temperaturas no meio, em torno de 900°C , para ativação. Lembrando que o pneu tem entre seus compostos borracha vulcanizada, geralmente Copolímero de Estireno-Butadieno (SBR) ou mistura de borracha natural e SBR, os autores citam que a maior parte desse material poderia ser volatilizado durante a carbonização, não fosse a presença do negro-de-fumo.

Em vista disso, ao contrário dos processos tradicionais de ativação, em que simplesmente ocorre a abertura dos microporos fechados existentes no material, com pneu inservível triturado, a formação de poros pode decorrer da “agregação de vazios”, ou seja, da união de diversos poros formando mesoporos. A presença de mesoporos no carvão ativado formado pode resultar em baixa capacidade de adsorção quando aplicado no tratamento de gases. No entanto, mesoporos apresentam-se mais eficientes quando aplicados na adsorção de substâncias na fase líquida, principalmente, quando estão envolvidas moléculas de maiores dimensões, que poderiam obstruir os tradicionais microporos (LIN e TENG, 2002).

Em contrapartida, San Miguel et al. (2003) citam que o carvão ativado de pneu inservível obtido com uso de vapor apresenta grande capacidade de adsorver pequenas e médias moléculas (como fenol e azul de metileno), enquanto o carvão ativado com CO_2

é mais adequado para compostos de maior tamanho, tais como tintas têxteis (*textile dye Procion Red*).

De acordo com San Miguel et al. (2003), o carvão ativado derivado de pneu inservível talvez não seja apropriadamente aconselhável para uso no tratamento de água. No entanto, aplicações menos nobres como tratamento de esgoto doméstico e efluentes industriais e adsorções diversas são perfeitamente indicadas.

No estudo de Nakagawa et al. (2004), avaliando a capacidade de adsorção de fenol e tintas reativas pelo carvão ativado, obtido a partir de pneu inservível, foi verificado que tal produto possui grande capacidade adsorvente para grandes moléculas, quando comparado com amostras de carvão ativado convencional (comercial).

3.3.9 Pneu Inservível Aplicado como Material Suporte no Tratamento Biológico de Efluentes

As conclusões obtidas por Shin et al. (1999), que avaliaram a remoção de fenol policlorado (2,4-diclorofenol e 4-clorofenol) num reator anaeróbio-aeróbio operado em bateladas sequenciais com recheio de pneu em pedaços, serviram de estímulo ao autor desta tese na continuidade da pesquisa, uma vez que os resultados alcançados por esses pesquisadores foram bastante promissores.

Nesse estudo, pedaços de pneu com tamanho de 20 a 40mm foram utilizados como material suporte ao desenvolvimento do biofilme em dois reatores de 60mm de diâmetro e 900mm de altura, com recheio até a altura de 500mm. O primeiro reator foi operado sob condições anaeróbias, com temperatura controlada de 35°C e carga orgânica volumétrica variando de 1,8 a 3,6 kgDQO/m³.dia, com intuito de promover desalogenação redutiva. O reator aeróbio foi operado com carga orgânica volumétrica variando de 0,9 a 1,8 kgDQO/m³.dia, e teve como objetivo a desalogenação do monoclofenol, formado como produto intermediário. O afluente do sistema foi esgoto sintético, com DQO de 1000mgO₂/L. Além disso, foi avaliada a capacidade de adsorção do material suporte utilizando as isotermas de Freundlich.

A capacidade de adsorção do material foi avaliada em comparação com carvão ativado granular (CAG), de acordo com os procedimentos da EPA (1980). Sendo assim, a máxima capacidade de adsorção do 2,4-diclorofenol (DCP) pelo leito de pneu em pedaços (em pH = 5), foi de aproximadamente 0,3% da capacidade do CAG. Por sua vez, a adsorção do 4-clorofenol (CP) foi muito baixa, ficando em torno de 0,04% do

CAG, em virtude da maior polaridade em relação ao DCP. Sendo assim, os autores concluíram que a remoção de DCP e CP por adsorção nesse tipo de recheio pode ser desprezada.

Com relação à desalogenação redutiva, para concentrações de DCP aplicadas no sistemas de 10; 20; 40 e 70mg/L, Shin et al. (1999) citam que o composto foi completamente degradado no reator anaeróbio, e que cerca de 70% do 4-clorofenol foi removido no reator aeróbio subsequente. Desse modo, como conclusão, os autores afirmam que este tipo de recheio pode ser usado como material suporte para desenvolvimento de biofilme em reatores tratando águas residuárias.

4. Material e Métodos

4.1 Generalidades

Este trabalho de pesquisa foi realizado em duas etapas principais, envolvendo a caracterização das biopartículas de carvão ativado granular do RALEx (proposta do mestrado) e a avaliação da banda de rodagem de pneus inservíveis como material suporte para desenvolvimento de biofilmes (doutorado direto), conforme esquema ilustrativo da Figura 4.1.

Figura 4.1 - Esquema ilustrativo com histórico da pesquisa.

A primeira etapa, iniciada em abril de 1997 – ainda na iniciação científica do autor desta tese – relacionou-se ao estudo do RALEx com recheio de Carvão Ativado Granular (CAG), visando à caracterização das biopartículas presentes no leito do reator, mediante realização de testes de atividade metanogênica específica, análises microscópicas e quantificação do biofilme aderido às partículas suporte. Nesse período,

auxiliando outros pesquisadores, também foi possível estabelecer os procedimentos para partida do sistema e definir a rotina de operação a ser empregada.

Devido à alteração da pesquisa para doutorado direto (Etapa 2), os resultados alcançados na Etapa 1 serviram de subsídios para o desenvolvimento dos estudos subseqüentes, permitindo a comparação de resultados qualitativos e quantitativos entre os dois tipos de material suporte (CAG e BPIT). As principais conclusões acerca da caracterização das biopartículas de carvão ativado foram apresentadas na forma de artigo científico, publicado na revista *Water Science & Technology*, volume 49, números 11-12 (material em anexo).

Sendo assim, apresenta-se neste tópico somente o material e métodos utilizados na Etapa 2, visando à avaliação da BPIT como suporte ao desenvolvimento de biofilme no RALEx.

Torna-se importante mencionar o fato de que, em ambas as etapas, informações acerca da BPIT foram obtidas mediante contatos telefônicos e e-mails, além das visitas técnicas às empresas: ITEB – Indústria Técnica de Borracha LTDA (São Paulo-SP); Borcol Indústria de Borrachas LTDA (Sorocaba-SP); Midas Elastômeros do Brasil (Itupeva-SP); LIMPURB – Limpeza Pública Urbana de São Paulo (São Paulo-SP); PlasFer Comércio de Resíduos LTDA (Rio Claro-SP); Bittencourt, Reciclagem de Pneus e Borrachas Inservíveis – ME (São Mateus do Sul-PR); Unidade de Industrialização do Xisto – Petrobrás (São Mateus do Sul-PR); e BS Colway Remoldagem de Pneus S/A (Piraquara-PR).

Com intuito de promover a compreensão das atividades desenvolvidas neste trabalho, apresentam-se a seguir os itens: sistema experimental; operação e disposições gerais; e ensaios e análises.

4.2 Sistema experimental

O sistema experimental constituiu-se, além do reator anaeróbio de leito expansível, de uma unidade simplificada de tratamento preliminar e um sistema de controle operacional com painel elétrico e inversores de frequência. A unidade foi implantada em 1996, pelo Eng. José Almir Rodrigues Pereira em seu doutorado.

Na Figura 4.2, está apresentado um esquema com os principais itens componentes da instalação. A água residuária foi coletada de um interceptor da rede pública da cidade que atravessa o campus da USP em São Carlos, passando por tratamento primário (grade e caixa de areia), sendo conduzida a um poço de acumulação com volume de $2,7\text{m}^3$. Um conjunto moto-bomba, tipo helicoidal, com vazão variável de $4,3$ a $13,6\text{m}^3/\text{h}$, recalca o esgoto para o reator, ocorrendo fluxo ascendente da massa líquida através do leito. O controle da vazão foi realizado por meio de um inversor de frequência, alterando a rotação da bomba. Dependendo da operação do sistema, procedia-se a recirculação do efluente da zona de reação de volta para a base do reator, mediante uso de outra bomba tipo helicoidal, com vazão variável de $8,5$ a $25\text{m}^3/\text{h}$.

O Reator Anaeróbio de Leito Expansível com fluxo ascendente foi construído em aço carbono zincado à quente, em formato tipo taça (Figura 4.3). Com volume total de 32m^3 , foi pré-dimensionado para o tratamento de $5,0$ a $20,0\text{m}^3/\text{h}$ de esgoto sanitário. A parte inferior do reator (zona de reação) apresenta $1,5\text{m}$ de diâmetro e $12,0\text{m}$ de altura, enquanto que a parte superior (zona de sedimentação) possui diâmetro de $2,5\text{m}$ e altura de $2,9\text{m}$. Nas alturas iguais a $0,35\text{m}$, $2,0\text{m}$, $3,0\text{m}$, $4,0\text{m}$, $6,0\text{m}$, $8,5\text{m}$ e $11,0\text{m}$ da base do reator, existem tomadas para coleta de amostras com diâmetro de 76mm , em PVC. Por sua vez, nas alturas de $2,15\text{m}$, $4,15\text{m}$, $5,80\text{m}$, $7,30\text{m}$, $8,30\text{m}$ e $9,30\text{m}$ existem saídas com 25mm de diâmetro para amostragem de recheio e lodo.

Figura 4.2 - Esquema do sistema de tratamento

Fonte: Santos (2001), baseado em Pereira (2000)

Na zona de sedimentação foi instalado o separador trifásico da unidade, no qual ocorria retenção de sólidos e captação do biogás produzido no processo. O efluente, coletado por meio de tubos perfurados de aço, era encaminhado de volta para rede de esgoto, enquanto o gás era direcionado para um selo hídrico de acrílico seguido de um medidor de vazão.

Na primeira etapa, o leito do reator foi composto de 4.000kg de carvão ativado granular, com “diâmetro” médio de 2,1mm e massa específica de 1,79g/cm³. Por sua vez, durante a 2^a. etapa, 8.000kg de partículas de BPIT com “diâmetro” médio (diâmetro equivalente) de 4,3mm e massa específica média de 1,14g/cm³, serviram de

suporte para o desenvolvimento do biofilme no RALEX. A altura total do leito foi de 8,0m (em repouso).

Figura 4.3 - Reator Anaeróbio de Leito Fluidificado (foto e corte longitudinal)

4.3 Operação do sistema e disposições gerais

O reator foi instalado na EESC–USP em abril de 1997. Até o mês de setembro de 2003, a vazão afluyente foi ajustada de acordo com os procedimentos necessários para cada fase dos experimentos envolvidos na pesquisa da unidade, coordenados pelos pesquisadores José Almir Rodrigues Pereira, Neyson Martins Mendonça e Hélio Rodrigues dos Santos. Nesse período, a recirculação do sistema foi realizada a partir da zona de sedimentação do reator, conforme pode ser visualizada na Figura 4.4a.

Figura 4.4 - Esquema ilustrativo da alteração necessária no sistema: transferência da tubulação de recirculação da zona de sedimentação (a) para zona de reação (b)

No entanto, após constatação de que a velocidade ascensional na zona de sedimentação poderia ser minimizada, por meio de mudança do ponto de coleta do efluente a ser recirculado para a zona de reação, providenciou-se reforma da unidade, de acordo com o esquema da Figura 4.4b.

Essa reforma, coordenada pelo autor desta tese, envolveu o trabalho de diversos profissionais, uma vez que se tornou necessário substituir peças componentes do sistema que se encontravam com defeito ou avariadas. Algumas partes do reator apresentavam-se bastante corroídas e enferrujadas, principalmente as de contato direto com biogás e leito em movimento, conforme exemplo da Figura 4.5.

Figura 4.5 - Situação da tubulação de entrada no RALEX, antes e depois da reforma

Por sua vez, na segunda etapa, a operação do sistema foi monitorada para ajuste do tempo de detenção hidráulica em torno de 3,2h. Isso se deveu ao fato de que, na primeira etapa, essa condição proporcionou os resultados mais satisfatórios, com remoção máxima de matéria orgânica em torno de 75% (em termos de DQO), para taxa de carregamento orgânico cerca de 11kgDQO/m³.dia. Nesse sentido, as condições operacionais na 2^a. etapa foram subdivididas em 3 fases, ajustadas de acordo com os valores descritos na Tabela 4.1.

Tabela 4.1 - Condições de funcionamento do RALEx para as fases de operação da segunda etapa

Fases	Dia de Operação	Vazão Afluente (m ³ /h)	Recirculação (m ³ /h)	θ_h (h)	V_{asc} (m/h)
Fase 1a	0 a 35	4,3	8,5	7,4	7,2
Fase 1b	36 a 46	4,3	0	7,4	2,4
Fase 2	47 a 81	8,2	0	3,9	4,6
Fase 3	82 a 140	10,0	0	3,2	5,7

Observação: nas Fases 1b, 2 e 3 a bomba de recirculação permaneceu desligada em virtude da ocorrência de arraste do leito para a tubulação de sucção da bomba.

As coletas das amostras durante a monitoração do sistema foram feitas de forma pontual, semanalmente, por volta das 8h. Além disso, destaca-se o fato de que foram realizados três perfis com duração de 24 horas, um para cada fase de operação do sistema. A coleta de amostras em intervalos de 2 horas permitiu analisar o comportamento do RALEx diante das variações de carga ao longo do dia, e caracterizar de forma mais precisa o esgoto que estava sendo tratado.

Todavia, torna-se imprescindível relatar o histórico operacional do RALEx, na 2^a. Etapa, para posterior justificativa dos atrasos e estabelecimento das fases de operação, tendo em vista a ocorrência de imprevistos independentes de controle e recursos disponíveis.

Inicialmente, com o propósito de acelerar a partida do sistema, utilizou-se 6,0m³ de inóculo proveniente do reator UASB da Estação de Tratamento de Esgoto Flores de Rio Claro – SP. Seguindo os procedimentos descritos por Mendonça (1998), iniciou-se, em 9 de março de 2004, a alimentação do reator, impondo-se, simultaneamente, recirculação contínua do efluente da zona de reação. No 45^o. dia de operação, ocorreu interrupção do fornecimento de energia na instalação experimental e, devido à falha no

funcionamento da válvula de retenção a montante da entrada do reator, sucedeu-se o refluxo do recheio para tubulação e demais peças hidráulicas componentes do sistema. Dessa maneira, após diversas tentativas para desobstruir os encanamentos, tornou-se necessário retirar todo leito do reator para promover a descompactação e a liberação do recheio. Com isso, após 83 dias da primeira partida, procedeu-se a segunda.

Em seguida, foi necessário interromper novamente a operação devido à quebra de algumas peças internas do inversor de frequência da bomba de alimentação. Após a conclusão dos consertos necessários, procedeu-se uma nova partida do sistema, no dia 15 de junho. Essa data foi considerada o ponto inicial da Fase 1.

Posteriormente, no 41º. dia de operação, foi constatado que a bomba de recirculação encontrava-se paralisada. A possível causa para tal interrupção foi o arraste de biopartículas para a linha de recirculação, ocasionando o travamento do rotor da bomba. Após inspeção, manutenção e conserto dos equipamentos, a bomba foi colocada novamente em funcionamento. No entanto, tornou a ficar paralisada um dia após os reparos. Sendo assim, diante da possibilidade de ocorrência constante desse problema, decidiu-se operar o sistema sem recirculação.

Com relação aos procedimentos diários de operação, assim como na primeira etapa, realizou-se a limpeza da grade na chegada do esgoto bruto e o controle das vazões e do tempo de funcionamento das bombas. Além disso, foi possível acompanhar o consumo de energia elétrica para cada conjunto motor-bomba mediante uso de medidor tipo convencional (residencial). Quinzenalmente, também foi realizada a limpeza da caixa de areia por empresa especializada, com uso de caminhão tipo “limpa fossa”.

4.4 Ensaios e análises

4.4.1 Considerações iniciais

Neste tópico, estão apresentados os procedimentos para realização dos ensaios e das análises utilizados na pesquisa. De forma a facilitar o entendimento e a descrição dos itens, optou-se por dividi-la em duas partes principais: caracterização do material suporte e avaliação da BPIT como recheio do reator.

Além disso, estão descritos os procedimentos para realização dos ensaios de arraste de biomassa e hidrodinâmico no RALEx.

4.4.2 Caracterização do material suporte

Preparação das Amostras

Inicialmente, foram adquiridos 300kg de BPIT da Borcol Indústria de Borrachas LTDA, para que fosse efetuada a caracterização do material suporte. A preparação das amostras para os ensaios preliminares foi realizada de acordo com os procedimentos recomendados por Nogueira (1998).

As amostras representativas foram selecionadas mediante quarteamento manual. Para os ensaios granulométricos e a determinação dos índices físicos, selecionou-se amostra de aproximadamente 2,0kg, com sucessivos quarteamentos, até a massa final aproximada de 250g.

Ensaio Granulométrico

Na determinação da distribuição granulométrica das amostras, foram empregadas as técnicas usualmente aplicadas na Mecânica dos Solos, segundo os procedimentos descritos por Nogueira (1998), prescritos pela Associação Brasileira de Normas Técnicas (ABNT), na MB-32: Solo-Análise Granulométrica.

De acordo com essas recomendações, foi separado o material com tamanho maior de 4,76mm. As peneiras utilizadas, de acordo com a abertura em mm e o número, foram: 7,93; 6,35; 4,76 (4); 4,00 (5); 3,36 (6); 2,83 (7); 2,0 (10); 1,68 (12); 1,41 (14); 1,19 (16); 1,0 (18); 0,84 (20); 0,71 (25); 0,59 (30); e 0,42 (35).

Para determinação do diâmetro volumétrico das amostras de cada faixa granulométrica avaliada, utilizou-se a Equação 15, sugerida por Allen (1994), tal que:

$$d_v = \sqrt[3]{\frac{6.M_g}{\pi.\rho.N_g}} \quad (15)$$

sabendo que:

d_v : diâmetro volumétrico (cm);

M_g : massa de partículas correspondente a cada faixa granulométrica (g);

ρ : massa específica do material (g/cm³);

N_g : número de partículas.

Considerando a recomendação de Cleasby e Fan (1981), na determinação de d_v , para diâmetros maiores que 1,0mm, o número de partículas avaliadas foi superior a 150 unidades.

Para o cálculo do diâmetro equivalente, foi utilizada a Equação (16), sugerida por Allen (1994), tal que:

$$D_{eq} = \frac{1}{\sum_{i=1}^n \frac{X_i}{D_i}} \quad (16)$$

em que:

D_{eq} : tamanho equivalente do meio granular (m);

X_i : fração do material presente entre duas peneiras consecutivas da série granulométrica;

D_i : tamanho médio das duas peneiras consideradas (média geométrica), (m).

Análise de imagens

O tamanho das partículas de BPIT também foi avaliado mediante análise de imagens em microcomputador. Para tanto, diversas amostras do material suporte foram fotografadas com câmera digital e analisadas em softwares específicos para tal fim.

Para a amostra inicial de 300kg de BPIT, foi utilizado o programa Image Pro Plus Versão 3.0, com captura de imagens com Câmara Cosmicam – CCD *Video Camera Module*. O procedimento foi realizado no Laboratório de Controle Ambiental

do Departamento de Engenharia Química da Universidade Federal de São Carlos (UFSCar), com auxílio da Prof^a. Mônica L. Aguiar. Foram analisadas sete faixas granulométricas diferentes, previamente separadas em conjunto de peneiras vibratórias. Com isso, pôde-se correlacionar os dados do ensaio granulométrico com a análise de imagens.

Por sua vez, na avaliação dos 8.000kg de BPIT adquiridos para compor o recheio do RALEx, foi utilizado o *software* Image-Tool 3.0¹, com aquisição de imagens com câmera Sony Cybershot P92. Essa etapa do trabalho foi realizado nas instalações da EESC – USP, e contou com o apoio do doutorando Rodrigo Braga Moruzzi.

O programa utilizado permitiu determinar as dimensões das partículas para diferentes faixas de tamanho, ou seja, para cada amostra indeformada avaliada, tornou-se necessário impor os limites de detecção (em mm) para cada parâmetro a ser calculado. Por exemplo, para o cálculo do diâmetro equivalente (*feret diameter*), foram analisadas quinze faixas de tamanho, das quais foram obtidos o número de partículas avaliadas, o valor médio e o desvio padrão para cada um dos intervalos especificados.

Na Figura 4.6, está apresentada a tela de entrada de dados para o cálculo do D_{eq} , para melhor entendimento do processo utilizado. Observa-se, que estabeleceu-se como limite inferior o valor de 0,5mm, ou seja, a primeira faixa analisada contém as partículas com diâmetro equivalente menor que 0,5mm. Da mesma forma, na segunda faixa estão os grãos com tamanho entre 0,5mm e 2,0mm, e assim sucessivamente, para cada intervalo especificado.

Na Figura 4.7 está apresentado a tela do programa, contendo uma foto utilizada na análise de imagens. Observa-se que a imagem encontra-se binarizada, com as partículas segmentadas e detectadas pelo software.

¹ disponível em versão *freeware* no site da “University of Texas Health Science Center at San Antonio”, em <http://ddsdx.uthscsa.edu/dig/itdesc.html>.

The dialog box is titled "Define Object Classifications". It features a dropdown menu for "Attribute" set to "Feret Diameter". Below this is a section labeled "Classifications" with a sub-header "Maximum Value in Class". It contains 15 numbered input fields, each with a value ranging from 0.5 to 15. On the right side of the dialog, there are four buttons: "OK", "Cancel", "Help", and "Load...".

Figura 4.6 - Quadro para entrada de dados no software utilizado na análise de imagens, ilustrando os intervalos especificados para o cálculo do diâmetro equivalente (*feret diameter*).

Figura 4.7 - Tela do programa utilizado na análise de imagens, ilustrando a segmentação e detecção das partículas.

Em ambos os casos, o tratamento de dados foi feito no *software* Microsoft Excel 2.000. Com isso, foi possível obter o diâmetro equivalente das partículas (diâmetro do círculo com mesma área), o perímetro, o comprimento (maior dimensão) e a largura (maior dimensão perpendicular ao comprimento). Os cálculos foram efetuados

considerando a média ponderada das variáveis envolvidas, uma vez que o número de grãos em cada faixa de tamanho analisada apresentou-se bastante irregular.

Determinação dos Índices Físicos

A determinação do teor de umidade (w) das amostras partiu do seguinte procedimento: amostras previamente separadas no quarteamento foram colocadas em 3 cápsulas de alumínio com tampa, separadamente. A massa em cada cápsula foi superior a 20g. Em seguida foram colocadas abertas em estufa, até estabelecimento de massa constante, à temperatura de 105°C. Retiradas da estufa, foram tampadas e armazenadas em dessecador para posterior pesagem.

Com os valores das massas dos conjuntos amostra-cápsula e sólidos-cápsula, o valor do teor de umidade foi calculado com a seguinte fórmula (Equação 17):

$$w = \frac{M_w}{M_s} \quad (17)$$

tal que:

M_w : massa (amostra + cápsula) – massa (sólidos + cápsula)

M_s : massa (sólidos + cápsula) – massa (cápsula).

A massa específica (ρ_s) da BPIT foi determinada mediante emprego de picnômetro, segundo recomendações de Nogueira (1998). Foi aplicado vácuo intensivo para retirada do ar da amostra, e as massas dos conjuntos foram determinadas para diferentes temperaturas. O cálculo foi realizado de acordo com a Equação 18:

$$\rho_s = \frac{M_s}{M_2 + M_s - M_1} \rho_w \quad (18)$$

tal que:

M_s : massa de sólidos determinada no final do ensaio;

M_1 : massa de (água + picnômetro + sólidos) para uma temperatura T °C;

M_2 : massa de (água + picnômetro) obtida mediante da curva de calibração do picnômetro;

ρ_w : massa específica da água.

De posse de W e ρ_s , determinaram-se a massa específica seca (ρ_d), o índice de vazios (e) e a porosidade da amostra (n), tal como representado nas Equações 19, 20 e 21.

$$\rho_d = \frac{\rho}{1 + w} \quad (19)$$

$$e = \frac{\rho_s}{\rho_d} - 1 \quad (20)$$

$$n = \frac{e}{1 + e} \quad (21)$$

A determinação dos índices físicos e os ensaios granulométricos foram realizados no Laboratório de Geotecnia da EESC-USP, com auxílio do Técnico José Luiz.

Ensaio de expansão e fluidificação do leito

Para realização dos ensaios de expansão e fluidificação de leito de BPIT foi construída uma coluna em acrílico com diâmetro interno de 15cm e altura útil de 1,75m. A montagem da instalação foi coordenada pelo autor desta tese, com o apoio do técnico Francisco Bergamin. Na medida do possível, foram reutilizados diversos materiais em desuso no almoxarifado do Departamento de Hidráulica e Saneamento da EESC – USP.

Os ensaios, que foram conduzidos segundo recomendações de Cleasby e Fan (1981) e Wiecheteck (1996), consistiram da determinação da perda de carga e expansão do meio granular, em função da variação da velocidade de escoamento ascendente da água. Para tanto, foi utilizada uma coluna em acrílico com tomadas para quadro piezométrico, conforme esquema da Figura 4.8.

Foram avaliados diversos tamanhos de partículas, nas seguintes faixas granulométricas: $2,00 < \phi < 2,83\text{mm}$; $2,83 < \phi < 3,36\text{mm}$; $3,36 < \phi < 4,0\text{mm}$; e $4,0 < \phi < 4,76\text{mm}$. Além disso, foram avaliadas amostras indeformadas (sem separação granulométrica), em duas diferentes seqüências: Amostra 1, separada dos 8.000kg de material adquirido para compor o recheio do reator; e Amostra 2, retirada do leito, durante a Fase 3, para avaliação da influência do biofilme na V_{mf} e perda de carga.

Figura 4.8 - Coluna para Ensaio de Expansão /Fluidificação

Ensaio de Sedimentação de Partículas

Os ensaios de sedimentação das biopartículas de BPIT foram realizados em colunas de acrílico com altura de 1,0m e diâmetro interno de 10cm, controlando a

temperatura da água em $25 \pm 1^\circ\text{C}$. A velocidade de partículas individuais foi determinada cronometrando-se o tempo de percurso no comprimento de 0,40m, seguindo os mesmos procedimentos utilizados por Campos (1989).

Determinação da porosidade do material

Com intuito de se obter informações sobre as características físicas da BPIT, foi realizada porosimetria da amostra, no Instituto de Física de São Carlos – USP. A técnica empregada foi a intrusão de mercúrio sob pressão. Com os resultados, foi possível obter o tamanho médio dos poros em relação à área e ao volume, e a porcentagem de poros em relação à massa.

Ensaio de lixiviação e solubilização da BPIT

De acordo com a Resolução CONAMA 258 de 26 de agosto de 1999 (BRASIL, 1999), “os pneumáticos inservíveis abandonados ou dispostos inadequadamente constituem passivo ambiental, que resulta em sério risco ao meio ambiente e à saúde pública”. Diante disso, julgou-se prudente a realização de ensaios de lixiviação e solubilização da BPIT utilizada nesta pesquisa, para investigar, na medida do possível, o risco ambiental associado ao produto. Deve-se ressaltar o fato de que esses testes só avaliam o impacto da disposição da BPIT sobre a água subterrânea, e não sobre o solo, sobre a vegetação, sobre a qualidade do ar, etc.

Foram utilizados os procedimentos recomendados pela Associação Brasileira de Normas Técnicas - ABNT (1987) e ABNT (2004): Norma Brasileira Registrada (NBR) 10007 – “Amostragem de Resíduos”; NBR 10004 – “Resíduos Sólidos, Classificação”; NBR 10005 – “Lixiviação de Resíduos” e NBR 10006 – “Solubilização de Resíduos”.

Resumidamente, o ensaio de Lixiviação consistiu em submeter 100g de amostra juntamente com 1600mL de água destilada à agitação em aparelho de *Jartest*, durante 24 horas e, após isso, separar a fase líquida e determinar a concentração das variáveis envolvidas, tais como Zinco, Chumbo, Cádmio, Níquel, Ferro, Manganês, Cobre, Cromo e Fluoreto.

O ensaio de Solubilização, por sua vez, consistiu na disposição de uma amostra de 250g do material em um frasco de 1.500mL, contendo 1.000mL de água destilada, sob agitação em baixa velocidade por 5 minutos. Posteriormente, a mistura permaneceu

em descanso por 7 dias. Com a fase líquida, determinou-se a concentração de Zinco, Chumbo, Cádmio, Níquel, Ferro, Manganês, Cobre, Cromo, Fluoreto, Cianeto, Fenol, Nitrato, Cloreto, Dureza Total, Sulfato e Sulfeto.

4.4.3 Avaliação da BPIT como material suporte

Disposições gerais

A avaliação da Banda de Rodagem de Pneus Inservíveis Triturada como material suporte no Reator Anaeróbio de Leito Expansível envolveu análises e determinações com métodos físicos, químicos e biológicos, conforme descrição da Tabela 4.2. Para tanto, estabeleceu-se como referência os procedimentos do *Standard Methods for Examination of Water and Wastewater*, 20^a. edição (APHA, 1998). Entretanto, em alguns ensaios foram utilizados outros métodos, com algumas particularidades, conforme apresentado a seguir.

Tabela 4.2 - Frequência e métodos empregados para avaliação do desempenho do RALEx.

Variável	Frequência	Método	Amostras
pH	Semanal	Potenciométrico	Afluente e Efluente
Temperatura	Semanal	Termômetro de mercúrio	
Ácidos voláteis	Semanal	Titulométrico	
Alcalinidade	Semanal	Titulométrico	
DQO bruta	Semanal	Refluxo fechado	
DQO filtrada	Semanal	Refluxo fechado	
DBO	Semanal*	Potenciométrico	
Série de sólidos	Semanal	Gravimétrico	
Nitrogênio total	Semanal	Macro Kjeldahal	
Nitrogênio amoniacal	Semanal	Nesslerização direta	
Fosfato	Semanal	Colorimétrico	
Metais pesados	Semanal	Espectrofotômetro	

* observação: a determinação da DBO só foi realizada na Fase 3.

Determinação de ácidos voláteis, pH e alcalinidade

Na determinação da concentração de ácidos voláteis (AV), pH e a alcalinidade, as amostras foram centrifugadas durante 15 minutos, a 2500 rpm. Os ácidos voláteis

foram determinados por titulação direta, pelo método proposto por Dilallo e Albertson (1961).

Atividade metanogênica específica

Disposições gerais

De acordo com Penna (1994), de maneira geral, a metodologia para determinação da atividade metanogênica específica (AME), “o teste de atividade”, consiste de um ensaio em batelada, em que uma quantidade fixa de substrato é adicionada a uma quantidade pré-determinada de lodo anaeróbio. A AME é calculada mediante avaliação da taxa de produção de metano, ou de decaimento de substrato, em relação à quantidade de lodo presente. Dolfig e Bloemen (1985), citam que a determinação da atividade metanogênica é mais fácil e acurada quando são utilizadas as medidas de produção de metano, ao invés das medidas de decréscimo das concentrações de substrato.

Diversos métodos empregados na determinação da AME tomam por base a quantidade de biomassa presente no lodo, geralmente associada à concentração de sólidos suspensos voláteis (SSV). Em geral, a unidade para expressar o teste é $[\text{CH}_4\text{-DQO (g ou mol)}] \cdot [\text{SSV (g)}]^{-1} \cdot [\text{dia}]^{-1}$, ou seja, a quantidade de metano produzida (em gramas ou moles), ou de DQO consumida (em gramas), por peso de biomassa (em gramas) por dia (SANTOS, 2001).

A metodologia utilizada neste trabalho foi baseada nas instruções prescritas por Zeeuw (1984) e Dolfig e Bloemen (1985), *apud* Penna (1994), com algumas modificações. A principal alteração residiu no fato de que a biomassa avaliada estava aderida às partículas suporte e não dispersa no meio, como nos métodos originais. Isso se deveu ao fato de que os resultados dos testes com o biofilme íntegro mostraram-se mais representativos, fornecendo bons indicadores da atividade das arqueas no interior do RALEx. Além disso, a utilização de amostras indeformadas no ensaio permitiu a comparação entre o biofilme aderido ao CAG, avaliado na 1ª. etapa, e a BPIT, nas mesmas condições e com quantidades idênticas de biopartículas (em volume).

Esse procedimento também foi adotado por Santos (2001), em ensaio paralelo ao presente trabalho, utilizando o mesmo reator com recheio de CAG. O pesquisador utilizou a AME para avaliar o efeito do cloreto férrico sobre a biomassa do RALEx,

quando aplicado como coagulante no afluente do sistema visando à melhora na eficiência de remoção de matéria orgânica, sólidos, etc. Segundo o autor, o teste de atividade metanogênica específica de volumes pré-estabelecidos de biopartículas (no caso 100mL, sem lodo intersticial) é uma alternativa interessante para reatores com filme fixo, nos casos em que os materiais suporte sofrem calcinação a altas temperaturas. Com isso, a determinação da concentração de biomassa é dificultada pela suscetibilidade do leito à volatilização, quando inseridos em mufla para obtenção de SSV. Conseqüentemente, a unidade passa a ser quantidade de gás metano produzida por volume de leito granular por dia, ou seja $[\text{CH}_4(\text{mol})].[\text{Volume de leito granular (L)}]^{-1}[\text{dia}]^{-1}$.

Material utilizado no teste de AME

O material necessário para o teste foi o seguinte:

- solução de nutrientes e traço de metais;
- solução de acetato de sódio (2 M);
- frascos de soro de 420mL, com tampas lacradoras e selo de borracha;
- proveta de 100mL;
- pHmetro;
- seringa de 1,0mL de vidro ou descartável, com trava de pressão;
- incubador rotativo (*shaker*), com ciclo a 300rpm e temperatura de 30°C;
- cromatógrafo Gow Mac com detector de condutividade térmica, coluna Porapak T (comprimento de 2,0m e diâmetro interno de ¼”) e coluna Porapak Q (comprimento de 2,0m e diâmetro interno de ¼”), com gás de arraste Hidrogênio super seco;
- integrador Hewlett Packard, modelo “3395 Integrator”.

Descrição do Teste de AME

Tendo em vista o exposto acima, os procedimentos para realização do teste foram os seguintes:

- Retirou-se amostra do leito no ponto de coleta situado a 2,0m da base do reator, removendo o excesso de líquido intersticial com auxílio de peneira;

- Em seguida, a amostra foi acondicionada em recipiente fechado e mantida em estufa, a 30°C, por 15 horas;
- Após preparação de todo material necessário, conforme descrito acima, porções de 100mL de biopartículas foram colocadas em frascos de soro de 420mL, num total de quatro, dois para medida da AME e dois para controle;
- Posteriormente, adicionaram-se, em cada frasco, água destilada (em quantidade suficiente para se obter o volume final da fase “líquida + sólida” igual a 200mL), solução traço de metais e solução de nutrientes, conforme especificação da Tabelas 4.3;
- A seguir, ajustou-se o pH do meio próximo a 7, com uso de ácido clorídrico ou hidróxido de sódio, em soluções diluídas;
- O próximo passo foi adição de 2,0mL da solução de acetato de sódio (2 M), nos dois frascos destinados a receber a fonte de carbono, resultando em concentração final de 20mM;
- A seguir, borbulhou-se as amostras com nitrogênio gasoso (N₂) por 5 minutos, para criação de atmosfera no *headspace* do frasco contendo praticamente N₂. Imediatamente após esse tempo, os frascos foram lacrados com tampa de alumínio e selo de borracha, especificamente destinados a esse fim;
- Em seguida, os frascos foram armazenados em incubador rotativo, iniciando-se a contagem do tempo para o teste;
- Finalmente, em intervalos previamente estabelecidos, realizou-se a coleta de amostras no *headspace* de cada frasco com uso de seringa com trava, para determinação da composição do biogás em cromatógrafo, tendo o hidrogênio como gás de arraste.

Tabela 4.3 - Composição da solução de nutrientes e traço de metais para AME

Solução de Nutrientes		Solução Traço de Metais	
Composto	Concentração (mg/L)	Composto	Concentração (mg/L)
(NH ₄) ₂ .SO ₄	13,6	H ₃ PO ₃ (sol.saturada)	1ml (em volume)
NH ₄ .Cl	73,6	FeCl ₂ .4H ₂ O	2000
KH ₂ PO ₄	13,6	Zn.Cl ₂	50
		Mn.Cl ₂ .4H ₂ O	500
		Cu.Cl ₂ .2H ₂ O	30
		(NH ₄) ₆ Mo ₇ O ₂₄ .4H ₂ O	50
		Al.Cl ₃	50
		CoCl ₃ .6H ₂ O	2000
		HCl (concentrado)	1mL (em volume)

Método de cálculo da AME

Inicialmente foi construída uma “curva” de calibração para metano a partir das áreas obtidas no integrador em função da injeção de diferentes volumes de metano puro. A partir desses valores, mediante regressão linear, foi obtida a equação da reta $y = ax + b$, em que y representa a área do cromatograma e x representa a quantidade de metano em moles. Neste trabalho, a curva de calibração adotada foi:

$$\text{Área} = 21498,6379 \cdot \text{CH}_4(\mu\text{mol}) + 12028,912 \quad (22)$$

Em seguida, de posse de todos os cromatogramas obtidos ao longo do ensaio, foi realizado o cálculo do número de mols presentes em cada frasco, para todos os pontos analisados, uma vez que somente 0,5mL do gás presente no *headspace* foi injetado no cromatógrafo. Para tanto, foi utilizada a Equação 23.

$$\text{CH}_{4\text{headspace}}(\mu\text{mol}) = \frac{\text{CH}_{4\text{amostra}}(\mu\text{mol}) \cdot \text{volume}_{\text{headspace}}(\text{mL})}{\text{volume}_{\text{seringa}}(0,5\text{mL})} \quad (23)$$

Finalmente, para cada conjunto de dados desenhou-se um gráfico da quantidade de metano produzido acumulado (μmol) em função do tempo (dias). Da curva resultante, escolheu-se, no mínimo, quatro pontos correspondentes ao trecho retilíneo de maior inclinação – equivalente à maior taxa de produção de metano por tempo, e calculou-se a atividade metanogênica da biomassa avaliada por regressão linear, representada pelo coeficiente angular dessa reta. Do valor resultante foi descontado o equivalente ao frasco controle (branco) de cada amostra.

Microscopia Eletrônica da Varredura e Microscopia Ótica

A preparação das amostras de biopartículas para Microscopia Eletrônica de Varredura ocorreu da seguinte maneira: fixação, desidratação e secagem das células.

Para fixação do biofilme, utilizou-se solução de glutaraldeído 2,5% em tampão fosfato 0,1M (pH 7,3), por um período de 12 horas, à temperatura de 4°C. Após essa

etapa, procedeu-se a lavagem do material com a mesma solução tampão fosfato (gelado), por 10 minutos. No processo de desidratação, as amostras foram imersas em diferentes soluções de etanol (50%, 70%, 80%, 90%, 95% e 100%), em intervalos de 10 minutos cada uma. A desidratação em álcool 100% foi repetida por duas vezes.

No processo de secagem, utilizou-se o método descrito por Araújo (1995, 2003), baseado em Nation (1983), em que se utiliza HMDS (Hexametildisilazano) para remoção de todo líquido das biopartículas, em substituição ao processo tradicional do ponto crítico.

Finalmente, as amostras foram cobertas com uma fina camada de ouro para facilitar a transmissão de elétrons e tornar mais nítidas as fotografias no microscópio eletrônico de varredura, marca Zeiss DSM 960.

Para realização da microscopia ótica, o biofilme foi removido das biopartículas com escarificador, sendo fixado em lâminas de vidro com ágar, para posterior observação em microscópio de contraste de fase, marca Olympus BX60-FLA, equipado com sistema de análise de imagens (Image-Pro Plus, versão 4.1 for Windows).

Estimativa da concentração de biomassa aderida ao suporte

A estimativa da concentração de biomassa presente nas biopartículas foi realizada segundo o método proposto por Chen e Chen (2000). Consistiu da secagem das biopartículas em estufa a 103°C e posterior pesagem em balança de precisão. Em seguida, foram imersas em solução 4N de NaOH, a 110°C por 2 horas. Posteriormente, lavou-se a amostra com água deionizada quente por 5 vezes. Secou-se novamente as biopartículas a 103°C por 24 horas, pesando-as em seguida. A concentração de biofilme aderido ao suporte pôde ser estimada pela diferença entre as massas antes e depois da lavagem.

Tempo de retenção celular e produção de lodo

A estimativa do tempo de retenção celular (θ_c) no sistema pôde ser obtida a partir do conceito fundamental desse parâmetro, tal que:

$$\theta_c = \frac{\text{Quantidade de biomassa presente no reator}}{\text{Quantidade de biomassa que deixa o reator na unidade de tempo}} \quad (24)$$

Para tanto, a quantidade de biomassa presente no leito do reator e no efluente foram estimados em função da quantidade de sólidos suspensos voláteis (SSV). Considerou-se o fato de que os microrganismos no interior do RALEx encontravam-se aderidos ao material suporte e dispersos no líquido intersticial.

A partir das considerações de Mendonça (2004), que avaliou o tempo de retenção celular do reator da presente pesquisa com leito de CAG, o valor de θ_c foi calculado por meio da Equação 25, tal que:

$$\theta_c = \frac{M_{\text{suporte}} \cdot X_a + X_s \cdot A \cdot H_N (1 - \varepsilon)}{Q \cdot X_e} \quad (25)$$

Em que:

θ_c : tempo de retenção celular (dias);

M_{suporte} : massa de material suporte presente no leito do reator (g.BPIT);

X_a : concentração de biomassa aderida ao material suporte (g.SSV/g.BPIT);

X_s : concentração de lodo disperso no meio (g.SSV/L);

A : área da seção transversal do reator (m^2);

H_N : altura do leito (m);

ε : porosidade do leito (adimensional);

Q : vazão afluente (m^3/dia);

X_e : concentração de sólidos suspensos voláteis no efluente (g.SSV/L).

A produção de lodo observada no reator foi estimada pela razão entre a descarga de sólidos no efluente e a carga orgânica aplicada no sistema, de acordo com a Equação 26:

$$Pl = \frac{X_e \cdot Q}{CO} \quad (26)$$

tal que:

Pl: produção de lodo observada (kgSSV / kg DQO_{aplicada});

CO: carga orgânica aplicada (kgDQO/dia).

Análise dos gases gerados no RALEx

A análise dos gases gerados no RALEx foi efetuada mediante cromatografia gasosa, com coleta semanal de amostra. O equipamento utilizado permitiu determinar a porcentagem de nitrogênio, metano e dióxido de carbono. O procedimento, resumidamente, foi o seguinte: coletou-se a amostra na saída de gás do reator com ampola de vidro especialmente desenvolvida para tal fim. Em seguida, com auxílio de seringa de vidro com trava de pressão, injetou-se 0,5mL dessa amostra em Cromatógrafo Gow Mac com detector de condutividade térmica (série 150), contendo coluna Poropack de 2,0m de comprimento, com hidrogênio como gás de arraste. Os resultados foram obtidos em porcentagem, mediante uso de Integrador Processador HP 3396.

4.4.4 Ensaios complementares

Ensaio de arraste de biomassa

No final da Fase 3, foi realizado um ensaio em escala de bancada, conforme descrição abaixo, com intuito de avaliar o efeito da velocidade superficial (V_{sup}) da fase líquida sobre as biopartículas de BPIT, em termos de arraste de sólidos suspensos (SS) presente no recheio do reator. Destaca-se o fato de que o teste forneceu apenas valores indicativos da ação da massa líquida no arraste do biofilme.

Para tanto, o ensaio foi realizado baseando-se na metodologia utilizada por Zaiat et al. (1996), que avaliaram o arraste de biofilme de um reator anaeróbio de leito fixo, mediante variação da velocidade superficial do líquido através da amostra avaliada. O procedimento, com as alterações efetuadas, foi o seguinte:

- Inicialmente, extraiu-se a amostra do leito do RALEx do ponto situado a 4,15m da base do reator, tomando-se o cuidado de empregar no teste somente biopartículas, sem o líquido intersticial;
- em seguida, 100mL dessa amostra foram inseridos no interior de um tubo de acrílico com diâmetro interno de 2,2cm, que possuía as extremidades cobertas com telas de aço inox removíveis, com espaçamento dos fios de 0,2mm. No tubo foram instaladas conexões de PVC, que tornaram possível injetar água

em um extremo e coletar o “permeado” do outro, separando a amostra para determinação dos sólidos em suspensão, conforme esquema da Figura 4.9;

- posteriormente, mediante ajuste de um registro tipo agulha a montante da instalação, aumentou-se progressivamente a vazão de alimentação e, conseqüentemente, a velocidade de escoamento no meio, medindo-se, para cada vazão aplicada, o volume e o tempo de coleta das amostras. Com isto, calculou-se a V_{asc} no tubo utilizando-se a Equação 27;

$$V_{asc} (m/h) = \frac{\left(\frac{Volume_{amostra} (mL)}{Tempo_{coleta} (s)} \right)}{\left(\frac{\pi \times diâmetro_{tubo}^2 (cm^2)}{4} \right)} \cdot 36 \quad (27)$$

- a partir da velocidade ascensional e conhecendo-se a porosidade do leito (ϵ), determinou-se a velocidade superficial (V_{sup}) do líquido com a Equação 28, tendo em vista que a tensão de cisalhamento atuante sobre o biofilme ocorre nos interstícios do leito;

$$V_{sup} (m/h) = \frac{V_{asc}}{\epsilon} \quad (28)$$

- de posse dos valores determinados de SS, construiu-se um gráfico com a porcentagem de sólidos removidos das biopartículas em função da velocidade superficial imposta.

Figura 4.9 - Esquema ilustrativo da instalação para ensaio de arraste de biomassa

Ensaio Hidrodinâmico do RALEx

No final da Fase 3 foi realizado ensaio hidrodinâmico no sistema, com intuito de avaliar o tempo médio de detenção do esgoto na zona de reação do RALEx, e compreender melhor as condições de escoamento no reator. Esse ensaio também foi realizado na Etapa 1 da pesquisa, em conjunto com o Engenheiro Neyson Martins Mendonça, durante seu doutorado.

A caracterização hidrodinâmica do RALEx foi efetuada mediante ensaio de estímulo-resposta empregando cloreto de lítio como traçador. Esse sal foi utilizado em virtude de Grobicki e Stuckey (1992) e van Haandel e Lettinga (1994) citarem que tal substância não é absorvida ou consumida pela biomassa ativa.

O tempo total de coleta de amostras foi de 2,35h, equivalente a três vezes o tempo de detenção hidráulica na zona de reação do reator, considerando o volume ocupado pelo recheio. O intervalo entre as amostragens foi de 3 minutos.

Para tanto, foi utilizado um coletor automático de amostras marca Isco, modelo 6700, com capacidade de armazenar 24 garrafas de 1,0L (Figura 4.10). O equipamento possui um dispositivo que permitiu regular a contra-pressão na linha de sucção, para operações em que o ponto de coleta situava-se abaixo da cota piezométrica do coletor. Diante disso, o aparelho foi instalado no topo do reator, permitindo que as amostras fossem retiradas da zona de reação através de mangueira flexível.

Figura 4.10 - Coletor automático de amostras utilizado no ensaio hidrodinâmico: a) vista lateral; b) vista superior.

Para iniciar o ensaio, um litro de solução do sal (concentração de 21g/L) foi injetada na linha de sucção da bomba de esgoto bruto, com acionamento simultâneo do coletor. Ao final de cada conjunto de 24 amostras, procedeu-se a substituição do engradado contendo as garrafas utilizadas.

Em seguida, as amostras foram filtradas em papel filtro qualitativo (80g COD.19600, 60x60cm-Hexis Científica), para remoção de sólidos grosseiros em

suspensão. A cada um dos recipientes contendo o material coletado foram adicionados 0,5 mL de ácido nítrico (1:1) e 4 mL sulfato de potássio (9,40 g.L⁻¹), para preservação e eliminação de interferentes.

Finalmente, procedeu-se a leitura da concentração de lítio em espectrofotômetro de absorção atômica (VARIAN-AA-1275), e efetuaram-se os cálculos e análise dos resultados.

5. Resultados e Discussão

5.1 Generalidades

Os resultados obtidos nesta pesquisa estão apresentados em dois itens principais: caracterização do material suporte e avaliação da BPIT como leito do reator. Sendo assim, a discussão acerca desses resultados está disposta nos subitens inseridos nessa classificação. Além disso, alguns resultados de ensaios e dados complementares estão reunidos em anexo (Apêndice), conforme descrição abaixo:

- ensaio expedito avaliando o pós-tratamento do efluente do RALEx, com flotação por ar dissolvido;
- custo de aquisição da BPIT e operação do RALEx;
- caracterização das biopartículas de carvão ativado granular, utilizado como recheio do RALEx, na primeira etapa da pesquisa.

5.2 Caracterização do Material Suporte

5.2.1 Ensaios Granulométricos

Conforme citado no capítulo 4, foi obtida uma amostra de 300kg de Banda de Rodagem de Pneu Inservível Triturada para realização dos ensaios preliminares da pesquisa. Após preparação do material e peneiramento, foi possível traçar a curva de distribuição granulométrica dessa amostra, conforme representado na Figura 5.1.

A partir da Figura 5.1, foi possível obter os seguintes dados:

- Diâmetro efetivo (d_{10}): 0,2mm;
- Coeficiente de desuniformidade (C_u): 15.

Figura 5.1- Curva de distribuição granulométrica da amostra inicial de BPIT, utilizada para os ensaios preliminares.

Essa análise, serviu, somente, para se ter idéia da diversidade de tamanhos da amostra obtida para os ensaios preliminares. Como a intenção foi verificar qual granulometria melhor se adaptava às condições exigidas no reator, foi adquirida amostra com maior diversidade possível, para posterior fracionamento nas dimensões desejadas para os ensaios de expansão/fluidificação.

Desse modo, verifica-se, na Figura 5.1, que a faixa de variação do tamanho das partículas foi muito grande, ficando evidente que o material nessas condições não era indicado para compor o leito do RALEx, visto que partículas mais uniformes tenderiam à melhor distribuição em todo volume do reator, proporcionando, conseqüentemente, distribuição equitativa da biomassa ativa.

Por outro lado, o material retido em cada peneira foi útil na determinação do diâmetro volumétrico (d_v) das diversas frações, conforme indicado na Tabela 5.1.

Tabela 5.1- Diâmetro volumétrico das partículas de BPIT da amostra inicial, para diferentes faixas de tamanho.

Faixa de tamanho (mm)	Número de grãos avaliados	Diâmetro Volumétrico (mm)
1,0-1,65	200	1,4
1,65-2,0	200	1,9
2,0-2,83	160	2,6
2,83-3,36	160	3,3
3,36-4,0	160	3,7
4,0-4,76	160	4,5
4,76-6,35	160	5,6

Os valores de d_v indicados na Tabela 5.1 foram usados no cálculo das velocidades mínimas de fluidificação teóricas (para as diversas faixas granulométricas correspondentes), em substituição ao D_{90} , uma vez que foram considerados mais representativos.

Posteriormente, para caracterização do material suporte utilizado como recheio do RALEx (8.000kg de BPIT), foi realizado novo ensaio granulométrico. Os resultados dessa avaliação estão apresentados no gráfico da Figura 5.2.

Figura 5.2- Curva de distribuição granulométrica de amostra dos 8.000kg de BPIT adquiridos para compor o recheio do RALEx.

Em contraposição ao observado anteriormente, nota-se que a distribuição do tamanho das partículas de BPIT utilizadas como recheio do RALEx foi mais uniforme. Da Figura 5.2, foi possível extrair os valores do diâmetro efetivo, do D_{60} e do coeficiente de desuniformidade. Além disso, foram determinados o diâmetro equivalente e o diâmetro volumétrico das amostras. Esses resultados estão apresentados na Tabela 5.2.

Tabela 5.2 - Resultados do ensaio granulométrico e determinação dos diâmetros equivalentes e volumétricos da BPIT utilizada como recheio no RALEx na Etapa 2.

Variável	Valor
Diâmetro Efetivo (mm)	3,1
D_{60} (mm)	5,0
Coeficiente de desuniformidade	1,61
Diâmetro equivalente (mm)	4,3
Diâmetro volumétrico (mm)	4,2

De acordo com a Tabela 5.2, observa-se que o tamanho médio das partículas de BPIT foi relativamente grande, quando comparado a outros materiais utilizados como recheio de RALEx, conforme citado na Tabela 3.9, Item 3.2.5. Com diâmetro equivalente de 4,3mm, o BPIT apresentou-se maior que o carvão ativado granular utilizado na 1^a. Etapa da pesquisa, o qual possuía D_{eq} de 2,10mm.

As maiores dimensões das partículas de BPIT promoveram, em primeira análise, dois efeitos sobre a hidráulica do sistema: necessidade de maior velocidade ascensional para atingir o estado de expansão/fluidificação; e menor valor de perda de carga no leito. No entanto, melhor avaliação e discussão desse assunto estão apresentados no item 5.2.4.

Além disso, é importante ressaltar o fato de que o coeficiente de desuniformidade do BPIT (1,61) foi alto quando comparado com os dados obtidos por Mendonça (1998), que avaliou materiais suporte para leito de RALEx. De acordo com o autor, o valor do CD para carvão ativado granular, polibutireno tetraftalato e polimiada foi de 1,22, 1,12 e 1,10, respectivamente.

A alta desuniformidade do tamanho dos grãos de BPIT pôde, a priori, ter tido influência direta no desempenho do sistema. Isso pode ser explicado pelo fato de que, no caso de grãos com distribuição irregular de tamanho, ocorre diminuição da porosidade do leito quando há movimentação das partículas. Tal situação é decorrente do fato de que os menores grãos ocupam os espaços vazios entre os maiores grãos, provocando diminuição do volume para escoamento do líquido a ser tratado. Em decorrência disso, há aumento da velocidade superficial e conseqüente variação na transferência de massa e arraste de biofilme.

No entanto, melhor avaliação da influência da desuniformidade das partículas de BPIT sobre a biomassa ativa do reator exigiria ensaios específicos para tal fim, considerando diversos valores de CD. Sendo assim, tornar-se-ia necessário avaliar a transferência de massa no meio, atividade metanogênica do biofilme e remoção de biomassa do material suporte, além de análises quantitativas e qualitativas das espécies microbiológicas presentes.

5.2.2 Análise de Imagens

A análise de imagens das partículas de BPIT da amostra inicial de 300kg, para diversas granulometrias, forneceu os resultados que constam da Tabela 5.3.

A partir dos dados apresentados na Tabela 5.3, observa-se que mesmo após separação em peneiras graduadas, o material apresentou grande irregularidade nas formas e tamanhos. Destaca-se o fato de que o formato médio das partículas, considerando análise bidimensional, diferiu-se consideravelmente de uma esfera, tendo em vista que houve predominância de uma dimensão sobre a outra (comprimento médio superior à largura média).

Tabela 5.3 - Resultados da Análise de Imagens de Partículas de BPIT para diferentes faixas de tamanho

Faixa de Tamanho ^a (mm)	Variável	Área (cm ²)	Diâmetro Médio (cm)	Perímetro (cm)	Comprimento (cm)	Largura (cm)
1,00 - 1,65	Média	0,028	0,180	0,641	0,244	0,1486
	Máximo	0,073	0,300	1,275	0,516	0,2912
	Mínimo	0,007	0,091	0,299	0,104	0,0651
	Des.Pad	0,014	0,048	0,219	0,082	0,0448
	No. Partículas	160	160	160	160	160
1,65 - 2,00	Média	0,060	0,268	1,026	0,383	0,224
	Máximo	0,235	0,559	3,133	1,034	0,592
	Mínimo	0,019	0,137	0,509	0,181	0,134
	Des.Pad	0,031	0,073	0,413	0,144	0,062
	No. Partículas	145	145	145	145	145
2,00 - 2,83	Média	0,131	0,376	1,575	0,547	0,339
	Máximo	0,737	0,837	7,087	1,910	0,970
	Mínimo	0,023	0,165	0,556	0,222	0,120
	Des.Pad	0,113	0,135	0,985	0,265	0,160
	No. Partículas	93	93	93	93	93
2,83 - 3,36	Média	0,197	0,485	2,034	0,715	0,430
	Máximo	0,575	0,961	5,236	1,724	0,955
	Mínimo	0,071	0,305	1,134	0,387	0,289
	Des.Pad	0,109	0,125	0,935	0,289	0,126
	No. Partículas	65	65	65	65	65
3,36 - 4,00	Média	0,191	0,482	1,919	0,700	0,433
	Máximo	0,432	0,861	4,446	1,676	0,688
	Mínimo	0,001	0,014	0,065	0,026	0,013
	Des.Pad	0,078	0,127	0,651	0,254	0,095
	No. Partículas	59	59	59	59	59
4,00 - 4,76	Média	0,292	0,577	2,326	0,842	0,505
	Máximo	0,649	0,924	4,987	1,899	0,773
	Mínimo	0,001	0,016	0,034	0,017	0,017
	Des.Pad	0,132	0,204	0,920	0,360	0,172
	No. Partículas	64	64	64	64	64
4,76 - 6,35	Média	0,555	0,785	3,283	1,142	0,739
	Máximo	1,619	1,364	7,477	2,259	1,257
	Mínimo	0,218	0,514	1,881	0,659	0,518
	Des.Pad	0,293	0,178	1,172	0,367	0,174
	No. Partículas	23	23	23	23	23

a- Faixa de Tamanho de Partículas utilizadas na Análise de Imagens.

Estabelecendo certa analogia à filtração de água, infere-se que a porosidade do leito do reator (ou do meio filtrante) foi significativamente afetada pela forma dos grãos. De acordo com Di Bernardo (1993), meios filtrantes compostos de grãos com forma angular apresentam melhor desempenho durante a filtração, enquanto que, em meio com partículas de forma aproximadamente esférica, a lavagem é mais eficiente. Segundo o autor, grãos de forma arredondada apresentam perda de carga final de 20 a 30% inferior àquela desenvolvida quando os grãos têm forma angular. Sendo assim, considera-se que o formato “alongado” das partículas de BPIT torna-se interessante, se o objetivo fosse obter maior porosidade do leito, em contraposição à intenção de alcançar o estado de fluidificação.

Nas Figuras 5.3 a 5.5 estão apresentadas algumas imagens¹ utilizadas na determinação das dimensões sumarizadas na Tabela 5.4. Nessas imagens, é possível observar o formato irregular das partículas, bem como a predominância de uma dimensão sobre a outra.

Figura 5.3- Imagem utilizada na determinação das dimensões das partículas com tamanho de 1,0 a 1,65mm.

¹ a escala de referência para estas imagens foi estabelecida mediante uso de imagem específica para tal fim.

Figura 5.4 - Imagem utilizada na determinação das dimensões das partículas com tamanho de 2,86 a 3,36mm.

Figura 5.5 - Imagem utilizada na determinação das dimensões das partículas com tamanho de 4,76 a 6,35mm.

Os resultados da análise de imagens das partículas utilizadas no leito do reator estão apresentados na Tabela 5.4, com os valores de diâmetro equivalente, perímetro, comprimento e largura. Além disso, consta da Figura 5.6, o histograma de distribuição do diâmetro equivalente da amostra avaliada.

Tabela 5.4 - Dimensões das partículas de BPIT utilizadas no leito do RALEx, mediante análise de imagens computadorizadas.

Medida	Número de partículas analisadas	Média ponderada	Máximo	Mínimo
Diâmetro equivalente à área (mm)	1514	7,42	15,72	3,67
Perímetro (mm)	1514	31,7	85,79	17,97
Comprimento (mm)	1514	10,5	22,04	4,48
Largura (mm)	1514	6,34	13,77	2,65

Figura 5.6 - Histograma de distribuição do diâmetro equivalente das partículas de BPIT utilizadas como recheio do RALEX, mediante análise de imagens.

Conforme citado na Tabela 5.4, e observado na Figura 5.6, o diâmetro equivalente das partículas que compuseram o leito do reator situou-se em torno de 7,4mm. Esse valor encontra-se acima do determinado no ensaio granulométrico, no qual o diâmetro equivalente foi de 4,3mm. Essa diferença pode ser atribuída ao fato de que na análise de imagem considerou-se a área em planta das partículas (análise bidimensional), enquanto que a classificação por peneiras envolveu a avaliação tridimensional dos grãos. De qualquer forma, deve-se atentar para o fato de que em ambos os casos, o diâmetro é apenas representativo, uma vez que as partículas diferenciavam-se de uma esfera.

No entanto, os dados concernentes à Tabela 5.4 são importantes na constatação de que as partículas de BPIT tendiam a apresentar formato alongado, com predominância de uma dimensão sobre as demais, tal que o comprimento médio dos grãos apresentava-se 66% maior que a largura média.

Conforme citado anteriormente, o formato alongado das partículas pode ter tido influência direta na hidrodinâmica do sistema e vice-versa. Conforme observado na Figura 5.7, dependendo da velocidade ascensional empregada na operação do reator, as partículas podiam se posicionar de maneira diferente no leito, no sentido “longitudinal”. Desse modo, o espaço intergranular desenvolvido no reator também foi condicionado pela posição das partículas “alongadas”.

Figura 5.7 – Variação da posição dos grãos “alongados” em diferentes condições: a) velocidade ascensional baixa, sem alteração da porosidade; b) velocidade “média”, com alteração da posição dos grãos; c) velocidade alta, grãos em suspensão. Fonte: Arboleda (1977) apud Di Bernardo (1993).

5.2.3 Índices Físicos

Os resultados concernentes à determinação do teor de umidade (w), massa específica do material (ρ_s), massa específica seca (ρ_d), índice de vazios (e) e porosidade (n) da amostra encontram-se na Tabela 5.5.

Tabela 5.5 - Índices Físicos da BPIT

Variável	Valor Obtido
Massa Específica dos Sólidos (g/cm^3)	1,14
Massa Específica Seca (g/cm^3)	0,56
Teor de Umidade (%)	1,02
Índice de Vazios	1,02
Porosidade (%)	0,51

Com base nos dados das Tabelas 5.5 e 3.7 (descrita nas referências bibliográficas), observa-se que a BPIT apresentou massa específica relativamente baixa, quando comparada com os demais materiais suporte avaliados para compor o leito de RALEx. Em comparação com a areia, por exemplo, cuja ρ_s é de $2,65\text{g/cm}^3$, a BPIT mostrou-se bem menos densa, com ρ_s de $1,14\text{g/cm}^3$.

Por outro lado, estabelecendo comparação com a poliamida, apesar de apresentarem a mesma massa específica, o índice de vazios do BPIT foi maior, proporcionando, a priori, maior quantidade de poros para fixação de microrganismos.

5.2.4 Ensaios de Expansão/Fluidificação com partículas de BPIT

Na Figura 5.8 estão representadas as perdas de carga no leito de BPIT (considerando a altura do leito) em função da velocidade ascensional aplicada para diferentes granulometrias testadas. Nas curvas apresentadas, também é possível comparar os diferentes estados de expansão do leito versus variação da velocidade ascendente.

É importante ressaltar o fato de que não foram realizados ensaios para partículas menores que 2,0mm, pois, em estudo preliminar, verificou-se que parcela de tais partículas flotava naturalmente quando suspensa em água, inviabilizando o teste.

Figura 5.8- Perda de Carga e Expansão do Leito de BPIT em diferentes faixas granulométricas, em função da velocidade ascensional.

Na Tabela 5.6 estão apresentados os resultados obtidos nesse ensaio, com os dados da velocidade mínima de fluidificação experimental e teórica (calculada de acordo

com a equação apresentada por Cleasby & Fan, 1981) para cada faixa granulométrica, assim como a perda de carga no leito.

Tabela 5.6 - Valor da velocidade mínima de fluidificação e perda de carga para diferentes granulometrias do BPIT.

Faixa granulométrica (mm)	Vmf experimental (m/h)	Vmf teórica ^a (m/h)	Perda de carga no leito fluidificado (cm/m)
2,0 - 2,83	18	19	3,6
2,83 - 3,36	18	27	4,1
3,36 - 4,0	27	32	4,0
4,0 - 4,76	34	39	3,7

Observação: a) valor calculado com a Equação 2, considerando o diâmetro volumétrico das partículas.

Observando os resultados apresentados na Tabela 5.6, nota-se que o valor da velocidade mínima de fluidificação aumentou de acordo com o tamanho das partículas, conforme esperado a partir do cálculo da Vmf teórica. Além disso, verifica-se que os valores da Vmf para as faixas granulométricas de 2,0 a 2,83mm e 2,83 a 3,36mm, foram iguais, supostamente devido à proximidade de tamanho entre as duas amostras.

Verificou-se, também, que velocidades ascensionais menores que 20m/h não promoveram alteração na altura do leito, ou seja, não ocasionaram expansão. Constatou-se desse modo, que, no estado de fluidificação incipiente de todas as faixas granulométricas avaliadas, a expansão do leito foi inferior a 20%.

No entanto, a informação mais importante obtida nesse ensaio foi o fato de que independente da faixa granulométrica testada, a perda de carga por metro de leito foi praticamente a mesma, ou seja, próxima a 4cm/m. Isso representa grande vantagem em relação a outros materiais considerados adequados para utilização como recheio de reatores, como areia e carvão ativado. Na Tabela 5.7 estão apresentados os valores aproximados da perda de carga desses materiais, de acordo com os dados obtidos por Mendonça (2004).

Tabela 5.7 - Valores aproximados da perda de carga de materiais suporte utilizados em reatores de leito expandido

Material	Perda de Carga (cm/m)
Areia ^a	76
Carvão Ativado Granular ^b	16
BPIT	4

Observações: a) areia com massa específica de 2,65g/cm³, diâmetro efetivo de 0,85mm e CD de 1,27;

b) carvão ativado granular com massa específica de 1,81g/cm³, diâmetro efetivo de 2,30mm e CD de 1,22.

Desse modo, verifica-se que, no leito de BPIT (D_{eq} de 4,3mm), a perda de carga foi quatro vezes menor do que no carvão ativado granular e quase vinte vezes inferior ao valor observado no leito de areia.

Além das avaliações descritas anteriormente, foram realizados dois ensaios complementares de expansão/fluidificação das partículas de BPIT. O primeiro, refere-se à amostra “virgem”, extraída dos 8.000kg do material adquirido para compor o leito do RALEx, enquanto que o segundo corresponde ao ensaio das biopartículas do reator, de amostras retiradas do leito no 140º dia de operação. Os resultados desses ensaios estão apresentados na Tabela 5.8, enquanto que a variação da perda de carga e a expansão do leito podem ser observados nas Figuras 5.9 e 5.10.

Figura 5.9 - Perda de Carga e Expansão do Leito em função da velocidade ascensional, para amostra da BPIT adquirida para compor o recheio do RALEx.

Figura 5.10 - Perda de Carga e Expansão do Leito em função da velocidade ascensional, para amostra de biopartículas de BPIT, retiradas do leito do RALEx.

Tabela 5.8 – Valores da velocidade mínima de fluidificação (experimental e teórica) e da perda de carga no leito de ensaio para partículas e biopartículas de BPIT utilizadas como recheio do RALEx.

Amostra	Vmf experimental (m/h)	Vmf teórica ^a (m/h)	Perda de carga no leito fluidificado (cm/m)
Partículas de BPIT	39	36	4,0
Biopartículas de BPIT	42	36	4,3

Observação: a) valor calculado com a Equação 2, considerando o diâmetro volumétrico das partículas.

Observando a Figura 5.9, verifica-se que a velocidade mínima de fluidificação e a perda de carga no leito de BPIT utilizado no RALEx estão de acordo com os valores previamente avaliados em ensaio preliminar, confirmando, portanto, que esse tipo de material suporte promove baixa perda de carga, sempre próxima a 4,0cm/m de leito, quando utilizado como recheio de reatores. Da mesma forma, observa-se que a expansão máxima alcançada foi de 15%.

Além disso, de acordo com os resultados obtidos na avaliação da velocidade mínima de fluidificação das partículas do leito do reator, torna-se evidente o fato de que a energia despendida para estabelecimento da fluidificação do leito seria alta (caso fosse aplicada), tendo em vista que a Vmf encontrada foi de 39 m/h. Nesse sentido, o termo fluidificado não é indicado para o reator em questão, uma vez que a velocidade ascensional imposta ao RALEx durante a operação do sistema foi, no máximo, de 10m/h.

Destaca-se o fato de que a presença do biofilme sobre as partículas de BPIT não teve influência direta sobre a expansão e a fluidificação do leito. Conforme verificado na Tabela 5.8, o valor da velocidade mínima de fluidificação para os dois casos (partículas e biopartículas) foi praticamente o mesmo, em torno de 40m/h.

5.2.5 Ensaios de Sedimentação

Os resultados do ensaio de sedimentação para diferentes faixas granulométricas de partículas de BPIT são apresentados na Tabela 5.9, constando, respectivamente, valor médio, máximo, mínimo e desvio padrão.

Tabela 5.9- Valores da Velocidade de Sedimentação das Partículas de BPIT para diferentes faixas granulométricas.

Diâmetro da Partícula	Velocidade de Sedimentação (m/h)			
	Média	Máxima	Mínima	Desvio Padrão
$1,0 < \phi < 1,65$	102	130	77	16
$1,65 < \phi < 2,0$	128	160	103	21
$2,0 < \phi < 2,83$	161	190	133	17
$2,83 < \phi < 3,36$	184	212	149	17
$3,36 < \phi < 4,0$	206	250	158	29
$4,0 < \phi < 4,76$	224	274	147	38
$4,76 < \phi < 6,35$	283	330	233	36
Média	184	-	-	-

A partir dos dados da Tabela 5.9, é possível afirmar que para todos os tamanhos de partículas testados, a velocidade de sedimentação sempre foi superior a 100m/h, com exceção de alguns valores para partículas com diâmetro variando entre 1,0 e 1,65mm. Conforme esperado, a velocidade de sedimentação foi maior para as partículas com maior diâmetro.

Nesse sentido, supondo que o leito estivesse expandido, pode ter ocorrido a estratificação do leito durante a redução da velocidade ascensional aplicada ao sistema (nas manutenções, por exemplo), tendo em vista que as partículas maiores tendiam a se sedimentaram mais rápido. Além disso, na colocação dos 8.000kg de BPIT no reator, partículas de maiores dimensões provavelmente ocuparam a parte inferior do leito, a cada quantidade de material inserida.

Por sua vez, na Tabela 5.10 estão os resultados do ensaio de sedimentação para biopartículas extraídas do leito do reator no 143^o dia de operação (final da Fase 3), com valor médio, máximo, mínimo e desvio padrão.

Tabela 5.10 - Velocidade de sedimentação das biopartículas de PBIT.

Informação	Velocidade (m/h)
Média	197
Desvio Padrão	31
Máximo	285
Mínimo	139

O valor médio da velocidade de sedimentação, apresentado na Tabela 5.10, pode ser considerado alto, em comparação com os dados de avaliação de outros materiais suporte.

Conforme citado no item 3.2.3, a velocidade de sedimentação de biopartículas de areia relativamente grandes pode chegar à 140m/h, conforme avaliação de Campos (1989), para o material suporte com tamanho efetivo de 0,18mm. Além disso, Hidalgo e García-Encina (2002), citam que biopartículas de biolita retiradas do leito de um RALEx, em escala piloto, apresentaram velocidade terminal de sedimentação da ordem de 110m/h.

5.2.6 Porosimetria

Nesse ensaio, foi constatado que a porosidade média da amostra de BPIT foi de 14,72% em relação à massa avaliada, e que o diâmetro médio dos poros, em relação ao volume da amostra, foi de 63,38 μ m.

Em comparação com os dados apresentados no item 3.2.5, Tabela 3.8, verifica-se que a BPIT apresentou menor porosidade em relação ao carvão ativado (45,9%) e ao antracito (16,6%). Por outro lado, considerando a porosidade da areia de 5,53%, as partículas de banda de rodagem de pneus inservíveis triturada apresentaram-se favoráveis ao uso como material suporte, uma vez que podiam fornecer maior quantidade de poros para formação e desenvolvimento do biofilme, com conseqüente maior proteção contra agentes nocivos (forças cisalhantes, abrasão, etc.).

5.2.7 Determinação de elementos inorgânicos na superfície de BPIT

Com intuito de determinar os elementos inorgânicos presentes nas superfícies das partículas e das biopartículas de BPIT, foram realizados ensaios de EDX (Energy Dispersive X-Ray Spectroscopy) em amostras do material.

Na Figura 5.11 está apresentado o gráfico resultante da análise da amostra de BPIT antes de ser inserida no reator, no qual se observa a presença de cálcio, alumínio, enxofre, ferro, entre outros. A porcentagem de cada elemento, na superfície da partícula avaliada, em relação ao número de átomos, pode ser visualizada na Tabela 5.11.

Figura 5.11- Gráfico resultante do ensaio de EDX na superfície de partícula de BPIT antes da introdução no RALEx.

Tabela 5.11- Porcentagem de átomos de elementos inorgânicos na superfície de amostra BPIT antes da introdução no RALEx, mediante ensaio de EDX.

Elemento	Porcentagem em relação ao número de átomos
Carbono	73,97
Oxigênio	19,72
Sódio	1,05
Alumínio	1,43
Silício	1,28
Enxofre	2,55
Total	100

Por sua vez, na Figura 5.12 estão os gráficos resultantes do ensaio de EDX das superfícies de amostras de biopartículas de BPIT (após colonização pelo biofilme). Na Tabela 5.12, estão os resultados do ensaio, com a porcentagem dos elementos encontrados em relação ao número de átomos.

Figura 5.12 - Gráfico resultante do ensaio de EDX na superfície de biopartícula de BPIT.

Tabela 5.12- Porcentagem de átomos de elementos inorgânicos na superfície de amostra biopartícula de BPIT, mediante ensaio de EDX.

Elemento	Porcentagem em relação ao número de átomos	
	Amostra 1	Amostra 2
Carbono	69,05	70,33
Oxigênio	23,42	21,80
Sódio	2,07	0,80
Alumínio	0,25	1,20
Silício	0,21	0,71
Fósforo	1,20	0,47
Enxofre	0,47	0,50
Cloro	0,95	0,18
Potássio	0,44	0,15
Cálcio	1,78	0,12
Titânio	-	2,05
Ferro	0,17	1,52
Zinco	-	0,18
Total	100	100

Considerando os dados da Tabela 5.11, infere-se que alguns elementos detectados no ensaio como alumínio, sílica, cálcio, fósforo e ferro são comumente encontrados no afluente do RALEx, uma vez que o sistema está tratando esgoto sanitário proveniente da rede pública de coleta. No entanto, parte do enxofre detectado na amostra pode estar relacionado com a própria composição do BPIT, dado que a vulcanização do pneu envolve adição desse elemento na borracha. Além disso, supõe-se que a presença de titânio na biopartícula foi proveniente de algum lançamento clandestino na rede coletora de esgoto que atravessa o bairro vizinho à EESC-USP.

Além disso, é importante destacar o fato de que foram detectados alguns elementos nas biopartículas que não foram encontrados nos grãos “virgens” de BPIT. A presença de fósforo, cálcio e ferro, por exemplo, são indícios da incorporação desses elementos pela biomassa do reator.

5.2.8 Ensaio de Lixiviação e Solubilização

Na Tabela 5.13, estão apresentados os resultados relativos ao ensaio de Lixiviação, com os principais parâmetros utilizados na caracterização de resíduos sólidos, de acordo com a NBR 10005.

Tabela 5.13 - Resultados da análise do ensaio de Lixiviação

Variável	Valor Obtido	Limite de Detecção do Equipamento Utilizado	Padrões da NBR 10004 ^a
Zinco (mg/L)	2,97	0,002	Não existe
Chumbo (mg/L)	nd	0,02	1,0
Cádmio (mg/L)	nd	0,0006	0,5
Níquel (mg/L)	nd	0,008	Não existe
Ferro (mg/L)	nd	0,005	Não existe
Manganês (mg/L)	0,01	0,003	Não existe
Cobre (mg/L)	nd	0,003	Não existe
Cromo (mg/L)	nd	0,005	5,0
Fluoreto (mg/L)	0,20	0,01	150,0

Observação: nd significa não detectado. a) Fonte: ABNT (2004), anexo F.

Na Tabela 5.14, observam-se os resultados do ensaio de solubilização, com alguns parâmetros recomendados pela NBR 10006 – “Solubilização de Resíduos”.

Tabela 5.14 - Resultados da análise do ensaio de Solubilização da BPIT

Variável	Valor Obtido	Limite de Detecção do Equipamento Utilizado	Padrões da NBR 10004 ^a
Zinco (mg/L)	1,47	0,002	5,0
Chumbo (mg/L)	nd	0,02	0,01
Cádmio (mg/L)	nd	0,0006	0,005
Níquel (mg/L)	nd	0,008	Não existe
Ferro (mg/L)	0,09	0,005	0,3
Manganês (mg/L)	0,11	0,003	0,1
Cobre (mg/L)	nd	0,003	2,0
Cromo (mg/L)	nd	0,005	0,05
Fluoreto (mg/L)	0,43	0,01	1,5
Cianeto (mg/L)	nd	0,001	0,07
Fenol (mg/L)	0,014	0,001	0,01
Nitrato (mg/L)	5,68	0,01	10,0
Cloreto (mg/L)	4,9	0,1	250,0
Dureza Total (mgCaCO ₃ /L)	23,0	1	500,0 ^b
Sulfato (mg/L)	nd	1	250,0
Sulfeto (mg/L)	0,024	0,001	Não existe

Observações: nd significa não detectado; a) Fonte: ABNT (2004), Anexo G; b) Fonte: ABNT (1987),

Anexo H.

Ainda que esses dois ensaios não sejam específicos para avaliação de materiais suporte de reatores biológicos, de acordo com os resultados obtidos, os únicos

parâmetros que extrapolaram os limites estabelecidos nos Anexo F e G da NBR 10004 (ABNT, 2004) foram o manganês ($>0,1\text{mg/L}$) e o fenol ($>0,01$), para resíduo de Classe III (Inertes).

Supondo que o efluente do RALEx apresente teores similares aos descritos nas Tabelas 5.13 e 5.14, ter-se-á que o esgoto tratado do reator apresentara características (para as variáveis consideradas) de acordo com os parâmetros de emissão no Estado de São Paulo, conforme o Decreto Estadual No. 8.468 de 8 de setembro de 1976 (São Paulo, 1976), que estabelece como limite para o manganês $1,0\text{mg/L}$ e para o fenol $0,5\text{mg/L}$.

No entanto, conforme sugerido por FAPESP (2005), a avaliação correta dos possíveis efeitos negativos da BPIT sobre o ambiente deve ser feita mediante realização de bioensaios e pela determinação das concentrações de poluentes específicos no efluente do reator (oriundos de componentes utilizados na fabricação dos pneus).

Além disso, torna-se interessante citar o fato de que a inserção de substâncias provenientes da borracha de pneus nos rios e córregos é algo rotineiro, principalmente nos lugares com tráfego intenso de veículos. Isso pode ser explicado pela evidência de que um pneu novo tem peso médio de $11,3\text{kg}$, ao passo que um descartado tem peso de $9,1\text{kg}$, o que resulta em $2,2\text{kg}$ de borracha carregada pela chuva, ao longo da vida útil do produto. Sendo assim, tomando-se como exemplo o Brasil, no qual o consumo anual é de 20 milhões de pneus de passeio, tem-se, de forma aproximada, a deposição de 44 mil toneladas de borracha nas ruas e estradas por ano.

5.2.9 Microscopia Eletrônica de Varredura

Ainda na fase de caracterização das partículas de BPIT, foram feitas micrografias eletrônicas de varredura (MEV) de amostras do material, realizadas no Laboratório de Microscopia Eletrônica de Varredura do Instituto de Química de São Carlos, pelo Técnico Carlos Alberto da Silva Bento.

É importante citar o fato de que as partículas de BPIT apresentavam características bastante distintas umas das outras, com diferenças de tamanho, forma, massa, aparência, entre outras. Sendo assim, procurou-se na MEV analisar as principais características da superfície dos grãos, classificando-os em dois tipos principais: amostra com superfície lisa e amostra com superfície rugosa.

Na Figura 5.13 está apresentada a micrografia referente à amostra de BPIT bruta, pré-selecionada por apresentar superfície aparentemente “lisa”, com aumento sucessivo de 100, 1.000, 2.000 e 5.000 vezes.

Figura 5.13 - Microscopia Eletrônica de Varredura da amostra de BPIT, visualmente “lisa”: (a) aumento de 100x; (b) aumento de 1000x; (c) aumento de 2000x e (d) aumento de 5000x.

Por sua vez, na Figura 5.14 estão apresentadas as micrografias de amostra apresentando maior rugosidade e porosidade que a partícula da Figura 5.13. Neste caso, optou-se por denominá-la de “rugosa”. As imagens foram adquiridas em diferentes aumentos sucessivos (100, 1.000, 2.000 e 5.000 vezes).

Figura 5.14 - Microscopia Eletrônica de Varredura de amostra de BPIT, visualmente “rugosa”:
(a) aumento de 100x; (b) aumento de 1000x; (c) aumento de 2000x e (d) aumento de 5000x.

Observando as Figuras 5.13 e 5.14, confirma-se o fato de que o material avaliado nesta pesquisa tinha características distintas entre as partículas. Conforme ilustrado, a partícula denominada de rugosa apresentava reentrâncias e saliências em sua superfície, as quais não foram encontradas na amostra “lisa”, o que, aparentemente, poderia favorecer o desenvolvimento do biofilme.

Nesse sentido, com intuito de avaliar de forma preliminar a colonização das partículas de BPIT pelos microrganismos, cerca de dez grãos foram colados em lâminas de vidro e inseridos no poço de acúmulo da bomba de alimentação do RALEx durante a 1ª. etapa, ficando imersas no esgoto bruto afluente pelo período de 15 dias. Desse modo,

procurou-se observar o desenvolvimento do biofilme em condições similares ao interior do reator.

Com isso, conforme apresentado na Figura 5.15, pôde-se observar que o biofilme desenvolveu-se em uma partícula de BPIT com superfície aparentemente lisa (com pouco rugosidade), de forma efetiva, colonizando toda área disponível.

Figura 5.15- Biofilme aderido à partícula de BPIT com superfície “lisa”: (a) biopartícula com aumento de 50x; (b) vista geral do biofilme formado – aumento de 250x.

Na Figura 5.16, é possível observar com mais detalhes a presença de microrganismos na superfície do material e nas diversas estruturas formadas pela biomassa.

Figura 5.16 - Micrografia ilustrando a presença de microrganismos na superfície do BPIT e de estruturas formadas pela biomassa (aumento 5000x).

O mesmo padrão de colonização foi encontrado nas biopartículas de grãos com superfície aparentemente rugosa, conforme observado nas Figuras 5.17 e 5.18. Destaca-se, nesse caso, que a principal morfologia encontrada na amostra foi de bacilos.

Figura 5.17 - Micrografia do biofilme formado sobre partícula de BPIT, com superfície aparentemente rugosa, com presença predominante de bacilos.

Figura 5.18 - Micrografia do biofilme formado sobre partícula de BPIT, com superfície aparentemente rugosa, com presença predominante de bacilos.

A presença predominante de bacilos leva a crer que o tempo de 15 dias não foi suficiente para desenvolvimento do biofilme diversificado sobre o material suporte. Diante disso, não ocorreu a formação de consórcios microbianos comumente encontrados em ambientes de reatores anaeróbios. Justifica-se, desse modo, a ausência de morfologias como sarcinas, feixes e cadeias de saetas.

Além disso, durante a realização da microscopia, observou-se intensa presença de estruturas formadas pela biomassa, provavelmente composta de exopolímeros celulares, o que pode ser observado na Figura 5.19.

Figura 5.19 - Estruturas formadas pelos microrganismos, possivelmente compostas por Exopolímeros Celulares.

5.3 Avaliação da BPIT como leito do reator

5.3.1 Dados gerais do monitoramento

A seguir, estão apresentados os resultados do monitoramento da operação do RALEx com leito de BPIT, na segunda etapa da pesquisa.

Nas Tabelas 5.15, 5.15 e 5.17 são apresentados os resumos estatísticos das Fases 1, 2 e 3 de operação, com os valores médio ($\bar{x}$), máximo, mínimo e desvio padrão (σ) das variáveis envolvidas. Torna-se importante destacar o fato de que os dados relativos à recirculação do efluente constam somente da Tabela 5.15, concernentes à Fase 1, conforme mencionado no Item 4.3.

Nessas tabelas, estão disponíveis os resultados do pH, temperatura, alcalinidade (total, parcial e intermediária), ácidos voláteis, DQO de amostras bruta e filtrada, série de sólidos; NTK, N-amoniaco, N-orgânico e fósforo total, para as coletas pontuais.

Tabela 5.15 - Valores médio, máximo e desvio padrão das variáveis envolvidas no monitoramento da operação do RALEx na Fase 1, com resultados do afluente, efluente e recirculação.

Variáveis	Unidade	Afluente				Efluente				E (%)	Recirculação			
		$\bar{x}$	σ	Máx.	Mín.	$\bar{x}$	s	Máx.	Mín.		$\bar{x}$	s	Máx.	Mín.
pH	-	-	-	7,7	6,9			7,5	6,5				7,4	7,0
Temperatura	°C	23	1,3	24,5	22,0	21	2,2	24,0	19,0		19	4,2	25,0	19,0
Alcalinidade Total	mgCaCO ₃ /L	233	68	358	164	128	28	174	102		135	11	147	126
Alcalinidade Parcial	mgCaCO ₃ /L	122	28	154	82	68	14	92	50		79	12	89	66
Alcalinidade Intermidiária	mgCaCO ₃ /L	111	47	204	81	60	28	113	30		56	5	60	51
Ácidos Voláteis	mgHAc/L	78	35	148	45	39	14	62	26		64	34	103	40
DQO Bruta	mgO ₂ /L	717	48	771	639	184	34	227	143	74,4	192	26	221	173
DQO Filtrada	mgO ₂ /L	273	36	317	235	124	25	160	92	82,7 ^a	139	4	142	136
Sólidos Totais	mg/L	583	85	708	505	280	100	404	155	51,9				
Sól. Tot. Fixos	mg/L	163	43	217	99	94	58	190	44					
Sól. Tot. Voláteis	mg/L	406	33	454	370	187	59	233	95					
Sól. Suspensos Totais	mg/L	244	15	263	228	46	20	58	10	81,1				
Sól. Suspensos Fixos	mg/L	31	8	42	20	13	3	17	11					
Sól. Suspensos Voláteis	mg/L	213	21	237	187	37	12	43	16					
NTK	mgN/L	105	11	122	93	49	11	61	40					
N-Am oniacal	mgN/L	69	4	74	63	28	3	31	24					
N-Orgânico	mgN/L	37	10	52	27	22	9	33	15					
Fósforo Total	mgP/L	22	2	24	20	8	2	10	5					

Observação: a - eficiência em relação a DQO Bruta do Afluente.

Tabela 5.16 - Valores médio, máximo, mínimo e desvio padrão das variáveis envolvidas no monitoramento da operação do RALEx na Fase 2, com resultados do afluente e efluente.

Variáveis	Unidade	Afluente				Efluente				E (%)
		$\bar{x}$	σ	Máx.	Mín.	$\bar{x}$	s	Máx.	Mín.	
pH	-	-	-	7,4	7,0			7,3	6,8	
Temperatura	°C	25	1,2	26,5	24,0	24	1,7	26,5	23,0	
Alcalinidade Total	mgCaCO ₃ /L	191	39	232	139	156	41	217	132	
Alcalinidade Parcial	mgCaCO ₃ /L	106	35	142	65	73	14	86	54	
Alcalinidade Intermediária	mgCaCO ₃ /L	85	12	99	74	82	37	136	55	
Ácidos Voláteis	mgHAc/L	59	14	78	45	26	5	30	18	
DQO Bruta	mgO₂/L	688	52	756	642	296	96	379	212	56,9
DQO Filtrada	mgO ₂ /L	309	48	380	279	105	15	126	90	84,7 ^a
Sólidos Totais	mg/L	544	53	602	495	304	52	358	257	44,1
Sól. Tot. Fixos	mg/L	112	96	244	24	105	62	173	35	
Sól. Tot. Voláteis	mg/L	432	70	487	332	199	30	228	165	
Sól. Suspensos Totais	mg/L	250	69	306	150	115	40	150	72	54,1
Sól. Suspensos Fixos	mg/L	41	13	57	27	30	12	42	17	
Sól. Suspensos Voláteis	mg/L	209	59	249	123	85	28	112	55	
NTK	mg N/L	70	33	99	29	44	8	50	32	
N-Amorniacal	mg N/L	49	17	67	33	25	6	33	20	
N-Orgânico	mg N/L	26	8	37	19	12	5	17	6	
Fósforo Total	mg P/L	20	2	23	19	6	2	9	5	
Porcentagem de metano no biogás		73,9	2,6	75,6	70,0					
Porcentagem de CO ₂ no biogás		5,8	0,6	6,3	5,0					

Observação: a - eficiência em relação a DQO Bruta do Afluente.

Tabela 5.17 - Valores médio, máximo e desvio padrão das variáveis envolvidas no monitoramento da operação do RALEx na Fase 3, com resultados do afluente e efluente.

Variáveis	Unidade	Afluente			Efluente			E (%)
		$\bar{x}$	σ	Máx.	Mín.	$\bar{x}$	s	Mín.
pH	-	-	-	7,6	7,1	7,4		6,6
Temperatura	°C	24,5	0,7	25,5	23,5	23,8	0,7	23,0
Alcalinidade Total	mgCaCO ₃ /L	200	22	234	178	138	31	83
Alcalinidade Parcial	mgCaCO ₃ /L	76	13	102	67	44	14	28
Alcalinidade Intermediária	mgCaCO ₃ /L	124	18	159	105	94	25	55
Ácidos Voláteis	mgHAc/L	55	14	77	34	15	5	10
DQO Bruta	mgO₂/L	694	96	855	577	213	25	176
DQO Filtrada	mgO ₂ /L	262	26	282	224	78	28	118
Sólidos Totais	mg/L	582	149	874	465	279	65	391
Sól. Tot. Fixos	mg/L	144	75	241	15	102	52	164
Sól. Tot. Voláteis	mg/L	438	212	859	275	178	94	333
Sól. Suspensos Totais	mg/L	283	59	376	210	95	16	108
Sól. Suspensos Fixos	mg/L	43	11	61	34	27	7	34
Sól. Suspensos Voláteis	mg/L	240	61	342	158	68	94	333
NTK	mg N/L	134	31	160	94	96	39	144
N-Amomiacal	mg N/L	51	0	0	0	33	12	51
N-Orgânico	mg N/L	83	28	111	36	63	30	93
Fósforo Total	mg P/L	15	4	22	11	9	2	12
Porcentagem de metano no biogás		67	5,5	75,9	62,3			
Porcentagem de CO ₂ no biogás		4,4	1,0	6,2	3,8			

Observação: a - eficiência em relação a DQO Bruta do Afluente.

5.3.2 Parâmetros de avaliação da estabilidade do processo

A estabilidade do processo foi avaliada mediante acompanhamento do pH, da alcalinidade e da concentração de ácidos voláteis no afluente e no efluente do reator. Desse modo, nas Figuras 5.20, 5.21, 5.22 e 5.23, estão apresentadas, em forma de gráficos, as variações desses parâmetros ao longo das três fases de operação da segunda etapa.

Figura 5.20 - Variação do pH no afluente e efluente do RALEx, durante a 2ª etapa, Fases 1, 2 e 3.

Figura 5.21 - Variação da concentração dos ácidos voláteis no afluente e efluente do RALEx, durante a 2ª etapa, Fases 1, 2 e 3.

Figura 5.22 - Variação da alcalinidade total no afluente e efluente do RALEx, durante a 2ª etapa, Fases 1, 2 e 3.

Figura 5.23 - Variação da alcalinidade parcial no afluente e efluente do RALEx, durante a 2ª etapa, Fases 1, 2 e 3.

Conforme a Figura 5.20, o pH do afluente do reator apresentou-se estável durante todo período de operação do sistema, com pequenas oscilações de valores na faixa de 6,9 a 7,7. O efluente, por sua vez, apresentou maior variação do pH, mas em valores considerados normais em sistemas anaeróbios. A faixa de variação situou-se entre 6,5 e 7,5, o que, segundo Speece (1996), é adequada ao desenvolvimento das arqueas metanogênicas, uma vez que os valores de referência estão entre 6,5 e 8,2. É importante destacar o fato de que não foi adicionado nenhum produto para suplementar a alcalinidade no reator.

A análise dos resultados referentes à estabilidade do processo torna-se mais interessante se forem citados os dados relativos ao monitoramento durante a 1ª Etapa da

pesquisa, quando o reator foi operado com leito de carvão ativado granular. Nesse período, o pH do afluente do sistema variou entre 6,90 e 7,90, enquanto que, no efluente, a variação situou-se entre 6,60 a 7,70. Verifica-se, desse modo, que a operação do RALEx com leito de BPIT esteve sujeita às mesmas condições de pH da 1ª Etapa, assim como o efluente apresentou praticamente a mesma faixa de variação obtida com leito de CAG.

Com relação à concentração de ácidos voláteis no afluente do sistema, pode-se observar, na Figura 5.20, que a variação desse parâmetro situou-se entre os valores de 34 e 78mgHac./L, durante as três fases de operação, permanecendo, desse modo, sujeita às condições qualitativas e quantitativas do esgoto bruto. Esses valores estão condizentes com os dados obtidos na 1ª Etapa, na qual a faixa de variação foi de 43 a 112mgHac./L. Dessa forma, infere-se que acidogênese iniciava-se ainda na rede coletora de esgoto.

No entanto, a informação mais importante acerca do monitoramento dos ácidos voláteis no sistema foi que a concentração dessas substâncias no efluente foi diminuindo ao longo do tempo, conforme verificado na Figura 5.21, permanecendo sempre abaixo do teor afluente. Observa-se, no final da Fase 2, que se estabeleceu certa regularidade nesse parâmetro, com valor médio em torno de 15mgHac./L. Supõe-se, desse modo, que a metanogênese nesse período tenha atingido o equilíbrio dinâmico aparente.

Além disso, é interessante citar que Mendonça (1998) e Pereira (2000), que operaram o mesmo reator em condições similares em ambiente anaeróbio, também constataram que a concentração de ácidos voláteis no afluente sobrepôs-se ao efluente. Os autores verificaram que, no afluente, a concentração de AV situou-se em torno de 88mgHac./L, enquanto que, no efluente, permaneceu próxima a 46mgHac./L.

Com relação à capacidade de tamponamento do sistema, observando os dados representados na Figura 5.21, verifica-se que a alcalinidade total do afluente durante as três fases de operação situou-se em torno de 200mgCaCO₃/L, enquanto que a do efluente esteve próxima a 140mgCaCO₃/L. Em primeira análise, esse fato leva a crer que não estava ocorrendo geração de alcalinidade no processo, ainda que se tenha alcançado o regime de equilíbrio dinâmico aparente. Todavia, considerando os resultados obtidos nos perfis temporais, apresentados no Item 5.3.6, tal premissa torna-se falsa. Essa situação também é válida para o monitoramento da alcalinidade parcial, conforme será apresentado posteriormente. Nesse sentido, as campanhas de coleta

fornececeram resultados mais representativos e confiáveis da alcalinidade disponível no processo.

5.3.3 Avaliação da eficiência do reator

A variação da remoção de matéria orgânica no RALEx, durante a 2ª etapa, pode ser observada nas Figuras 5.24 e 5.25, nas quais estão apresentadas a demanda química de oxigênio das amostras bruta e filtrada do afluente e do efluente do sistema. Além disso, apresenta-se na Figura 5.26, a demanda bioquímica de oxigênio do afluente bruto, efluente bruto e efluente filtrado, durante a Fase 3, na qual foram realizadas dez coletas pontuais. Ressalta-se o fato de que a DBO foi determinada somente na Fase 3 da 2ª Etapa.

Para melhor avaliação da remoção de matéria orgânica no sistema, estão disponíveis nas Tabelas 5.18 e 5.19, o resumo estatístico da demanda química e bioquímica de oxigênio no afluente e no efluente do reator, bem como a eficiência alcançada no processo, com os dados concernentes à Fase 3 de operação.

Por sua vez, a variação das concentrações de sólidos totais, sólidos suspensos totais, NTK, nitrogênio amoniacal, nitrogênio orgânico e fósforo total, no afluente e no efluente do reator, para as três fases de operação, estão apresentadas nas Figuras 5.27, 5.28, 5.29, 5.30, 5.31 e 5.32, respectivamente.

Figura 5.24 - Demanda química de oxigênio de amostras brutas do afluente e efluente do RALEx, durante a 2ª etapa, Fases 1, 2 e 3.

Figura 5.25 - Demanda química de oxigênio de amostras filtradas do afluente e efluente do RALEx, durante a 2ª etapa, Fases 1, 2 e 3.

Figura 5.26 - Demanda bioquímica de oxigênio do afluente bruto, efluente bruto e efluente filtrado do RALEx, durante a Fase 3, 2ª etapa.

Tabela 5.18- Valores médio, máximo, mínimo e desvio padrão da DQO e DBO do afluente e efluente do RALEx, durante a Fase 3.

Variável	DQO (mgO ₂ /L)			DBO (mgO ₂ /L)		
	Afluente	Efluente	Efl. Filtrado	Afluente	Efluente	Efl. Filtrado
Média	715	240	87	463	138	36
Desvio Padrão	94	50	30	68	50	24
Máximo	855	314	127	551	227	85
Mínimo	577	176	39	337	73	13

Tabela 5.19 - Valores médio, máximo, mínimo e desvio padrão da eficiência na remoção de matéria orgânica, em termos de DQO e DBO (bruta e filtrada) no RALEx, durante a Fase 3.

Variável	Eficiência (%)			
	DQO	DQO filtrada	DBO	DBO filtrada
Média	66	88	70	92
Desvio Padrão	6	4	11	5
Máximo	79	93	82	97
Mínimo	61	82	54	84

Figura 5.27 - Concentração de sólidos totais no afluente e efluente do RALEx, durante a 2ª etapa, Fases 1, 2 e 3.

Figura 5.28 - Concentração de sólidos suspensos totais no afluente e efluente do RALEx, durante a 2ª etapa, Fases 1, 2 e 3.

Figura 5.29 - Concentração de NTK no afluente e efluente do RALEx, durante a 2ª etapa, Fases 1, 2 e 3.

Figura 5.30 - Concentração de nitrogênio amoniacal no afluente e efluente do RALEx, durante a 2ª etapa, Fases 1, 2 e 3.

Figura 5.31 - Concentração de nitrogênio orgânico no afluente e efluente do RALEx, durante a 2ª etapa, Fases 1, 2 e 3.

Figura 5.32 - Concentração de fósforo total no afluente e efluente do RALEx, durante a 2ª etapa, Fases 1, 2 e 3.

Observando a Tabela 5.15 e a Figura 5.24, infere-se que a eficiência do sistema na remoção de matéria orgânica durante a Fase 1 foi satisfatória. O percentual médio de remoção nesse período ficou em torno de 75%, para carga orgânica volumétrica média (COV) de 2,3kgDQO/m³.dia.

Na partida do sistema na primeira etapa, para COV aplicada variando de 1,80 a 9,37kgDQO/m³.dia, Mendonça (1998), constatou que a qualidade do efluente produzido apresentou-se instável em relação a DQO bruta e filtrada nas diversas condições de operação. A remoção média de matéria orgânica nesse período, em termos de DQO, foi em torno de 60%. Sendo assim, torna-se evidente que a utilização de inóculo na 2ª etapa foi extremamente benéfica ao desempenho do sistema, apesar dos vários problemas operacionais ocorridos antes da partida propriamente dita. Comparativamente, o RALEx com leito de BPIT mostrou-se competitivo em relação ao recheio de carvão ativado granular.

Por outro lado, de acordo com a Figura 5.24, nota-se que na Fase 2 da segunda etapa, houve redução na qualidade do efluente tratado. O valor médio de remoção de matéria orgânica nesse período, em termos de DQO, ficou em torno de 57%, para carga orgânica aplicada de 4,23kgDQO/m³.dia. Este fato é plenamente justificável, uma vez que o “arraste” de sólidos no sistema aumentou consideravelmente, conforme pode ser constatado na Figura 5.28. Observa-se, que na Fase 2, a concentração de sólidos suspensos no efluente do reator alcançou valores relativamente altos, em torno de 115mg/L, enquanto que, na Fase 1, esteve próximo a 46mg/L. A maior COV aplicada

nesse período e o aumento da velocidade ascensional entre as fases justificam essa situação.

Além disso, é importante salientar o fato de que a DQO filtrada do efluente foi diminuindo ao longo período de operação do RALEx, conforme visualizado na Figura 5.25. Os valores médios para as Fases 1, 2 e 3 foram de 124mgO₂/L, 105mgO₂/L e 78mgO₂/L, respectivamente, evidenciando a boa capacidade de conversão de matéria orgânica.

A eficiência na remoção de matéria orgânica e sólidos em suspensão alcançada pelo RALEx, com recheio de BPIT, foi condizente com valores referenciados na literatura sobre o tema. De acordo com Cavalcanti et al. (2001), reatores anaeróbios produzem efluentes com valores médios de DQO variando de 150 a 200mg/L, a partir do tratamento de esgoto bruto com DQO de 500 a 800mg/L, enquanto que os sólidos em suspensão têm seus valores comumente situados entre 60 e 120mg/L, para afluente com SST em torno de 350mg/L. Comparando com os dados obtidos durante a Fase 3, em que a DQO efluente foi em média 210mg/L (eficiência de 70%), e a concentração de SST no efluente permaneceu próxima 95mg/L (eficiência de 65%), verifica-se que o sistema avaliado na presente pesquisa promove o tratamento de esgoto de forma efetiva.

No entanto, a correta avaliação do desempenho do sistema deve considerar a demanda bioquímica de oxigênio do efluente do reator, tendo em vista que os padrões de lançamento de vários Estados brasileiros têm imposto o limite de DBO igual a 60mg/L. Sendo assim, considerando os valores apresentados na Figura 5.26 e na Tabela 5.18, em que constam DBO efluente em torno de 138mg/L, com eficiência média de 70%, verifica-se que o RALEx contendo BPIT como recheio não atende aos padrões estabelecidos pela legislação vigente. Todavia, de acordo com Além Sobrinho e Kato (1999), a limitação da DBO tem sido, provavelmente, o fator que mais tem restringido o uso de sistemas anaeróbios (sem pós-tratamento), para o tratamento de esgoto. Os autores relatam que a DBO média do efluente de lagoas anaeróbias situa-se na faixa de 70 a 160mg/L (com eficiência média de remoção de 40 a 70%), enquanto que, para reatores UASB, o valor encontra-se entre 60 e 120mg/L (considerando eficiência média de remoção variando de 55 a 70%).

Dessa forma, é importante considerar o fato de que a implantação de unidade de pós-tratamento no sistema poderá adequar o efluente tratado aos requisitos da legislação ambiental. Tendo isso em vista, torna-se imprescindível analisar os valores da DBO filtrada das amostras avaliadas, uma vez que o tratamento complementar será capaz de

reduzir a concentração de sólidos suspensos no efluente. Sendo assim, de acordo com a Tabela 5.18 e Figura 5.26, verifica-se que a parcela solúvel do efluente (amostra filtrada), apresentou valor médio de DBO de 38mg/L, corroborado pela DQO filtrada de 87mg/L. Infere-se, dessa forma, que o pós-tratamento com flotação por ar dissolvido, por exemplo, poderá tornar o efluente passível de ser lançado nos corpos receptores (excluindo-se a possibilidade de ocorrência de excesso de compostos de nitrogênio no esgoto tratado). Melhor discussão do assunto está apresentada em anexo, Item 8.

Nesse sentido, os resultados do monitoramento da concentração de nitrogênio no afluente e no efluente do reator também são importantes na avaliação geral do tratamento. De acordo com a Tabela 5.15, 5.16 e 5.17, a concentração média de NTK no afluente durante as três fases de operação foi de 105 mgN/L, 70 mgN/L e 134 mgN/L, respectivamente, enquanto que no efluente, os teores médios observados foram de 49 mgN/L, 44 mgN/L e 96 mgN/L.

Nota-se, desse modo, que o valor médio do NTK do afluente foi relativamente alto, considerando que o esgoto doméstico apresenta concentração típica de 20 a 85mgN/L, de acordo com van Haandel e Marais (1999) e Metcalf e Eddy (1991). No entanto, é preciso fazer duas ponderações acerca do assunto: a primeira, é que, durante a avaliação do RALEx por Mendonça (1998) e Pereira (2000), o valor médio da concentração de NTK no esgoto bruto situou-se entre 39 e 111 mgN/L, confirmando a presença em excesso de nitrogênio; a segunda, é que a coleta pontual das amostras avaliadas foi efetuada no período em que o esgoto apresentava-se mais concentrado, ou seja, das 8 às 16 horas, conforme discutido posteriormente, na apresentação dos perfis temporais.

Além disso, é possível observar na Figura 5.29, que a concentração de NTK no efluente do reator acompanhou a variação do teor desse elemento no afluente do sistema. Nota-se, que a distribuição dos pontos no gráfico mantém certa regularidade entre os valores de entrada e saída do reator. Sendo assim, torna-se nítido que a maior quantidade de nitrogênio no efluente na Fase 3 foi decorrente da maior concentração dessa substância no afluente.

O fato de que o RALEx não seria efetivo na remoção de nitrogênio do esgoto bruto era previsível, tendo em vista que qualquer sistema empregando somente o processo anaeróbico na degradação da matéria orgânica comportar-se-ia desse modo. É o que sugerem também Além Sobrinho e Jordão (2001), que citam que o reator UASB,

por exemplo, apresenta boa remoção de matéria orgânica biodegradável (55 a 75%) e praticamente nenhuma eficiência na remoção de nitrogênio e fósforo.

Sendo assim, a análise da Figura 5.31, com os valores da concentração de nitrogênio orgânico no afluente e no efluente, deve ser feita de modo criterioso, visto que a possível redução desse elemento no reator foi devida, possivelmente, a conversão deste em nitrogênio amoniacal.

Os resultados do monitoramento da concentração de nitrogênio amoniacal, por sua vez, indicam que o teor desse componente no efluente do reator estava de acordo com o valor esperado. Durante a fase 1, o valor médio encontrado foi de 28 mgN/L, enquanto que nas fases 2 e 3, a concentração média foi de 25 e 33 mgN/L, respectivamente. Comparando com os resultados obtidos durante a 1ª etapa, em que o efluente produzido apresentou valor médio de 32 mgN/L, confirma-se o fato de que o reator anaeróbio de leito expansível, independente do material suporte utilizado, não é capaz de remover satisfatoriamente compostos de nitrogênio.

Com relação à Figura 5.32, observa-se que nas Fases 1 e 2, o teor de fósforo total no afluente manteve-se próximo a 22 mgP/L, enquanto que na Fase 3 decaiu para 15 mgP/L, em média. No efluente, por sua vez, a concentração variou de 5 a 12 mgP/L, durante as três fases, tendo como valor médio 8 mgP/L. Tais resultados podem levar à conclusão precipitada de que estava ocorrendo remoção desse elemento no sistema.

No entanto, de forma similar ao relatado para a variação da concentração de NTK, a coleta pontual de amostras do esgoto bruto para determinação do fósforo total não forneceu resultados representativos, conforme discussão apresentada no Item 5.3.6. Além disso, é notório o fato de que o processo anaeróbio isolado não apresenta capacidade de remoção de fósforo, podendo, em alguns casos, propiciar aumento nas concentrações efluentes. Além Sobrinho e Kato (1999), citam que a remoção de fósforo em processo anaeróbio (ETE empregando reator UASB, por exemplo), somente será efetiva se forem utilizados produtos químicos para precipitação do mesmo.

Nesse sentido, torna-se interessante citar que Reali et al. (2001) e Penetra et al. (2002), que estudaram o uso da flotação por ar dissolvido como pós-tratamento do efluente do RALEx utilizado na presente pesquisa (tendo o carvão ativado como recheio), constataram que a remoção de fósforo no reator biológico foi baixa, com eficiência variando de 9,9 a 32,9% (lembrando que a remoção no sistema físico-químico foi maior que 95%). Subentende-se, desse modo, que a possível remoção de fósforo nesse tipo de processo pode ser atribuída à incorporação desse elemento no tecido

celular da biomassa ou eventual adsorção na matriz polimérica do biofilme (citação de Cuba Teran, 1995).

5.3.4 Metano no biogás produzido no reator

Na Figura 5.33, estão apresentadas as porcentagens de metano (CH_4) e gás carbônico (CO_2) no biogás produzido no reator durante a operação da 2ª Etapa. Além disso, os valores médios para as Fases 2 e 3 estão disponíveis nas Tabelas 5.16 e 5.17.

Figura 5.33 - Variação da composição do biogás produzido no RALEx, em porcentagem, durante a 2ª. etapa, Fases 1, 2 e 3.

A porcentagem de metano no biogás produzido no RALEx, durante a Fase 2, situou-se em torno de 74%, enquanto que a parcela correspondente ao CO_2 permaneceu próxima a 6%, conforme sumarizado na Tabela 5.16. Na fase 3, por sua vez, as porcentagens médias foram de 67% e 4,4%, respectivamente. Destaca-se o fato de que a partir do 46º dia de operação, a porcentagem de metano no biogás permaneceu sempre acima de 60%, o que, de maneira indireta, indica que o processo encontrava-se em equilíbrio.

Não foram apresentados os valores da composição do biogás na Fase 1, em virtude da ocorrência de problemas na coleta de amostras no ponto previamente estabelecido para tal fim. Além disso, deve-se citar que não foi avaliada a presença de outros componentes na fase gasosa do sistema, como aminas (metilaminas, etilaminas, etc.), compostos de enxofre (sulfetos e mercaptanas), entre outros.

Da mesma maneira que nas citações anteriores, os trabalhos de Mendonça (1998) e Pereira (2000), fornecem subsídios para comparação entre o recheio de carvão ativado granular e a BPIT. Segundo esses autores, o percentual de metano e CO₂ no biogás produzido no reator com leito de CAG, apresentou valores médios de 54% e 8%, respectivamente, para COV de 5,96kDQO/m³.dia. Nos resultados ora descritos, o valor médio da porcentagem de metano situou-se acima do valor encontrado para o recheio de carvão ativado, enquanto que o de gás carbônico apresentou-se inferior.

Tendo isso em vista, torna-se oportuna a citação de Campos e Pagliuso (1999), na qual é relatado que na bibliografia técnica, de maneira geral, há grande variação nos dados levantados acerca da quantidade e composição do biogás formado em reatores anaeróbios, mas que na maior parte dos casos, a participação do metano, em volume, pode variar na faixa de 50 a 70%, sendo que o restante é composto por CO₂, NH₃, nitrogênio, mercaptanas, outros gases e vapor de água.

Cabe lembrar, que as condições em que o biogás foi separado da fase líquida e encaminhado para tubulação de coleta não foram as mesmas encontradas em ensaios de laboratório, nos quais há melhor controle de vazamentos e coletas de amostras. Sendo assim, a porcentagem média de metano nas amostras de biogás analisadas durante a operação do RALEx, pode apresentar-se inferior aos resultados obtidos em escala de bancada. García-Encina e Hidalgo (2005), por exemplo, relatam que o biogás produzido durante a avaliação de um reator anaeróbio de leito fluidificado, com volume de 2,8L, continha em média 82% de metano e 16% de CO₂.

5.3.5 Metais pesados

Durante o monitoramento da operação do reator na 2ª.Etapa, também foram realizadas as determinações das concentrações de metais pesados no afluente e no efluente do sistema. Na Tabela 5.20, estão compilados os dados relativos ao período em questão. Para facilitar a visualização desses resultados, estão apresentados nas Figuras 5.34, 5.35, 5.36, 5.37 e 5.38, gráficos com a variação da concentração dos metais avaliados, detectados no aparelho utilizado.

Tabela 5.20 - Valores médios, mínimos, máximos e desvio padrão dos resultados de metais pesados obtidos da 2ª Etapa.

Variável	n	Média	Desvio Padrão	Máximo	Mínimo	Limite de Detecção	Padrão de Emissão (Dec.Est. 8.468 - 1976)
Chumbo (mg/L)	Afluente 14	nd	-	nd	< 0,02	0,02	0,5
	Efluente 14	nd	-	nd	< 0,02		
Cádmio (mg/L)	Afluente 14	nd	-	nd	< 0,0006	0,0006	0,2
	Efluente 14	nd	-	nd	< 0,0006		
Níquel (mg/L)	Afluente 14	nd	-	nd	< 0,008	0,008	2,0
	Efluente 14	nd	-	nd	< 0,008		
Ferro (mg/L)	Afluente 14	2,47	1,40	4,91	0,39	0,005	15,0
	Efluente 13	2,61	1,83	7,47	0,86		
Zinco (mg/L)	Afluente 14	0,48	0,56	1,43	< 0,002	0,002	5,0
	Efluente 14	0,46	0,49	1,37	< 0,002		
Manganês (mg/L)	Afluente 14	0,04	0,03	0,11	< 0,003	0,003	1,0
	Efluente 14	0,09	0,20	0,75	< 0,003		
Cromo (mg/L)	Afluente 14	0,004	0,01	0,04	< 0,005	0,005	5,0
	Efluente 14	0,04	0,06	0,21	< 0,005		
Cobre (mg/L)	Afluente 14	0,76	0,79	2,63	< 0,003	0,003	1,0
	Efluente 14	0,68	0,59	2,38	< 0,003

Figura 5.34 - Concentração de Ferro no afluente e efluente do RALEx, durante a 2a.Etapa.

Figura 5.35 - Concentração de Zinco no afluente e efluente do RALEx, durante a 2a.Etapa.

Figura 5.36 - Concentração de Cobre no afluente e efluente do RALEx, durante a 2a.Etapa.

Figura 5.37 - Concentração de Manganês no afluente e efluente do RALEx, durante a 2a.Etapa

Figura 5.38 - Concentração de Cromo no afluente e efluente do RALEx, durante a 2a.Etapa.

De acordo com os dados apresentados na Tabela 5.20, os metais pesados que foram detectados no aparelho utilizado na realização das análises foram ferro, zinco, cobre, manganês e cromo. É importante observar que o valor do desvio padrão para todos elementos analisados foi alto, indicando que a variação da concentração no afluente e efluente foi acentuada.

Os resultados obtidos durante a 2ª Etapa mostraram-se bastante similares aos da 1ª Etapa, quando o reator foi operado com recheio de carvão ativado. Os metais detectados foram os mesmos, com algumas diferenças nas concentrações médias. Na Tabela 5.21 estão dispostos os dados de ambas etapas para comparação.

Tabela 5.21 – Concentração média dos metais detectados no afluentes e efluente do RALEx, durante a 1ª e 2ª Etapa (operação com recheio de CAG e BPIT, respectivamente)

Etapa	Variável	Ferro (mg/L)	Zinco (mg/L)	Manganês (mg/L)	Cromo (mg/L)	Cobre (mg/L)
1	Afluente	3,04	0,19	0,05	0,03	0,06
	Efluente	3,77	0,09	0,04	0,02	0,02
2	Afluente	2,47	0,48	0,04	0,004	0,76
	Efluente	2,61	0,46	0,09	0,04	0,68

De acordo com os resultados apresentados na Tabela 5.21, observa-se que as diferenças mais acentuadas entre as duas etapas de operação estão no teor de zinco e cobre. No entanto, deve-se atentar para o fato de que a variação ocorreu primordialmente no afluente, tendo como consequência o aumento na concentração do efluente. Infere-se, desse modo, que deve ter ocorrido o lançamento de algum tipo de despejo industrial na rede de esgoto na qual o afluente era coletado, por volta do 50º dia de operação. Na Figuras 5.35 e 5.36, é possível observar com maior clareza essa situação.

De qualquer forma, deve-se ressaltar o fato de que nenhuma das variáveis analisadas extrapolou o limite estabelecido no padrão de emissão estadual, conforme observado na Tabela 5.21.

5.3.6 Perfis temporais das características do afluente e do efluente do RALEx com leito de BPIT

Neste tópico estão disponíveis os dados da caracterização do afluente e do efluente do RALEx em perfis temporais de 24 horas, com coletas realizadas em intervalos de 2 horas. Para cada uma das 3 Fases da 2ª. Etapa, foi realizado um perfil, monitorando as mesmas variáveis estudadas durante o monitoramento do sistema.

Inicialmente, na Figura 5.29, estão os resultados do 1º. perfil, referente à Fase 1, realizado no 47º.dia de operação. Na Tabela 5.22, está o resumo estatístico básico dos dados dessa campanha de coleta, com valor médio, máximo, mínimo e desvio padrão da variáveis em questão.

Em seguida, na Figura 5.40, estão representados os resultados do 2º. perfil, relativo ao 61º. dia de operação, concernente a Fase 2. Na Tabela 5.23 está o resumo estatístico básico dos dados obtidos nessa campanha de coleta.

Na Figura 5.41 e Tabela 5.24, estão os dados concernentes ao 3º. perfil, executado no 139º. dia de operação, na fase final do trabalho (Fase 3).

É importante citar o fato de que, nas três campanhas de coleta, a vazão afluente do sistema, no período próximo às 4 horas da manhã, foi muito pequena, promovendo o constante desligamento do conjunto moto-bomba de alimentação. Sendo assim, tornou-se inviável a amostragem de esgoto bruto e efluente nessas condições.

Além disso, torna-se necessário comentar que os valores considerados incoerentes aos dados médios observados foram descartados. Sendo assim, o valor médio dos sólidos totais, por exemplo, não necessariamente teve como resultado a soma dos sólidos totais fixos e voláteis.

Figura 5.39 - Resultados do perfil temporal da Fase 1, 2a.Etapa.

Tabela 5.22 - Valores médio, máximo e desvio padrão das variáveis envolvidas no perfil de 24 horas do afluente e efluente do RALEx na Fase 1.

Variáveis	Unidade	Afluente			Efluente			Eficiência (%)	
		$\bar{x}$	σ	Máx.	Mín.	$\bar{x}$	σ		Máx.
pH	-	-	-	6,96	6,51	-	-	7,07	6,75
Temperatura	°C	25	0,8	26	24	24	1,5	27	23
Alcalinidade Total	mgCaCO ₃ /L	118	50	221	66	151	25	193	110
Alcalinidade Parcial	mgCaCO ₃ /L	62	19	105	44	84	19	116	50
Alcalinidade Intermidiária	mgCaCO ₃ /L	56	33	132	22	66	10	83	55
Ácidos Voláteis	mgHAc/L	38	14	66	16	38	6	48	23
DQO Bruta	mgO ₂ /L	547	212	844	142	266	45	320	194
DQO Filtrada	mgO ₂ /L	228	99	360	24	169	28	222	110
Sólidos Totais	mg/L	491	223	852	165	362	168	734	206
Sól. Tot. Fixos	mg/L	98	39	163	37	102	52	200	35
Sól. Tot. Voláteis	mg/L	393	237	815	108	241	192	657	129
Sól. Suspensos Totais	mg/L	157	56	228	54	54	8	62	40
Sól. Suspensos Fixos	mg/L	25	9	35	5	10	2	14	7
Sól. Suspensos Voláteis	mg/L	132	47	194	49	44	6	51	34
NTK	mgN/L	49	17	93	24	46	6	59	40
N-Amorçial	mgN/L	27	14	66	12	29	5	40	22
N-Orgânico	mgN/L	22	5	28	12	18	7	37	12
Fósforo Total	mgP/L	14	4	22	6	14	2	18	11

Observação: a - eficiência em relação a DQO Bruta do Afluente.

Figura 5.40- Resultados do perfil temporal da Fase 2, 2a.Etapa.

Tabela 5.23- Valores médio, máximo e desvio padrão das variáveis envolvidas no perfil de 24 horas do afluente e efluente do RALEx na Fase 2.

Variáveis	Unidade	Afluente				Efluente				Eficiência (%)
		$\bar{x}$	σ	Máx.	Mín.	$\bar{x}$	σ	Máx.	Mín.	
pH	-	-	-	7,23	6,42	-	-	7,07	6,71	
Temperatura	°C	25	0,7	26	24	25	0,7	27	24	
Alcalinidade Total	mgCaCO ₃ /L	112	32	204	88	159	27	221	132	
Alcalinidade Parcial	mgCaCO ₃ /L	59	24	127	39	89	17	127	72	
Alcalinidade Intermediária	mgCaCO ₃ /L	53	10	77	44	70	14	94	50	
Ácidos Voláteis	mgHAc/L	50	17	78	18	42	11	54	22	
DQO Bruta	mgO ₂ /L	556	204	952	264	293	55	388	215	47,2
DQO Filtrada	mgO ₂ /L	262	127	460	48	156	42	209	90	72,0 ^a
Sólidos Totais	mg/L	456	73	558	320	322	73	486	241	29,4
Sól. Tot. Fixos	mg/L	67	37	124	9	76	45	149	25	
Sól. Tot. Voláteis	mg/L	389	45	463	311	246	69	357	132	
Sól. Suspensos Totais	mg/L	145	44	228	76	65	10	81	47	55,0
Sól. Suspensos Fixos	mg/L	24	8	36	13	14	3	19	9	
Sól. Suspensos Voláteis	mg/L	121	38	200	63	51	7	61	38	
NTK	mg N/L	58	14	95	45	56	11	82	46	
N-Amorçacal	mg N/L	30	13	67	20	34	8	53	27	
N-Orgânico	mg N/L	28	5	37	17	23	5	31	17	
Fósforo Total	mg P/L	15	4	23	11	13	3	18	11	

Observação: a - eficiência em relação a DQO Bruta do Afluente.

Figura 5.41 -Resultados do perfil temporal da Fase 3, 2a.Etapa.

Tabela 5.24 - Valores médio, máximo, mínimo e desvio padrão das variáveis envolvidas no perfil de 24 horas do afluente e efluente do RALEx na Fase 3.

Variáveis	Unidade	Afluente				Efluente				Eficiência (%)
		$\bar{x}$	σ	Máx.	Mín.	$\bar{x}$	σ	Máx.	Mín.	
pH	-	-	-	7,19	6,36	-	-	7,19	6,52	
Temperatura	°C	26	0,5	27	26	26	0,9	27	25	
Alcalinidade Total	mgCaCO ₃ /L	104	35	193	55	163	28	221	138	
Alcalinidade Parcial	mgCaCO ₃ /L	56	26	121	28	104	33	177	66	
Alcalinidade Intermidiária	mgCaCO ₃ /L	48	15	72	11	58	16	94	39	
Ácidos Voláteis	mgHAc/L	54	14	77	38	41	9	54	25	
DQO Bruta	mgO ₂ /L	490	200	740	99	243	30	279	200	50,5
DQO Filtrada	mgO ₂ /L	221	72	294	92	117	31	185	67	76,2 ^a
Sólidos Totais	mg/L	443	135	592	160	344	48	404	267	22,4
Sól. Tot. Fixos	mg/L	181	47	247	111	183	27	240	140	
Sól. Tot. Voláteis	mg/L	262	95	390	49	161	42	221	89	
Sól. Suspensos Totais	mg/L	156	76	271	31	83	19	108	58	46,4
Sól. Suspensos Fixos	mg/L	21	13	40	5	20	6	29	12	
Sól. Suspensos Voláteis	mg/L	134	64	237	26	63	13	81	45	
NTK	mg N/L	122	14	152	95	120	6	135	114	
N-Am oniacal	mg N/L	28	11	57	16	35	6	51	28	
N-Orgânico	mg N/L	95	7	109	79	85	4	91	80	
Fósforo Total	mg P/L	9	2	12	5	9	1	11	8	

Observação: a - eficiência em relação a DQO Bruta do Afluente.

Os resultados dos perfis temporais fornecem importantes subsídios para discussão sobre o comportamento do RALEx mediante variações de carga orgânica e sobre o desempenho geral do sistema.

Observando as Figuras 5.39, 5.40 e 5.41, nota-se que os valores de pH, ácidos voláteis e alcalinidade total nos perfis diferem, em termos gerais, dos resultados obtidos das coletas pontuais durante a operação rotineira.

Na Fase 3, por exemplo, observa-se que, ao longo do dia, houve produção de alcalinidade no sistema, em contrapartida ao constatado na Figura 5.21, em que ocorreu o consumo. Considerando os valores médios obtidos no terceiro perfil, verifica-se, a partir da Tabela 5.24, que se sucedeu a “geração” de alcalinidade no processo, uma vez que o valor do afluente (em média, 104mgCaCO₃/L) manteve-se inferior ao efluente (em média, 163mgCaCO₃/L). A mesma situação pode ser observada no 1º. e no 2º. perfil, conforme observado nas Figuras 5.39 e 5.40.

Além disso, é importante atentar para o fato de que, ao longo do dia, a concentração de ácidos voláteis no afluente não se sobrepôs acentuadamente ao efluente, conforme sugerido pela análise da Figura 5.21. Observando a variação da concentração de AV nas Figuras 5.39, 5.40 e 5.41, nota-se, que somente às 8h da manhã, o afluente apresentou-se, efetivamente, superior ao efluente.

Com relação à eficiência na remoção de matéria orgânica, de acordo com os dados obtidos nos três perfis, constata-se que mesmo diante de grande variação da qualidade do afluente ao longo do dia, os valores de DQO do efluente mantiveram-se estáveis em todo período, em torno de 266mgO₂/L, 293 mgO₂/L e 243 mgO₂/L, nas três fases, respectivamente. Com isso, verifica-se que a simples observação dos resultados das coletas pontuais torna-se imprecisa, uma vez que o afluente das 8h apresentou elevados valores de DQO. O mesmo comportamento pôde ser observado para a concentração de sólidos suspensos totais no afluente e no efluente do reator.

Nesse mesmo sentido, a análise da variação da concentração de NTK e fósforo total nos três perfis indica que, praticamente, não houve remoção desses elementos no sistema, em contraposição aos dados das Figuras 5.29 e 5.32.

5.3.7 Tempo de retenção celular e produção de lodo

Na Figura 5.42, está apresentado o tempo de retenção celular do RALEx na segunda etapa, Fases 1, 2 e 3, com valores estimados a partir dos sólidos em suspensão presentes no leito do reator e em seu efluente. Por sua vez, na Figura 5.43, está representada a produção de lodo no sistema, em termos de sólidos em suspensão voláteis e carga orgânica aplicada.

Figura 5.42 – Estimativa do tempo de retenção celular no RALEx, para as três fases de operação.

Figura 5.43 - Estimativa da produção observada de lodo no RALEx, durante as três fases de operação.

De acordo com a Figura 5.42, observa-se que o tempo de retenção celular na Fase 1 foi superior às Fases 2 e 3, apresentando valor médio de 16,6 dias, enquanto que nos períodos subsequentes θ_c foi de 7,2 e 9,0 dias, respectivamente. O maior valor da Fase 1 é justificado pelo fato de que nesse período o tempo de detenção hidráulico foi maior, em torno de 7,4, enquanto que nas Fases 2 e 3, o θ_h foi ajustado para 3,9h e 3,2h, respectivamente, proporcionando, desse modo, melhores condições para formação do biofilme e retenção de sólidos. A maior velocidade ascensional aplicada para as duas últimas fases, com conseqüente maior arraste de biomassa, corroboram tal afirmação.

Em relação aos dados obtidos na primeira etapa, na qual Mendonça (2004) constatou que o tempo de retenção celular médio para o reator com recheio de carvão ativado situou-se em torno de 11 dias, verifica-se que o leito de BPIT proporcionou condições menos favoráveis para fixação e desenvolvimento do biofilme, tendo em vista que, no equilíbrio dinâmico aparente, o θ_c foi estimado em 9 dias. No entanto, tal situação é condizente com as características de cada material, uma vez que o CAG é capaz de reter maior quantidade de biomassa em sua estrutura porosa.

É importante citar o fato de que, apesar dos baixos valores do tempo de retenção celular encontrados durante a segunda etapa, a eficiência do processo na remoção de matéria orgânica manteve-se dentro dos valores previstos (de 50 a 70%). Além disso, segundo van Haandel e Lettinga (1994), deve atentar para o fato de que o cálculo da idade do lodo é baseado no tempo médio de retenção dos sólidos no reator. Sendo assim, para baixos valores de θ_c , parcela dos sólidos presentes no afluente passam pelo leito do reator sem ser metabolizados e, conseqüentemente, são detectados no efluente em períodos próximos ao tempo de detenção hidráulico, provocando desvios na avaliação da retenção de biomassa no reator.

Com relação à produção de lodo, observa-se na Figura 5.43, que na Fase 3 houve “geração” de aproximadamente 0,14 kg de sólidos suspensos voláteis para cada kg de matéria orgânica aplicado no sistema (em termos de DQO). Da mesma forma que na primeira etapa, em que o valor de Pl encontrado foi de 0,12kgSSV/kgDQO_{aplicada}, verifica-se que a produção de sólidos no sistema foi relativamente alta, quando comparada com os dados citados na literatura, como 0,07kgSSV/kgDQO_{aplicada} para reatores UASB (Haandel e Lettinga, 1994) e 0,06kgSSV/kgDQO_{aplicada} para processo anaeróbio em geral (Metcalf e Eddy, 2003).

Por outro lado, Henze e Harremões (1983), relatam que produção de microrganismos em cultura mista (bactérias acidogênicas e arqueas metanogênicas) situa-se em torno de $0,18\text{kgSSV/kgDQO}_{\text{removida}}$. Nesse caso, a produção de sólidos obtida na pesquisa ora apresentada estaria de acordo o valor sugerido por esses autores, uma vez que Pl, em termos de matéria orgânica removida (e não aplicada), seria de $0,175\text{kgSSV/kgDQO}$ (considerando 80% de remoção). Todavia, é importante mencionar que a utilização generalizada de parâmetros cinéticos da digestão anaeróbia não é recomendada, pois os coeficientes dependerão do tipo de substrato, da origem da cultura e das condições ambientais, principalmente temperatura, conforme citação de Foresti et al. (1999).

5.3.8 Microscopia Ótica e Eletrônica de Varredura das Biopartículas de BPIT

Na Figura 5.44, estão apresentadas fotomicrografias de amostras de lodo retiradas do RALEx após 82 dias de operação do sistema, indicando a presença de diversas morfologias mediante exames de microscopia de contraste de fase. Os exames foram realizados com auxílio da Dra. Eloísa Pozzi Gianotti, do Laboratório de Processos Biológicos do Departamento de Hidráulica e Saneamento da EESC – USP.

Figura 5.44 - Microscopia de contraste de fase de amostra de lodo retirada do RALEx após 82 dias de operação com recheio de BPIT: a) presença de bacilos com dimensões diversas; b) presença de bacilos curvos não fluorescentes, semelhantes à bactérias redutoras de sulfato; c) aglomerados de filamentos semelhantes à *Methanosaeta sp*; d) bacilos com inclusões; e) presença de diversas morfologias celulares; f) filamentos semelhantes à *Methanosaeta*, com vacúolos.

Nas amostras de biomassa retiradas do leito do reator, conforme indicado na Figura 5.44, foram detectados diversos morfotipos celulares aparentemente predominantes, dentre eles: bacilos de dimensões diversas; bacilos curvos semelhantes à bactérias redutoras de sulfato; grupos de cocos; aglomerados de filamentos com extremidades achatadas, semelhantes às arqueas do gênero *Methanosaeta*, com e sem vacúolos; bacilos com inclusões, entre outros (de acordo com Bergey, 1989).

Observando a Figura 5.44c e 5.44e, em que estão presentes diferentes grupos morfológicos, supõe-se que foram formados diferentes consórcios sintróficos entre as espécies, contribuindo para formação de ambiente em equilíbrio. Conforme relatado por Gorris et al. (1988) e Zellner et al. (1993), apud Mendonça (2004) e Encina et al. (2005), a presença desses grupos morfológicos pode ser decorrente, provavelmente, da utilização de ácidos orgânicos, como acetato, propionato, butirato, formiato, e do metabolismo hidrogenotrófico (H_2/CO_2). Diante disso, segundo os autores, pode-se supor que se desenvolveu a seguinte rota metabólica no processo:

Desulfobulbus

Methanosaeta

Na Figura 5.45, por sua vez, estão apresentadas micrografias obtidas com microscopia de contraste de fase (a) e microscopia de fluorescência (b) de amostra de lodo retiradas do reator após 82 dias de operação do sistema, indicando a presença de morfologia semelhante à sarcina, possivelmente arquea *Methanosarcina sp* (de acordo com Bergey, 1989). No entanto, deve-se citar o fato de que durante todas as análises microscópicas, a presença desse morfotipo não foi frequente.

Figura 5.45 - Microscopia de contraste de fase (a) e fluorescência (b) de amostra de lodo retirada do RALEx após 82 dias de operação com recheio de BPIT.

Além disso, é importante citar que as amostras foram retiradas do líquido intersticial do recheio e da superfície das biopartículas, mediante raspagem e escarificação das amostras. Sendo assim, a análise por microscopia eletrônica de varredura, conforme apresentado a seguir, forneceu resultados mais representativos do biofilme formado sobre o material suporte.

Nas Figuras 5.46, 5.47, 5.48, 5.49 e 5.50, estão apresentadas as micrografias das biopartículas de BPIT analisadas em MEV, para amostras retiradas do leito do reator após 67 e 85 dias de operação.

Figura 5.46 - Microscopia eletrônica de varredura de amostra de biopartícula de BPIT após 67 dias de operação do RALEx, na etapa inicial de aderência de microrganismos.

Figura 5.47 - Microscopia eletrônica de varredura de amostra de biopartícula de BPIT após 67 dias de operação do RALEx, indicando predominância de microrganismos filamentosos.

Figura 5.48 - Microscopia eletrônica de varredura de amostra de biopartícula de BPIT após 67 dias de operação do RALEx, mostrando a colonização nos poros e cavidades pelo biofilme.

Figura 5.49 - Microscopia eletrônica de varredura de amostra de biopartícula de BPIT após 85 dias de operação do RALEx, com presença intensa de morfotipos celulares semelhantes à *Methanosaeta*.

Figura 5.50 - Microscopia eletrônica de varredura de amostra de biopartícula de BPIT após 85 dias de operação do RALEx, mostrando colonização intensa de microrganismos, com presença de agrupamento de cocos e estrutura fibrosa semelhante a biopolímeros.

As Figuras 5.46, 5.47 e 5.48 oferecem subsídios para se concluir que, após 67 dias de operação, o biofilme formado sobre as partículas de BPIT ainda não se encontrava totalmente desenvolvido, tendo em vista que havia ainda diversos espaços disponíveis sobre a superfície do material suporte, ao contrário do observado nas Figuras 5.49 e 5.50, após 85 dias de operação.

De acordo com as Figuras 5.46, 5.47, 5.48 e 5.49, nota-se no biofilme formado a predominância de microrganismos longos e curtos, de extremidades achatadas, semelhantes ao gênero *Methanosaeta* (de acordo com Bergey, 1989). Esse fato é congruente com os resultados obtidos por Hidalgo e García-Encina (2002), Mendonça (2004) e García-Encina e Hidalgo (2005), que utilizaram a técnica de MEV na análise do biofilme anaeróbio de reator de leito expandido/fluidificado, e constataram que a maior parte das espécies presentes assemelhava-se ao grupo *Methanosaeta*, enfatizando a importância desse gênero na estabilidade e na eficiência da operação de reatores anaeróbios.

Essa consideração pode, de certo modo, ser corroborada pelos dados obtidos por McHugh et al. (2003), que avaliaram seis diferentes tipos de lodo anaeróbio (provenientes do tratamento de indústrias cítrica, laticínios, processamento de batata e esgoto sintético), mediante uso de técnicas de biologia molecular, e verificaram que a maior parte das metanogênicas pertencia ao grupo *Methanosaeta* (de 48% a 72%), enquanto o restante era composto de Methanobacterales (de 17,5% a 39,4%), *Methanosarcina* (de 2,5% a 21,6%), *Methanococcus* e Methanomicrobiales (restante).

A predominância de morfologia semelhante ao gênero *Methanosaeta* também foi observada durante a 1ª. Etapa da pesquisa, quando o leito do reator foi composto de carvão ativado granular, conforme observado na Figura 5.51.

Figura 5.51 - Microscopia eletrônica de varredura de amostra de biopartícula de Carvão Ativado Granular do RALEx, realizada na 1a. Etapa da pesquisa, com presença intensa de morfologia semelhante ao gênero *Methanosaeta* sp (aumento de 5000X).

Com relação a micrografia apresentada na Figura 5.50, verifica-se a colonização intensa dos microrganismos sobre o material suporte, incluindo a presença de arranjo de cocos, possivelmente pertencente ao grupo metanosarcinas. Além disso, observa-se nessa figura a formação de estruturas fibrosas, provendo sustentação ao biofilme, sendo compostas, possivelmente, por polímeros extracelulares produzidos pelos microrganismos.

5.3.9 Teste de Atividade Metanogênica Específica

Está apresentado a seguir o resultado dos testes de atividade metanogênica específica para amostra de biopartículas de BPIT retirada do leito do RALEx na Fase 3 (2ª. Etapa).

Para efetuar comparação dos resultados obtidos com o recheio de BPIT e o teste de AME com carvão ativado granular (efetuado na 1ª. Etapa), optou-se por representar graficamente os resultados médios dos ensaios, de acordo com a Figura 5.52.

Figura 5.52 - Produção acumulada de metano em teste de atividade metanogênica específica com biopartículas de BPIT (2a.Etapa) e Carvão Ativado Granular (1a.Etapa).

Na Tabela 5.25, apresentam-se os resultados da produtividade máxima de metano, determinada nos testes de atividade metanogênica específica com os dois tipos de biopartículas.

Tabela 5.25 - Resultado do teste de atividade metanogênica específica para biopartículas de Carvão Ativado Granular (1a.Etapa) e BPIT (2a.Etapa).

Material Suporte	Atividade Metanogênica Específica (mmolCH ₄ / 100mL Biopartículas.dia)
BPIT	86
CAG	160

De acordo com os dados da Tabela 5.25, conforme esperado, verificou-se que as biopartículas de Carvão Ativado Granular promoveram melhor conversão de substratos em metano, do que as biopartículas de BPIT. Tal fato é plenamente justificado, devido à melhor capacidade do CAG em reter microrganismos.

Considerando que os dois ensaios foram executados sob as mesmas condições, e que o reator foi operado com cargas orgânicas volumétricas semelhantes para os dois tipos de recheio, supõe-se que o sistema deveria obter melhor eficiência na 1^a. Etapa, com melhor desempenho na conversão de substratos em metano. No entanto, conforme apresentado no Item 5 (avaliação da eficiência do reator), a capacidade de remoção de matéria orgânica na 2^a. Etapa foi equivalente à alcançada pelo reator com leito de CAG.

A possível explicação para tal fato pode ser resumida em duas ponderações: a primeira, fundamenta-se no fato de que, nas condições reais de conversão de matéria orgânica, os ácidos voláteis não se encontram prontamente disponíveis às arqueas metanogênicas, em contraposição ao encontrado no ensaio, exigindo dos microrganismos as etapas de acidogênese e acetogênese. A segunda, mais consistente, baseia-se no fato de que o volume de material suporte utilizado na segunda etapa (14m^3) foi maior que na primeira ($5,3\text{ m}^3$), proporcionando, desse modo, maior capacidade de conversão de substratos, quando o reator foi operado com recheio de BPIT.

5.3.10 Ensaio de arraste de biomassa

Na Figura 5.53 e 5.54, estão representados os dados do ensaio de avaliação do arraste de biomassa em função da velocidade ascensional imposta sobre as biopartículas de carvão ativado granular (1^a. Etapa) e BPIT (2^a. Etapa). Conforme mencionado no material e métodos, consistiu apenas de estimativa dos efeitos da V_{asc} sobre a remoção de biofilme do material suporte.

Figura 5.53 - Estimativa da remoção de biofilme das biopartículas de BPIT em função da velocidade superficial imposta.

Analisando os dados contidos na Figura 5.53, é possível observar que para a velocidade usual de trabalho no RALEx, em torno de 10m/h, a porcentagem de material removido do leito (em termos de SSV), situou-se em torno de 18%. No entanto, considerando que parte do material arrastado referia-se apenas aos sólidos em suspensão dispersos nos interstícios das biopartículas, certamente, ter-se-ia que a quantidade de biofilme arrastado seria bem menor que esse valor. Nesse sentido, infere-se que, somente para velocidades ascensionais elevadas (acima de 20m/h), a biomassa do reator seria removida de maneira efetiva.

Figura 5.54- Estimativa da remoção de biofilme das biopartículas de CAG em função da velocidade superficial imposta.

Considerando os resultados do ensaio para o recheio com CAG, de acordo com a Figura 5.54, verifica-se que os efeitos da V_{asc} sobre a remoção do biofilme foram ainda menos proeminentes, tendo em vista que, para velocidade de 25m/h, a porcentagem de biofilme (ou material em suspensão) removido situou-se em torno de 10%.

Diante dos resultados obtidos, é importante destacar o fato de que o carvão ativado granular forneceu condições mais favoráveis para a retenção de biomassa que a BPIT, uma vez que a remoção de biofilme (em termos de SSV) foi menor para velocidades ascensionais equivalentes.

5.3.11 Ensaios hidrodinâmicos do RALEx

Durante as duas etapas de operação do RALEx (com recheio de CAG e BPIT), foram realizados ensaios de estímulo-resposta com uso traçador inerte, com intuito avaliar o comportamento hidrodinâmico da unidade em diferentes condições de operação. Os resultados desses ensaios estão compilados nas Tabelas 5.26 e 5.27.

Além disso, para melhor visualização dos dados, são apresentados nas Figuras 5.55, 5.56 e 5.57, as curvas de resposta do traçador para as diferentes condições de operação do sistema.

Tabela 5.26- Quadro resumo com as condições dos ensaios hidrodinâmicos realizados no RALEx, durante a 1a Etapa (leito de CAG) e 2a. Etapa (leito de BPIT).

Recheio	Condição do Ensaio	θ_h teórico* (h)	θ_t experimental (h)	Velocidade Ascensional (m/h)	Massa de Traçador Recuperada (%)
CAG	Sem Recirculação	1,71	1,72	5,6	90,6
CAG	Com Recirculação	1,71	1,41	10,3	82,9
BPIT	Sem Recirculação	1,44	1,46	5,6	86,0

Observação: * tempo de detenção teórico considerando a zona de reação e o volume ocupado pelo recheio.

Tabela 5.27- Quadro resumo com os resultados dos ensaios hidrodinâmicos realizados no RALEx, durante a 1a Etapa (leito de CAG) e 2a. Etapa (leito de BPIT).

Recheio	Condição do Ensaio	σ^2 (min ²)	N	D/uL	Tendência do Escoamento
CAG	Sem Recirculação	2785	4	0,131	Pistonado com alta dispersão
CAG	Com Recirculação	2668	3	0,185	Mistura Completa
BPIT	Sem Recirculação	2764	3	0,180	Pistonado com alta dispersão

Figura 5.55- Curva de resposta do traçador aplicado no RALEx, sem recirculação, para leito de carvão ativado granular, com velocidade ascensional de 5,6m/h.

Figura 5.56- Curva de resposta do traçador aplicado no RALEx, com recirculação, para leito de carvão ativado granular, com velocidade ascensional de 10m/h.

Figura 5.57- Curva de resposta do traçador aplicado no RALEx, sem recirculação, para leito de BPIT, com velocidade ascensional de 5,6m/h.

De acordo com os resultados apresentados nas Tabelas 5.26 e 5.27, infere-se que a recirculação teve efeito direto sobre a hidrodinâmica do sistema. Comparando as Figuras 5.55 e 5.56, observa-se que a imposição da recirculação no sistema induziu o reator ao comportamento mais próximo à mistura completa do que pistonado.

Observando a Tabela 5.26, nota-se que, com imposição da recirculação, houve diminuição do tempo de detenção hidráulico médio no sistema (de 1,72h para 1,41h), apesar da vazão afluyente ser a mesma. Possivelmente, ocorreu maior movimentação do leito devido ao aumento da velocidade ascensional, o que proporcionou melhores condições para a mistura do afluyente e menores chances de incidência de curtos-

circuitos, zonas mortas, etc. No entanto, verifica-se que, em ambos os casos, houve pequena antecipação do TDH, indicando a existência de certas regiões de estagnação.

Nesse sentido, considerando as citações de De Nardi¹ (1997 apud Mendonça, 2004, p.130), infere-se que a camada líquida estagnada ao redor das partículas e as mudanças sofridas pelo escoamento nos canais decorrentes da porosidade do meio granular são alguns dos fatores responsáveis pelas alterações nas curvas de distribuição do tempo de residência.

Considera-se também que “esses fatores estão diretamente relacionados à velocidade da fase líquida aplicada ao reator e ao regime “pseudo-fluidificado” do meio granular estratificado, caracterizado por regiões em que o leito permanece fixo e fluidificado “ao mesmo tempo”, decorrentes, sobretudo, da não uniformidade dos grãos (tamanho), o que promove distintas velocidades em torno das partículas, sendo assim o agente responsável pelas transformações mais sensíveis ocorridas no escoamento desse leito”, tendo em vista a citação de Mendonça (2004), que realizou o ensaio hidrodinâmico da primeira etapa em conjunto com o autor da presente tese.

O desvio de comportamento de reatores ideais observado nas Figuras 5.55, 5.56 e 5.57, corroborado pelos valores elevados do Coeficiente de Dispersão apresentados na Tabela 5.27, pode ser decorrente de deficiências na distribuição e na mistura do afluente. Segundo Metcalf e Eddy (2003), dependendo das configurações do dispositivo de distribuição na entrada do sistema, e da “energia” aplicada na introdução do afluente nos reatores, pode ocorrer a formação de zonas mortas durante o escoamento.

Com relação às diferenças de comportamento entre o recheio com CAG e BPIT, infere-se que a maior quantidade de material suporte na 2ª.Etapa (altura do leito em torno de 8,0m) em relação a 1ª.Etapa (altura do leito em torno de 3,0m) tenha acarretado interferências diretas no escoamento. Além disso, as condições geradas por maior desuniformidade, formato dos grãos e menor massa específica, contribuíram para a diferença entre os resultados. Conforme observado na Tabela 5.27, o valor de D/uL para

¹ NARDI, I. R. (1997). *Influência das características do traçador nas curvas de distribuição de tempos de residência em reator anaeróbio horizontal de leito fixo (RAHLF)*. 91p. Dissertação (Mestrado) - Escola de Engenharia de São Carlos, Universidade de São Paulo, São Carlos. 1997 apud MENDONÇA, N.M. (2004). *Tratamento de esgoto sanitário empregando reator de leito expandido em escala plena com zonas anaeróbia e aeróbia sobrepostas: concepção, construção e operação*. 280p. Tese (Doutorado) - Escola de Engenharia de São Carlos, Universidade de São Paulo, São Carlos. 2004, p.130.

o ensaio com recheio de BPIT foi maior, indicando que o desvio em relação ao escoamento ideal foi superior ao detectado no experimento com carvão ativado.

6. Conclusões e Recomendações

Estão apresentadas a seguir as principais conclusões da presente pesquisa e, adicionalmente, algumas recomendações e sugestões relacionadas ao uso da banda de rodagem de pneu inservível triturada como material suporte de reatores anaeróbios de leito expandido.

Principais conclusões:

- a banda de rodagem de pneus inservíveis triturada mostrou-se eficiente para uso como material suporte de reatores anaeróbios de leito expandido, tratando esgoto sanitário, tendo em vista que o sistema alcançou eficiência de 70% na remoção de matéria orgânica, em termos de DBO (amostras não filtradas), quando foi operado com tempo de detenção hidráulico de 3,2h (em relação ao volume total do reator), e carga orgânica volumétrica de 5,4 kgDQO/m³.dia;
- a remoção média de sólidos em suspensão foi moderada, em torno de 65%, com valor residual no efluente de 95mg/L.
- assim como os demais reatores anaeróbios, o RALEx com recheio de BPIT apresentou pequenas remoções de nitrogênio e fósforo, inferiores a 10%.
- os perfis temporais realizados nas três fases de operação da 2^a. Etapa, indicam que o reator com recheio de BPIT é capaz de absorver grandes variações de carga orgânica ao longo do dia, sem prejuízos apreciáveis sobre estabilidade do processo, com manutenção de valores estáveis de pH, alcalinidade, ácidos voláteis e DQO efluente;
- as campanhas de coleta ao longo do dia permitiram constatar que estava ocorrendo produção de alcalinidade no reator, em contraposição ao observado nas análises semanais durante a operação do sistema (coletas

- pontuais). No perfil da Fase 3, por exemplo, verificou-se que, no efluente, a alcalinidade total manteve-se, em média, em torno de 163mgCaCO₃/L, enquanto que, no efluente, o valor médio foi de 104mgCaCO₃/L;
- durante o monitoramento do RALEx na 2^a. Etapa, foi constatado que havia diferença considerável entre a DQO bruta e a filtrada do efluente (210mgDQO/L e 80mgDQO/L, respectivamente, na Fase 3), com indícios nítidos de que estava ocorrendo arraste de sólidos através do reator, promovendo efeitos negativos sobre o desempenho do sistema. Tal fato justifica a adoção de unidade de pós-tratamento para o RALEx, quando necessário;
 - a desativação do sistema de recirculação do efluente, durante a Fase 1, não promoveu alterações significativas na performance do reator até o final do experimento. Nesse sentido, deve-se prever o funcionamento da bomba de recirculação apenas nos casos necessários, como manutenção da bomba de alimentação (para manter o leito em movimento), remoção forçada de biofilme em excesso (para “otimizar” a transferência de massa no meio), diluição de cargas “choques” e recirculação do efluente com alcalinidade.
 - os perfis temporais foram instrumentos imprescindíveis na análise e acompanhamento da operação do RALEx durante a pesquisa;
 - nas análises de lodo em microscópio ótico, foram observados diversos morfotipos celulares, aparentemente predominantes, dentre eles: bacilos de dimensões diversas; bacilos curvos semelhantes a bactérias redutoras de sulfato; agrupamentos de cocos; aglomerados de filamentos com extremidades achatadas, semelhantes às arqueas do gênero *Methanosaeta*, com e sem vacúolos; e bacilos com inclusões. Supõe-se, desse modo, que ocorreu a formação de diferentes consórcios sintróficos entre as espécies, contribuindo para o estabelecimento de ambiente favorável à digestão anaeróbia da matéria carbonácea;
 - por outro lado, as microscopias eletrônicas de varredura do biofilme formado sobre a BPIT, revelaram que houve predominância de microrganismos longos e curtos, de extremidades achatadas, semelhantes ao gênero *Methanosaeta* sp., de modo semelhante ao detectado nas análises do recheio de CAG, durante a 1^a. Etapa;

- a utilização de inóculo permitiu rápida partida do sistema, com estabelecimento do equilíbrio dinâmico aparente após 80 dias de operação;
- a BPIT é alternativa interessante no aspecto econômico, uma vez que tem custo 12,8 vezes inferior ao do carvão ativado e 1,6 superior ao da areia.

- a perda de carga (H_f) no leito de BPIT foi extremamente baixa, quando comparada com os valores encontrados para a areia e o carvão ativado granular. Nos ensaios de expansão/fluidificação em coluna em acrílico interligada a quadro piezométrico, verificou-se que para todas as faixas granulométricas avaliadas (diâmetro de 2,0 a 4,76mm), o valor de H_f permaneceu em torno de 4cm/m de leito, enquanto que, CAG e areia, têm perda de 16 e 76 cm/m de leito, respectivamente. Sendo assim, na utilização do BPIT como material suporte, o sistema de bombeamento do afluente e recirculação do efluente podem ser menos potentes que nas instalações convencionais;
- a determinação dos índices físicos revelou que a BPIT possui baixa massa específica (ρ_s de 1,14g/cm³), indicando que esse material é conveniente nos casos em que se torna necessário utilizar recheios leves (para reduzir as dimensões das fundações dos reatores, por exemplo);
- a banda de rodagem de pneus inservíveis triturada utilizada como recheio no RALEx, durante a realização desta pesquisa, apresentou elevada desuniformidade entre as partículas (CD de 1,61), conduzindo o sistema, possivelmente, à estratificação do leito. Além disso, a análise computadorizada de imagens das partículas revelou que os grãos apresentaram formato alongado, com predominância de uma dimensão sobre as demais (comprimento médio 66% maior que a largura média).
- a velocidade mínima de fluidificação para o leito de BPIT, utilizado na operação do RALEx, foi de 39m/h (para amostra com diâmetro equivalente de 4,3mm e coeficiente de desuniformidade de 1,61);
- o termo fluidificado não pode ser aplicado para o reator em questão, uma vez que a velocidade ascensional aplicada no RALEx durante a operação do sistema foi, no máximo, de 10m/h, enquanto que a velocidade mínima de

fluidificação para o leito de BPIT foi determinada em 40m/h. Nesse caso, o termo leito móvel ou “expansível” mostra-se mais adequado;

- na realização dos ensaios de expansão/fluidificação, foi constatado que partículas de BPIT menores que 2,0mm não são adequadas para compor o leito de RALEx, tendo em vista que os menores grãos têm tendência a flotar “naturalmente”, quando imersos em água (devido à baixa massa específica do material);
- em relação às biopartículas de carvão ativado granular (avaliadas na 1^a.Etapa deste trabalho), a BPIT mostrou-se inferior nos quesitos diversidade microbiana e capacidade de conversão de acetato a metano, considerando os testes de atividade metanogênica específica e os exames microbiológicos. No entanto, a eficiência alcançada pelo processo como um todo, foi semelhante em ambas etapas da pesquisa;

Recomendações gerais e sugestões:

- sugere-se a realização de ensaios avaliando a transferência de massa nas biopartículas, para diferentes espessuras do biofilme e diferentes tamanhos do material suporte;
- melhor avaliação da razão de recirculação aplicada ao sistema, visando “otimizar” a transferência de massa no meio;
- recomenda-se melhor avaliação das características intrínsecas do biofilme, com uso de técnicas de biologia molecular na análise qualitativa e quantitativa dos microrganismos; e aplicação de microsondas no estudo das biopartículas;
- sugere-se a realização de outros ensaios para avaliação dos efeitos da BPIT sobre o meio ambiente, além dos testes de lixiviação e solubilização, tais como testes de toxicidade;
- recomenda-se que os ensaios de expansão/fluidificação também sejam feitos com aplicação de velocidades decrescentes, a partir da vazão máxima após o estabelecimento de perda de carga constante;

-
- o desenvolvimento de alternativas para configuração do sistema de recirculação do efluente, também é necessário, com intuito de evitar a entrada do recheio na linha de recalque;
 - no projeto de reatores de leito expandido/fluidificado, em escala plena, sugere-se que seja dada atenção especial ao sistema de prevenção de “refluxo” do afluente, tendo em vista que os problemas ocasionados pelas falhas dos equipamentos são relevantes;
 - sugere-se, também, que sejam desenvolvidas novas configurações da zona de decantação do reator, com intuito de melhorar a eficiência na remoção de sólidos em suspensão no sistema;
 - recomenda-se o uso do termo expansível, ao invés de expandido, para reatores com leito móvel, tendo em vista que nem sempre o estado de expansão é alcançado.

7. Referências bibliográficas

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS (1987). *NBR 1004: Resíduos sólidos*. Rio de Janeiro.

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS (2004). *Resíduos sólidos – coletânea de normas*. Rio de Janeiro.

ADHIKARI, B. et al. (2000). Reclamation and recycling of waste rubber. *Progress in Polymer Science*. n.25, p.909-48.

AKUTSU, J. (1985). *Emprego de reator de leito fluidificado para tratamento biológico anaeróbio de águas residuárias de uma indústria de conservas alimentícias*. 88p. Dissertação (Mestrado) - Escola de Engenharia de São Carlos, Universidade de São Paulo, São Carlos. 1985.

ALAM, J.B.; DIKSHIT, A.K.; BANDYOPADHAYAY, M. (2004). Evaluation of thermodynamic properties of sorption of 2,4-D e atrazine by tire rubber granules. *Separation and Purification Technology*, n.42, p.85-90.

ALÉM SOBRINHO, P; KATO, M.T (1999). Análise crítica do uso do processo anaeróbio para o tratamento de esgotos sanitários. In: *Tratamento de esgotos sanitários por processo anaeróbio e disposição controlada no solo*, José Roberto Campos (Coordenador). Rio de Janeiro, ABES. Cap. 12, p.301-20.

ALLEN, T. (1994). *Particle Size Measurement*. 4ed., New York: Chapmen & Hall., 804p.

AMARI, T. et al. (1999). Resource recovery from uses rubber tires. *Resources Policy*, n.25, p.179-88.

ANDREWS, G.; TRAPASSO, R. (1985). The optimal design of fluidized bed bioreactors. *Journal of Water Pollution Control Federation*, v.57, n.2, p.143-50.

- ANDRIETTI, A.J. (2003). Material cedido pelo professor Antonio J. Andrietta - Professor universitário, pesquisador e consultor de empresas. Disponível em: <http://reciclarepreciso.hpg.ig.com.br> acessado em outubro de 2003.
- ANIP (2005). Associação Nacional das Indústrias de Pneumáticos. Indicadores de atividade no setor. Disponível em: www.anip.com.br, acessado em abril de 2005.
- ARAÚJO, J.C. (1995). *Caracterização e evolução do biofilme em reator anaeróbio de leito fluidificado alimentado com esgoto sanitário sintético*. 158p. Dissertação (Mestrado) - Escola de Engenharia de São Carlos, Universidade de São Paulo, São Carlos. 1995.
- ARBOLEDA, J.V. (1977). Hidráulica del lavado de médios filtrantes granulares. *Revista Acodal*. p:3-32, 1977, Colombia.
- ARIYADEJWANICH, P. et al. (2003). Preparation and characterization of mesoporous activated carbon from waste tires. *Carbon*. n.41, p.157-64.
- APHA.AWWA.WPCF. (1995). *Standard methods for the examination of water and wastewater*. 19a. ed., Washington, D.C: American Public Health Association, American Water Works Association, Water Pollution Control Federation.
- APILÁNEZ, I.; GUTIÉRREZ, A.; DÍAZ, M. (1998). Effect of surface materials on initial biofilm development. *Bioresource Technology*. n.66, p.225-30.
- BARROS, F.G. (1989). *Emprego de reator aeróbio de leito fluidificado para nitrificação de efluentes de tratamento secundário*. 142p. Dissertação (Mestrado) - Escola de Engenharia de São Carlos, Universidade de São Paulo, São Carlos. 1989.
- BERGEY (1989). *Bergey's manual of determinative bacteriology*. Edited by John G. Holt et al. 9a. ed. Baltimore : Williams & Wilkins, c1994. 787p.
- BRANDA, S.S. et al. (2005). Biofilms: the matrix revisited. *Trends in Microbiology*, v.13, n.1, p.20-26.
- BRASIL (1999). Ministério do Meio Ambiente. Conselho Nacional de Meio Ambiente. *Resolução 258. 26 de agosto de 1999./Pneumáticos/*.
- BRITO, A.; MELO, L.F. (1999). Mass transfer coefficients within anaerobic biofilms: Effects of external liquid velocity. *Water Research*, v.33, n.17, p.3673-78.

- BRYERS, J.D. (1988). *Modeling biofilm accumulation*. In: Bazin, J.B& Drossen, J.F. (eds) *Physiological Models in Microbiology*, v. II, CRC Press, cap.11, p.109-44.
- BUFFIÈRE, P. et al.(1998). Modeling and experiments on the influence of biofilm size and mass transfer in a fluidized bed reactor for anaerobic digestion. *Water Resarch*, v.32, n.3, p.657-68.
- CAMPOS, J.R. (1989). *Remoção de DQO e de nitrogênio em um sistema de três reatores biológicos de filme fixo em série*. 177p., v.1. Tese (Livre-Docência) – Escola de Engenharia de São Carlos, Universidade de São Paulo, São Carlos. 1989.
- CAMPOS, J.R. (1992). Um estúdio sobre reactores anaeróbios de lecho expandido. *II Taller Regional sobre Tratamiento Anaeróbico de Águas Residuárias em América Latina*. Ciudad de La Habana. Cuba.
- CAMPOS, J.R. (1994). Biomassa fixa: reatores anaeróbios. *III Taller y seminario latinoamericano – Tratamiento anaerobio de aguas residuales*. Montevideo, 1994.
- CAMPOS, J.R. e PEREIRA, J.A.R. (1999). Reator anaeróbico de leito expandido fluidificado. In: *Tratamento de esgotos sanitários por processo anaeróbico e disposição controlada no solo*, José Roberto Campos (Coordenador). Rio de Janeiro, ABES. Cap.8, p.199-220.
- CAMPOS, J.R. e PAGLIUSO, J.D (1999). Tratamento de gases gerados em reatores anaeróbios. In: *Tratamento de esgotos sanitários por processo anaeróbico e disposição controlada no solo*, José Roberto Campos (Coordenador). Rio de Janeiro, ABES. Cap.10, p.249-270.
- CAPONERO, J. (2002). *Reciclagem de pneus*. São Paulo, 164p. Tese (doutorado) - Escola Politécnica de São Paulo, Universidade de São Paulo, São Paulo. 2002.
- CAVALCANTI, P.F.F. et al. (2001). Pós-tratamento de efluentes de reatores anaeróbios por lagoas de polimento. In: *Pós-tratamento de efluentes de reatores aneróbios*, Carlos Augusto de Lemos Chernicharo (coordenador). Projeto PROSAB, Belo Horizonte. Cap.3, p.105-70.
- CECAE (2003). Coordenadoria Executiva de Cooperação Universitária e de Atividades Especiais da Universidade da Universidade de São Paulo. Disponível em: <http://www.cecae.usp.br/Aprotec/respostas/RESP44.htm>. Acessado em outubro de 2003.

- CEMPRE (2003). Compromisso Empresarial para Reciclagem. Disponível em: <http://www.cempre.org.br/>. Acessado em 10/12/2003.
- CHANG, H.T. et al. (1991). Biofilm detachment in a liquid-fluidized bed. *Biotechnology and Bioengineering*, v.38, p. 499-506.
- CHRISTENSEN, B.E., CHARACKLIS, W.G. (1990). *Biofilms* – John Wiley & Sons, Inc., New York, p.93-130.
- CHEN, C-Y; CHEN, S-D (2000). Biofilm characteristics in biological denitrification biofilm reactors. *Water Science Technology*. v.41, n.4, p.147-54.
- CHENG, S-S. et al. (1997). Biofilm formation: the effects on hydrodynamics and substrate feeding patterns in three phase draft-tube fluidized bed for nitrification process. *Water Science Technology*. vol.36, n.12, p.83-90.
- CLEASBY, J. & FAN, K. (1981). Predicting fluidization and expansion of filter media. *Journal of the Environmental Engineering Division*, v.107, n.6, p.455-71.
- COLLINS, K.J. et al. (2002). Environmental impact assessment of scrap tyre artificial reef. *ICES Journal of Marine Science*, n.59, p.243-49.
- COSTA, S.R.A. (1994). *Remoção de fenol em reator anaeróbio de leito fluidificado de carvão ativado*. Dissertação (Mestrado) - Escola de Engenharia de São Carlos, Universidade de São Paulo, São Carlos. 1994.
- CUBA TERÁN, F.X.(1990). *Conversao de nitrogenio amoniacal mediante reator de leito fluidificado como pre-tratamento de aguas destinadas ao abastecimento publico*. 166p. Dissertação (Mestrado) - Escola de Engenharia de São Carlos, Universidade de São Paulo, São Carlos. 1990.
- CUBA TERÁN, F.X.(1995). *Tratamento de esgotos sanitários empregando reator anaeróbio de leito fluidificado: desempenho do reator e estudo do biofilme*. 258p. Tese (Doutorado) - Escola de Engenharia de São Carlos, Universidade de São Paulo, São Carlos. 1995.
- DIEZ BLANCO, V., GARCÍA-ENCINA, P.A. e FDZ-POLANCO, F. (1995). Effects of biofilm growth, gas and liquid velocities on the expansion of an anaerobic fluidized-bed reactor. *Water Research*, v. 29, n.7, p.1649-54.

- DILALLO, R.; ALBERTSON, O.E. (1961). Volatile acids by direct titration. *Journal of Water Pollution Control Federation*, v.33, n.4, p.357-65.
- DOLFING, J.; BLOEMEN, M.B.G.W. (1985). Activity and measurements as a tool to characterize the microbial composition of methanogenic environments. *Journal of Microbiological Methods*, v.4, p.1-12.
- DUBOURGUIER, H.C.(1985). *Granular methanogenic sludge: microbial and structural analysis*. In: 3th International Conference on Biomass. Venice, Italy.
- ESCUDIÉ, R. et al. (2004). Hydrodynamic and biokinetic models of an anaerobic fixed-bed reactor, *Process Biochemistry*, v.40, n.7, p.2311-23.
- FAPEMIG (2002). Revista Minas Faz Ciência. Fundação de Amparo a Pesquisa de Minas Gerais (FAPEMIG). Edição Digital (<http://revista.fapemig.br/10/index.html>). n. 10, março-maio (2002).
- FAPESP (2005). Parecer científico sobre o relatório final do processo 02/01420-9. 3p. Fundação de Amparo à Pesquisa do Estado de São Paulo. São Paulo.
- FERNANDEZ-POLANCO, F.; DIEZ, V. (1988). Anaerobic fluidized bed reactors: design and operation. In: *Depuración anaerobia de aguas residuales*. Editado por Fernandez-Polanco, F.; Garcia, P.A; Hernando, S. p.170-88. Secretariado de Publicaciones, Universidad de Valladolid, Spain.
- FORESTI, E. et al. (1999). Fundamentos do tratamento anaeróbio. In: *Tratamento de esgotos sanitários por processo anaeróbio e disposição controlada no solo*, José Roberto Campos (Coordenador). Rio de Janeiro, ABES. Cap.2, p.29-52.
- FUKUMORI, K. et al. (2002). Recycling technology of tire rubber. *Journal of Society of Automotive Engineers of Japan*, n.23, p.259-64.
- GARCÍA-CALDERÓN, D. et al. (1996). Comparison of three granular support materials for anaerobic fluidized bed systems. *Biotechnology Letters*, v.18, n.6, p.731-36.
- GARCÍA-ENCINA, P.A. e HIDALGO, M.D. (2005). Influence of substrate feed patterns on biofilm development in anaerobic fluidized bed reactors (AFBR). *Process Biochemistry*, v.40, n.7, p.2509-16.

- GIAFAN (2005). *Home page* comercial. Disponível em: <http://www.utep.com.br/Fotos1.htm>. Acessado em 10/01/2005.
- GROBICKL, A.; STUCKEY, D.C. (1992). Hydrodynamic characteristics of the anaerobic baffled reactor. *Water Research*, v.26, n.3, p.371-75.
- GROENEVELT, P.H.; GRUNTHAL, P.E. (1998). Utilization of crumb rubber as a soil amendment for sports turf. *Soil & Tillage Research*, n. 47, p.169-72.
- GUNASEKARA, A. S. et al. (2000). Ground discarded tires remove naphthalene, toluene and mercury from water. *Chemosphere*, n.41, p.1155-60.
- HAMADA, J. (1992). *Emprego de reatores biológicos de leito fluidificado no pré-tratamento de águas de abastecimento*. 230p. Tese (Doutorado) - Escola de Engenharia de São Carlos, Universidade de São Paulo, São Carlos. 1992.
- HENZE, M. et al. (1997). Wastewater treatment: biological and chemical process. New York: *Springer*, 383p.
- HENZE, M e HARREMÖES, P. (1982). Anaerobic treatment of wastewater in fixed film reactors: a literature review. In: *Anaerobic treatment of wastewater in fixed film reactors*. Henze, M. The IAWPRC specialized seminar of the IAWPRC, Denmark, 1982. Proceedings. Pergamon Press, p. 1-116.
- HIDALGO, M.D.; GARCÍA-ENCINA, P.A. (2002). Biofilm development and bed segregation in a methanogenic fluidized bed reactor. *Water Research*, n.36, p.3083-91.
- HOSAKA, Y. et al. (1991). Fluidized-bed biological nitrogen removal. *Water Environment & Technology*. v.3, n.8, p. 48-51.
- HORVÁTH, I.C. (1994). *Hydraulics in water and waste-water treatment technology*. John Wiley & Sons, Hungary, Akadémiai Kiadó, 319p.
- HUMPHREY, D.N.; KATZ, L.E. (2001). Field study of water quality effects of tire shreds placed below the water table. *Proceedings of the Conference on Beneficial Use of Recycled Materials in Transportation Applications*, Air and Waste Management Association, Pittsburgh – USA. Disponível em www.rma.org.
- JERIS, J.S. et al. (1974). High rate biological denitrification using a granular fluidized bed. *Journal of Water Pollution Control Federation*, v.46, n.9, p.2118-28.
- JEWELL, W.J. et al. (1981). Municipal wastewater treatment with anaerobic attached

- microbial film expanded bed process. *Journal of Water Pollution Control Federation*, v.53, n.4, p.482-90.
- KO, D.C.K. et al. (2004). Production of activated carbons from waste tire – process design and economical analysis. *Waste Management*, v.24, n.9, p.875-88.
- KORAN et al. (2001). Effectiveness of an anaerobic granular activated carbon fluidized-bed bioreactor to treat soil wash fluids: a proposed strategy for remediation PCP/PAH contaminated soils. *Water Research*, v.35, n.10, p.2363-2370.
- LAI, B.; SHIEH, W.K. (1997). Substrate inhibition kinetics in a fluidized bioparticle. *Chemical Engineering Journal*, n.65, p.117-21.
- LEVENSPIEL, O. (2000). *Engenharia das reações químicas*, 3ed. americana (tradução). São Paulo: Editora Edgard Blücher.
- LIN, Y-R; TENG, H. (2002). Mesoporous carbons from waste tire char and their application in wastewater discoloration. *Microporous and Mesoporous Materials*, n.54, p.167-74.
- LISI, R.D. et al. (2004). Mitigating nutrient leaching with a sub-surface drainage layer of granulated tires. *Waste Management*, v.24, n.8, p.831-39.
- MALONEY et al. (2002). Anaerobic treatment of pinkwater in a fluidized bed reactor containing GAC. *Journal of Hazard Materials*, n.92, p.77-88.
- MARAGNO, A.L.F.C. (1988). *Tratamento de águas residuárias de baixa concentração de matéria orgânica através do emprego de reator anaeróbio de leito fluidificado*. 117p. Dissertação (Mestrado) - Escola de Engenharia de São Carlos, Universidade de São Paulo, São Carlos. 1988.
- MARTINS et al. (2003). Desempenho de reatores de leito fluidizado trifásico aeróbio utilizando diferentes materiais suporte. In: CONGRESSO BRASILEIRO DE ENGENHARIA SANITÁRIA E AMBIENTAL, 22º, 2003. Joinville. Anais. Rio de Janeiro: ABES. CD-ROM.
- McHUGH, S. et al. (2003). Methanogenic population structure in a variety of anaerobic bioreactors. *FEMS Microbiology Letters*, n.219, p.297-304.
- MENDONÇA, N.M.(1998). *Caracterização do material suporte e estudo da partida de um reator anaeróbio de leito expandido utilizado no tratamento de esgoto sanitário*.

190p. Dissertação (Mestrado) - Escola de Engenharia de São Carlos, Universidade de São Paulo, São Carlos. 1998.

MENDONÇA, N.M.; NICIURA, C.L.; CAMPOS, J.R.; GIANOTTI, E.P. (2004). Full scale fluidized bed anaerobic reactor for domestic wastewater treatment: performance, sludge production and biofilm. *Water Science & Technology*, v.49, n.11-12, p. 319-325.

MENDONÇA, N.M. (2004). *Tratamento de esgoto sanitário empregando reator de leito expandido em escala plena com zonas anaeróbia e aeróbia sobrepostas: concepção, construção e operação*. 280p. Tese (Doutorado) - Escola de Engenharia de São Carlos, Universidade de São Paulo, São Carlos. 2004.

MERCHANT, A. A. et al. (1993). Pyrolysis of scrap tires and conversion of chars to activated carbon. *AIChE Journal*, v.39, n.8, p.1370-76.

METCALF e EDDY (2003). *Wastewater engineering: treatment, disposal and reuse*. 4.ed. New York: McGraw-Hill, 1819p.

MICHELIN. (2003). *Home page* comercial. Disponível em: <http://www.michelin.com.br/wps/portal/pagr/104/pa.104/112?jsp=/pl/>. Acessado em 10/12/2003.

MISSEN, R. W. et al. (1999). *Introduction to chemical reaction engineering and kinetics*. New York: John Wiley & Sons, 672p.

NAKAGAWA, K et al (2004). Adsorption of phenol and reactive dye from aqueous solution on activated carbons derived from solid wastes. *Water Research*, v.38, p. 1791-98.

NAM, T.K. et al. (2000). Biofilm characteristics as affected by sand size and location in fluidized bed vessels. *Aquacultural Engineering*, v.22, p.213-24.

NARAYANAN, B., et al. (1995). Anaerobic treatment of volatile and semi volatile organic compounds in municipal wastewater. *Water Environment Research*, v.67, n.1, p.46-56.

NARDI, I. R. (1997). *Influência das características do traçador nas curvas de distribuição de tempos de residência em reator anaeróbio horizontal de leito fixo (RAHLF)*. 91p. Dissertação (Mestrado) - Escola de Engenharia de São Carlos, Universidade de São Paulo, São Carlos. 1997.

- NATION, J.L. (1983). A new method using hexamethyldisilazane for preparation of soft tissues for scanning electron microscopy. *Stain Technology*, v.58, n.6, p.347-51.
- NICOLELLA, C. et al. (1995). The estimation of the solid size and density in liquid fluidized bed biological reactors. *Chemical Engineering Science*. n.50, p.1059-62.
- NICOLELLA, C. et al.(1997). Mechanisms of biofilm detachment in fluidized bed reactors. *Water Science Technology*, v.36, n.1, p.229-35.
- NOGUEIRA, J.B. (1998). *Mecânica dos solos – ensaios de laboratório*. São Carlos: EESC-USP, 248p.
- NOVICK, R.E.M. et al. (2004). Retornagem de pneus. *Revista Borracha Atual*, No. 44, p. 38-43. Editora Borracha Atual LTDA. Campinas. Disponível no site <http://www.borrachaatual.com.br>.
- OGASAWARA, S. et al. (1987). Preparation of activated carbon by thermal decomposition of used automotive tires. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, n.26, p. 2552-56.
- OHASHI, A., HARADA, H. (1996). A novel concept for evaluation of biofilm adhesion strength by applying tensile force and shear force. *Water Science Technology*, v.34, n.5-6, p.201-21.
- PENETRA, R.G.; REALI, M.A.P; CAMPOS, J.R. (2002). Influence of flocculation conditions in the performance of an experimental domestic sewage treatment plant consisting of an anaerobic expanded bed reactor followed by dissolved air flotation. *VII Taller y simposio latinoamericano sobre digestão anaeróbia*. International Water Associaton, Mérida – México.
- PENNA, J. A. (1994). *Estudo da metodologia do teste de atividade metanogênica específica*. 520p., 2 volumes. Tese (Doutorado) - Escola de Engenharia de São Carlos, Universidade de São Paulo, São Carlos. 1994.
- PEREIRA et al. (1997). Aderência de microrganismos em partículas de carvão ativado utilizadas no tratamento de esgoto sanitário. In: CONGRESSO BRASILEIRO DE ENGENHARIA SANITÁRIA E AMBIENTAL, 19º., 1997. Foz do Iguaçu. Anais. Rio de Janeiro: ABES. CD-ROM.
- PEREIRA, J. A. R. (2000). *Concepção, construção e operação de reator anaeróbio de leito expandido, em escala real, para tratamento de esgoto sanitário*. 339p. Tese

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

PIERCE, C.E.; BLACKWELL, M.C. (2003). Potential of scrap tire rubber as lightweight aggregate in flowable fill. *Waste Management*, n.23, p.197-208.

PRASHER, C.L. (1987). *Crushing and griding process handbook*. New York: Wiley.

RABAH, F.K.J.; DAHAB, M.F. (2004). Biofilm and biomass characteristics in high-performance fluidized-bed biofilm reactors. *Water Research*, n.38, p.4262-70.

REALI, M.A.P (1991). *Avaliação de um sistema original para clarificação de águas de abastecimento utilizando o processo de flotação e filtração por taxa declinante*. 373p. Tese (doutorado) - Escola de Engenharia de São Carlos, Universidade de São Paulo, São Carlos. 1991.

REALI, M.A.P.; CAMPOS, J.R.; PENETRA, R.G. (2001). Sewage treatment by anaerobic biological process associated with dissolved air flotation. *Water Science and Technology*, n.43, v.8, p.91-98.

RESHCNER, K. (2000). An overview of commercially available scrap tires processing and rubber recycling methods. In: NOVICK, R.E.M. et al. (2004). Retornagem de pneus. *Revista Borracha Atual*, n.44, p.38-43. Editora Borracha Atual LTDA. Campinas. Disponível no site <http://www.borrachaatual.com.br>.

RUBBER MANUFACTURER'S ASSOCIATION (2000). Washington, DC. In: SIDDIQUE, R. e NAIK, T.R. (2004). Properties of concrete containing scrap-tire rubber – an overview. *Waste Management*, n.24, p.563-569.

SAN MIGUEL, G. et al. (2002). The leaching of inorganic species from activated carbons produced from waste tyre rubber. *Water Research*, n.36, p.1939-46.

SANTOS, H.R. (2001). *Aplicação de coagulante no afluente do reator anaeróbio de leito expandido alimentado com esgoto sanitário*. 166p. Dissertação (Mestrado) - Escola de Engenharia de São Carlos, Universidade de São Paulo, São Carlos. 2001.

SEN, S.; DEMIRER, G.N. (2003). Anaerobic treatment of real textile wastewater with a fluidized bed reactor. *Water Research*, n.37, p.1868-78.

SHIEH, W.K.; HSU, Y (1996). Biomass loss from an anaerobic fluidized bed reactor. *Water Research*, v.30, n.5, p.1253-57.

SHIN, H-S et al. (1999). Removal of polychlorinated phenols in sequential anaerobic-aerobic biofilm reactors packed with tire chips. *Water Environmental Research*. v.71, n.3, p. 363-67.

SIDDIQUE, R. e NAIK, T.R. (2004). Properties of concrete containing scrap-tire rubber – an overview. *Waste Management*, n.24, p.563-69.

SPEECE, R.E. (1996). *Anaerobic biotechnology for industrial wastewaters*. Nashville: Archae Press. 393p.

SILVA, E.L. (1995). *Tratamento aeróbio de fenol em reator de leito fluidificado trifásico*. 425p., 2v. Tese (Doutorado) - Escola de Engenharia de São Carlos, Universidade de São Paulo, São Carlos. 1995.

SMITH, L.C. et al. (1996). Mixing in upflow anaerobic filters and its influence on performance and scale-up. *Water Research*, v.30, n.12, p.3061-73.

SUNTHONPAGASIT, N.; DUFFEY, M.R. (2004). Scrap tires to crumb rubber: feasibility analysis for processing facilities. *Resources Conservation & Recycling*, n.40, p.281-99.

SUTTON, P.M.; MISHRA, P.N. (1994). Activated carbon based biological fluidized beds for contaminated water and wastewater treatment: a state of the art review. *Water Science Technology*, v.29, n.10-11, p.309-17.

TELGMANN, U., HORN, H., MORGENROTH, E. (2004). Influence of growth history on sloughing and erosion from biofilms. *Water Research*, n.38, p.3671-84.

THEREZO, P.E.A. (1993). *Avaliação do desempenho de um reator anaeróbio de leito expandido operado sob condições instáveis de carregamento orgânico e hidráulico*. 109p. Dissertação (Mestrado) - Escola de Engenharia de São Carlos, Universidade de São Paulo, São Carlos. 1993.

VAN HAANDEL, A.C.; LETTINGA, G. (1994). *Tratamento anaeróbio de esgoto – um manual para regiões de clima quente*. Campina Grande: EPGRAF. Brasil.

VAN LOOSDRECHT, M.C.M et al.(1995). Influence of interfaces on microbial activity. *Microbiological Reviews*, v.54, n.1, p.75-87.

- VIEIRA, M.B.S. (1989). *Avaliação do desempenho de um reator anaeróbio de leito fluidificado piloto no tratamento de efluentes líquidos apresentando baixa concentração de DQO*. 276p. Dissertação (Mestrado) - Escola de Engenharia de São Carlos, Universidade de São Paulo, São Carlos. 1989.
- WEF (1996). Reactor dynamics. Cap.4, p.61-99. In: *Wastewater disinfection, manual of practice*. Water Environment Federation. Alexandria: Task Force. USA.
- WEN, C.Y.; YU, Y.H. (1966). Mechanics of fluidization. *Chemical Engineering Progress Symposium Series*, n.62, v.62, New York, p.100-11.
- WIECHETECK, G.K. (1996). *Influência do método de lavagem nas características do carvão antracitoso e betuminoso utilizados em meio filtrante*. 167p. Dissertação (Mestrado) - Escola de Engenharia de São Carlos, Universidade de São Paulo, São Carlos. 1996.
- WÓJTOWICZ, M.A.; SERIO, M.A. (1996). Pyrolysis of scrap tires: cant it be profitable? *Chemtech*. n.26, p.48-53.
- WU, C.S.; HUANG, J.S. (1996). Bioparticle characteristics of tapered anaerobic fluidized bed bioreactors. *Water Research.*, v. 30, n.1, p.233-41.
- YANG, Y. et al. (2004a). Influence of bed material on methanogenic characteristics and immobilized microbes in anaerobic digester. *Materials Science and Engineering*, v.24, p. 413-19.
- YANG, Y. et al. (2004b). Methanogenic community and performance of fixed and fluidized bed reactors with reticular polyurethane foam with different pore sizes. *Materials Science and Engineering*, v.24, n.6-8, p.803-13.
- YE, F-X et al. (2005). Advanced start-up of anaerobic attached film expanded bed reactor by pre-aeration of biofilm carrier. *Biosource Technology*, n.96, p.115-19.
- ZAIAT, M.; CABRAL, A. K. A.; FORESTI, E. (1996). Cell wash-out and external mass transfer resistance in horizontal-flow anaerobic immobilized sludge reactor. *Water Research*, v.30, n.10, p.2435-39.
- ZEEUW, W.J. (1984). *Acclimatization of anaerobic sludge for UASB reactor start-up*. 157p. Doctoral thesis - Agricultural University Wageningen, The Netherlands. 1984.

ZELLNER, G. et al. (1993). Biofilm formation of polypropylene during start-up of anaerobic fixed bed reactors. *Biofouling*, n.6, p.345-61.

**Apêndice A - Ensaio expedito avaliando o pós-tratamento do efluente
do RALEx com flotação por ar dissolvido**

Ensaio expedito avaliando o pós-tratamento do efluente do RALEx com flotação por ar dissolvido

Conforme observado nos resultados apresentados no item 5, o efluente do RALEx apresentou características que impedem seu lançamento direto nos corpos receptores (sem pós-tratamento), tendo em vista as restrições impostas pela legislação vigente. Sendo assim, a simples remoção dos sólidos em suspensão do efluente, mediante uso de unidade físico-química, poderia ter fornecido resultados bastante promissores com essa associação.

Os resultados obtidos por Reali et al. (2001) e Penetra et al. (2002), que avaliaram o uso da flotação por ar dissolvido (FAD) no pós-tratamento do efluente do reator anaeróbio de leito expandido utilizado na presente pesquisa (durante a 1^a.Etapa), corroboram tal afirmação, uma vez que a eficiência alcançada pela integração dessas tecnologias foi elevada. De acordo com os autores, o sistema RALEx-FAD foi capaz de fornecer efluente com DQO de 53mgO₂/L (94,4% de remoção), 0,80mg P/L (87% de remoção), 9 mgSST/L e turbidez de 12,9 NTU.

Nesse sentido, visando à possível associação do RALEx com recheio de BPIT e a FAD, foi realizado um ensaio expedito em escala de laboratório, utilizando o efluente do reator durante a Fase 3 (2^a. Etapa), e a instalação de flotatestes desenvolvida por Reali (1991). O ensaio foi executado com o auxílio do doutorando Rodrigo Moruzzi Braga.

O experimento foi dividido em três partes: flotação com aplicação de coagulante (cloreto férrico); flotação somente com ar dissolvido; e decantação precipitada ou não de coagulação/floculação. A última parte teve como intuito avaliar a capacidade de sedimentação dos flocos formados no efluente do RALEx, mediante uso de coagulante.

Os parâmetros para realização do ensaio foram baseados na metodologia utilizada por Penetra et al. (2002), conforme descrição da Tabela A.1. Os resultados do ensaio estão apresentados na Tabela A.2.

Tabela A.1 – Parâmetros utilizados no ensaio de flotação/decantação do efluente do RALEx, em avaliação expedita.

Parâmetros	Flotação com coagulação	Flotação sem coagulação	Decantação com coagulação	Decantação sem coagulação
Dosagem de coagulante (mg/l)	50	0	50	0
Gradiente de velocidade da mistura rápida (s-1)	1000	-	1000	-
Tempo de mistura rápida (s)	15	-	15	-
Gradiente de velocidade da floculação (s-1)	80	-	80/40	-
Tempo de floculação (min)	20	-	10/10	-
Velocidade de sedimentação (cm/min)	12,5	12,5	5	5
pH de coagulação	6,7	-	6,75	-
Pressão na câmara de saturação (kPa)	450	450	-	-
Volume recirculado (%)	18	18	-	-

Tabela A.2 – Resultados do ensaio de flotação/decantação do efluente do RALEx, em avaliação expedita.

Variável	Efluente RALEx	Efluente flotado (com coagulante)		Efluente flotado (sem coagulante)		Efluente decantado (com coagulante)		Efluente decantado (sem coagulante)	
	Valor	Valor	E(%)	Valor	E(%)	Valor	E(%)	Valor	E(%)
DQO bruta (mgO ₂ /L)	242	112	53,9	173	28,5	138	43,0	-	-
DQO filtrada (mgO ₂ /L)	118	72	39,4	110	7,2	89	24,6	-	-
SST (mg/L)	92	18	80,4	49	46,7	43	53,6	26	72,3
SSV (mg/L)	68	12	81,9	40	40,7	25	63,2	23	66,2
SSF (mg/L)	25	6	76,9	9	65,3	18	29,3	3	90,0
Fósforo total (mg P/L)	10	2	79,6	6	44,0	3	67,2	-	-

Torna-se imprescindível ressaltar o fato de que este ensaio serviu somente para estimar a eficiência do processo RALEx-FAD, tendo em vista que a avaliação consistente dessa associação exigiria um estudo aprofundado, com otimização das condições de mistura rápida e floculação, escolha da dosagem e tipo de coagulante e/ou polímero utilizado, etc.

De qualquer forma, de acordo com os dados apresentados na Tabela A.2, observa-se que a FAD aplicada no pós-tratamento do efluente do RALEx pode fornecer resultados bastante promissores, tendo em vista que a remoção de sólidos suspensos totais foi de 80% (com residual de 18 mg/L), e a de fósforo total de 79,4% (com residual de 2 mgP/L). Ainda que a remoção de matéria orgânica, em termos de DQO,

não tenha sido eficiente (54%), a otimização dos parâmetros do ensaio certamente proporcionaria resultados mais satisfatórios.

Comparando os dados do ensaio de flotação, com e sem aplicação de coagulante, observa-se que a adição do agente precipitador afetou, substancialmente, a remoção do material em suspensão, incluindo o fósforo, que teve seu valor reduzido de 6 mgP/L para 2 mgP/L.

Finalmente, deve-se destacar o fato de que os flocos formados mediante adição de coagulante no efluente, apresentam características favoráveis a remoção por flotação, conforme já observado por Penetra et al. (2002). De acordo com os dados apresentados na Tabela A.2, a FAD foi capaz de remover 80% dos sólidos em suspensão presentes na amostra avaliada, enquanto que a sedimentação com uso de coagulante promoveu apenas a remoção de 53,6%.

Apêndice B – Custo de aquisição da BPIT e operação do RALEx

Custo de aquisição da BPIT

Estão apresentados na Tabela B.1, os custos de aquisição da BPIT, da areia e do carvão ativado granular.

Tabela B.1 – Custo de aquisição dos materiais suporte avaliados.

Material suporte	Custo (R\$/tonelada)
BPIT	390,00
Areia	250,00 ^a
Carvão ativado granular	5.000,00 ^a

Observação: a – areia com tamanho efetivo 0,50mm e coeficiente de desuniformidade < 1,6.

b- carvão ativado granular considerado de qualidade.

Deve-se citar o fato de que o custo de aquisição da BPIT foi estipulado em março de 2004, fundamentado no valor pago pelos 8.000kg usados como recheio do RALEx. Além disso, é importante mencionar que os custos envolvidos na preparação dessa quantidade do material referem-se a produção de um lote especial (com granulometria específica), fora dos padrões usuais da empresa fornecedora. Dessa forma, a eventual produção em escala da BPIT implicará na redução do valor apresentado.

Custo de operação do RALEx

Conforme mencionado no capítulo 4, o sistema experimental foi composto de duas bombas helicoidais, com deslocamento positivo. Dessa forma, o custo de operação do RALEx foi estabelecido considerando os dois conjuntos motor-bomba em separado, conforme a Tabela B2.

A possibilidade de se utilizar bombas centrífugas de rotor aberto em substituição às helicoidais parece interessante, tendo em vista que o custo de manutenção desses equipamentos, a priori, são menores.

Tabela B.2 – Custos de operação do RALEx

	Bomba de Sucção	Recirculação	
Energia elétrica			
Consumo (kW/dia)	26,5	19,2	
Valor unitário (R\$/kW.h)	0,33153	0,33153	
Custo diário (R\$/dia)	8,80	6,35	
Custo mensal (R\$/mês)	263,91	190,63	
Custo anual (R\$/ano)	3166,91	2287,56	
Manutenção dos rotores e estatores			
Período de troca	6 meses	6 meses	
Custo unitário para troca do conjunto (R\$)	1300,13	1766,31	
Custo anual (R\$)	2600,26	3532,62	
Custo mensal (R\$)	216,69	294,39	
Custo diário (R\$)	7,22	9,81	
Manutenção do motores			
Custo anual (R\$)	95,00	95,00	
Custo mensal (R\$)	7,92	7,92	
Custo diário (R\$)	0,26	0,26	
Troca de correias			
Custo anual (R\$)	95,00	95,00	
Custo mensal (R\$)	7,92	7,92	
Custo diário (R\$)	0,26	0,26	
Limpeza da caixa de areia, poços e zona de decantação do RALEx			
Custo unitário	150,00		
Frequência	quinzenal		
Custo anual (R\$)	3600,00		
Custo mensal (R\$)	300,00		
Custo diário (R\$)	10,00		
Mão-de-obra (limpeza diária e jardinagem)			
Custo anual (R\$)	2640,00		
Custo mensal (R\$)	220,00		
Custo diário (R\$)	7,33		
	Bomba alimentação	Bomba de recirculação	Custo Total
Total anual	R\$ 9.077,17	R\$ 9.130,18	R\$ 18.207,35
Total mensal	R\$ 756,43	R\$ 760,85	R\$ 1.517,28
Total diário	R\$ 25,21	R\$ 25,36	R\$ 50,58
Total (R\$/m³)	R\$ 0,105	R\$ 0,106	R\$ 0,211

Itens não considerados: adensamento, inertização, afastamento e destino do lodo; depreciações; manutenções em geral;

Apêndice C - Caracterização das biopartículas de carvão ativado granular, utilizado como recheio do RALEx, na primeira etapa da pesquisa: artigo em periódico.

FULL SCALE FLUIDIZED BED ANAEROBIC REACTOR FOR DOMESTIC WASTEWATER TREATMENT: PERFORMANCE, SLUDGE PRODUCTION AND BIOFILM

N. M. Mendonça, C. L. Niciura, E. P. Gianotti and J. R. Campos.

Departamento de Hidráulica e Saneamento - Escola de Engenharia de São Carlos (EESC) - Universidade de São Paulo (USP). Av.Trabalhador Sãocarlense, 400 - Bairro: Centro, CEP: 13566-590, São Carlos-SP. Brazil. (E-mail: campos@sc.usp.br/elopozzi@sc.usp.br/neysonmm@sc.usp.br/cniciura@sc.usp.br)

ABSTRACT

This paper describes the performance, sludge production and biofilm characteristics of a full scale fluidized bed anaerobic reactor (32m^3) for domestic wastewater treatment. The reactor was operated with 10.5m.h^{-1} upflow velocity, 3.2h hydraulic detention time, and recirculation ratio of 0.85 and it presented COD removal efficiencies of $71\pm 8\%$ and $77\pm 14\%$ of TSS. During the apparent steady-state period, specific sludge production and sludge age in the reactor were $(0.116\pm 0.033)\text{ kgVSS.kgCOD}^{-1}$ and $(12\pm 5)\text{d}$, respectively. Besides, biofilm formed in the reactor presented two different patterns: one of them in the beginning of the colonization and the other of mature biofilm. These different colonization patterns are due to bed stratification in the reactor, caused by the difference of local-energy dissipation rates along the reactor's height, density, shape, etc of the bioparticles. Biofilm population is formed mainly by syntrophic consortia among sulfate reducing bacteria, methanogenic archaea as *Methanobacterium* and *Methanosaeta*-like cells.

KEYWORDS

Anaerobic; biofilm; fluidized; full scale; performance and sludge production.

INTRODUCTION

Fluidized bed anaerobic reactors have been employed in many fields of biotechnology and widely applied to municipal and industrial biological wastewater treatment (Nicoletta *et al.*, 2000). These reactors explore the cells immobilization on inert particles to increase the available area for biofilm development. The bed provides a quiescent environment, that permits to achieve high biomass concentrations inside the reactor and a long mean cell residence time without clogging problems.

Many aspects such as activity, population and biofilm thickness (Araújo, 1995; Huang and Wu, 1996; Hidalgo *et al.*, 1999), biomass loss (Shieh and Hsu, 1996), liquid and gas velocities (Araki and Harada, 1994; V. Diez Blanco *et al.*, 1995), start-up (Mendonça, 1999) have been studied. The biofilm growth on the support changes its density, size and shape, and therefore may cause secondary effects, such as: dragging of the bioparticles by the liquid phase; detachment by action of shear forces and different degrees of bed expansion.

Therefore, the aim of this work is to report on experiments in a fluidized bed anaerobic reactor, in full scale, concerning the performance, specific sludge production and biofilm along the reactor during apparent steady state period.

MATERIAL AND METHODS

The fluidized bed anaerobic reactor (FBAR) used in the experiments is presented in Figure 1. The FBAR has a reaction zone followed by a sedimentation zone near the outlet (2.5 m wide). This reactor has a recirculation pumping system to make the upflow sewage velocity control. The start-up of the FBAR was achieved without previous inoculation and applying decreasing hydraulic detention time (HDT). Raw sewage from the city of São Carlos-SP (Brazil) was used as influent.

The main domestic wastewater characteristics are shown in Table 1. The FBAR performance during start-up and apparent steady-state periods was evaluated by influent and effluent samples characterization. The samples were taken two times a week during 24 months, and included the following monitoring parameters: temperature, pH, total alkalinity (TA), volatile fatty acids (VFA), non-filtered COD (COD), filtered COD (COD_f), and total suspended solids (TSS). All analysis were performed according to the *Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater* (1998) except VFA (Dilallo and Albertson, 1961). Besides, biogas composition and production were measured, respectively, by gas chromatography (Gow Mac–gas chromatograph with thermal conductivity detector) and gas meter (Tecnobras-Gallus200-G4).

Fluidized bed anaerobic reactor

volume	32.0 m ³
height	14.9 m
lower inside diameter	1.5 m
bed height	5.00 m

Support media: Granular Activated Carbon (GAC)

average diameter	2.09 mm
density	1.80 g.cm ⁻³

Operational conditions

influent flow rate	4.6 - 10 m ³ .h ⁻¹
recirculation ratio	2.63 - 0.85
hydraulic detention time	7.0 - 3.2 h
upflow velocity	19.8 - 10.5 m.h ⁻³

Figure 1. Fluidized bed anaerobic reactor operated during the research.

Table 1. Main characteristics of the domestic wastewater.

Parameter	Unit	Minimum-Maximum
Temperature	(°C)	26 – 28
pH	-	6.6 – 7.2
TA	(mgCaCO ₃ .L ⁻¹)	60 - 150
VFA	(mgHac.L ⁻¹)	12 – 61
COD	(mgO ₂ .L ⁻¹)	96 – 854
COD _f	(mgO ₂ .L ⁻¹)	46 – 337
TSS	(mg.L ⁻¹)	30 – 410

During the apparent steady state, bioparticles samples were taken along the reactor's height (0.35, 2.00, and 4.00 m from the bottom) for specific methanogenic activity (SMA) determination and profile concentration of attached and suspended biomass.

The SMA tests were performed in duplicates in 420 mL flasks based on the reported method by Araújo (1995). For each flask 100 mL of bioparticles, 20mM of acetate, 20mL of macronutrients

with micronutrients were applied. After this, flasks were sealed, put in a shaker (150rpm, $30 \pm 1^\circ\text{C}$), and the methane production was periodically measured using a gas cromatograph Gow-Mac (150 series) with a Porapaq Q column -2 m x ID=6.35mm of 80 to 100 mesh. The injector, oven and detector temperatures were 50, 50, and 80°C , respectively. Hydrogen was used as the carrier gas at 60 mL.s^{-1} . The SMA was evaluated from cumulative production curve versus time, and results were expressed as $\text{gCOD-CH}_4/\text{gVSS.d}$.

The attached biomass amount on sampled bioparticles from the FBAR were determined following modified procedures of Chen and Chen (2000). Firstly, 15mL of bioparticles were placed in a 50mL glass flask to dry and weigh at 110°C during 24h. Afterwards, to the bioparticles were added 4N NaOH solution, 110°C for 2h, and then they were agitated for 20 min with approximately 5g of glass beads. Finally, they were rinsed with hot deionized water and after dried and weighed at 110°C for 24h. Attached biomass was expressed as mgVTS.gGAC^{-1} . Suspended biomass was measured according to the *Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater* (1998). The microbial characterization using optical, UV fluorescence and scanning electron microscopies (SEM) were also carried out to study the development, the communities' organization and the anaerobic biofilms structure. For the exams of optical and UV microscopic, an Olympus BX60-FLA microscope equipped with system image analysis (Image-Pro Plus, version 4.1 for Windows) was used. All samples for SEM were subjected to the technique developed by Nation (1983) and adapted to microbial biofilms by Araújo (1994). To these samples it was added 0.1 M phosphate buffer ($\text{pH} = 7.3$) containing 2.5% glutaraldehyde for 12 h at 4°C . After fixation, samples were rinsed three times in 0.1 M phosphate buffer ($\text{pH} = 7.3$) and dehydrated gradually after successive immersions in ethanol solutions of increasing concentration (50%, 70%, 80%, 90%, 95%, and 100%). Each rinsing and dehydrating step lasted 10 min.

The sludge age (θ_c) and specific sludge production were determined during apparent steady-state. Under this conditions θ_c can be determined as the ratio of the sludge mass in the reactor and mass lost from the reactor together with effluent. Therefore θ_c (day) can be calculated by the following equation (1):

$$\theta_c = \frac{(W_{GAC} \cdot X_{GAC} + X_{SS} \cdot V_L) \cdot f}{Q \cdot X_e} \quad (1)$$

where: W is the weight of GAC in the reactor (g); X_{GAC} is the biofilm mass per unit weight of GAC (mgTVS.gGAC^{-1}); X_{SS} is the suspended biomass in reactor (mgTVS.L^{-1}); V_L is the volume of the reaction zone not occupied by support; f is VSS/TVS relationship; Q is the influent flow rate ($\text{m}^3.\text{d}^{-1}$) and X_e is the suspended biomass (mg VSS.L^{-1}).

Since the reactor has been operated without excess sludge discharge, the specific sludge production was estimated from volatile suspended solid (VSS) leaving the reactor by applied organic load.

In the course of experimental investigation, determinations of immobilized biomass through determination of total proteins in the bioparticles removed at 2.00m of the reactor's height were also made. Such determinations aimed to evaluate the upflow velocity effect on the development of immobilized biomass. The sample used for determination of total proteins was first sonicated (power 30W and 20 min in 4cycles, Thorton) before applying the Lowry *et al.* (1951) method. The total proteins were expressed as $\text{mg}_{\text{protein}}/\text{gGAC}$, using bovine serum albumin (BSA) as standard.

RESULTS AND DISCUSSION

Performance, Sludge Age and Sludge Production

COD removal efficiency, organic loading rate (OLR) and some variables of effluent are shown in Figure 2 and Table 2. In the start-up, the FBAR was submitted to 1.81 and 11.30 kgCOD.m⁻³.d⁻¹ OLR.

During start-up, the reactor presented a wide range of COD removal (2 % to 79%) and the same occurred with the effluent (Table 2). Apparently steady-state condition was reached after the 136th day, when OLR was kept close to 6.0kgCOD.m⁻³.d⁻¹ and the reactor presented mean COD removal efficiencies of 71±8% (Figure 2) and TSS removal of 77±14%, producing an effluent with concentration under 306mgCOD.L⁻¹ and 188mgTSS.L⁻¹ (Table 2). The long time spent until the reactor achieved a high COD removal efficiency could be attributed to the slow active biomass growth and adaptation.

Table 2. Minimum-maximum results of effluent reactor during start-up and steady-state.

Parameter	Start-up	Steady-state
Temperature(°C)	20.0-25.0	23.0-29.0
pH	6.60-7.70	6.10-7.10
TA(mgCaCO ₃ .L ⁻¹)	59-371	115-149
VFA (mgHac.L ⁻¹)	35-72	18-39
COD (mgO ₂ .L ⁻¹)	218-838	116-306
CODf(mgO ₂ .L ⁻¹)	252-657	72-153
TSS (mg.L ⁻¹)	40-451	47-188

Figure 2. OLR and COD removal during experimental period.

Figure 3 presents the experimental data of the immobilized biomass versus upflow velocity applied to the reactor. These data indicate clearly the increase of the biomass with the decreasing of the upflow velocity. The best operational condition was reached with upflow velocity of 10.5m.h⁻¹, HDT of 3.2h, and recirculation ratio of 0.85. This velocity value is in the range (5 to 10m.h⁻¹), reported by Nicolella *et al.* (2000), to obtain the appropriate contact between substrate and biomass in fluidized bed anaerobic reactors.

However, results disagree from the ones found by Shieh and Hsu (1996), in which the researchers observed biomass loss rate fairly constant over the range of superficial liquid velocities (8-26m.h⁻¹). The most probable reason for this difference is in the balance established between upward drag and buoyant forces exerted surrounding the bioparticle.

Figure 4 shows the daily production and composition of biogas of the FBAR during operation time. After the 430th day, the biogas produced in the reactor was rich in methane (59±6%), resulting a relationship CH₄:CO₂ of 58.4:5.9%. As it can be seen in Figure 4, the average biogas production was approximately (4.57±1.59) m³.d⁻¹. This low value probably is due to biogas leakage at the reactor headspace and blockage problems caused by the water vapor condensed in the biogas pipeline.

Figure 3. Effect of the upflow velocity on biofilm. Figure 4. Daily FBAR production and composition of biogas.

The behavior of attached and suspended biomass (sampling average) of the FBAR is shown in Figure 5. In Figure 6 sludge age in function of operation time is presented. In this period an average concentration of attached and suspended biomass was of $(58.16 \pm 13.49) \text{ mgVTS/mgGAC}$ and $(4.00 \pm 1.35) \text{ gVTS.L}^{-1}$, respectively. Such values caused a sludge age (Figure 6) in the reactor of $(12 \pm 5) \text{ d}$, which is close to values reported by Araki & Harada (1994) in a study with a fluidized bed anaerobic reactor operated at different upflow velocities ($4\text{--}25 \text{ m.h}^{-1}$).

Specific sludge production was $(0.116 \pm 0.033) \text{ kgVSS.kgCOD}^{-1}$, approximately. Such a result is superior to those from UASB reactor (van Haandel and Lettinga, 1994). The difference is due mainly to the largest OLR ($4.60 \pm 1.45 \text{ kgCOD.m}^{-3}.\text{d}^{-1}$) applied organic FBAR loading.

Figure 5. Attached and suspended biomass in Figure 6. Sludge age as function of operation time. function of operation time.

Biofilm Colonization and Specific Methanogenic Activity

Figure 7a-f shows scanning electron microphotographs and fluorescence microscopy of samples biofilms taken along the reactor during apparent steady-state period.

Throughout the apparent steady-state, all observed bioparticles microcolonies were composed mainly of non-fluorescent rods, fluorescent rods, and filaments. These microorganisms are similar

to the sulfate reducing bacteria (SRB) (Figure 7c), methanogenic archaea as *Methanobacterium* (Figure 7d, 7e and 7f) and *Methanosaeta*-like cells (Figure 7a, 7b and 7c). Based on these observations and comparing with results obtained by Hidalgo *et al.* (1999), (in an anaerobic fluidized bed reactors treating a mixture of acetic, propionic, butiric acid and other), the biofilm population is formed mainly by syntrophic consortia among SRB, acetogens (*Methanosaeta*) and hydrogenotrophic (*Methanobacterium*) methanogens that may be hypothetically described as follows: $\text{sulfate} + \text{propionate} \rightarrow \text{acetate} + \text{H}_2/\text{CO}_2 \rightarrow \text{CO}_2 + \text{CH}_4$.

Regarding the microorganisms immobilization aspects two patterns were observed. The first, near the bottom bed (0.35 m), showing biofilm in its initial phase, with cells growing at crevices of GAC (Figure 7a). The second pattern, in the middle (2.00m) and upper (4.00m) parts of the bed, filling crevices and covering rough GAC surfaces as expected of mature biofilms (Figure 7b and 7c). The average values of SMA were stabilized at 0.56; 1.29 and 0.62 gCOD-CH₄/gVSS.d for 0.35m; 2.00m and 4.00m height, respectively. As can be seen by SMA results and increasing fluorescence along (Figure 7d, 7e and 7f) the reactor's height, the middle and upper parts of the bed are the more active zones.

Figure 7. Morphologies attached GAC sampled at apparent steady-state: a.) *Methanosaeta*-like cells and rods at H=0.35 m, b.) rods-shaped cells and *Methanosaeta* like cells at H=2.00 m; c.) biofilm population showing mainly curved rods- cells like of SBR and *Methanosaeta* at H=4.00 m; d.) fluorescent rods- shaped cells like *Methanobacterium* at H=0.35m; e.) the same of d. at H=2.00m and f.) the same of d. at H=4.00m.

These results also indicate an occurrence of bed bioparticle stratification. The later is attributed to size and shape of CAG particles and non-uniform biofilm growth on GAC (V. Diez Blanco *et al.*, 1995), resulting from the difference between the local-energy dissipation rates on the bottom (0.35m) and middle (2.00m) and upper (4.00m) parts of the reactor. According to Huang & Wu (1996), at the reactor upper part local-energy dissipation rate is low, causing a biofilm thickness increasing as the bioparticles tend to move up, while the bioparticles with a thinner biofilm do not move upward and stay in the lower part of the reactor.

CONCLUSIONS

The following important findings could be drawn from this research:

- (1) FBAR is a high solution for sanitary wastewater treatment, which occupies a small area and presents relatively COD removal.
- (2) FBAR with upflow velocity of 10.5m.h^{-1} , HDT of 3.2h, and recirculation ratio of 0.85 reached COD removal efficiencies of $71\pm 8\%$ and $77\pm 14\%$ of TSS. Under these conditions the sludge production and sludge age in the reactor were of $0.116\pm 0.033\text{kgVSS.kgCOD}^{-1}$ and $12\pm 5\text{d}$, respectively.
- (3). Biofilm gathered on the GAC particles presented two different patterns: one of them in the beginning of the colonization and the other of mature biofilm. The biofilm population is formed mainly by syntrophic consortia among SRB, *Methanosaeta* and *Methanobacterium*-like cells.
- (4). Tests of SMA and fluorescence exams demonstrated the occurrence of bioparticles bed stratification in the reactor, probably caused by the difference in the local-energy of dissipation rates along of reactor's height and density, shape, etc of this bioparticles.

ACKNOWLEDGEMENTS

The authors express their thanks to FAPESP (Proc.01/00253-9) and PRONEX-FINEP-CNPq, the research program of Brazilian government for financial support.

REFERENCES

- Araki A. and Harada H. (1994). Population dynamics of methanogenic biofilm consortium during a starting-up period of anaerobic fluidized bed reactor. *Wat. Sci. Tech.*, **34**(10-11), 361-368.
- Araújo J. (1995). *Caracterização e Evolução do Biofilme em Reator Anaeróbio de Leito Fluidificado Alimentado com Esgoto Sanitário Sintético*. Ms. thesis, Escola de Engenharia de São Carlos, Universidade de São Paulo.
- Chen C-Y. and Chen S-D. (2000). Biofilm characteristics in biological denitrification biofilm reactors. *Wat. Sci. Tech.*, **41**(4-5), 147-154.
- Dilallo R. and Albertson O. E. (1961). Volatile acids by direct titration. *J. Wat. Poll. Cont. Fed.*, **33**(4), 350-364.
- Hidalgo M. D., Urueña M. A., Villaverde S. and Encina G. P. A. (1999). Biomass adhesion and biofilm development in anaerobic fluidized bed reactors. Program and Proceedings: Conference on Biofilm Systems, *International Association on Water Quality. October 17-20, New York*.
- Huang J. S. and Wu C. S. (1996) Specific energy dissipation rate for fluidized-bed bioreactors. *Biotechnol. Bioeng.*, **50**, 643-654.
- Lowry O. H., Roserbrough N. J., Farr A. L. and Randall R. J. (1951). Protein measurement with the folin phenol reagent. *The Journal of Biological Chemistry.*, **193**, 265-275.
- Mendonça N. M. (1999). *Caracterização do Material Suporte e Estudo da Partida de um Reator Anaeróbio de Leito Expandido Utilizado no Tratamento de Esgoto Sanitário*. Ms. thesis, Escola de Engenharia de São Carlos, Universidade de São Paulo.
- Nation J. L. (1983). A new method using hexamethyldisilazane for preparation of soft tissues for scanning electron microscopy. *Stain Technology*, **58**(6), 347-351.
- Nicolella C., van Loosdrecht M. C. M and Heijnen J. J. (2000). Wastewater treatment with particulate biofilm reactors. *Journal of Biotechnol.*, **80**, 1-33.

Shieh W. K. and Hsu Y. (1996). Biomass loss from an anaerobic fluidized bed reactor. *Water Res.*, **30**(5), 1253-1257.

Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater (1998). 20th edn, American Public Health Association (APHA)/American Water Works Association (AWWA)/Water Environment Federation (WEF), Washington DC, USA.

V. Diez Blanco P. A., Encina G. and F. FDZ-Polanco (1995). Effects of biofilm growth, gas and liquid velocities on the expansion of an anaerobic fluidized bed reactor. *Water Res.*, **29**(7), 1649-1654.

Van Haandel A. C. and Lettinga G. (1994). *Tratamento Anaeróbio de Esgoto-Um manual para regiões de clima quente*. Campina Grande, Brasil, EPGRAF.