

UNIVERSIDADE TECNOLÓGICA FEDERAL DO PARANÁ
CÂMPUS CURITIBA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA CIVIL

ELLEN CAROLINE BAETTKER

**Avaliação do desempenho de filtros anaeróbios preenchidos com
diferentes meios suportes no tratamento de água residuária
sintética**

DISSERTAÇÃO

CURTIBA
2015

ELLEN CAROLINE BAETTKER

Avaliação do desempenho de filtros anaeróbios preenchidos com diferentes meios suportes no tratamento de água residuária sintética

Dissertação apresentada para o Programa de Pós-Graduação em Engenharia Civil da Universidade Tecnológica Federal do Paraná, como parte dos requisitos para obtenção do título de Mestre em Engenharia Civil.

Orientador: Dr. Flavio Bentes Freire

Co-Orientadora: Dra. Karina Querne de Carvalho

CURITIBA
2015

Dados Internacionais de Catalogação na Publicação

B142a Baettker, Ellen Caroline
2015 Avaliação do desempenho de filtros anaeróbios preenchidos
com diferentes meios suportes no tratamento de água
residuária sintética / Ellen Caroline Baettker.-- 2015.
136 f.: il.; 30 cm

Texto em português, com resumo em inglês.
Dissertação (Mestrado) - Universidade Tecnológica
Federal do Paraná. Programa de Pós-graduação em Engenharia
Civil, Curitiba, 2015.
Bibliografia: f. 122-136.

1. Carbono ativado. 2. Argila. 3. Cerâmica (Tecnologia).
4. Pneumáticos. 5. Filtros e filtração. 6. Hidrodinâmica.
7. Físico-química. 8. Águas residuais - Purificação
- Tratamento anaeróbio. 9. Águas residuais - Purificação
- Filtração. 10. Engenharia civil - Dissertações. I. Freire,
Flávio Bentes, orient. II. Carvalho, Karina Querne de,
coorient. III. Universidade Tecnológica Federal do Paraná -
Programa de Pós-graduação em Engenharia Civil. IV. Título.

CDD 22 -- 624

Biblioteca Central da UTFPR, Câmpus Curitiba



TERMO DE APROVAÇÃO
TÍTULO DA DISSERTAÇÃO N.º _____

**AVALIAÇÃO DO DESEMPENHO DE FILTROS ANAERÓBIOS PREENCHIDOS COM
DIFERENTES MEIOS SUPORTES NO TRATAMENTO DE ÁGUA RESIDUÁRIA SINTÉTICA**

POR

ELLEN CAROLINE BAETTKER

Esta dissertação foi apresentada às 14 hrs do dia 23 de fevereiro de 2015, como requisito parcial para a obtenção do título de **MESTRE EM ENGENHARIA CIVIL**, área de Meio Ambiente, Linha de pesquisa Saneamento e Recursos Hídricos, do Programa de Pós-Graduação em Engenharia Civil, da Universidade Tecnológica Federal do Paraná – UTPR. A Candidata foi arguida pela Banca Examinadora composta pelos professores abaixo assinados. Após deliberação, a Banca Examinadora considerou o trabalho APROVADO. (aprovado / reprovado)

Prof. Dr. Flávio Bentes Freire
(Orientador - UTPR)

Prof. Dr. Karina Querne De Carvalho Passig
(UTPR)

Prof. Dr. Fernando Hermes Passig
(UTPR)

Prof. Dr. Miguel Mansur Aisse
(UTPR)

Visto da Coordenação:



Prof. Dr. Ronaldo Luis dos Santos Izzo
Coordenador do PPGE

Ronaldo Luis dos Santos Izzo
Coordenador do PPGE

Dedico este trabalho a pessoa que lutou
diariamente ao meu lado...

Meu amor Alex Rosch de Faria

AGRADECIMENTOS

A Deus, pelos dons da sabedoria, perseverança, discernimento e paciência, sem equilíbrio espiritual, o corpo e a mente padeceriam.

A minha Mãe Sirlei que sempre me guiou nos momentos de incertezas com as melhores palavras de encorajamento. Ao meu Pai Auri e sua esposa Elaine, pelo apoio, confiança, amor e cuidado. Aos meus irmãos Ellene e Emilio, que são meus melhores amigos e sempre me dão apoio e entusiasmo para seguir em frente.

As meus avós, avôs, tios e tias, primos e primas, pois minha família é meu refugio de amor e paz.

Ao meu noivo, Alex Rosch de Faria, minha melhor escolha na vida. Meu parceiro das madrugadas e finais de semana de estudo. Obrigada por toda paciência e amor.

Ao meu orientador Dr. Flavio Bentes Freire pela oportunidade, confiança e incentivo, sem os quais esse trabalho não teria sido desenvolvido.

A co orientadora Dr. Karina Querne de Carvalho Passig, a quem eu tenho profunda gratidão e amizade. Obrigada por ter me guiado até aqui, por todo apoio, ajuda e horas de dedicação no meu trabalho. Nessa nova etapa que se inicia quero tê-la ao meu lado.

Ao Professor Dr. Fernando Hermes Passig por todos ensinamentos, palavras de apoio e as importantes sugestões feitas nessa pesquisa.

Aos professor Dr. José Freire, por todo auxílio com a doação dos filtros, realizações de análises e contribuição nesse trabalho.

Aos professores Dra. Iolanda Silveira Duarte e Edilson Milaré da UFSCar, por todo auxílio e contribuição nesse trabalho.

Às minhas amigas queridas que encontrei aqui: Géssica Katalyne Bilcati, Bárbara Pavani Biju, Ana Katherine Rodríguez Manrique e Andrea Teston com quem compartilhei momentos de alegria, amizade e afeto.

Às minhas amigas de guerra: Jéssica Luiza Bueno Trevizani, Daiane Cristina Freitas e Debora de Mello.

A todos os meus colegas de laboratório: André Guilherme Portela de Paula, Felipe Rangel, Felipe Amaral, Aldria Belini, Barbara Formica, Patricia Brudzinski, Ana Roberta Soares, Étor Lucca e Daniel Ikeno.

As pessoas que me ajudaram na construção do aparato experimental Gilmar Delfino e Guilherme Ramos.

Ao técnico dos laboratório do Departamento de Civil Gustavo Macioski, pois se se dispôs a ajudar e contribuir com tudo que fosse necessário para realização da pesquisa.

Ao técnico do Departamento Acadêmico de Mecânica Alexandre José Gonçalves pelo auxílio nas inúmeras tentativas e com sucesso de realizar a microscopia ótica de varredura (MEV).

Os professores e técnicos da PPGCTA em especial Dra. Giselle Maria Maciel com o auxílio nas análises de microbiologia.

A CAPES pela concessão da bolsa de mestrado.

A todos os funcionários e professores do Programa de Pós-graduação em Engenharia Civil pelo apoio por todo ensinamento.

A todos que contribuíram, direta ou indiretamente, para realização desse trabalho. Muito Obrigada.

“No meio da confusão, encontre a simplicidade. A partir da discórdia, encontre a harmonia. No meio da dificuldade reside a oportunidade.”

Albert Einstein
(1879-1955)

LISTA DE FIGURAS

Figura 1. Representação esquemática de um filtro anaeróbio de fluxo ascendente.	24
Figura 2. Representação esquemática de um ensaios de estímulo-resposta tipo pulso.....	38
Figura 3. Filtros de <i>plexiglass</i> : a) Esquema com as medidas; b) Da esquerda para a direita: filtros com meio suporte carvão, cerâmica de argila e borracha de pneu respectivamente.	42
Figura 4. Amostra do lodo anaerobio.	44
Figura 5. Materiais suportes usados: a) carvão ativado, b) cerâmica de argila e c) borracha de pneu.	45
Figura 6. Exemplo de representação do módulo de Finura (Coutinho, 1988)	56
Figura 7. Procedimentos de MEV: a) Amostras presas na fita de carbono e fixadas no “stub”; b) amostras metalizadas; c) metalizador Quorum, modelo Q150RES; d) microscópio Zeiss modelo EVO/MAI 15	57
Figura 8. Foto do aparato experimental (a) e esquema do aparato experimental com detalhes (b).....	60
Figura 9. Nomenclatura das amostra dos pontos de coleta.	62
Figura 10. Distribuição granulométrica dos materiais utilizados.....	73
Figura 11. Amostras dos materiais suporte: a) e b) carvão ativado com aproximação de 5000 X e 10000 X; c) e d) cerâmica de argila com aproximação de 5000 X e 10000 X; e) e f) borracha de pneu com aproximação de 5000 X e 10000 X.	76
Figura 12. Resultados dos perfis I, II e III de 24 h com TDH de 8 h dos filtros com carvão ativado, cerâmica de argila e borracha de pneu: a) pH, b) relação alcalinidade intermediaria com alcalinidade parcial, c) alcalinidade à bicarbonato, d) concentração de ácidos voláteis, e) DQO e f) eficiência. ..	83
Figura 13. Variação média da alcalinidade à bicarbonato, ácidos voláteis e DQO ao longo da altura dos filtros.....	88
Figura 14. Resultados dos perfis I, II e III de 24 h com TDH de 4 h dos filtros com carvão ativado, cerâmica de argila e borracha de pneu: a) pH, b) relação alcalinidade intermediaria com alcalinidade parcial, c) alcalinidade à bicarbonato, d) concentração de ácidos voláteis, e) DQO e f) eficiência. ..	94
Figura 15. Variação média da alcalinidade à bicarbonato, ácidos voláteis e DQO ao longo da altura dos filtros.....	97
Figura 16. Amplitude das diferenças entre as valores médios dos parâmetros no filtros com TDH de 8 h pelo pós teste Dunn, sendo 1 – Carvão ativado, 2 – Cerâmica de argila e 3 – Borracha de pneu.	100
Figura 17. Amplitude das diferenças entre as valores médios dos parâmetros no filtros com TDH de 4 h pelo pós teste Dunn, sendo 1 – Carvão ativado, 2 – Cerâmica de argila e 3 – Borracha de pneu.	103
Figura 18. Imagens do biofilme do carvão ativado obtidas através do MEV:..Etapa I (a,b) e Etapa II (c,d).....	106
Figura 19. Imagens do biofilme do cerâmica de argila obtidas através do MEV. Etapa I (a,b) e Etapa II (c,d)	108
Figura 20. Imagens do biofilme da Borracha de pneu obtidas através do MEV. Etapa I (a,b) e Etapa II (c,d)	109
Figura 21. Curvas de variação da concentração de eosina Y ao longo do tempo nas amostras do efluente do filtro com cerâmica de argila (a) e borracha de pneu (b) nos ensaios de estímulo-resposta, para TDH de 8 h.L.	111

- Figura 22. Curvas de variação da concentração de eosina Y ao longo do tempo nas amostras do efluente do filtro com cerâmica de argila (a) e borracha de pneu (b) nos ensaios de estímulo-resposta, para TDH de 4 h. 111
- Figura 23. Curvas de DTR obtidas experimentalmente ao longo do tempo nas amostras de efluente dos filtros com cerâmica de argila (a, b e c) e borracha de pneu (d, e e f) para os ensaios de estímulo-resposta com eosina Y e TDH de 8 h. Legenda: ▲ N-CSTR em série, ■ grande dispersão, ● pequena dispersão, ◇ valores experimentais. 113
- Figura 24. Curvas de DTR obtidas experimentalmente através de três ensaios com eosina Y ao longo do tempo nas amostras de efluente dos filtros com cerâmica de argila (a, b e c) e borracha de pneu (d, e e f) para os ensaios de estímulo-resposta com TDH de 4 h. Legenda: ▲ N-CSTR em série, ■ grande dispersão, ● pequena dispersão, ◇ valores experimentais. 114

LISTA DE TABELAS

Tabela 1. Diferentes meios suportes aplicados em filtros anaeróbios ou reatores anaeróbio de leito fixo	30
Tabela 2. Composição da água residuária sintética	43
Tabela 3. Massa utilizada de cada material nos filtros	46
Tabela 4. Série de peneiras de abertura normal	55
Tabela 5. Valores dos Parâmetros Operacionais	59
Tabela 6. Parâmetros analisados, seus respectivos método de análise, metodologia e a referencia utilizada.	62
Tabela 7. Características da solução do traçador eosina Y no ensaio de estímulo-resposta.....	63
Tabela 8. Definição das variáveis para a obtenção da curva de distribuição do tempo de residência hidráulica ($E\theta$) em função do tempo adimensional(θ).....	64
Tabela 9. Modelos teóricos uniparamétricos de dispersão, pequena intensidade (PD), grande intensidade (GD) e tanques em séries (N-STR)	65
Tabela 10. Equações para determinação da presença de zonas mortas, curtos-circuitos e eficiência hidráulica	66
Tabela 11. Valores médios e desvio padrão dos resultados das análises físico-químicas de caracterização do Carvão Ativado, Cerâmica de argila e Borracha de Pneu.....	68
Tabela 12. Resumo das características das curvas granulométricas.....	74
Tabela 13. Resultados das análises de BET para carvão ativado, cerâmica de argila e borracha de pneu.....	75
Tabela 14. Resumo dos resultados dos parâmetros físico-químicos dos perfis de 24 h dos três materiais com TDH de 8 h.	80
Tabela 15. Resultados médios e de desvio padrão dos perfis de amostragem espacial do carvão ativado.	87
Tabela 16. Resumo dos resultados dos parâmetros físico-químicos dos perfis de 24 h dos três materiais com TDH de 4 h.	90
Tabela 17. Resultados médios e de desvio padrão dos perfis de amostragem espacial do carvão ativado.	96
Tabela 18. Valores obtidos com o Teste de Kruskal-Wallis.	98
Tabela 19. Valores obtidos com o Teste de Kruskal-Wallis.	101
Tabela 20. Valores obtidos com o Teste de Kruskal-Wallis.	104
Tabela 21. Parâmetros gerais do DTR obtidos durante as duas etapas experimentais dos filtros.....	115
Tabela 22. Valores obtidos no cálculo das anomalias do comportamento hidrodinâmico dos filtros com TDH de 8 h e 4 h.....	119

LISTA DE SIGLAS, SÍMBOLOS E ABREVIATURAS

- C_i - Concentração de traçador, $[M].[L]^{-3}$;
- $CaCO_3$ – Carbonato de Cálcio;
- CH_4 – Gás Metano;
- CH_3COO^- - Acetato;
- CO_2 – Gás Carbônico;
- COV - Carga Orgânica Volumétrica;
- D – Coeficiente de dispersão, $[L]^2.[T]^{-1}$;
- D – Diâmetro para o fluxo no tubo;
- $D/\mu L$ – Número de dispersão do reator;
- DBO – Demanda Bioquímica de Oxigênio, $[M].[L]^{-3}$;
- DP - Desvio padrão;
- DQO – Demanda Química de Oxigênio, $[M].[L]^{-3}$;
- DTR – Distribuição de Tempo de Residência, $[T]^{-1}$;
- e – Volume efetivo do reator;
- E_θ – Curva de distribuição do tempo de detenção hidráulica;
- E_i – Curva de distribuição de idade de saída do traçador, $[T]^{-1}$;
- EESC – Escola de Engenharia de São Carlos;
- ETE – Estação de Tratamento de Esgoto;
- FB – Filtro Biológico;
- GD – Grande Dispersão;
- H_2 – Hidrogênio;
- H_2S – Ácido Sulfídrico;
- LiCl – Cloreto de Lítio;
- Máx - Valor máximo;
- Mín – Valor mínimo;
- NaF – Fluoreto de Sódio;
- NaOH – Hidróxido de Sódio;
- N – Número de Reatores em Séries;
- N-CSTR – Tanques de mistura completa em séries;
- NH_3 – Amônia;
- PD – Pequena Dispersão;

Pe – número de Peclet;

pH – Potencial Hidrogeniônico;

Q – Vazão afluyente, $[M^3]. [T^{-1}]$;

RAC – Reator Anaeróbio Compartimentado;

RALFi – Reator Anaeróbio de Leito Fixo;

RALF – Reator Anaeróbio de Lodo Fluidizado;

RAHLF – Reator Anaeróbio Horizontal de Leito Fixo;

R_e – Número de Reynolds;

S - Área sob a curva concentração – tempo, $[M]. [T]. [L]^{-3}$;

ST – Sólidos Totais, $[M].[L]^{-3}$;

STF – Sólidos Totais Fixos, $[M].[L]^{-3}$;

STV – Sólidos Totais Voláteis, $[M].[L]^{-3}$;

SST – Sólidos Suspensos Totais, $[M].[L]^{-3}$;

SSF – Sólidos Suspensos Fixos, $[M].[L]^{-3}$;

SSV – Sólidos Suspensos Voláteis, $[M].[L]^{-3}$;

t – Tempo, [T];

T_K – Pico de concentração do traçador;

T_N – TDH real; $[T]^{-1}$;

T – Temperatura, ($^{\circ}C$);

TDH – Tempo de Detenção Hidráulico, $[T]^{-1}$;

t_R – Tempo de médio de residência obtido da curva DTR, [T];

UASB – *Upflow Anaerobic Sludge Blanket*;

USP – Universidade de São Paulo;

UTFPR – Universidade Tecnológica Federal do Paraná;

v – Volume do reator, $[L]^3$;

V_d – Volume de zonas mortas; $[L]^3$;

V_t – Volume do total do reator; $[L]^3$;

μ - Viscosidade dinâmica do fluido, $[M].[L]^{-3}$;

x – Média;

θ – Tempo adimensional;

Θ_m – Variância média;

λ – Comprimento de onda, $[n].[L]$;

σ_{θ}^2 – Variância.

RESUMO

BAETTKER, E. C. **Avaliação do desempenho de filtros anaeróbios preenchidos com diferentes meios suportes no tratamento de água residuária sintética.** 2015. 136 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Civil) – Programa de Pós-Graduação em Engenharia Civil - Universidade Tecnológica Federal do Paraná. Curitiba, 2015.

As características do material suportem afetam diretamente a eficiência de um reator, pois o número e os tipos de células que aderem em cada meio suporte podem variar de um material para outro. A partir do desenvolvimento dos primeiros filtros anaeróbios um ponto crucial identificado pela comunidade científica foi a busca por materiais suportes que melhor se adequassem, ou seja, inertes à biomassa imobilizada, proporcionando bons resultados, facilidade operacional e economicamente viáveis. Uma alternativa é a utilização de materiais alternativos para preenchimento dos filtros, com estrutura resistente, biológica e quimicamente inerte, leveza, maior área específica e porosidade elevada, com possibilidade de colonização acelerada dos microrganismos e custos reduzidos. Neste trabalho foram avaliadas a estabilidade e o comportamento hidrodinâmico de três filtros anaeróbios de fluxo ascendente, operados de modo contínuo, preenchidos com diferentes meios suportes para imobilização da biomassa, sendo carvão vegetal, cerâmica de argila e borracha de pneu, no tratamento de água residuária sintética à base de glicose como fonte de carbono. Os filtros, em escala de bancada (1,3 L), foram operados com TDH de 8 h e 4 h em duas etapas e mantidos a temperatura ambiente. A caracterização físico-química dos materiais foi realizada com determinação dos parâmetros pH, massa específica aparente, densidade, teor de umidade, material volátil, teor de cinzas, número de iodo, porosidade, granulometria, análise da morfologia, área superficial, volume e tamanho dos poros. O comportamento dos filtros foi avaliado por meio da determinação dos parâmetros de pH, temperatura do líquido, alcalinidade total e a bicarbonato, ácidos voláteis e DQO nas amostras do afluente e do efluente. Além disso, foram realizados ensaios de estímulo-resposta tipo pulso com eosina Y como traçador para avaliar o comportamento hidrodinâmico do reator. O desempenho dos filtros em termos de pH, alcalinidade total e a bicarbonato e ácidos voláteis foi estável nas duas etapas de operação. Os valores obtidos em termos de DQO nas amostras do afluente e efluente dos filtros com carvão ativado foram: - Etapa I: 457 e 38 mg.L⁻¹ (94% de remoção); - Etapa II: 291 e 79 mg.L⁻¹ (79% de remoção); com cerâmica de argila foram: - Etapa I: 457 e 81 mg.L⁻¹ (81% de remoção); - Etapa II: 291 e 129 mg.L⁻¹ (60% de remoção); e com borracha de pneu foram: - Etapa I: 457 e 58 mg.L⁻¹ (88% de remoção); - Etapa II: 291 e 117 mg.L⁻¹ (63% de remoção). O teste estatístico de Kruskal-Wallis. e o pós-teste de Dunn confirmaram os dados experimentais e provaram que para maior parte dos parâmetros há diferença nos valores entre os filtros e entre as duas etapas. Sendo as diferenças obtidas entre os filtro devido as características distintas de cada material, e as diferenças entre as etapas ocorrem pelo aumento da carga hidráulica, pois o aumento da velocidade ascensional diminui o tempo de retenção celular e assim o grau de estabilidade. Contudo, meio suporte permitem aos filtros mais estabilidade e boas eficiências de degradação.

Palavras-chave: Carvão ativado. Cerâmica de Argila. Borracha de Pneu. Filtro anaeróbio. Hidrodinâmico.

ABSTRACT

BAETTKER, E. C. **Performance of anaerobic filters filled with different material support in synthetic wastewater treatment.** 2015. 136 f. Dissertation (Master in Civil Engineering)– Graduate Program in Civil Engineering – Federal Technological University of Paraná. Curitiba, 2015.

The characteristics of material directly affect the reactor efficiency, because the number and the types of cells what adhere in each material support can be totally different from material to another. From the development of the first anaerobic filters an important point identified by the scientific community was the search for materials that support better fitted, i.e. biomass immobilized inert, providing good results, operating ease and economically viable. An alternative is to use alternative materials for filling of filters, with sturdy structure, biologically and chemically inert, lightness, bigger specific area and high porosity, with possibility of rapid colonization of microorganisms and reduced costs. In this thesis it was evaluated the stability and the hydrodynamic behavior of three upflow anaerobic filter, operated in continuous mode, filled with different material support from immobilization to biomass being active carbon, clay ceramic and tire rubber in the synthetic wastewater treatment on based glucose as carbon source. The filter, in bench scale (1,3 L), was operated HRT to 8 hours and 4 hours in two steps Kept at ambient temperature. The physicochemical characterization of the materials was carried out with determination of parameters pH, bulk density apparent, density, moisture content, volatile material, ash content, iodine number, porosity, particle size, morphology analysis, surface area, volume and size pores. The behavior of the filters was evaluated by determining the parameters pH, liquid temperature, total and bicarbonate alkalinity, volatile acids and COD in samples of influent and effluent. Further, tests were performed stimulus-response type pulse with eosin Y, to evaluate the hydrodynamic regime of the reactor. The values obtained in terms of COD in samples of influent and effluent filters with activated carbon were: - Stage I: 457 and 38 mg.L⁻¹ (94% of removal); - Stage II: 291 and 79 mg.L⁻¹ (79% of removal), with clay ceramic were: - Stage I: 457 e 81 mg.L⁻¹ (81% of removal); - Stage II: 291 and 129 mg.L⁻¹ (60% of removal) and tire rubber were: - Stage I: 457 and 58 mg.L⁻¹ (88% of removal); - Stage II: 291 and 117 mg.L⁻¹ (63% of removal). The Kruskal-Wallis Statistical test and the Dun post-test confirmed the experimental data and proved from most part of parameters there is difference on values between the filters and between the two steps. Being the differences obtained between the filters due to distinct characteristics of each material, and the differences between the steps happened by hydraulic charging increased, because the ascending speed increased reduce the retention cellular therefore the degree of stability. However, material support allow the filters more stability and good degradation efficiencies.

Keywords: Activated carbon. Clay ceramic. Tire rubber, Anaerobic filter. Hydrodynamic

SUMÁRIO

1 INTRODUÇÃO	18
2 OBJETIVOS	21
2.1 OBJETIVO GERAL	21
2.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS	21
3 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	22
3.1 CONSIDERAÇÕES GERAIS	22
3.2 HISTÓRICO E FUNCIONAMENTO DOS FILTROS ANAERÓBIOS	22
3.3 MATERIAIS SUPORTE	26
3.4 APLICAÇÕES DE FILTROS BIOLÓGICOS COM DIFERENTES MEIOS SUPORTES	27
3.4.1 Estudos com meio suporte – Carvão Ativado Granular	31
3.4.2 Estudos com meio suporte – Cerâmica de argila	33
3.4.3 Estudos com meio suporte – Borracha de pneu	35
3.5 ENSAIOS HIDRODINÂMICOS	37
4 MATERIAIS E MÉTODOS	41
4.1 FILTROS ANAERÓBIOS	41
4.2 ÁGUA RESIDUÁRIA SINTÉTICA	43
4.3 LODO DE INÓCULO	44
4.3 MATERIAIS SUPORTES	45
4.4 CARACTERIZAÇÃO FÍSICO-QUÍMICA DO MATERIAL SUPORTE	47
4.4.1 pH	47
4.4.2 Massa Específica Aparente	48
4.4.3 Densidade	49
4.4.4 Teor de Umidade	50
4.4.5 Teor de material volátil	50
4.4.6 Teor de cinzas	51
4.4.7 Número de lodo	52
4.4.8 Granulometria	54
4.4.9 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)	56
4.4.10 Área superficial, volume, tamanho dos poros e porosidade	58
4.5 INOCULAÇÃO DOS REATORES	58
4.6 PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL	59
4.7 ENSAIOS HIDRODINÂMICOS	63
4.7.1 Descrição dos ensaios	63
4.7.2 Anomalias no comportamento hidrodinâmico dos reatores	66
4.8 AVALIAÇÃO ESTATÍSTICA	67
5 RESULTADOS E DISCUSSÃO	68
5.1 CARACTERIZAÇÃO FÍSICO-QUÍMICA DOS MEIOS SUPORTES	68
5.2 CARACTERIZAÇÃO DO LODO	78
5.3 AVALIAÇÃO DO DESEMPENHO DOS FILTROS	79
5.3.1 Perfis de amostragem temporal - Etapa I	79
5.3.2 Perfis de amostragem espacial – Etapa I	87
5.3.3 Perfis de amostragem temporal – Etapa II	89
5.3.4 Perfis de amostragem espacial– Etapa II	96
5.4 COMPARAÇÕES ESTATÍSTICAS	98
5.4.1 Comparação entre os filtros na Etapa I	98
5.4.3. Comparação entre os filtros na Etapa II	101
5.4.4 Comparação entre os filtros nas Etapa I e II	104
5.5 ANÁLISES MICROBIOLÓGICAS DA BIOMASSA ADERIDA	105

5.6 ENSAIOS HIDRODINÂMICOS.....	110
5.7 ANOMALIAS DO COMPORTAMENTO HIDRODINÂMICO	118
CONCLUSÕES	121
RECOMENDAÇÕES.....	123
REFERÊNCIAS.....	124

1 INTRODUÇÃO

A tecnologia anaeróbia ocupa posição de destaque nos processos de tratamento de efluentes no mundo, especialmente em países de clima tropical, onde as condições ambientais são favoráveis para esse tipo de tratamento. No Brasil essa tecnologia é utilizada desde o início dos anos 1980.

Em comparação com o processo aeróbio convencional, o processo anaeróbio de tratamento de efluentes tem vantagens em relação à simplicidade operacional, economia e possibilidade de recuperação de energia, não requerimento de oxigênio, baixa produção de lodo e geração de gás metano, resíduo com potencial de aproveitamento energético. Por outro lado, esse processo possui desvantagens em relação à remoção de nutrientes, tais como nitrogênio e fósforo, eficiência de remoção de matéria orgânica e inibição biológica (WANG *et al.*, 1986; SPERLING, 2005).

Os processos biológicos anaeróbios com biomassa imobilizada, como por exemplo, filtros anaeróbios, proporcionaram avanço no tratamento das mais diversas substâncias poluentes, pois possibilitam estabilização da matéria orgânica, retenção mais efetiva da biomassa no sistema, aumentando o tempo de retenção celular e desvinculando-o do tempo de detenção hidráulica (FREIRE, 2005).

No filtro anaeróbio o sentido de escoamento pode ser ascendente ou descendente, além de possuir biofilme aderido ao material suporte também apresenta considerável quantidade de agregados ou flocos com bactérias, e até grânulos que permanecem nos interstícios através dos quais ocorre o escoamento do líquido (CAMPOS, 1990).

A partir do desenvolvimento dos primeiros reatores anaeróbios com biomassa imobilizada, com destaque para o trabalho pioneiro de Young e McCarty (1969), um ponto crucial identificado pela comunidade científica foi a busca por materiais suportes que se adequassem aos reatores, ou seja, que fossem inertes à biomassa ali imobilizada, proporcionando bons resultados, facilidade de operação, e, principalmente, resultando em configurações economicamente viáveis.

Diante desse contexto, muitos estudos envolveram avaliação de materiais que fossem apropriados meios suportes para a biomassa. Um dos materiais tradicionais na área de tratamento de efluentes é o carvão ativado, muito utilizado

como adsorvente de diversas substâncias e como meio suporte efetivo para fixação da biomassa (LI *et al.*, 2005).

Além disso, o carvão ativado contribui na remoção de compostos recalcitrantes e inorgânicos, produzindo efluente final com melhor qualidade e viabilizando o reuso (SANTOS, 2013). Não obstante aos bons resultados proporcionados pelo carvão, uma tendência mais moderna dessa área de pesquisa é a avaliação de resíduos que pudessem ser uma alternativa como meio suporte para biomassa.

Inicialmente as pesquisas envolvendo a avaliação de materiais suporte apresentaram um caráter especulativo. Basicamente, esses materiais eram colocados dentro dos reatores e posteriormente verificava-se a sua eficiência, sobretudo na remoção de matéria orgânica de um determinado efluente. Porém, com o avanço das ciências dos materiais e o melhor conhecimento de suas propriedades, surgiram novas possibilidades de discussão a respeito dos materiais suporte e, conseqüentemente, dos reatores.

As características do material afetam diretamente a eficiência de um biorreator, pois o número e os tipos de células que aderem em cada meio suporte podem variar de um material para outro. Neste aspecto, é importante o conhecimento das principais propriedades desses materiais, como tamanho e volume dos poros, área superficial, dentre outras.

Alguns estudos realizados com filtros anaeróbios tratando esgoto sanitário sintético demonstram sua aplicabilidade com bons resultados com eficiências de remoção de matéria orgânica variando de 60 a 90% (ZAIAT, 1996; PASSIG; BLUNDI, 1997; DE NARDI, 1997; CABRAL, 1998; SARTI, 2006; CRUZ *et al.*, 2012).

Considerando que o padrão de fluxo nos reatores está diretamente associado a sua eficiência e desempenho, os estudos hidrodinâmicos também tem relevância, uma vez que possuem o mesmo estabelecimento de parâmetros para simulação, ampliação e, principalmente, otimização dos reatores de biomassa imobilizada (DE NARDI *et al.*, 1999).

A realização do estudo hidrodinâmico em um filtro contribui para o aumento da eficiência do mesmo, pois possibilita detecção de zonas mortas, caminhos preferenciais, recirculação interna e outras anomalias do escoamento do líquido. Estas anomalias podem prejudicar a eficiência do filtro no tratamento de efluente

devido à diminuição ou aumento do volume útil e do tempo de detenção hidráulica do reator (PASSIG; BLUNDI, 1999; CARVALHO *et al.*, 2008; SALGADO, 2008).

Diante deste contexto, este trabalho teve como objetivo avaliar o desempenho de filtros anaeróbios, preenchidos com diferentes materiais suporte, quanto à estabilidade e ao comportamento hidrodinâmico.

2 OBJETIVOS

2.1 OBJETIVO GERAL

O objetivo geral desse trabalho foi avaliar a influência do carvão ativado, da cerâmica de argila e da borracha de pneus automotivos como meios suportes no desempenho de filtros anaeróbios tratando água residuária sintética.

2.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS

Para alcançar o objetivo geral foram propostos os seguintes objetivos específicos:

- Caracterizar os materiais suporte através da determinação de pH, densidade aparente, densidade específica, teor de umidade, teor de cinzas, teor de material volátil, número de iodo, granulometria, análise da morfologia, área superficial, volume e tamanho dos poros;
- Monitorar e avaliar o comportamento dos filtros anaeróbios com diferentes suportes, pela determinação de pH, temperatura, DQO, alcalinidade total e à bicarbonato e ácidos voláteis de amostras do afluente e do efluente e;
- Avaliar o comportamento hidrodinâmico e a presença de anomalias nos filtros anaeróbios através de ensaios de estímulo - resposta tipo pulso.

3 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

3.1 CONSIDERAÇÕES GERAIS

Os fundamentos da digestão anaeróbia estão amplamente divulgados na literatura relacionada ao tema. Em função deste contexto, optou-se por elaborar uma revisão da literatura mais direcionada aos filtros anaeróbios e também aos materiais para suporte de biomassa, focos principais desta pesquisa. Um tópico a respeito da fluidodinâmica em reatores anaeróbios encerra o capítulo.

3.2 HISTÓRICO E FUNCIONAMENTO DOS FILTROS ANAERÓBIOS

Os filtros anaeróbios surgiram na década de 1950 e ampliaram as possibilidades das configurações anaeróbias, sobretudo em virtude da eficiência de remoção de matéria orgânica, principalmente se comparados aos tanques sépticos, reatores anaeróbios desenvolvidos pelo francês Louis Mouras ainda no século XIX. É praticamente unânime na comunidade científica creditar ao trabalho de Young & McCarty (1969) boa parcela do interesse por este reator.

Young & McCarty (1969) utilizaram um filtro anaeróbio (24,5 l) preenchido com pedras de quartzito (uma rocha metamórfica cujo componente principal é o quartzo) para tratar efluente sintético a base de proteína e carboidrato, com concentração de matéria orgânica variável de 1500 a 6000 mg.L⁻¹ em termos de Demanda Química de Oxigênio (DQO). Os autores implementaram variação do tempo de detenção hidráulica de 4,5 a 72 h, e observaram eficiência global de remoção de DQO de 90%.

No Brasil, foram realizadas experiências na década em 1977, em unidades piloto na Universidade de São Paulo. Na época, foram comprovados os resultados apresentados por Young & McCarty.

Em 1982, a Associação Brasileira de Normas Técnicas (ABNT) revisou a Norma sobre construção e instalação de tanques sépticos e disposição do efluente

final, recomendando o uso de filtros anaeróbios para pós-tratamento dos efluentes de tanques sépticos. A partir desse momento os filtros se tornaram mais usuais no Brasil.

Na NBR 7229/82 (ABNT, 1982) intitulada “Construção e instalação de fossas sépticas e disposição dos efluentes finais” são incorporadas diretrizes básicas para projeto e construção de filtros anaeróbios utilizados como pós-tratamento de efluentes de tanques sépticos. Porém este modelo de filtro anaeróbio apresentou alguns problemas operacionais devido à dificuldade de remoção do excesso de lodo acumulado na câmara inferior de entrada.

Como os filtros anaeróbios não se limitaram apenas a pós-tratamento, depois de alguns estudos e discussões, a ABNT publicou a NBR 13969/97 intitulada “Tanques sépticos - Unidades de tratamento complementar e disposição final dos efluentes líquidos - Projeto, construção e operação” no ano de 1997 sobre pós-tratamento de efluente de tanques sépticos na qual são apresentados modelos mais detalhados e preocupação com os aspectos operacionais.

Com essa norma foi possível difundir melhor essa tecnologia e aperfeiçoar sua utilização, pois muitos dos filtros anaeróbios implantados com base nas diretrizes da NBR 7229 de 1982 apresentaram problemas operacionais iniciais. Assim, os estudos com filtro anaeróbio foram além da sua utilização apenas para pós-tratamento dos efluentes de tanques sépticos.

De acordo com conceito disposto na NBR 13969/97, filtro anaeróbio de leito fixo com fluxo ascendente consiste em um reator biológico com esgoto em fluxo ascendente, composto de uma câmara inferior vazia e uma câmara superior preenchida de meio filtrante submerso, onde atuam microrganismos facultativos e anaeróbios, responsáveis pela estabilização da matéria orgânica.

Os filtros anaeróbios de leito fixo com fluxo ascendente podem ser utilizados como a principal unidade de tratamento, mas são mais adequados para pós-tratamento, pois removem sólidos suspensos, sendo utilizados como polimento do efluente de reatores anaeróbios. Porém os sólidos suspensos podem obstruir os interstícios do meio suporte nos filtros quando em elevadas concentrações (ÁVILA, 2005).

Quanto ao sentido de escoamento, estes filtros podem apresentar sentido horizontal ou vertical, sendo que no último, os filtros podem funcionar através de fluxo descendente (afogados ou não afogados) e ascendente (obrigatoriamente

afofados), com amplo predomínio das configurações de fluxo ascendente nas pesquisas envolvendo esgoto sanitário (ANDRADE NETO *et al.*,2001).

O filtro anaeróbio de fluxo ascendente consiste de um tanque contendo como meio suporte brita ou outro material inerte, formando um leito fixo (Figura 1). A estabilização da matéria orgânica nesses reatores consiste, basicamente, em um processo de contato, no qual a água residuária passa por uma massa de sólidos biologicamente ativa, contida no interior do reator, na qual ocorre a conversão da matéria orgânica em produtos finais, especialmente metano e gás carbônico (YOUNG, 1991).

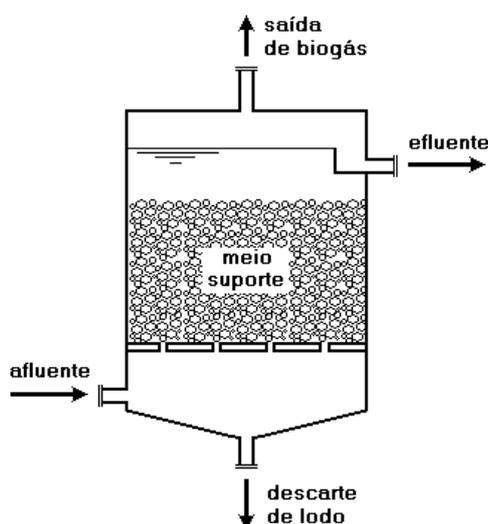


Figura 1. Representação esquemática de um filtro anaeróbio de fluxo ascendente.
Fonte: Chernicharo, 2007.

Para obter correta aplicação dos filtros anaeróbios é necessário conhecer e compreender os aspectos fundamentais dessa tecnologia de tratamento, especialmente da bioquímica e microbiologia da digestão anaeróbia (ANDRADE NETO, 2000).

A determinação de alguns parâmetros como pH, alcalinidade e ácidos voláteis são primordiais para indicar a estabilidade dos filtros. Segundo Speece (1996), a utilização de biomassa imobilizada traz vantagens em relação à aplicação de células livres ou em suspensão, como obtenção de maiores concentrações

celulares, além de maiores tempos de retenção celular, superiores aos obtidos em sistemas com células não aderidas.

Convém salientar ainda que, embora os filtros anaeróbios sejam classificados como reatores com biomassa imobilizada, há presença de biomassa suspensa e floculada entre os interstícios do meio suporte.

As principais vantagens dos filtros anaeróbios estão associadas ao processo anaeróbio e ao leito fixo, sendo elas (SPERLING, 1996; FORESTI, 2002; ZAIAT, 2004; LETTINGA, 2006; CHERNICHARO, 2007):

- Obtenção de efluente clarificado e com baixa concentração de matéria orgânica;
- Não há requerimento de energia elétrica para geração de oxigênio;
- Menor perda dos sólidos biológicos no efluente;
- Menor produção de lodo;
- Resistência às variações da vazão afluyente e;
- Liberdade de projeto em termos de configurações e dimensões.

Por outro lado, esses filtros apresentam as seguintes desvantagens:

- São relativamente sensíveis a descargas tóxicas;
- Possuem menor estabilidade operacional;
- Apresentam menor eficiência comparado com o processo aeróbio;
- Apresentam possibilidade de obstrução dos interstícios (entupimento ou colmatação do leito) e;
- Apresentam remoção de nitrogênio, fósforo e patógenos insatisfatória.

De acordo com Netto (2007) os filtros anaeróbios, também denominados reatores anaeróbios de leito fixo, foram um dos primeiros sistemas a tratar efluentes com baixa concentração de matéria orgânica, características de esgotos sanitários. Sendo assim, os resultados obtidos em pesquisas com essa configuração permitem avanços com a utilização desta tecnologia.

3.3 MATERIAIS SUPORTE

A técnica de imobilização de células é amplamente utilizada em filtros anaeróbios tratando águas residuárias, pois o principal objetivo consiste em aumentar a concentração de biomassa e o tempo de retenção celular no filtro. No entanto, a escolha do material de apoio pode ser um fator determinante na seleção da população microbiana do filtro, e diferentes materiais suporte podem ser utilizados para aplicações específicas (SILVA *et al.*, 2006).

Os materiais utilizados para fixação do biofilme têm efeito sobre o desempenho dos filtros anaeróbios, pois além de reterem fisicamente os sólidos suspensos presentes na água residuária, devem ser adequados à fixação dos microrganismos na formação do biofilme. O meio suporte pode ser sintético ou de origem natural.

O tipo de material suporte utilizado para imobilização da biomassa anaeróbia pode afetar a eficiência de um reator biológico, uma vez que o número e tipo de células que aderem ao suporte podem variar de um material para outro. A adesão celular ao material suporte pode ser afetada pelas propriedades físico-químicas densidade, granulometria, área superficial, porosidade, dentre outras. Essas características são importante durante o estabelecimento da primeira camada microbiana (SILVA *et al.*, 2006).

Na escolha do material como meio suporte devem ser atendidos os requisitos como: ser inerte e não causar efeito tóxico na biomassa; apresentar durabilidade e custo acessível e possuir características e propriedades que sejam apropriadas à fixação dos microrganismos. Assim, muitos materiais apresentam, a princípio, potencial para serem utilizados em reatores com biomassa imobilizada.

Diante da importância para o desempenho dos reatores anaeróbios com biomassa imobilizada (portanto não somente de leito fixo, mas também os de leito expandido e fluidificado) constata-se que essa linha de pesquisa relacionada à avaliação de material suporte para biomassa é bastante profícua. Nesse aspecto, é possível separá-los em dois grupos, sendo: um primeiro grupo formado por suportes com utilização "consolidada", destacando-se, por exemplo, a brita e a areia e, no segundo grupo, incluem-se os chamados "alternativos", ou seja, materiais que ainda demandam maiores investigações pela comunidade científica.

Não obstante aos bons resultados proporcionados pelo primeiro grupo, uma tendência mais moderna dessa área de pesquisa e que se encaixa no segundo grupo é a avaliação da aplicabilidade de resíduos como material suporte para biomassa. Assim, inclui-se uma nova função a um material que anteriormente seria descartado, agregando-lhe valor.

3.4 APLICAÇÕES DE FILTROS BIOLÓGICOS COM DIFERENTES MEIOS SUPORTES

É interessante que se utilizem materiais alternativos para preenchimento dos filtros, com estrutura resistente, biológica e quimicamente inerte, leveza, maior área específica e porosidade elevada, com possibilidade de colonização acelerada dos microrganismos e custos reduzidos.

Tendo em vista a preocupação de atender estes requisitos, podem-se adotar diversos materiais, dentre eles: blocos cerâmicos, anéis plásticos, fragmentos de pneu, cerâmica, pedra britada, cilindros ou esferas perfuradas, bambu, polietileno, espuma de poliuretano (PINTO E CHERNICHARO, 1996; SPEECE, 1996, CAMPOS, 1999, TORRES *et al.*, 2003; SANTOS *et al.*, 2010; TONETTI *et al.*, 2013; FERNANDES *et al.* 2013; MOCKAITIS *et al.* 2014).

Vários autores avaliaram filtros anaeróbios de fluxo ascendente tratando esgotos sanitários e obtiveram eficiências de remoção de matéria orgânica (DQO) na faixa de 40 a 95% (CAMARGO, 2000; BUSATO, 2004; MELIDIS *et al.*, 2009; WOLFF, 2010; OLIVEIRA *et al.*, 2011, TONETTI, 2011 CRUZ *et al.*, 2012).

Camargo (2000) monitorou um filtro anaeróbio de fluxo ascendente (0,75 m³) com recheio de bambu (da espécie *Bambusa tuldoides*) no tratamento de esgotos domésticos. O filtro foi operado com vazão inicial de 20,4 L.h⁻¹ e redução do TDH de nove para seis horas. Nessa etapa o autor obteve valores de eficiência de remoção de matéria orgânica de 64,4%, 60,2% e 84,0% no TDH de 9 h, 7 h e 6 h, respectivamente, e de remoção de SST de 60 a 70%, ou seja, a diminuição gradativa do TDH não influenciou a estabilidade de desempenho do reator.

O autor também avaliou o desempenho do filtro quando submetidos a diminuição no pH do afluente (atingindo valor de 1,7), com aproximadamente 570

dias de operação, o que provocou choque ácido nos filtros, resultando na remoção de aproximadamente 20%, 40%, 30% e 15% de DQO total, DQO filtrada, DBO e SST, respectivamente. De acordo com o autor a diminuição brusca no valor de pH provocou uma redução na remoção de DQO total e SST, devido provavelmente a um decaimento na população de microrganismos responsáveis pela degradação anaeróbia do efluente, sensíveis a mudanças de pH.

Busato (2004) avaliou o desempenho de um filtro anaeróbio de fluxo ascendente (454 m^3) como pós-tratamento do efluente de um reator UASB (300 m^3) na ETE de Imbituva/PR. O filtro, preenchido com brita nº 4, foi operado com vazão média de $10,26 \text{ L}\cdot\text{s}^{-1}$ e TDH de 12,61 h. O autor obteve eficiência de 37% de DQO para o filtro e eficiência global do sistema UASB/filtro de 71% para DQO e 33,9% para SSV.

Melidis *et al.* (2009) operaram um filtro anaeróbio de leito fixo em escala piloto com volume total de 40 L no tratamento de esgotos sanitários. O filtro, preenchido com anéis de vidro poroso, foi operado com TDH de 5,52 h, 6,72 h e 8,64 h em temperaturas de 25,8 °C, 30,8 °C e 35,8 °C durante 165 dias, respectivamente. Os autores obtiveram a melhor eficiência na temperatura de 30,8 °C e TDH de 8,64 h com remoção de matéria orgânica de aproximadamente 60%. Os autores obtiveram eficiência de remoção global média de 52% para DQO e de 57% para SST. Os autores observaram que a diminuição do TDH acarretava na diminuição da eficiência, por isso as melhores eficiências de remoção de matéria orgânica estão relacionadas ao maior TDH, neste trabalho.

Oliveira *et al.* (2011) avaliaram um reator anaeróbio ascendente de leito fixo tratando esgotos sanitários da cidade de Pelotas/RS. O reator foi construído de policloreto de vinila (PVC), com 60 cm de altura e 15 cm de diâmetro, com argila expandida com granulometria média variando de 5 mm a 15 mm como meio suporte e operado com TDH de 8 h e vazão de $0,65 \text{ L}\cdot\text{h}^{-1}$. Os autores obtiveram eficiência média de remoção de DQO de 87,2% e SST de 94%.

Tonetti *et al.* (2011) estudaram três filtros anaeróbios com volume de 500 L, preenchidos com anéis de bambu, operando-os com tempo de detenção hidráulica de 9 h, para determinar o período de partida de cada filtro, sem o emprego de inóculo adaptado, e verificar a eficiência no tratamento de esgotos domésticos com TDH inferior a 12 h, sugerido na NBR 7229/93 (ABNT, 1982).

Os autores notaram que a remoção média global de matéria orgânica foi de $81,4 \pm 6,4\%$ em termos de DQO bruta, $76 \pm 12\%$ em relação à DQO filtrada e $71 \pm 15\%$ em termos de DBO após 19 semanas.

Cruz *et al.* (2012) avaliaram o tratamento de esgoto sintético por um reator anaeróbio de fluxo ascendente operado em regime contínuo a temperatura ambiente. O reator foi construído em tubos de PVC de diâmetro de 10 cm, altura de 45 cm e volume útil de 1,7 L preenchido com espuma de poliuretano.

Os autores obtiveram alcalinidade a bicarbonato do efluente tratado de 163 a 812 $\text{mgCaCO}_3\cdot\text{L}^{-1}$, ácidos voláteis de 16 a 240 $\text{mgHAc}\cdot\text{L}^{-1}$, pH na faixa de 5,12 a 8,38 e remoção de DQO média de 74,4 % em todo o período operacional.

Além dos exemplos previamente citados, na Tabela 1, podem ser observadas outras aplicações de filtros anaeróbios, com diferentes meios suportes no, tratamento de efluentes e os valores obtidos em termos de remoção de DQO bruta.

Tabela 1. Diferentes meios suportes aplicados em processos anaeróbios

Efluente	Meio suporte	Volume total (L)	COV (kg.m ⁻³ .d ⁻¹)	TDH (h)	Média da eficiência de remoção – DQO Bruta (%)	Referência
Esgoto sanitário	Escórias de alto forno	60	0,59 -2,2	6 – 24 h	49 – 70	Pinto e Chernicharo (1996)
Esgoto sintético	Espuma de poliuretano	2	0,1- 0,21	5	90	Cabral <i>et al.</i> (1998)
Esgoto sanitário	Anéis de eletroduto corrugado	3,4	--	9,5 4,8 7,2	36 48 48	Andrade Neto <i>et al.</i> (2000)
Esgoto sanitário	Bambu	750	--	9 7 6	64 60 84	Camargo (2001)
Efluente de UASB	Brita n.º4	681.000	0,06	12,6	37	Busato (2004)
Esgoto sanitário	Anéis de plástico Espuma de poliuretano Brita n.º4	1,88	0,8	19	69 73 68	Ávila (2005)
Esgoto sanitário	Espuma de poliuretano	6,72	-	6, 8 e 10	63	Netto (2007)
Esgoto sanitário	Brita Cerâmica Cerâmica + argamassa	0,73	0,01	0,86	26 30 35	Campos <i>et al.</i> (2008)
Efluente sanitário	Esfera de vidro poroso	4,0	--	5,5 6,7 8,6	49 50 60	Melidis <i>et al.</i> (2009)
Esgoto sanitário	Bambu	3,6	--	12	90	Souza <i>et al.</i> (2011)
Esgoto sanitário	Bambu	500	0,1	12	81	Tonetti <i>et al.</i> (2011)
Esgoto sintético	Espuma de poliuretano	2,7	-	51	74	Cruz <i>et al.</i> (2012)

Fonte: Autoria própria, 2015.

3.4.1 Estudos com meio suporte – Carvão Ativado Granular

O carvão ativado pode ser obtido a partir de ossos, materiais como madeira, endocarpo de coco, endocarpo de nozes, sementes, polímeros sintéticos e outros. É considerado um excelente adsorvente com boa superfície específica e porosidade.

Pode ser definido de acordo com suas características como forma, tamanho de partícula, volume de poro, área superficial, estrutura do microporo, distribuição de tamanho de poro e características físicas e químicas da superfície. Todos esses parâmetros podem ser modificados, obtendo-se diferentes tipos de carvão com características melhoradas, o que lhes confere maior capacidade de absorção e adsorção - tanto em fase líquida quanto gasosa (Basal, 2005).

É o adsorvente mais utilizado para remoção de poluentes orgânicos das águas residuárias devido a boa capacidade de adsorção ele também atua como meio suporte para o crescimento aderido da biomassa e como um agente de fricção, entretanto seu custo elevado é uma limitação.

De acordo com Santos (2013), o carvão ativado adsorve substâncias orgânicas dissolvidas, produtos microbianos solúveis (PMS) e substâncias poliméricas extracelulares (SPE) que são importantes contribuintes para incrustação, além de contribuir na remoção de compostos recalcitrantes e inorgânicos, produzindo efluente final com melhor qualidade e possibilidade de reuso.

O desempenho do sistema de tratamento de águas residuárias pode ser relacionado diretamente com a eficiência de remoção de DQO obtida no processo, por isso nos estudos descritos a seguir enfatizarão esse parâmetro.

Garcia *et al.* (2008) tiveram como objetivo determinar o desempenho de um reator anaeróbio (7,2 L) operado em batelada sequencial (AnSBBR) com ciclo de 8 h, tratando esgoto doméstico durante 10 meses. Os materiais utilizados como meios suporte para imobilização de biomassa foram espuma de poliuretano, carvão vegetal, pedra pomes sintética e polietileno reciclado de baixa densidade.

De acordo com os autores, a espuma de poliuretano foi considerada como o melhor meio suporte, pois notaram perda de constituintes químicos da pedra-pome durante a fase experimental, mesmo observado maior coeficiente cinético para este material. Em termos de remoção de DQO, os melhores valores obtidos pelos autores foram de 60% para a espuma de poliuretano, 48% para a pedra pome, 40% para o carvão ativado e 33% para o polietileno reciclado de baixa densidade.

Acharya *et al.* (2008) operaram três reatores anaeróbios de leito fixo alimentados com efluente de destilaria concentração de matéria orgânica variável de 110.000 a 190.000 mg.L⁻¹. Os meios suportes testados foram carvão vegetal, casca de coco e fibras de náilon em reatores de vidro com volume de 2 L e tempo de detenção hidráulica variável em 30, 20, 15, 10, 8 e 6 dias.

Os autores verificaram que o carvão vegetal e a fibra de coco apresentaram melhores resultados em termos de remoção de matéria orgânica em comparação com fibras de *nylon*. O reator com carvão vegetal houve redução de DQO em 80% e DBO em 88% com TDH 30 d e COV de 6,2 kg.m⁻³.d⁻¹. O desempenho do reator com casca de coco com TDH de 30 d e COV de 6,2 kg.m⁻³.d⁻¹, a eficiência de remoção de DQO e DBO foram de 80% e 89%, respectivamente. Com a fibra de náilon, os autores obtiveram eficiência de remoção máxima de 60% de DQO e 67% de DBO para TDH de 30 d.

Tavares (2008) operou um reator anaeróbio horizontal de leito fixo (2 L) para avaliar a degradação do alquilbenzeno linear sulfonado (LAS), contendo carvão vegetal para imobilização da biomassa. O reator foi operado com TDH de 12 h e alimentado com sacarose, bicarbonato de sódio e extrato de levedura na etapa I, incluído o LAS na etapa II, retirada a sacarose na etapa III e retirado o extrato de levedura na etapa IV.

De acordo com o autor nessa última etapa houve aumento de células mortas no reator verificada através de microscopia óptica de contraste. O reator apresentou eficiência de remoção do LAS de 62 ± 31% na etapa II, 40 ± 33% na etapa III e 67 ± 3% na etapa IV e cerca de 83 ± 9% de remoção em termos de DQO. Tais resultados indicam que a presença do LAS no efluente não interfere na remoção de matéria orgânica.

Watanabe *et al.* (2013) utilizaram carvão vegetal do cedro japonês como material de apoio para adesão microbiana para avaliar a produção de metano durante a digestão anaeróbia de efluente sintético a base de glicerol. Foram operados dois filtros de 1,5 L um preenchido com carvão e outro sem, inoculados com lodo de efluente doméstico.

Produção de metano do filtro contendo carvão foi aproximadamente 1,6 vezes maior do que a partir do filtro sem carvão vegetal, e a produção de metano era estável ao longo de 50 dias com taxa de carregamento de DQO de 2,17 g.L⁻¹.d⁻¹. O exame de comunidades microbianas no carvão revelou a presença de organismos

degradadores e da comunidade de arqueias. Os autores ainda afirmam que o uso de carvão de cedro japonês na digestão anaeróbia de glicerol é uma prática sustentável, pois além de aumentar a produção de metano, também permite a utilização do líquido tratado em plantações de arroz e terras aráveis.

3.4.2 Estudos com meio suporte – Cerâmica de argila

Cerâmica é um material produzido a partir da argila com elevado teor de ferro, o qual produz cor vermelha no produto final. Esse material possui boa resistência mecânica e química e seus usos são diversos, incluindo fabricação de tijolos, telhas e lajotas. A produção da cerâmica pode ser realizada com processos de baixa tecnologia e capital, sendo assim um material de fácil aquisição (SANTOS, 1989).

Alguns trabalhos tem sido realizados com a cerâmica de argila como meio suporte em filtros no tratamento de águas residuárias.

Picanço *et al.* (2001) operaram durante 149 d um reator anaeróbio de 34,5 L de volume, 200 mm de diâmetro e 1,20 m de altura, com TDH de 24 h e recheio de espuma de poliuretano, PVC, cerâmica de argila e cerâmica porosa. Os autores observaram remoção média de DQO de 68,3%, correspondente à taxa de carregamento orgânica volumétrico média de $1,06 \text{ KgDQO.m}^{-3}.\text{dia}^{-1}$.

Os autores notaram que os materiais suporte com menor quantidade de biomassa aderida foram o PVC e a cerâmica de argila e que a porosidade e a espessura do biofilme influenciaram na capacidade de retenção de biomassa e no consumo de substrato do reator.

Rivera *et al.* (2002) avaliaram o tratamento de efluente de destilaria em um filtro anaeróbio de fluxo ascendente (7,5 L) preenchido com anéis *Rasching* de cerâmica e operado com TDH de 48 h e carga orgânica variável de 0,20 a $10,52 \text{ kg.m}^{-3}.\text{d}^{-1}$.

Os autores verificaram valor médio de pH de 7,3 e aumento da produção de ácidos voláteis em função do aumento da carga orgânica, contudo houve o tamponamento com a geração de alcalinidade.

Os autores obtiveram eficiência de remoção de DQO máxima de 65% com TDH de 2 d e teor de matéria orgânica inferior a $7,32 \text{ kg.m}^{-3}.\text{d}^{-1}$. Para os valores de

carga orgânica acima de $7,32 \text{ kg.m}^{-3}\text{d}^{-1}$, houve eficiência de 42,2%, provavelmente devido ao aumento na concentração de ácidos voláteis de 200 a 3500 mg.L^{-1} no reator. Esse valor ultrapassou os limites recomendados para operação desse sistema, que é de 2000 mg.L^{-1} .

Campos *et al.* (2008) estudaram o desempenho de filtros anaeróbios de fluxo ascendente em escala de laboratório, com capacidade de 730 mL, preenchidos com resíduo cerâmico (tijolos) com granulometria média de 5,2 mm; resíduo cimentício (argamassa) com granulometria média de 4,5 mm de entulhos da construção civil; e brita granítica com granulometria média de 5,6 mm. A vazão de operação foi $0,85 \text{ L.h}^{-1}$ e os filtros foram alimentados com efluente proveniente da estação de tratamento de Cachoeira do Sul/RS.

Os autores notaram eficiências de remoção de DQO de 29,6% para cerâmica, 32,4% para cerâmica e resíduo cimentício e 25,8% para brita granítica em 20 d de operação.

Han *et al.* (2013) utilizaram partículas de cerâmica de barro como meio suporte em um reator anaeróbio de leito fixo (15 L) com diâmetro de 200 mm e altura de 1,7 m. No topo da camada suporte de 1,0 m foi adicionado cascalho como barreira para impedir que o recheio fosse carregado com o efluente. O reator foi alimentado com efluente sintético a base de glicose, sulfato de amônio, fosfato de potássio e bicarbonato de sódio com concentração de DQO variando de 1000 a 4500 mg.L^{-1} .

Os autores verificaram tempo de partida de 45 d, remoção de DQO de 76% mesmo com temperatura variando de 15° a 30° C . Foi observado aumento da remoção de DQO em função do aumento da concentração de matéria orgânica aplicado ao reator.

Stets *et al.* (2014) avaliou a eficiência do tratamento de efluente de abatedouro em filtros biológicos anaeróbios de fluxo ascendente preenchidos com anéis de polipropileno, espuma de poliuretano e fragmentos de tijolo de argila, com volume útil de 1040 mL, 910 mL e 910 mL, respectivamente. Os filtros foram operados com tempos de detenção hidráulica (TDH) variando de 30, 20, 18, 14, 10, 8, 6, 5, 4, 3, 2, 1,5 e 1 d.

O autor verificou redução de pH nos filtros em função da redução do TDH e relação ácidos voláteis/alcalinidade inferior a 0,13 e a maior eficiência de remoção de DQO 80,76% no filtro preenchido com tijolo de argila com TDH de 1 d.

Análise do pH, alcalinidade, ácidos voláteis, sólidos totais e voláteis e nitrogênio indicaram bom desempenho nos três filtros testados. *Proteobacteria*, *Methanomicrobiales* e *Methanosarcinales* foram os grupos de bactérias encontrados nos filtros. Apesar das semelhanças, o filtro com pedaços de tijolo de barro continha mais populações bacterianas e Archaea do que nos outros filtros.

3.4.3 Estudos com meio suporte – Borracha de pneu

De acordo com estudos da Agência Nacional da Indústria de Pneumáticos (ANIP), o pneu é composto de matérias primas como borracha natural, borracha sintética, derivados de petróleo como o negro de fumo, cabos de aço, cordões de aço ou náilon, produtos químicos como enxofre. A parcela de utilização de cada um desses itens na fabricação dos pneus varia de acordo com o uso que será dado ao produto final. Prova disso, é a diferença da composição entre os pneus destinados aos automóveis de passeio e pneus destinados a caminhões de carga.

Nos compostos da banda de rodagem dos pneus de automóveis empregados predominantemente em estradas pavimentadas, a borracha sintética é preferida por suas características, em relação à borracha natural. Nos pneus de caminhões de carga empregados em múltiplas estradas, predomina a borracha natural, por sua maior resistência aos cortes e lacerações (ANIP, 2014).

No Brasil, parte dos pneus inservíveis é reaproveitada, depois de ser moída e separada dos demais componentes do pneu, como em solados de sapato, materiais de vedação, dutos pluviais, pisos para quadras poliesportivas, pisos industriais e tapetes para automóveis. A borracha moída e separada também é misturada ao asfalto para uso em pavimentação, gerando o asfalto borracha, que apresenta importantes vantagens estruturais ao asfalto. No entanto, a maioria da borracha de pneu é queimada como combustível alternativo nas indústrias de cimento.

Em 2013 o índice de reciclagem de pneus no Brasil foi de 85%. Existe cerca de 30 empresas que processam pneus no país inteiro. Em 2013, foram cadastrados 1127 pontos de coleta, sendo que destes, 647 estão localizados nos municípios com população acima de cem mil habitantes (CEMPRE, 2013).

Além destas formas de reaproveitamento, alguns trabalhos tem sido realizados com o pneu de borracha como recheio de filtros no tratamento de águas residuárias.

Collaço (2001) avaliou o comportamento de resíduos de pneus como meio suporte em leitos cultivados no tratamento de esgotos sanitários e obteve redução de 71,54% da DQO.

Umanã *et al.* (2008) operaram dois reatores anaeróbios de leito fixo (26 L cada) em escala de laboratório de fluxo ascendente e alimentação semi contínua com efluente de estrume de animais bovinos. Cada reator tinha um meio suporte para imobilização dos microrganismos, sendo um com a combinação de borracha de pneus inservíveis e zeólita (R1), e o outro com só borracha de pneu inservível (R2).

Os autores observaram as melhores eficiências de remoção de DQO de 82% e 77% para R1 e R2 no TDH de 5,5 d, respectivamente; a qualidade do efluente melhorou com o aumento do TDH de 1,0 para 5,5 d e as maiores eficiências de remoção de DQO, DBO_{5,20} e sólidos voláteis foram verificadas no reator R1.

Os autores enfatizaram que este reator é capaz de operar com efluente de estrume em TDH 5 vezes menor do que o utilizado em um reator convencional.

Santos *et al.* (2010) operaram reator anaeróbio de leito expandido (5 l) com resíduos de pneu triturado como meio suporte no tratamento de efluentes de indústria de refrigerantes. O reator era composto de um tubo de vidro com diâmetro interno de 10 mm e alimentado em fluxo ascendente em três etapas, TDH de 8 h, 4 h e 15 h, respectivamente.

Foi constatada a produção de alcalinidade no interior do reator, indicando uma estabilidade do sistema. A concentração de ácidos voláteis também foi menor no efluente.

A primeira fase obteve melhor média de remoção, 84,9%, e a segunda fase pior média de remoção, 72,3%. Os autores justificam a esse decréscimo na remoção na segunda fase atribuído ao colapso ocorrido no sistema. A média global de remoção de DQO foi de 84,9%, para a carga orgânica volumétrica de 0,19 g.L⁻¹.d⁻¹, isto é, TDH de 8h.

Sirinukulwattana *et al.* pesquisam a eficiência do tratamento de efluente em dois reatores anaeróbios de leito fluidizado (RALF) utilizando como meio suporte grânulos de borracha.

A experiência foi dividida em duas partes, a primeira foi a partida do sistema com efluente sintético a base de sacarose , concentração de DQO de 1045 mg.L^{-1} alimentando continuamente os dois reatores RALF (1,6 L) e vazão constante de $46,8 \text{ L.d}^{-1}$ e tempo de detenção hidráulica de 0,84 h. Na segunda etapa foi mantida a vazão, e cada reator operou uma concentrações diferentes, sendo o RALF1 operando com concentração inicial de DQO 522 mg.L^{-1} e depois de 70 mg.L^{-1} e o RALF2 com concentração inicial de DQO de 174 mg.L^{-1} e após 70 mg.L^{-1} .

O resultado de eficiência de remoção de DQO para o RALF1 foi de 81,45% para primeira etapa e de 88,44% e 81,18% para as duas concentrações na segunda etapa. Para o RALF2 a eficiência de remoção de DQO foi de 96,49% para a primeira etapa e de 91,40% e 91,02% para as duas concentrações na segunda etapa.

Os autores afirmaram que os reatores com suporte de grânulos de borracha obtiveram boas eficiências, além disso, apresentam vantagens em termos de um menor tempo de retenção, o que pode poupar mais energia e simultaneamente tratar uma maior quantidade de efluente.

3.5 ENSAIOS HIDRODINÂMICOS

O conhecimento dos mecanismos hidrodinâmicos em filtros anaeróbios é fundamental para melhoria da eficiência do processo e para detecção de problemas operacionais. O conhecimento do comportamento hidrodinâmico pode ser analisado a partir de um estudo com traçadores, que consiste em obter informações sobre a distribuição do tempo de residência do fluido (DRT) que está escoando. Este parâmetro pode ser determinado por ensaios de estímulo e resposta (Figura 2) (LEVENSPIEL, 2000).

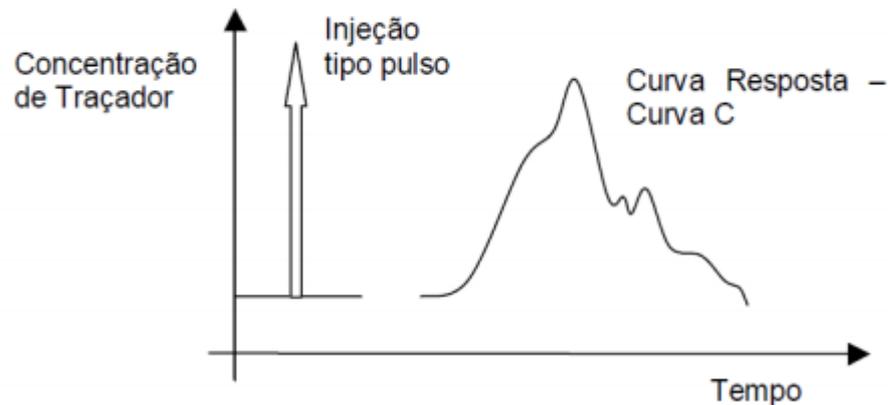


Figura 2. – Representação esquemática de um ensaio de estímulo-resposta tipo pulso.

Fonte: Sasaki, 2005.

Com as curvas obtidas pelos ensaios de estímulo e resposta da distribuição do tempo de residência (DTR) é possível conhecer o tempo de permanência das moléculas individuais do fluido que escoam no reator. A partir destas curvas, são obtidas informações como tempo médio de residência ou tempo médio de detenção hidráulica, modelo matemático que melhor descreve o comportamento hidrodinâmico do reator, conversões esperadas no reator para um dado sistema reacional com modelo cinético conhecido, problemas associados com projeto, falhas operacionais, além da identificação de anomalias do escoamento nos reatores (LEVENSPIEL, 2000).

Essas anomalias podem ser zonas mortas, canais preferenciais e/ou curtos-circuitos que podem reduzir sua eficiência.

De acordo com Binder (1973), zonas mortas reduzem os volumes efetivos dos reatores de modo que os picos de saída dos traçadores aparecem antes do previsto e com isso o TDH real é menor que o TDH teórico. Esses espaços estagnados dentro dos reatores impedem a capacidade de distribuição uniforme dos traçadores ao longo de sua altura.

Os canais preferenciais indicam os caminhos mais fáceis de serem percorridos pelo líquido e podem interferir na distribuição uniforme dos traçadores ao longo do reator, acarretando no adiantamento da resposta dos traçadores (RIBEIRO, 2007).

Segundo Sarathai *et al.* (2010), a presença dos curtos-circuitos corresponde à relação entre o primeiro aparecimento do traçador no efluente do reator e o TDH nominal, ou seja, são caminhos percorridos por partículas do fluido que resultam em tempos de detenção hidráulica nos reatores inferiores ao tempo de detenção hidráulica teórico (TDH).

Segundo Liu *et al.* (2007), com o estudo da hidrodinâmica e do grau de mistura que ocorrem em um reator é possível conhecer a extensão do contato entre substrato e a população microbiana, podendo interferir na transferência de massa e no desempenho do potencial do reator.

Um dos parâmetros importante nesse ensaio é a escolha do traçador, que deve ser quimicamente e biologicamente inerte, de fácil detecção, que possibilite elevada recuperação das massas injetadas, apresente estabilidade e segurança no manuseio. De acordo com De Nardi *et al.* (1999), a escolha errada do traçador a ser utilizado nos ensaios hidrodinâmicos pode causar erros de interpretação nos resultados das análises dos parâmetros dos modelos matemáticos utilizados, principalmente quanto ao grau de mistura do líquido dentro do reator.

De Nardi *et al.* (1999) utilizaram um reator anaeróbio horizontal de leito fixo (RAHLF) (1,9 L), preenchido com esferas de cerâmica porosa (5 cm de diâmetro). Os autores realizam testes de estímulo e resposta com os traçadores: azul de bromofenol, dextrana azul, eosina Y, mordante violeta, rodamina WT e verde de bromocresol, recomendados pela literatura como sendo os mais adequados traçadores em estudos hidrodinâmicos de bioreatores, especialmente em sistemas de tratamento de águas residuárias, e verificaram o efeito das características do traçador nas curvas de distribuição de tempo de residência (DTR).

A partir dos ensaios, os autores observaram que as características do traçador têm influência decisiva nas curvas DTR, sendo que o grau de mistura aparente observado nas respostas dos traçadores, com exceção da dextrana azul, foi atribuído à difusão do traçador nos poros do recheio do reator. O teste com dextrana azul forneceu resultados mais precisos, podendo-se afirmar que o RAHLF comporta-se como reator de escoamento predominantemente tubular.

Romero *et al.* (2011) avaliaram o comportamento hidrodinâmico de um reator anaeróbio de leito fixo *Armfield*, em escala de laboratório, com volume de 5,5 L, operado com variação de vazão de 2,29 mL.min⁻¹ a 204 mL.min⁻¹, TDH de 12 h a 48 h e mantido à temperatura de 25 °C. O reator foi alimentado com água residuária

de abatedouro de aves. Os ensaios de estímulo-resposta tipo pulso foram realizados com o traçador rodamina B.

Os autores observaram que o TDH real resultou de 12, 40, 100 e 180 h, ou seja, igual o maior do que o TDH teórico de 12, 24, 36 e 48 h, respectivamente e atribuíram este comportamento ao atraso na resposta do traçador, provavelmente devido à adsorção do traçador na biomassa. Com os resultados, os autores notaram que o reator apresentou comportamento hidrodinâmico com tendência ao fluxo de mistura completa para vazão de 0,14 a 1,68 L.h⁻¹ com equivalência de 1 a 9 reatores de mistura completa em série (N-CSTR) e de comportamento próximo de fluxo de pistão com baixa dispersão axial para maiores vazões de 6,6 a 12,24 L.h⁻¹. O coeficiente de dispersão foi de 0,49. Os autores destacaram a ocorrência do fenômeno de cauda longa, o que poderia indicar presenças de zonas estagnadas no reator.

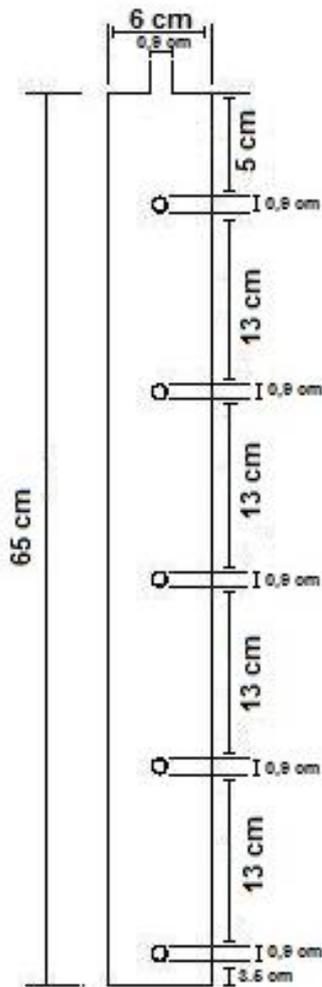
4 MATERIAIS E MÉTODOS

Neste capítulo são descritos os materiais e métodos aplicados no desenvolvimento da pesquisa. Os experimentos foram conduzidos no Laboratório de Saneamento (LABSAN) do Departamento Acadêmico de Construção Civil da Universidade Tecnológica Federal do Paraná (DACOC/UTFPR), na sede Ecoville do câmpus Curitiba.

4.1 FILTROS ANAERÓBIOS

Nesta pesquisa foram utilizados três filtros anaeróbios idênticos, sendo cada um preenchido com um material suporte diferente: carvão ativado, cerâmica de argila e borracha de pneus automotivos.

Os filtros anaeróbios de fluxo ascendente eram constituídos de um tubo cilíndrico de *plexiglass*, com diâmetro interno de 6 cm e comprimento de 65 cm, com volume total de 1,3 L. A altura do material suporte era de aproximadamente 55 cm. Os filtros possuíam uma entrada inferior para alimentação do afluente, três pontos de coleta de amostras ao longo da altura (espaçados de 13 cm a partir da base), uma saída superior no sentido (para coleta do efluente tratado), além do dispositivo para a saída do gás gerado, no topo do reator, no sentido axial (Figura 3).



a)

b)

Figura 3. Filtros de *plexiglass* - a) Esquema com as medidas; b) Da esquerda para a direita: filtros com meio suporte carvão, cerâmica de argila e borracha de pneu respectivamente. Fonte: Autoria própria, 2015.

O volume total de cada filtro é de 1,3 L, esse valor foi obtido através da subtração da massa do reator preenchido com água da massa do reator vazio. Em procedimento semelhante, a estimativa do volume útil foi obtida através da massa de cada reator preenchido com seu respectivo material suporte e água, subtraída da massa do reator preenchido apenas com o material suporte (sem água). Para a obtenção das massas foi utilizada uma balança marca Marte, modelo 2C20. Os volumes úteis resultantes foram os seguintes: 0,5 L quando preenchido com carvão ativado, 0,7 L com cerâmica de argila e 0,8 L com a borracha de pneu.

4.2 ÁGUA RESIDUÁRIA SINTÉTICA

Os filtros foram alimentados com esgoto sanitário sintético, simulando esgoto sanitário, composto por glicose como principal fonte de carbono, adaptado a partir da metodologia proposta por Del Nery (1987). Zaiat (1999) utilizou este mesmo efluente sintético para dois experimentos: avaliação de transferência de massa externa e dos parâmetros cinéticos intrínsecos; e também para testes de desempenho, em um reator anaeróbio horizontal de leito fixo. Freire *et al.* (2008) utilizaram a mesma solução para estudos fluidodinâmicos e avaliação de desempenho de reator anaeróbio de leito fluidificado, e Conceição *et al.* (2013) utilizaram esse efluente (acrescido de um corante têxtil) para avaliar o desempenho de um sistema (reator UASB seguido de adsorção) na remoção de matéria orgânica e cor.

Na Tabela 2 é apresentada a composição do esgoto sanitário sintético para concentração de matéria orgânica em termos de DQO de 500 mg.L⁻¹.

Tabela 2. Composição da água residuária sintética

Composto	Concentração (mg.L ⁻¹)	Estoque 1	Estoque 2
Glicose*	500	-	-
Uréia	31,25	X	
Sulfato de níquel	0,25	X	
Sulfato ferroso	1,25	X	
Cloreto férrico	0,125	X	
Cloreto de calico	11,75	X	
Cloreto de cobalto	0,02	X	
Óxido de selênio	0,0175	X	
Fosfato de potássio monobásico	21,25		X
Fosfato de potássio dibásico	5,425		X
Fosfato de sódio dibásico	8,35		X
Bicarbonato de sódio*	500	-	-

* A glicose e o bicarbonato são adicionados no final do preparo das soluções.

Os valores apresentados na Tabela 2 são baseados na concentração de glicose de 500 mg.L⁻¹. Para concentrações de DQO diferentes da estipulada na tabela, basta acrescentar os reagentes na proporção desejada.

O efluente foi elaborado a partir de duas soluções estoques contendo reagentes em concentração 1000 mil vezes maior, mantidas em refrigeração, sendo o estoque 2 composta pelos fosfatos e o estoque 1 com o restante dos reagentes, com exceção da glicose e do bicarbonato, adicionados somente no momento final de preparação.

Esse efluente era preparado semanalmente, em torno de 100 L, para a alimentação continua dos três filtros. Contudo se observou que havia uma degradação considerável no decorrer da semana, por isso, tomou-se o cuidado de preparar efluente novo a cada ensaio para que o valor de DQO inicial fosse o mesmo em todos os ensaios.

4.3 LODO DE INÓCULO

O inóculo utilizado no experimento foi coletado de um Reator Anaeróbio de Manta de Lodo e Fluxo Ascendente (RALF) pertencente a uma estação de tratamento de esgotos do município de Curitiba, estado do Paraná (Figura 4).

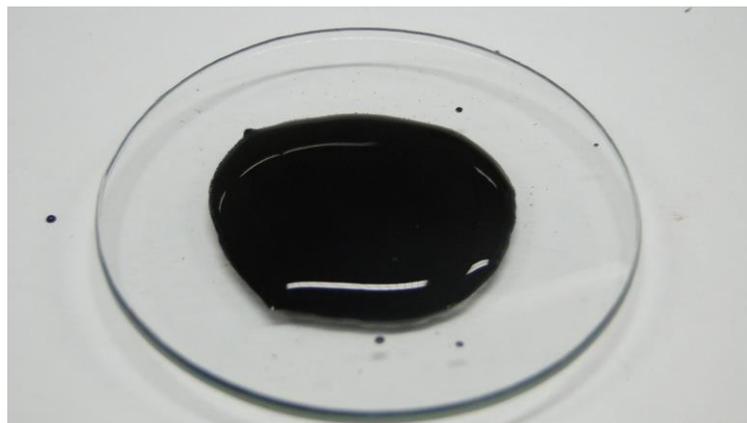


Figura 4. Amostra do lodo anaerobio.
Fonte: Aatoria própria, 2015.

Exames microbiológicos e determinações das concentrações de sólidos totais e voláteis foram realizados durante o período de inoculação para avaliar as principais características do lodo.

Os exames microbiológicos do inóculo foram realizados por microscopia óptica comum em um microscópio de epifluorescência Marca Bel (objetiva 100x) no Laboratório de Microbiologia Ambiental da UFSCar – Sorocaba, com o auxílio da Professora Dra. Iolanda Silveira Duarte, que observou e caracterizou as amostras com preparação à fresco.

As análises de sólidos totais, sólidos totais voláteis e sólidos totais fixos foram realizadas com amostras de 50 mL do lodo, de acordo com metodologia descrita no *Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater* (EATON *et al.*, 2005).

4.3 MATERIAIS SUPORTES

Foram escolhidos três matérias suportes para avaliação, sendo eles o carvão ativado granular, cerâmica de argila e borracha de pneu (Figura 5).

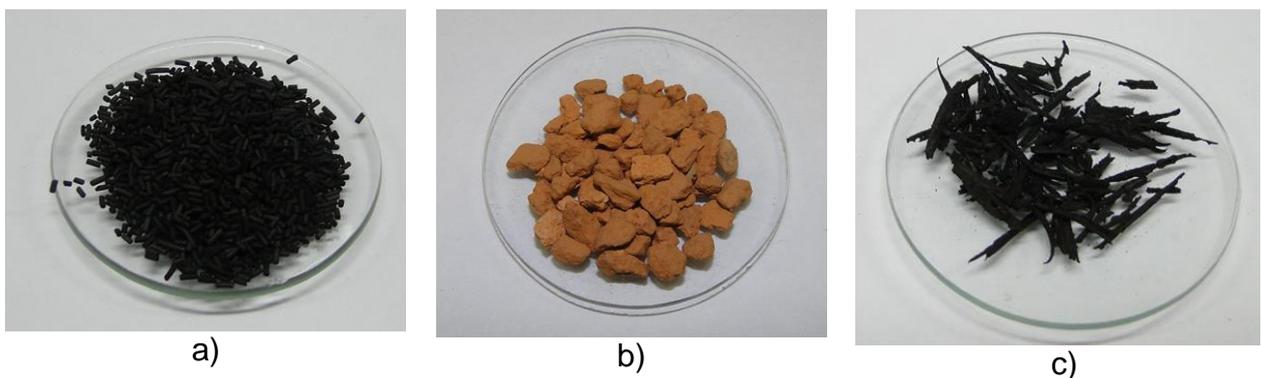


Figura 5. Materiais suportes usados: a) carvão ativado, b) cerâmica de argila e c) borracha de pneu.

Fonte: Autoria própria, 2015.

Na Tabela 3 esta apresentada a massa utilizada de cada material nos filtros, que foram obtidas através do preenchimento dos filtros com cada material, depois pesados e descontado o peso do filtro vazio.

Tabela 3. Massa utilizada de cada material nos filtros

Filtro	Massa (g)
Carvão ativado	764
Cerâmica de argila	987
Borracha de pneu	338

O carvão ativado granular foi obtido de doação da empresa Veolia Walter Solutions. A cerâmica de argila e resíduo de construção civil e a borracha de pneu e resíduo de pneu de recapagem que foram adquiridos através de doação.

O carvão ativado é um material de baixa densidade, elevada porosidade e bastante versátil, sendo utilizado tanto como material suporte em reatores biológicos, como adsorvente em estudos envolvendo tratamento de águas e águas residuárias. Em ambos os casos, com eficiência consolidada e evidenciada pela literatura (Acharya *et al.*, 2007; Freire, 2005; Tavares, 2008 e Santos, 2013). Essa característica atualmente credencia sua utilização nas pesquisas para servir como um padrão de comparação com outros materiais.

A cerâmica porosa possui custo inferior quando comparada aos outros materiais, por ser proveniente de resíduos da construção civil. Sua escolha baseou-se em resultados promissores obtidos em pesquisas recentes sobre adsorção, o que a credencia como meio suporte de reatores.

Conceição *et al.* (2013) utilizaram cerâmica de argila como material adsorvente em estudos de remoção de cor de uma solução com corante. Pelo fato da argila, em suas diferentes formas (bentonita, vermiculita, dentre outras), ser um material de comprovado potencial adsorvente, os autores corretamente presumiram que a cerâmica (obtida a partir da queima da argila a 600 °C) também manifestaria tal característica.

A borracha de pneu serviu como investigação no estudo. Esse material também é um resíduo e foi adquirido como rejeito de recapagem de pneu de caminhão. A escolha pela borracha de pneu segue o mesmo princípio da cerâmica

de argila de agregar valor a um resíduo, possibilitando reaproveitamento em oposição ao descarte. Poucos estudos são reportados na literatura sobre esta utilização, mas alguns trabalhos indicaram resultados satisfatórios (COLLAÇO, 2001; NICIURA, 2005; UMAÑA *et al.*, 2008; SANTOS *et al.*, 2010, BARROS *et al.*, 2012).

4.4 CARACTERIZAÇÃO FÍSICO-QUÍMICA DO MATERIAL SUPORTE

A caracterização físico-química dos materiais suporte foi realizada com o objetivo de correlacionar as características de cada material com a capacidade de aderência dos microrganismos e remoção de matéria orgânica.

Para a caracterização físico-química do carvão ativado, cerâmica e borracha de pneu foram determinados: pH, massa específica aparente, densidade (massa específica), módulo de finura, teor de umidade, teor de material volátil, teor de cinzas, número de iodo, distribuição granulométrica e morfologia através da visualização da partícula com MEV.

4.4.1 pH

A determinação do pH dos materiais suporte foi realizada em triplicata de acordo com procedimentos descritos na norma ASTM D 3838-80 (1999). O procedimento foi pesar 10 g do material suporte e colocar em contato com 100 mL de água deionizada. Esta suspensão foi aquecida a aproximadamente 90 °C e agitada por 15 min \pm 10 s. Em seguida, filtrou-se imediatamente a solução em papel filtro qualitativo e deixou-a esfriar até a temperatura de 50 \pm 5 °C para determinar o pH através do pHmetro da marca pHTEK, modelo PHS-3E, inicialmente calibrado com soluções tampão fosfato de pH = 4,0 e pH = 7,0.

4.4.2 Massa Específica Aparente

A determinação da massa específica aparente dos materiais suporte, também chamando de massa unitária, foi realizada em triplicata de acordo com procedimentos descritos na ABNT NBR 12076 (1991). A norma define massa unitária como a relação entre a massa do agregado lançado no recipiente e o volume deste recipiente, considerando, portanto, os vazios entre os grãos. Esta determinação se faz necessária para o correto cálculo da massa necessária para preenchimento do filtro.

O procedimento foi secar, inicialmente, massa do material suporte suficiente para encher uma proveta de 100 mL (durante o período 3 h) e uma proveta de 100 mL (durante 30 min) em estufa, a temperatura de 130 ± 5 °C. Após o resfriamento do carvão ativado e da proveta em dessecador até a temperatura ambiente, a massa da proveta foi determinada em uma balança de precisão da marca Marconi, modelo AUW220D. Preencheu-se, então, a proveta com material suporte até 100 mL (100 cm³) e novamente foi determinada sua massa. O valor obtido foi subtraído da massa da proveta para obter a massa do carvão. O fundo da proveta foi batido numa superfície de madeira até o ponto em que não acontecesse mais a compactação do material.

Anotou-se o volume correspondente ao nível ocupado pelo carvão (mL) após a compactação e procedeu-se o cálculo de densidade aparente por meio da Equação 1.

$$\rho_a = \frac{M_1 - M_2}{V} \quad \text{Equação 1}$$

Em que:

ρ_a = densidade aparente (g.mL⁻¹ ou g.cm⁻³);

M_1 = massa da proveta (g);

M_2 = massa de carvão ativado somada a massa da proveta (g);

V = volume determinado após a compactação do material (mL⁻¹ ou cm⁻³).

4.4.3 Densidade

Para determinação da densidade, ou da massa específica, dos materiais suporte utilizou-se o ensaio do Frasco de Le Chatelier (NBR NM 23:2001), usado para determinação da massa específica de materiais finos. A norma define como massa específica a massa da unidade de volume do material, considerando, portanto, apenas a massa e volume dos grãos. Este ensaio foi adotado por permitir que o ensaio seja realizado com materiais de diferentes faixas de densidade.

O procedimento, realizado em triplicada, foi o de preencher o frasco de Le Chatelier com auxílio de um funil de haste longa com querosene até a marca de 1 cm³. Colocou-se o frasco em banho de água a temperatura ambiente por 30 min para obter equilíbrio térmico com a água, uma vez que o querosene possui um alto valor de variação volumétrica em função da temperatura ambiente, e registrou-se então a primeira leitura. Pesou-se uma massa de cada material que promovesse deslocamento do líquido entre 18 cm³ e 23 cm³ e realizou-se então, a segunda leitura. A massa específica do material foi determinado pela Equação 2.

$$\rho_e = \frac{M}{V_f - V_i} \quad \text{Equação 2}$$

Em que:

ρ_e = densidade (g.mL⁻¹ ou g.cm⁻³);

M = massa do material pesado (g);

V_i = volume inicial marcado no vidro de Le Chatelier (mL⁻¹ ou cm⁻³);

V_f = volume final deslocado após inserido o material no frasco de Le Chatelier (mL⁻¹ ou cm⁻³).

4.4.4 Teor de Umidade

A determinação do teor de umidade dos materiais suporte foi realizada em triplicata e adaptada para os materiais suporte de acordo com metodologia descrita no método de secagem em estufa da norma ASTM D 2867-04 (2004).

A norma ASTM D 2867-04 estabelece que deve-se pesar de 1 a 2 g do material quando o mesmo passar em peneira de nº 50 (que corresponde à abertura de 48 *mesh* ou 0,3 mm, segundo ABNT/ASTM) e de 5 a 10 g quando o material não passar por ela.

Para os materiais testados foram pesados 5 g em béqueres de 50 mL, previamente tarados em balança analítica da marca Marconi, modelo AUW220D, e anotadas as massas dos béqueres, dos materiais suportes (amostras) e do conjunto béquer + material suporte. Em seguida, os béqueres com as amostras foram colocados na estufa a 150 ± 5 °C durante 3 h. Após este período, as amostras foram retiradas da estufa, resfriadas em dessecador com sílica gel até atingirem a temperatura ambiente e determinadas suas massas. A determinação do teor de umidade foi feita de acordo com a Equação 3.

$$TU (\%) = \frac{(C-D)}{(C-B)} * 100 \quad \text{Equação 3}$$

Em que:

TU = Teor de umidade (%);

B = Massa do recipiente (g);

C = Massa do recipiente com a amostra original (g);

D = Massa do recipiente com a amostra seca (g).

4.4.5 Teor de material volátil

A determinação do teor de material volátil dos materiais suporte foi realizada em triplicata de acordo com procedimentos descritos na norma ASTM D 5832-98 (2003). O método descrito nesta norma avalia a porcentagem de produtos voláteis, exclusivos do vapor de água, presentes no carvão ativado, que são liberados sob condições específicas do teste.

Para obtenção do teor de material volátil, primeiramente determinou-se o teor de umidade descrito no item 4.5.4, com um cadinho, previamente calcinado em mufla da marca ZEZIMAQ, modelo 2000.G, a 950 °C por 30 min e resfriado no dessecador com sílica gel. A massa do cadinho foi determinada em balança analítica de precisão da marca Marconi, modelo AUW220D. Em seguida, foi acrescentado ao cadinho tarado, aproximadamente, 1 g da amostra. O cadinho foi colocado na mufla a 950 ± 25 °C por 7 min ± 10 s. Após esse tempo, o cadinho foi retirado da mufla e resfriado no dessecador até atingir a temperatura ambiente para posterior determinação da massa em balança de precisão.

A porcentagem da perda de peso foi determinada pela Equação 4.

$$\text{Perda de peso (\%)} = \frac{(C-D)}{(C-B)} * 100 \quad \text{Equação 4}$$

Em que:

B = massa do cadinho (g);

C = massa do cadinho com amostra do material (g);

D = massa do cadinho com amostra sem materiais voláteis (g).

O teor de material volátil foi determinado pela Equação 5.

$$VM = E - F \quad \text{Equação 5}$$

Em que:

VM = teor de material volátil contido na amostra (%);

E = perda de peso (%) definida pela Equação 4;

F = teor de umidade (%).

4.4.6 Teor de cinzas

A determinação do teor de cinzas dos materiais suporte foi realizada através de uma adaptação da norma ASTM D 2866-94 (1999) em triplicata.

O método de determinação do teor de cinzas foi realizado da seguinte forma: primeiramente, quatro cadinhos foram colocados na mufla da marca ZEZIMAQ, modelo 2000.G, a 650 ± 25 °C durante uma hora. Decorrido este tempo, os cadinhos foram colocados no dessecador até atingirem a temperatura ambiente, e em seguida, foram determinadas suas massas na balança analítica. Concomitantemente, a massa de aproximadamente 9 g dos materiais suporte foram secas em estufa a 150 ± 5 °C por 3 h e, em seguida, transferidas para o dessecador até atingirem temperatura ambiente.

Depois de resfriadas, massas de aproximadamente 5 g de cada amostra dos materiais suporte provenientes da estufa foram pesadas nos cadinhos. Os cadinhos foram, então, levados novamente para a mufla a 650 ± 25 °C durante 8 h para carbonização das amostras. Após este tempo, os cadinhos foram transferidos para o dessecador para serem resfriados e, posteriormente, foram pesados. As massas determinadas foram utilizadas na Equação 6.

$$\text{Teor de cinzas (\%)} = \frac{\text{massa de sólidos restantes}}{\text{massa inicial da amostra}} * 100 \quad \text{Equação 6}$$

4.4.7 Número de Iodo

Para determinar o número de iodo nos materiais suporte foram utilizados os procedimentos descritos na ABNT NBR 12073 (1991). O método descrito por esta norma baseia-se na obtenção da quantidade em miligramas de iodo adsorvido por 1,0 g de carvão ativado pulverizado, quando a concentração do filtrado residual é 0,02 N. A metodologia descrita foi adaptada para a cerâmica porosa e para a borracha de pneu.

A metodologia consistiu em moer cerca de 10 g de cada material até que 95% passasse pela peneira ABNT nº 325 e determinar as massas. Após a moagem, massas dos materiais suporte foram secas em estufa a 130 ± 5 °C durante 3 h e, em seguida, resfriadas em dessecador até atingirem a temperatura ambiente. Após o resfriamento, foram pesadas 1 g de carvão, 10 g de cerâmica e 8 g de borracha de pneu, de acordo com dados obtidos em análises preliminares, e adicionadas a 10 mL de ácido clorídrico na proporção de 1:5, separadamente em béquers de 250 mL.

Os béqueres foram colocados sobre uma chapa aquecida por 30 s até que a mistura atingisse a ebulição. Após esse período, estes foram retirados e resfriados a temperatura ambiente.

Em seguida, foram adicionados 100 mL de solução de iodo 0,1 N em cada béquer e agitou-se durante 30 s. Os conteúdos dos béqueres foram, então, filtrados com papel filtro qualitativo.

Os primeiros 30 mL de cada volume filtrado foram rejeitados e foram retirados 50 mL do conteúdo restante, previamente homogeneizado, para serem titulados separadamente com solução de tiosulfato de sódio 0,1 N até atingirem coloração levemente amarelada. Posteriormente, foram adicionados 2 mL de solução indicadora de amido 0,5% em cada béquer e continuou-se a titulação até que a coloração azul ficasse incolor.

Finalmente anotou-se o volume total, em mL, de tiosulfato de sódio 0,1 N gasto na titulação (V_a) e realizaram-se os cálculos de acordo com as Equações 7, 8 e 9.

Na Equação 7 é determinado o número de iodo sem a correção da normalidade do filtrado residual.

$$\frac{X}{M} = \frac{A - (2,2 \times B \times V_a)}{\rho} \quad \text{Equação 7}$$

Em que:

X/M = número de iodo sem o fator de correção da normalidade do filtrado residual ($\text{mg} \cdot \text{g}^{-1}$);

A = normalidade da solução de iodo 0,1 N multiplicada pelo fator de correção da solução e por 12693;

B = normalidade da solução de tiosulfato de sódio 0,1 N multiplicada pelo fator de correção da solução e por 126,93;

V_a = volume total de tiosulfato de sódio 0,1 N gasto na titulação (mL);

ρ = massa da amostra de carvão ativado pulverizado (g).

Na Equação 8 é determinada a normalidade do filtrado residual.

$$C = \frac{N_2 \times V_a}{50} \quad \text{Equação 8}$$

Em que:

C = Normalidade do filtrado residual (N);

N_2 = Normalidade da solução de tiosulfato de sódio 0,1 N multiplicada pelo fator de correção da solução (N);

V_a = volume total da solução de tiosulfato de sódio 0,1 N gasto na titulação (mL).

Na Equação 9 é determinado o número de iodo.

$$I = \frac{X}{M} \times D \quad \text{Equação 9}$$

Em que:

M = número de iodo sem o fator de correção da normalidade do filtrado residual ($\text{mg} \cdot \text{g}^{-1}$);

D = fator de correção da normalidade do filtrado residual encontrado na tabela Anexo A presente na norma ABNT NBR 12073:1991 a partir do valor de C da Equação 8.

4.4.8 Granulometria

A composição granulométrica dos materiais suporte foi realizada segundo procedimentos descritos pela NBR NM 248 (2003). Primeiro foram pesadas 300 g de cada material suporte, que foram secas em estufa a 105 – 110 °C por aproximadamente 3 h. Após a secagem, massas dos materiais suporte foram resfriadas em dessecador até atingirem a temperatura ambiente. Após o resfriamento, as massas foram peneiradas em peneiras da série normal, previamente limpas, em ordem crescente de aberturas da base para o topo, sendo que o fundo é encaixado em sua base.

Após colocar a amostra sobre o conjunto de peneiras e tampá-las, foi promovida agitação mecânica por 8 min para promover separação e classificação prévia dos diferentes tamanhos dos grãos das amostras. Após a agitação, começando pela maior abertura, as peneiras foram destacadas removendo o material retido em cada peneira para uma bandeja identificada, escovando a tela em ambos os lados para limpá-la, sempre considerando como retido o material removido pelo lado interno e passante como o material desprendido na parte inferior.

A massa retida em cada uma das aberturas das peneiras foi registrada e foram realizados os cálculos de porcentagem retida, porcentagem retida acumulada e módulo de finura para possibilitar o traçado da curva granulométrica. A série de peneiras utilizada é apresentada na Tabela 4.

Tabela 4. Série de peneiras de abertura normal

ASTM	MESH	Abert (mm)
3/8"	-	9,5
1/4"	-	6,3
4	4	4,75
8	8	2,36
16	14	1,18
30	28	0,6
50	48	0,3
100	100	0,15

O cálculo das porcentagens e do módulos de finura dos materiais de suporte também seguiu as recomendações da NBR NM 248 (2003).

Na NBR NM 248 (2003) são apresentados métodos para cálculo do módulo de finura (MF) que corresponde a soma das porcentagens retidas acumuladas em massa de um agregado, nas peneiras da série normal, dividida por 100. Este módulo é comumente utilizado para avaliar de forma quantitativa a finura dos grãos, pois varia com a curva granulométrica.

O modulo de finura é um número proporcional à área compreendida sobre a curva granulométrica e costuma ser um parâmetro para classificação de agregados

e depende, portanto, dos diâmetros dos grãos e suas distribuições (Figura 6).

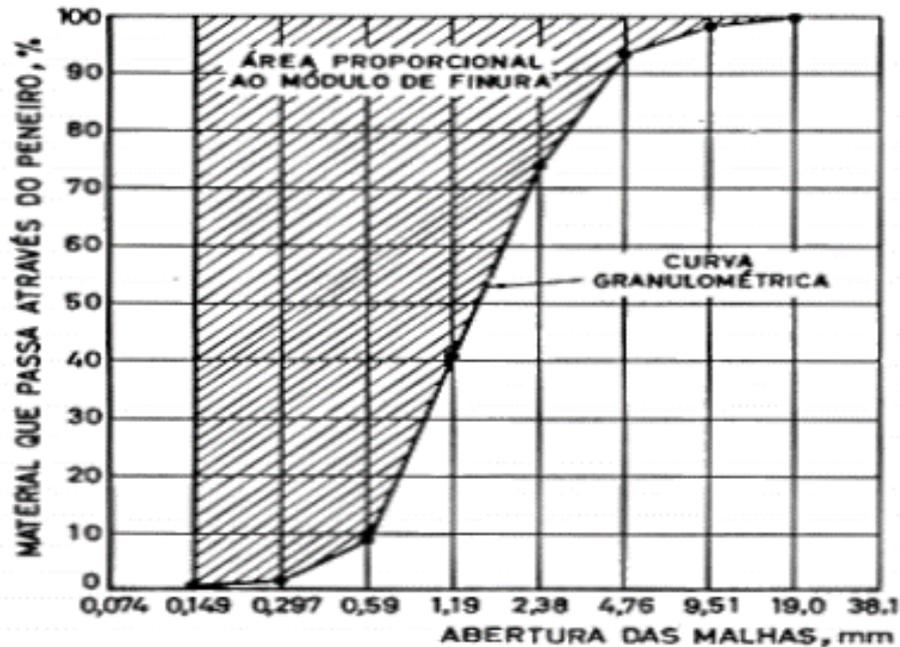


Figura 6. Exemplo de representação do módulo de Finura (Coutinho, 1988)

4.4.9 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)

Ainda na fase de caracterização dos materiais foi realizado a MEV, essa análise foi repetida depois do material ser usado como recheio do filtros, por isso, os materiais serão denominados de partículas inertes quando naturais e de biopartículas com a formação do biofilme, essa denominação também foi utilizado por Freire (2005).

A MEV foi realizada nos materiais suporte e nas partículas com biomassa aderida após 180 dias de operação dos reatores. Os materiais suporte foram previamente secos com bomba a vácuo por 8 h.

As partículas com biomassa aderida foram fixadas em solução de glutaraldeído 2,5% em tampão fosfato 0,1 M (pH 7,3) por período mínimo de 12 h, a temperatura de 4 °C, aproximadamente.

Após a fixação, o material foi desidratado em uma série gradativa de álcool etílico em diversas concentrações (50%, 60%, 70%, 80%, 90%, 95% e 100%, v/v), permanecendo por 10 min em cada concentração. Repetiu-se a desidratação em

álcool 100% por mais duas vezes. Após a desidratação, as amostras foram colocadas em estufa a 30 °C durante 3 h.

Antes de serem analisadas, as amostras foram fixadas nos *stubs* com fitas adesivas de dupla face de carbono (Figura 7a) e em seguida foram metalizadas no metalizador Quorum, modelo Q150RES (Figura 7b,c).



a)



b)



c)



d)

Figura 7. Procedimentos de MEV: a) Amostras presas na fita de carbono e fixadas no “stub”; b) amostras metalizadas; c) metalizador Quorum, modelo Q150RES; d) microscópio Zeiss modelo EVO/MAI 15

Após esse procedimento, as amostras foram levadas ao microscópio Zeiss modelo EVO/MAI 15 (Figura 7d) e foram feitas as imagens com aproximação de 5000 vezes (5 kx) e 10000 vezes (10 kx).

As amostras para a MEV foram coletadas e preparadas na véspera da análise. As análises foram realizadas no Laboratório do Departamento Acadêmico de Mecânica da UTFPR, câmpus Curitiba.

4.4.10 Área superficial, volume, tamanho dos poros e porosidade

Os parâmetros área superficial, volume, tamanho dos poros e porosidade dos materiais suporte foram determinados no Laboratório de Catálise do Departamento de Engenharia Química da Universidade Estadual de Maringá. As análises foram realizadas no Analisador de área superficial e volume de poros NOVA1200 – QuantaChrome, com auxílio do manual do usuário NOVAWin *user manual* para a conduta dos experimentos e o programa Quantachrome™ NovaWin - *Series Windows - Based Operating and Data Analysis Software*. Para a análise da superfície empregou-se o método de BET (Brunauer, Emmett, Teller) e para os cálculos das áreas e dos volumes foi utilizado o método de BJH (Barrett, Joyner-Halenda).

Este método é utilizado para medir a área de superfície específicas dos sólidos a partir da análise das isotermas de adsorção de nitrogênio nos poros à temperatura de nitrogênio líquido. Além disso, também é permitida a avaliação do volume de poros e distribuição de tamanho de poros (SING *et al.*, 1985).

4.5 INOCULAÇÃO DOS REATORES

O lodo foi imobilizado nos filtros nos materiais suporte de acordo com metodologia proposta por Zaiat *et al.* (1994). Os meios suportes foram colocados em recipientes contendo lodo até que ficassem totalmente encobertos (aproximadamente 1 L de lodo) durante 24 h. Após esse período, foi realizado descarte do lodo excedente e os materiais foram colocados no interior dos reatores.

4.6 PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL

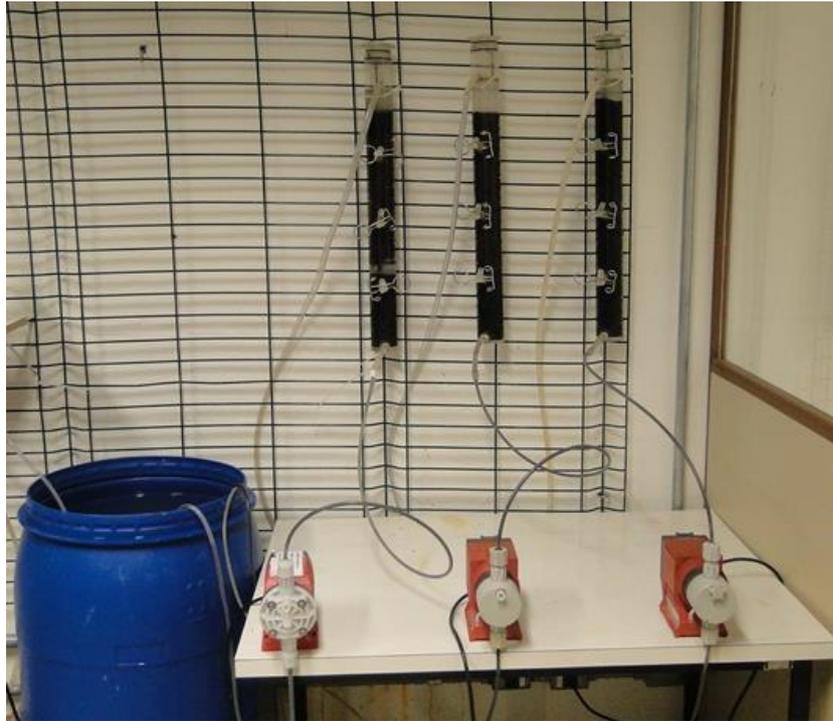
O aparato experimental, composto de 3 filtros anaeróbios preenchidos com carvão ativado, cerâmica de argila e borracha de pneu, foi afixado na sala de reatores do Laboratório de Saneamento do câmpus Curitiba, sede Ecoville (Figura 8).

Os filtros anaeróbios foram colocados em operação no dia 17 de outubro de 2013. A água residuária sintética com DQO de aproximadamente 500 mg.L⁻¹, armazenada em um reservatório com capacidade de 100 L, foi conduzida aos reatores por meio de bomba dosadora tipo pistão com fluxo em pulso da marca ProMinent, modelo Conb 1201(Figura 8).

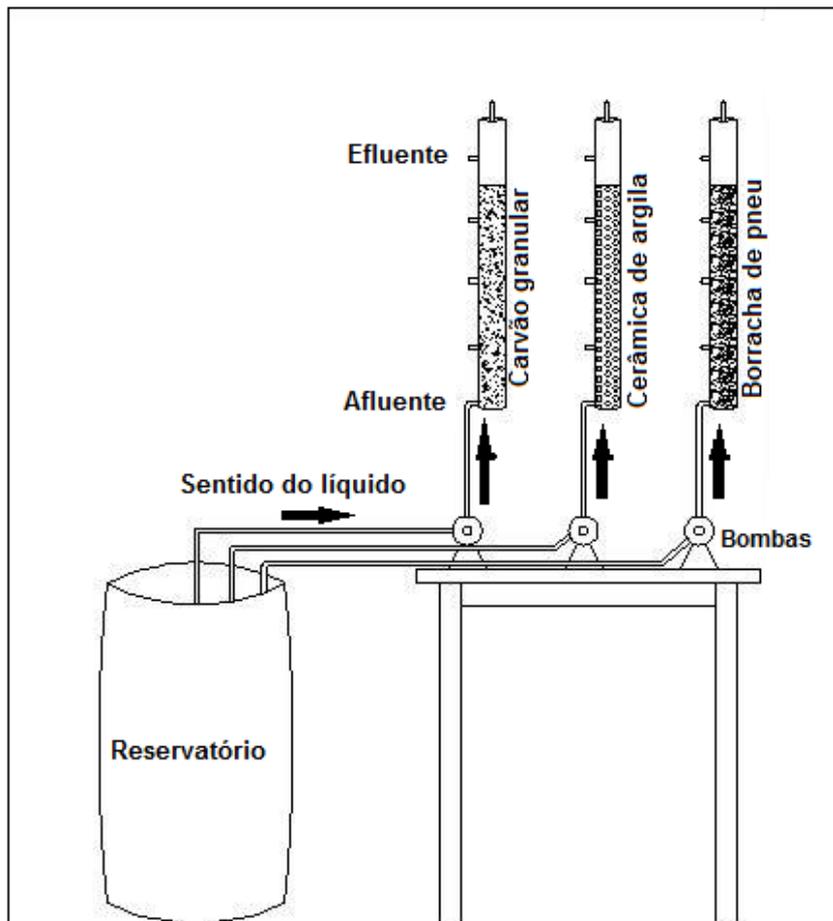
Inicialmente, a vazão de alimentação foi estabelecida tal que resultasse em um tempo de detenção hidráulica de 12 h. As mudanças nas condições de entrada dos reatores foram estabelecidas sempre após a verificação do estagio de equilíbrio dinâmico aparente (EEDA). Na Tabela 5 estão apresentados os valores dos parâmetros operacionais estabelecidos na entrada.

Tabela 5. Valores dos Parâmetros Operacionais

Material	Etapa	TDH (h)	Vazão (L.h ⁻¹)	Período de operação (dias)
Carvão Ativado	Inicial	12	0,04	0 a 58 ^o
	I	8	0,06	59 a 137 ^o
	II	4	0,12	138 ^o a 215 ^o
Cerâmica de Argila	Inicial	12	0,06	0 a 58
	I	8	0,09	59 a 137 ^o
	II	4	0,18	138 ^o a 215 ^o
Borracha de Pneu	Inicial	12	0,07	0 a 58 ^o
	I	8	0,10	59 a 137 ^o
	II	4	0,20	138 ^o a 215 ^o



a)



b)

Figura 8. Foto do aparato experimental (a) e esquema do aparato experimental com detalhes (b).
Fonte. Própria autoria, 2014.

Na etapa inicial ocorreu a inoculação dos filtros em regime de batelada, com duração de 24 horas. Após esse período, a operação foi em regime contínuo com TDH de 12 horas, sendo as vazões são distintas para cada filtro devido o volume útil ocupado ser diferente, os filtros foram alimentado com efluente sintético e monitorado até que se atingisse o EEDA. Nas outras etapas a vazão foi sendo aumentada gradativamente para que os filtros fossem operados com TDH de 8 h e 4 h, mas sem variações bruscas no sistema.

A Etapa I foi operada com TDH de 8 h e monitorada até que se atingisse o EEDA, no 82º dia de operação. Os filtros foram avaliados através de perfis temporais (duração diária 0 – 24 h) e perfis ao longo da altura dos filtros, sendo três temporais e três espaciais, intercalando com ensaios hidrodinâmicos, essa etapa durou até o 137º dia.

A Etapa II iniciou no 138º dia de operação com TDH de 4 h, foi monitorada até que atingisse o EEDA, no 156º dia de operação. Foram avaliados da mesma maneira citada na Etapa I.

O desempenho e estabilidade dos filtros foram verificados através dos parâmetros pH, alcalinidade total, alcalinidade a bicarbonato, ácidos voláteis e DQO em amostras do afluente e efluente, de acordo com metodologias apresentadas na Tabela 5.

Nos perfis temporais foram coletadas amostras em coletor automático (ISCO 6712) do afluente e efluente de cada filtro em intervalos de 3 h, durante período total de 24 h para determinação dos mesmos parâmetros do monitoramento do desempenho e estabilidade. As análises, em duplicata, corresponderam aos mesmos parâmetros avaliados no monitoramento de rotina do reator, descritos no tópico anterior e referenciados na Tabela 6.

Tabela 6. Parâmetros analisados, seus respectivos método de análise, metodologia e a referência utilizada.

Parâmetros	Método de Análise	Método N°	Referência
Temperatura do líquido (°C)	-	-	-
pH	Potenciométrico	4500_H ⁺	Eaton <i>et al.</i> (2005)
Alcalinidade Total (mgCaCO ₃ .L ⁻¹)	Titulométrico	-	Ripley <i>et al.</i> (1986)
Alcalinidade Parcial (mgCaCO ₃ .L ⁻¹)	Titulométrico	-	Ripley <i>et al.</i> (1986)
Alcalinidade Intermediária (mgCaCO ₃ .L ⁻¹)	Titulométrico	-	Ripley <i>et al.</i> (1986)
Alcalinidade a Bicarbonato (mgCaCO ₃ .L ⁻¹)	Titulométrico	-	Ripley <i>et al.</i> (1986)
Ácidos voláteis (mgHAc.L ⁻¹)	Titulométrico	-	Dillalo & Albertson (1961)
DQO (bruta e filtrada) (mgO ₂ .L ⁻¹)	Espectrofotométrico	5220_D	Eaton <i>et al.</i> (2005)

Além dos perfis de amostragem temporal foram realizados perfis espaciais ao longo da altura dos filtros, com coleta de amostras do afluente, efluente e dos pontos intermediários de cada filtro. Na Figura 9 é apresentada a nomenclatura para identificação dos pontos de coleta em cada filtro.

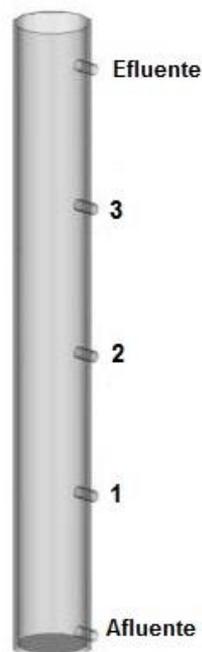


Figura 9. Nomenclatura das amostra dos pontos de coleta.
Fonte: Autoria própria, 2015.

Os resultados dos perfis de amostragem temporal e espacial, obtidos em todas as fases ao longo da operação dos filtros foram empregados para demonstração do comportamento do sistema e serviu para comparar os filtros com cada material suporte.

4.7 ENSAIOS HIDRODINÂMICOS

4.7.1 Descrição dos ensaios

Para avaliar o comportamento hidrodinâmico dos filtros anaeróbios de leito fixo foram realizados ensaios de estímulo-resposta tipo pulso com o traçador eosina Y, após os mesmos terem alcançado o estado de equilíbrio dinâmico aparente. Os ensaios hidrodinâmicos foram realizados das duas etapas operacionais, sendo 3 ensaios para cada filtro, totalizando 9 ensaios.

Os ensaios hidrodinâmicos foram realizados com vazão afluyente de 0,08; 0,09 e 0,11 L.h⁻¹ para o carvão ativado, cerâmica de argila e borracha de pneu, respectivamente e tempo de detenção hidráulica (TDH) de aproximadamente 8 h.

As massas moleculares, as massas aplicadas e as concentrações de eosina Y são apresentadas na Tabela 7.

Tabela 7. Características da solução do traçador eosina Y no ensaio de estímulo-resposta.

Material	Perfil	Massa Molecular (g.mol ⁻¹)	Massa aplicada do traçador (mg)	Concentração do traçador (mg.10 mL ⁻¹)
Cerâmica de argila	I	692	20,14	2,01
	II	692	20,57	2,06
	III	692	20,08	2,01
Borracha de Pneu	I	692	20,19	2,02
	II	692	20,65	2,07
	III	692	20,20	2,02

Em cada ensaio o tempo de injeção foi de aproximadamente 10 s, e após a injeção do traçador foram feitas coletas das amostras do efluente de cada filtro em

intervalos de 30 min com utilização de um coletor automático de amostras da marca ISCO série 6772.

O tempo total de duração dos ensaios foi determinado de tal forma que as amostras fossem coletadas pelo menos três vezes o TDH teórico de 8 h.

Para determinação da concentração do traçador nas amostras do efluente, foi utilizado o método colorimétrico de leitura de absorvância, realizado em espectrofotômetro Hach uv-vis, modelo DR/5000, com comprimento de onda de 516 nm para a eosina Y.

Na Tabela 8 pode ser observado um resumo das definições das variáveis empregadas nos modelos teóricos uniparamétricos para obtenção da curva de distribuição do tempo de residência hidráulica (E_θ) em função do tempo adimensional (θ).

Tabela 8. Definição das variáveis para a obtenção da curva de distribuição do tempo de residência hidráulica (E_θ) em função do tempo adimensional(θ)

Variáveis	Definição	Significado
E_i	$\frac{C_i}{S}$	Curva de distribuição da idade de saída do traçador
S	$\sum C_i \cdot \Delta t_i$	Área sob a curva de distribuição
t_R	$\frac{\sum t_i \cdot C_i \cdot \Delta t_i}{\sum C_i \cdot \Delta t_i}$	Tempo médio de residência obtido da curva
θ	$\frac{t}{t_R}$	Tempo Adimensional
E_θ	$t_R \cdot E_i$	Curva de distribuição do tempo de detenção hidráulica
σ^2	$\frac{\sum t_i^2 \cdot C_i \cdot \Delta t_i}{\sum C_i \cdot \Delta t_i} - t_R^2$	Variância
σ_θ^2	σ^2 / t_R^2	Variância Adimensional

As curvas experimentais da variação de concentração dos traçadores ao longo do tempo, $C(t)$, foram normalizadas (área sobre a curva igual a 1) de acordo com Levenspiel (2000), resultando em curvas de distribuição do tempo de residência hidráulica ($E\theta$) em função do tempo adimensional (θ). Após a normalização, foi possível calcular a variância para cada ensaio (σ_θ^2).

O ajuste das curvas experimentais de distribuição do tempo de detenção hidráulica em função do tempo adimensional foi realizado com base nos modelos teóricos uniparamétricos de dispersão de pequena (PD) e de grande intensidade (GD) e de tanques de mistura completa em série (N-CSTR) (Tabela 9).

Tabela 9. Modelos teóricos uniparamétricos de dispersão, pequena intensidade (PD), grande intensidade (GD) e tanques em séries (N-STR)

Modelo	Parâmetro	Equação
Dispersão de pequena intensidade	$\sigma_\theta^2 = 2\left(\frac{D}{u.L}\right)$	$E_\theta = \frac{1}{2\sqrt{\pi(D/u.L)}} \exp\left[-\frac{(1-\theta)^2}{4(D/u.L)}\right]$
Dispersão de grande intensidade (tanque aberto)	$\sigma_{\theta,ta}^2 = 2\left(\frac{D}{u.L}\right) + 8\left(\frac{D}{u.L}\right)^2$	$E_{\theta,ta} = \frac{1}{2\sqrt{\pi(D/u.L)}} \exp\left[-\frac{(1-\theta)^2}{4\theta(D/u.L)}\right]$
Tanques de mistura completa em série	$N = \frac{1}{\sigma_\theta^2} = \frac{\bar{\theta}_h^2}{\sigma^2}$	$E_\theta = \frac{N(N.\theta)^{N-1}}{(N-1)!} e^{-N.\theta}$

Fonte: ADAPTADO DE LEVENSPIEL (2000).

Os modelos de dispersão representam o comportamento do filtro avaliado por um reator de fluxo pistonado no qual ocorre dispersão axial do escoamento. Nesse modelo, o escoamento do fluido ocorre de forma ordenada através do filtro, ou seja, não há mistura ou difusão ao longo do caminho de escoamento.

O modelo de tanques em série simula o comportamento do filtro avaliado pelo número (N) de reatores de mistura completa (ideais) em série. A mistura completa indica que o conteúdo está agitado e uniforme em todo o reator, ou seja, a corrente de saída (efluente) tem a mesma composição que o fluido no interior do reator. Essas características podem ser verificadas pelos parâmetros D (ou D/uL) para os modelos de pequena e grande dispersão ou pelo número (N) de reatores de

mistura completa em série para o modelo N-CSTR. A estimativa desses parâmetros foi realizada pela variância dos dados de resposta apresentados na Tabela 9.

Com os resultados dos perfis hidrodinâmicos foram feitas comparações para avaliar o comportamento dos filtros preenchidos com diferentes materiais suporte e a influência destes materiais no escoamento do fluido.

4.7.2 Anomalias no comportamento hidrodinâmico dos reatores

O volume de zonas mortas foi calculado de acordo com metodologia reportada por Peña *et al.* (2006), com base nos valores de TDH teórico e real obtido a partir dos ensaios hidrodinâmicos e do volume total dos filtros.

A presença de curtos-circuitos foi verificada pela relação entre o tempo do primeiro aparecimento do traçador no efluente do reator e o TDH teórico de acordo com Thackston (1987) e Sarathai *et al.* (2010).

A eficiência hidráulica reflete o volume efetivo e o número de tanques de mistura completa em série e foi calculada de acordo com Persson *et al.* (1999) e Sarathai *et al.* (2010).

As equações necessárias para o cálculo do volume de zonas mortas, presença de curto-circuitos e determinação da eficiência hidráulica estão descritas na Tabela 10.

Tabela 10. Equações para determinação da presença de zonas mortas, curtos-circuitos e eficiência hidráulica

Anomalias	Equações	Significado
Volume de zonas mortas	$\beta = \frac{TDH_r}{TDH_t}$ $V_a = V_t \times \beta$ $V_d = V_t - V_a$	β = relação entre o TDH real (h) e o TDH teórico (h); V_a = volume ativo do reator (m ³); V_t = volume total do reator (m ³); V_d = volume de zonas mortas (m ³).
Presença de curtos-circuitos	$\psi = \frac{\tau_k}{\tau_r}$	Ψ = presença de curto-circuitos; τ_k = tempo em que ocorre pico da concentração (h); τ_r = TDH real (h).
Eficiência Hidráulica	$\lambda = Ve \left(1 - \frac{1}{N}\right)$	λ = eficiência hidráulica; V_e = volume efetivo (m ³); N = número de tanques CSTR em série.

4.8 AVALIAÇÃO ESTATÍSTICA

Para verificar a homogeneidade e normalidade dos dados para o efluente dos filtros, aplicou-se o teste de Lilliefors, tomando-se a amostragem de cada filtro e depois de cada fase como repetições. Considerando que todos os parâmetros apresentaram $p < 0,05$ pode-se afirmar que eles não possuem distribuição normal por isso deve ser usado um teste não paramétrico para verificar estas diferenças.

Posteriormente, procedeu-se a análise de variância pelo teste de Kruskal-Wallis ($n > 20$), em nível de 5% de probabilidade, isto é, 95% de confiança, para verificar as diferenças significativas entre os recheios e entre as etapas operacionais. Caso haja diferença estatísticas, utiliza-se o método de Dunn para determinar quais destes grupos são diferentes. As análises estatísticas foram feitas utilizando o programa BioEstat 5.3.

5 RESULTADOS E DISCUSSÃO

5.1 CARACTERIZAÇÃO FÍSICO-QUÍMICA DOS MEIOS SUPORTES

Na literatura são reportados diversos estudos de caracterização físico-química de materiais usados para diversos fins, como por exemplo: adsorção ou como meio suporte em processos de tratamento.

Na Tabela 11 são apresentados os resultados médios e os valores de desvio padrão da caracterização físico-química de amostras do carvão ativado, cerâmica de argila e borracha de pneu.

Tabela 11. Valores médios e desvio padrão dos resultados das análises físico-químicas de caracterização do Carvão Ativado, Cerâmica de argila e Borracha de Pneu.

Parâmetros	N	Carvão Ativado	Cerâmica de Argila	Borracha de Pneu
pH	3	6,7 ± 0,08	6,7 ± 0,07	7,4 ± 0,16
Massa Especifica Aparente (g.cm ⁻³)	3	0,63 ± 0,01	0,96 ± 0,02	0,38 ± 0,01
Densidade (g.cm ⁻³)	3	1,27 ± 0,01	2,44 ± 0,3	1,16 ± 0,2
Módulo de finura	3	2,98 ± 0,01	4,98 ± 0,01	4,12 ± 0,01
Teor de Umidade (%)	3	49 ± 0,01	4 ± 0,02	17 ± 0,04
Teor de Material Volátil (%)	3	51 ± 0,03	11 ± 0,01	78 ± 0,02
Teor de cinzas (%)	3	5,89 ± 0,27	0,31 ± 1,69	-
Número de lodo (mg.g ⁻¹)	3	665,86 ± 0,01	-	140,79 ± 0,02
Porosidade (%)	3	86	78	-

*N= número de amostras

Na Tabela 11 é possível notar que os valores de pH do carvão ativado granular e da cerâmica de argila foram similares e iguais a 6,7 ± 0,08 e 6,7 ± 0,07, respectivamente.

Valix *et al.* (2004) obtiveram valores similares aos encontrados nesta pesquisa para o carvão ativado e afirmaram que a natureza química das superfícies de carbono são inferidas a partir da acidez ou do pH do carbono. Os autores obtiveram valores de pH entre 6,4 e 7,4 em carvões vegetais do bagaço de cana ativados de formas diferentes, o que conferiu superfícies fracamente ácidas ou

básicas a estes materiais. De acordo com os autores, estas propriedades mais básicas tornam estes carbonos altamente adequados na adsorção de efluentes em fase líquida.

Os valores do pH do carvão ativado granular também foram similares aos verificados por Garg *et al.* (2004) que obtiveram pH na faixa de 6,5 a 7,5 com carvão vegetal de casca de coco. Kalderis *et al.* (2008) notaram valores inferiores para dois tipos de carvão vegetal, sendo 5,3 para casca de arroz e 5,9 para bagaço de cana.

Os valores do pH da cerâmica de argila ($6,7 \pm 0,07$) foram diferentes dos obtidos por Santos (2002) que variaram de 9,0 a 9,8 na adsorção de solução contendo cobre (II). Dabare e Svinka (2014) verificaram variação de 6,2 a 10,2 no pH de quatro tipos de cerâmicas de argila porosas.

O valor de pH para borracha de pneu foi de $7,4 \pm 0,16$. Esse parâmetro não é comumente avaliado por outros autores para esse material, mas de acordo com Hermenegildo *et al.* (2013), os componentes da borracha de pneu conferem características neutras ou levemente alcalinas a esse material.

Dependendo da superfície do material, ou seja, se esta é básica ou ácida, pode-se determinar suas propriedades adsorptivas e também suas reações de decomposição (BANSAL; GOYAL, 2005).

De acordo com o conceito descrito na norma NBR 12076 (1991) define-se como massa específica aparente a relação entre a massa do material no recipiente e o volume deste recipiente, considerando, portanto, os vazios entre os grãos. Sendo assim, valor da massa específica do material pode auxiliar na determinação da quantidade de material necessária para preenchimento do filtro.

Já a densidade, ou massa específica, que é definido pela NBR NM 23 (2001) como massa da unidade de volume do material, considerando, portanto, a massa e volume dos grãos incluindo os poros. Este valor obtido pode auxiliar na área em que poderá haver formação do biofilme.

Para Santos (2005) a massa específica aparente do meio suporte refere-se principalmente à questão estrutural do filtro biológico, e a densidade do meio suporte está relacionada com a área de contato entre o líquido e o biofilme formado.

Os valores encontrados para massa específica aparente e densidade do carvão ativado granular foram de $0,63 \pm 0,01 \text{ g.cm}^{-3}$ e $1,27 \pm 0,01 \text{ g.cm}^{-3}$, respectivamente, diferente dos obtidos por Zago (2010) de 0,28 a $0,53 \text{ g.cm}^{-3}$ e de 1,77 a $1,90 \text{ g.cm}^{-3}$ na caracterização de carvões vegetais para adsorção de

saxitoxina. González *et al.* (2014) verificaram densidade variando de 0,14 a 0,55 g.cm⁻³ em carvão ativado vegetal a base de bambu.

Stets (2008) obteve densidade de 1,66 g.cm⁻³, inferior ao valor obtido neste trabalho de 2,44 ± 0,02 g.cm⁻³ para cerâmica de argila em filtro biológico.

Alcântara *et al.* (2008) verificaram valores de densidade variando de 1,8 a 3,5 g.cm⁻³ para diferentes cerâmicas de argila. Han *et al.* (2009) notaram valor de massa aparente específica de 2,51 g.cm⁻³ e de densidade de 1,89 g.cm⁻³, para cerâmica de argila comercial. Estes autores verificaram valores próximos dos obtidos neste trabalho.

A densidade aparente e a densidade relativa da borracha de pneu resultaram em 0,38 ± 0,01 g.cm⁻³ e 1,16 ± 0,2 g.cm⁻³, respectivamente. Estes valores foram similares aos verificados para massa específica aparente por Collaço (2006) de 0,5 g.cm⁻³ como meio suporte em leitos cultivados e para densidade por Barros (2009) de 1,14 g.cm⁻³ como meio suporte em um reator anaeróbio de leito fluidizado. Sirinukulwattana *et al.* (2013) caracterizaram borracha de pneu para utilização em reatores e obtiveram densidade de 1,2 g.cm⁻³, valor similar ao obtido neste trabalho.

Há importância na remoção da umidade dos materiais suporte e devido as moléculas de água ocuparem a superfície ativa do sólido, reduzindo a adesão e a atividade microbiana. Por isso após a análise é possível identificar a necessidade de secar o material para sua utilização.

Os valores de teor de umidade foram 49 ± 0,01%, 4 ± 0,02% e 17 ± 0,04% para carvão ativado, cerâmica de argila e borracha de pneu, respectivamente. Os valores estão diretamente ligados a forma de armazenamento e clima local, pois essa análise tem o intuito de demonstrar a característica do material no momento da determinação do parâmetro.

Outros autores obtiveram valores distintos do teor de umidade, como Loureiro (2012) que verificou 14,5% na amostra de carvão vegetal granular a base de casca de coco; Zago (2010) que notou variação de 7,86 a 10,96% em carvões vegetais; e Kalderis *et al.* (2008) que obtiveram variação de 4,2 e 6,1% em carvão vegetal de bagaço de cana e casca de arroz, respectivamente.

Nas cerâmicas de argila analisadas por Santos (2002), os valores do teor de umidade variaram de 4,4 a 8,5%. Niciura (2005) obteve teor de umidade de 1,02% em borracha de pneu utilizado como meio suporte em um reator anaeróbio de leito expansível.

Os parâmetros físicos que afetam diretamente o teor de material volátil são área superficial específica e distribuição de porosidade. Elevados valores de teor de material volátil geralmente significam valores baixos de área superficial específica (GONTIJO, 1996).

O material com maior teor de material volátil foi o borracha de pneu ($78 \pm 0,02\%$), seguido do carvão ativado ($51 \pm 0,03\%$) e da cerâmica de argila ($11 \pm 0,01\%$). Zago (2010) utilizou carvões vegetais com teor de material volátil variando de 6,54 a 11,97%, diferente do obtido neste trabalho.

Choi *et al.* (2014) obtiveram valores de teor de material volátil de $73,9 \pm 0,66\%$ em resíduos de borracha de pneu oriundos de uma empresa de reciclagem de pneus na Coreia, similares aos obtidos neste trabalho.

Os valores obtidos para o teor de cinzas foram de $5,89 \pm 0,27\%$ e $0,31 \pm 1,69\%$ para carvão ativado e cerâmica de argila, respectivamente. Não foi possível determinar esse parâmetro para as amostras de borracha de pneu devido à temperatura de $950\text{ }^{\circ}\text{C}$ da mufla que é estabelecida na metodologia. Pois a queima da borracha de pneu a essa temperatura libera componentes tóxicos como metais pesados e dioxinas e o laboratório não possuía equipamentos necessários para exaustão desses gases.

De acordo com Brandão (2006) essa análise fornece uma indicação do teor de matéria orgânica, pois por meio do aquecimento, as substâncias voláteis que se decompõem pelo calor são eliminadas e a matéria orgânica transformada em CO_2 , H_2O , dentre outros compostos.

Loureiro (2012) obteve 11,03% de teor de cinzas em amostras de carvão ativado, o que indica maior teor de matéria orgânica presente na amostra do que no carvão ativado utilizado neste trabalho. Kalderis *et al.* (2008) notaram teor de cinzas de 25,7% para bagaço de cana e 36,5% para carvão vegetal a base de casca de arroz. Valix *et al.* (2004) verificaram valores de teor de cinzas variando de 10,4 a 61,1% para carvão vegetais com diferentes tipos de ativação.

De acordo com Jaguaribe *et al.* (2005), o valor admissível para comercialização de carvões ativados comerciais deve ser de até 15% do teor de cinzas. Todos os materiais estudados apresentam valores inferiores ao recomendado.

Os valores do número de iodo do carvão ativado e da borracha de pneu resultaram em 665,9 e 140,8 mg/g, respectivamente. Industrialmente e em vários

setores de produção, o número de iodo é utilizado como indicador padrão da capacidade de adsorção para diferentes espécies químicas (MEDEIROS, 2001). Ikeno (2013) e Loureiro (2012) obtiveram valores similares de 660 e 575,4 mg/g, respectivamente, para carvão vegetal ativado, valores bem semelhantes aos obtidos nesse trabalho.

De acordo com González *et al.* (2014), o número de iodo está relacionado com a porosidade do carvão ativado e é definido como a quantidade de iodo em mg adsorvido por 1 g de carbono, isso devido à mobilidade dos íons de iodo para os canais porosos com o tamanho tão pequeno como a molécula de iodo. Estes autores indicaram que o número de iodo pode ser usado também como uma estimativa da área superficial de carvão ativado com boa precisão e obtiveram número de iodo de 1700 mg.g^{-1} para carvões vegetais a base de bambu.

A molécula de iodo possui tamanho de aproximadamente $0,27 \text{ }\mu\text{m}$, permitindo a penetração nos microporos que possuem diâmetros menores que $2 \text{ }\mu\text{m}$. Assim, esta propriedade é associada à quantidade de microporos disponíveis (BESTANI, 2008).

Hirasawa *et al.* (2003) concluíram que uma propriedade importante na adesão microbiana é a porosidade do materiais ao estudarem a adesão microbiana em quatro materiais diferentes (cerâmica porosa, polietileno, carvão ativado e espuma de poliuretano) e afirmaram que o carvão vegetal é um material poroso e que possui cavidades em sua superfície.

A porosidade obtida para carvão ativado e cerâmica de argila e foi de 86% e 78%, respectivamente. O resultado da borracha de pneu não foi possível determinar com a metodologia utilizada neste trabalho.

Fernandes *et al.* (2013) avaliaram a produção de hidrogênio em três reatores de leito fixo preenchidos com carvão vegetal com porosidade de 42%, cerâmica de argila com porosidade de 54% e polietileno não poroso. O carvão utilizado pelos autores possui metade da porosidade do material estudado neste trabalho.

Han *et al.* (2009) obtiveram porosidade de 25% para cerâmica de argila comercial utilizada em um filtro biológico de fluxo ascendente em escala de bancada com volume de 3 L.

Os valores recorrentes na literatura para porosidade da borracha de pneu são: Niciura (2001) utilizou borracha de pneu com porosidade de 14,7 % em reatores de leito expansível tratando esgoto doméstico e Miguel *et al.* (1998) notaram

porosidade de 42% em borracha de pneu pirolisada a 500 °C usada na adsorção de corantes.

A caracterização granulométrica é utilizada para determinar o tamanho das partículas dos materiais, uma vez que o tamanho da partícula pode interferir nos processos de adsorção, velocidade de escoamento, colmatação do leito e na fluidodinâmica dos filtros.

Na Figura 10 são apresentados os resultados dos ensaios de granulometria para os materiais suporte carvão ativado, cerâmica de argila e borracha de pneu.

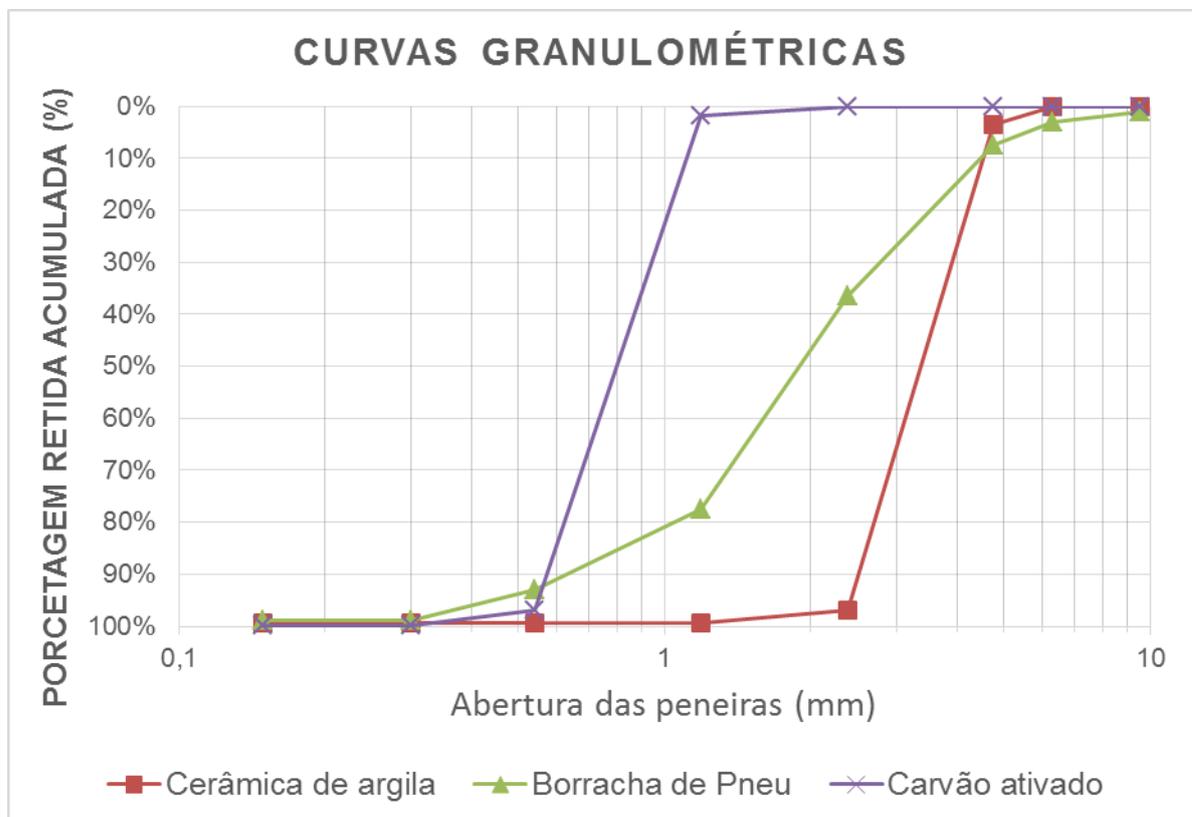


Figura 10. Distribuição granulométrica dos materiais utilizados.

A partir das curvas apresentadas na Figura 10 é possível observar que a cerâmica e o carvão ativado possuem distribuições granulométricas densas, isto é, partículas com mesma granulometria, isto é, a cerâmica de argila possui aberturas próximas de 3 mm e o carvão ativado aberturas próximas a 0,8 mm. Diferentemente da borracha de pneu, que possui curva homogênea, isto é, as partículas bem distribuída com seus tamanhos variando de 0,6 mm a 4 mm.

Esses valores dependem da origem do material e da temperatura na qual foi ativado. Fernandes (2010) analisou dois tipos de carvão ativado e obteve granulometria menor que 0,25 mm no carvão de endocarpo e no carvão comercial. Ferreira (2009) analisou a borracha de pneu para incorporação no cimento e obteve granulometria na faixa de 0,6 e 1,7 mm.

Na Tabela 12 é apresentado um resumo das características granulométricas dos materiais analisados.

Tabela 12. Resumo das características das curvas granulométricas

Material	Curva	Tamanho da particular	Módulo de finura
Cerâmica de argila	Densa/fechada	Grosso	4,98
Borracha de pneu	Distribuída/aberta	Intermediário	4,12
Carvão ativado	Densa/fechada	Fino	2,98

A partir dos valores apresentados na Tabela 12 pode-se concluir que a cerâmica de argila e o carvão ativado possuem tamanho dos grãos bem característico, enquanto que a borracha de pneu tem variações. O carvão ativado apresentou composição com grãos mais finos e a cerâmica de argila apresentou grãos mais grossos.

Em geral, quanto menor for o módulo de finura, maior será o número de grãos por unidade de volume e conseqüentemente, maior será a área superficial destes grãos. Com isso, existe uma tendência de ter maior área para formação do biofilme e conseqüentemente melhor eficiência nos filtros. Portanto, esses fatores poderão ocorrer principalmente no carvão ativado e menos na cerâmica de argila.

Na Tabela 13 são apresentados os resultados de área superficial, volume e diâmetro dos poros obtidos para o carvão ativado, cerâmica de argila e borracha de pneu.

Tabela 13. Resultados das análises de BET para carvão ativado, cerâmica de argila e borracha de pneu

	Área superficial (m ² .g ⁻¹)	Volume dos poros (cm ³ .g ⁻¹)	Diâmetro médio dos poros (Å)*
Carvão Ativado	1111,8	255,4	16,64
Cerâmica de Argila	28,7	6,5	0,3
Borracha de Pneu	0,03	0,00005	0,1

*Å equivale a 10⁻⁸ cm

De acordo com Droste (1997), o valor da área superficial específica recomendado para os carvões ativados comerciais é de no mínimo 500 m².g⁻¹. O carvão ativado estudado apresentou área superficial específica de 1111,8 m².g⁻¹, o que ultrapassa o limite mínimo recomendado pelo referido autor. Freire (2005) utilizou carvão ativado em um reator anaeróbio de leito fluidificado com área superficial de 68,44 m².g⁻¹, inferior ao recomendando, o que não interferiu na utilização do material como meio suporte.

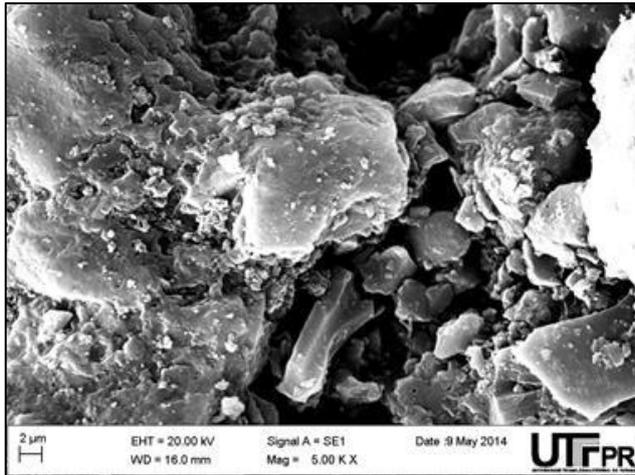
Albuquerque (2005) obteve valores médios para área superficial de 2,22 m².g⁻¹ e 907,9 m².g⁻¹ para cerâmica de argila e carvão ativado granular, respectivamente, em testes em leitos filtrantes. De acordo com o mesmo autor, quanto maior for a área superficial, mais poroso será o material.

Pramanik *et al.* (2015) utilizaram carvão vegetal ativado com área superficial de 1017 m².g⁻¹, volume dos poros de 0,72 cm³.g⁻¹ e diâmetro médio dos poros de 18,4 Å, como pré-tratamento na redução de incrustação biológica de membrana de microfiltração no tratamento de efluente de doméstico.

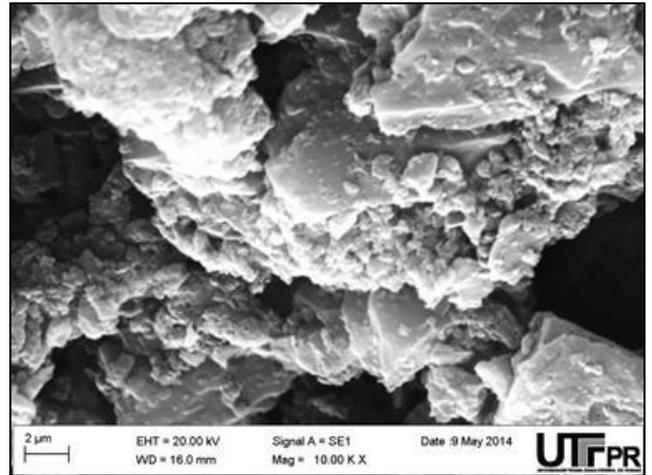
Simon *et al.* (2013) obteve para o carvão ativado e cerâmica de argila área superficial de 1200 m².g⁻¹ e 3,0 m².g⁻¹, e volume dos poros de 0,1 cm³.g⁻¹ e 900 cm³.g⁻¹, respectivamente, utilizando a combinação dos dois materiais para a filtração de água do mar.

Os valores obtidos por esses autores foram adequados para uso dos materiais como adsorvente ou como recheio filtrante.

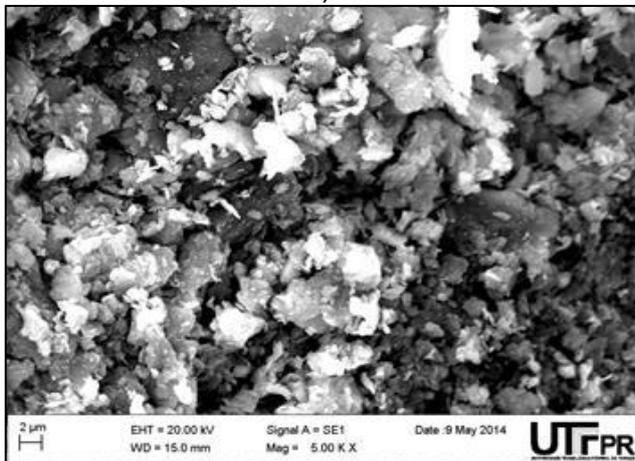
Na Figura 11 são apresentadas as morfologias obtidas na MEV para o carvão ativado, cerâmica de argila e borracha de pneu.



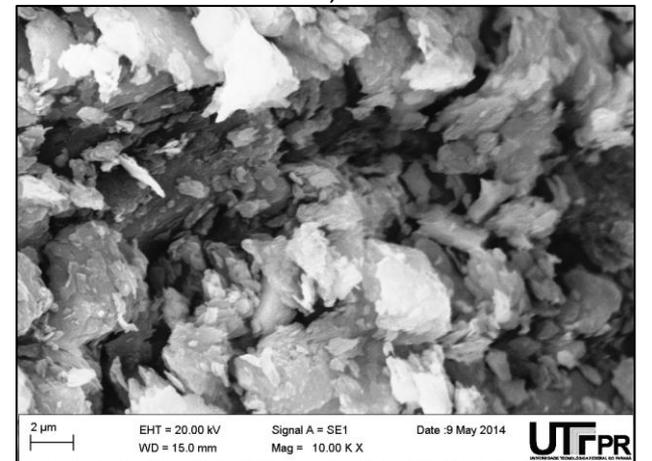
a)



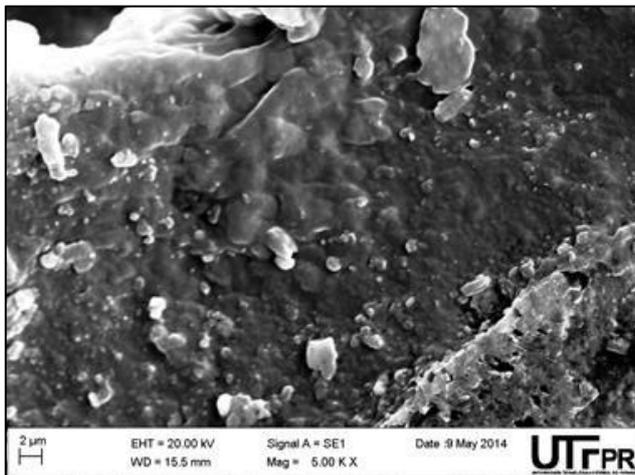
b)



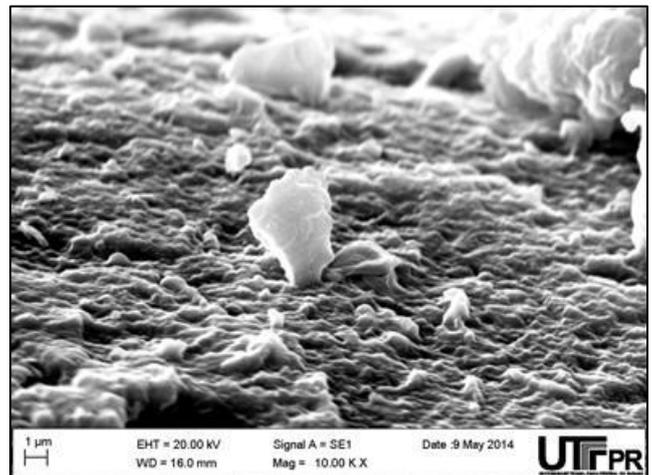
c)



d)



e)



f)

Figura 11. Amostras dos materiais suporte: a) e b) carvão ativado com aproximação de 5000 X e 10000 X; c) e d) cerâmica de argila com aproximação de 5000 X e 10000 X; e) e f) borracha de pneu com aproximação de 5000 X e 10000 X.

O objetivo da MEV foi caracterizar os materiais morfologicamente antes da colocação nos filtros anaeróbios e observar modificações na superfície, como

formação de biofilme e aderência microbiana ao longo do tempo de operação dos filtros. Essas características poderão ser observadas comparando rugosidade e porosidade dos materiais antes e depois de inseri-los nos filtros, o que será discutido posteriormente no item 5.5.

A estrutura do carvão ativado mostrada na Figura 11 (a, b) indica que a partícula de carvão ativado possui mais poros e de maior tamanho, como observado na caracterização física, quando comparado a cerâmica de argila e borracha de pneu.

Schmidt (2011) observou o carvão ativado em filtros para remoção de cloro de água potável e através das imagens obtidas da morfologia das partículas na análise de MEV e notou também que o material é bastante irregular e possui diferentes tamanhos, além da presença de muito poros.

Na Figura 11 (c, d), é possível notar que a estrutura da cerâmica de argila é mais heterogênea devido à presença de componentes inorgânicos, com pequenos vazios (pontos mais escuros) que caracterizam porosidade ao material.

Pinheiro (2008) observou na análise de MEV em blocos cerâmicos uma quantidade enorme de partículas finas, com diâmetros de aproximadamente 1 μm , com morfologia irregular, que podem estar relacionados não só com a mineralogia, mas também com a moagem do material. O autor afirma que essas características podem ter influenciado nos valores obtidos no ensaio para a obtenção da área superficial específica (método de BET).

A estrutura da borracha de pneu na Figura 11 (e, f) indica que o material é mais maciço e praticamente sem poros. Contudo apresenta rachadura e reentrâncias, permitindo que alguns materiais fiquem retidos devido a sua aderência mais plástica.

Niciura (2001) verificou características nas imagens da borracha de pneu são parecidas com as desse trabalho. Pois as partículas analisadas possuíam características rugosas, com reentrâncias e saliências que aparentemente favorecem o desenvolvimento do biofilme.

É importante salientar que o tipo do poro afeta a colonização, ou seja, materiais com poros fechados serão colonizados apenas superficialmente, enquanto que materiais com poros abertos serão colonizados também em seu interior, o que acarreta na maior eficiência do processo.

5.2 CARACTERIZAÇÃO DO LODO

Conforme descrito no item Material e Métodos, os exames microbiológicos do lodo foram realizados por microscopia óptica comum. Nestes exames microbiológicos foram consideradas as principais morfologias presentes em alguns campos das amostras de lodo de acordo com descrições da literatura técnico-científica.

O lodo anaeróbio utilizado como inóculo apresentava coloração negra, concentração de sólidos totais de aproximadamente 2552 mg.L⁻¹, sendo a concentração de sólidos totais voláteis de aproximadamente 1130 mg.L⁻¹ (aproximadamente 56%) e concentração de sólidos totais fixos de aproximadamente 1422 mg.L⁻¹ (aproximadamente 44%).

As características do lodo utilizado são semelhantes as do lodo anaeróbio utilizado por Passig (2005) como inóculo em um reator UASB híbrido, proveniente de reatores UASB da Estação de Tratamento de Esgoto Flores – Rio Claro /SP. O inóculo apresentava característica floclulenta, com concentração de sólidos totais de 17.800 mg.L⁻¹, sendo que 62 % correspondiam à fração volátil e 38% à fração fixa.

Alguns lodos anaeróbios de estação de tratamento de esgoto possuem características distintas, como o lodo utilizado por Rita (2002) com concentração de sólidos totais de 96.610 mg.L⁻¹ e sólidos totais voláteis de 13.520 mg.L⁻¹, sendo 45% de voláteis e 55% de fixos, proveniente de um reator UASB de uma estação de tratamento de esgotos operada pela Companhia Catarinense de Águas e Saneamento (CASAN).

As principais morfologias observadas no lodo do inóculo desta pesquisa foram cocos, bacilos e morfologias semelhantes a *Methanosarcina* sp. Passig (2005) observou maior variedade de morfologias, sendo, cocos bacilos; cocos metanogênicos; bacilos em pares; bacilos curvos; bacilos com extremidade arredondadas, Arquéias metanogênicas semelhantes a *Methanosaeta* sp., nanobactérias, bactérias filamentosas e espiroquetas.

5.3 AVALIAÇÃO DO DESEMPENHO DOS FILTROS

Para avaliação do desempenho dos filtros anaeróbios no tratamento da água residuária sintética foram realizados perfis de amostragem temporal e perfis de amostragem espacial em duas etapas com TDH de 8 h e 4 h, totalizando 36 perfis com determinação dos parâmetros físico-químicos.

5.3.1 Perfis de amostragem temporal - Etapa I

Conforme descrito no item Material e Métodos, a Etapa I compreendeu o início da operação nos filtros, com duração de 78 dias em TDH de 8 h e vazão constante de $0,06 \text{ L.h}^{-1}$ para o carvão ativado granular; $0,09 \text{ L.h}^{-1}$ para cerâmica de argila e $0,10 \text{ L.h}^{-1}$ para borracha de pneu. Nessa etapa foi avaliado o comportamento dos filtros após atingirem o EEDA. Um resumo dos valores da média aritmética, desvio padrão, valor mínimo e máximo obtidos nas análises de monitoramento dos filtros é expresso na Tabela 14.

De acordo com os dados da Tabela 14 é possível notar que o valor médio obtido para a temperatura do afluente e efluente do filtro com carvão ativado granular, cerâmica de argila e borracha de pneu foi de $25,9 \pm 1,0 \text{ }^\circ\text{C}$, $25,6^\circ\text{C} \pm 1,2 \text{ }^\circ\text{C}$, $25,7^\circ\text{C} \pm 1,8 \text{ }^\circ\text{C}$, $25,3^\circ\text{C} \pm 1,9 \text{ }^\circ\text{C}$, respectivamente.

Essa faixa está dentro dos valores retratos por Campos (1999) que indica que a faixa ótima de temperatura para a atividade microbiana encontra-se próxima de $30 \text{ }^\circ\text{C}$ e que a temperatura mínima deve ser de $20 \text{ }^\circ\text{C}$, para que não ocorra a diminuição da velocidade metabólica dos microrganismos, o que conseqüentemente, provocaria uma lenta solubilização dos substratos.

Tabela 14. Resumo dos resultados dos parâmetros físico-químicos dos perfis de 24 h dos três materiais com TDH de 8 h.

Afluente	N	X	DP	Mín	Máx
T (°C)	27	25,0	1,7	21,9	27,1
pH	27	6,6	0,5	6,2	8,6
AT (mgCaCO ₃ .L ⁻¹)	27	255	74	97	364
AP (mgCaCO ₃ .L ⁻¹)	27	122	69	9	296
AB (mgCaCO ₃ .L ⁻¹)	27	144	67	62	340
ÁV (mgHAc.L ⁻¹)	27	162	40	35	210
DQO (mg.L ⁻¹)	27	457	56	372	615
Carvão Ativado	N	X	DP	Mín	Máx
T (°C)	27	25,6	1,2	22,0	27,4
pH	27	8,0	0,2	7,3	8,3
AT (mgCaCO ₃ .L ⁻¹)	27	326	32	297	440
AP (mgCaCO ₃ .L ⁻¹)	27	248	32	219	366
AB (mgCaCO ₃ .L ⁻¹)	27	288	39	240	427
ÁV (mgHAc.L ⁻¹)	27	44	19	17	87
DQO (mg.L ⁻¹)	27	38	28	1	87
% rem. DQO	27	94	7	74	99
Cerâmica de Argila	N	X	DP	Mín	Máx
T (°C)	27	25,7	1,8	22,0	27,0
pH	27	7,7	0,4	6,9	8,4
AT (mgCaCO ₃ .L ⁻¹)	27	400	41	325	487
AP (mgCaCO ₃ .L ⁻¹)	27	283	34	234	369
AB (mgCaCO ₃ .L ⁻¹)	27	343	42	281	454
ÁV (mgHAc.L ⁻¹)	27	60	32	26	141
DQO (mg.L ⁻¹)	27	81	57	15	280
% rem. DQO	27	81	12	46	94
Borracha de Pneu	N	X	DP	Mín	Máx
T (°C)	27	25,3	1,9	22,0	27,3
pH	27	7,6	0,3	7,0	8,2
AT (mgCaCO ₃ .L ⁻¹)	27	384	37	311	435
AP (mgCaCO ₃ .L ⁻¹)	27	310	44	215	365
AB (mgCaCO ₃ .L ⁻¹)	27	359	39	286	418
ÁV (mgHAc.L ⁻¹)	27	24	9	17	47
DQO (mg.L ⁻¹)	27	58	53	15	183
% rem. DQO	27	88	12	61	97

Legenda: AT: alcalinidade total; AP: alcalinidade parcial; AB: alcalinidade a bicarbonato; ÁV: ácidos voláteis; N: número de amostras; X: média; DP: desvio padrão; Mín: valor mínimo; Máx: valor máximo.

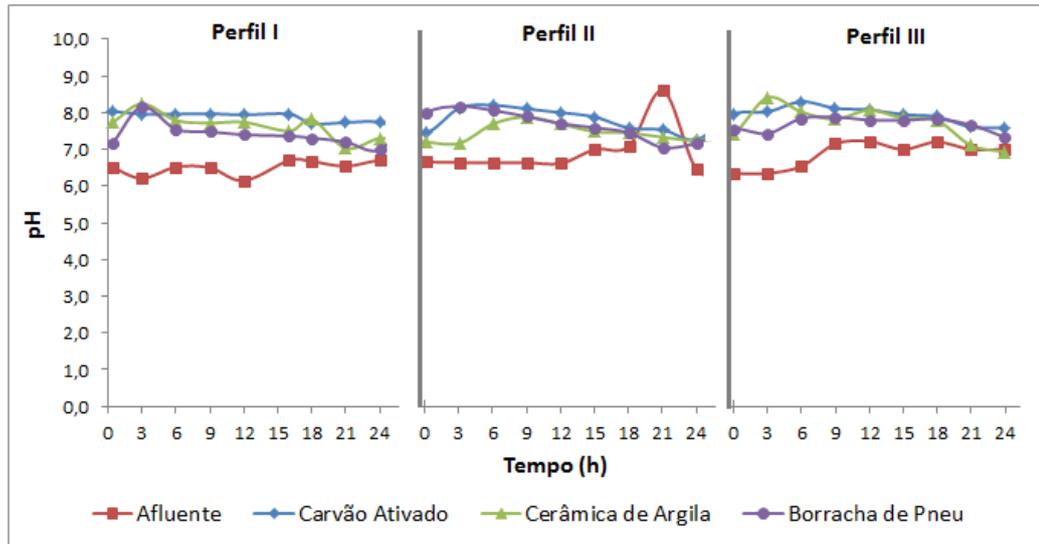
Os valores mínimos e máximos de pH foram de 6,2 e 8,6 para o afluente e de 7,3 e 8,3 para o carvão ativado, de 6,9 e 8,4 para cerâmica de pneu e de 7,0 e

8,2 para borracha de pneu. Speece (1996) considerou que os valores de pH compreendidos entre 6,5 e 8,2 são adequados para o bom funcionamento de sistemas anaeróbios. Portanto, os valores estão de acordo com a faixa indicada pelo autor, garantindo condições apropriadas para formação dos microrganismos responsáveis pelo tratamento.

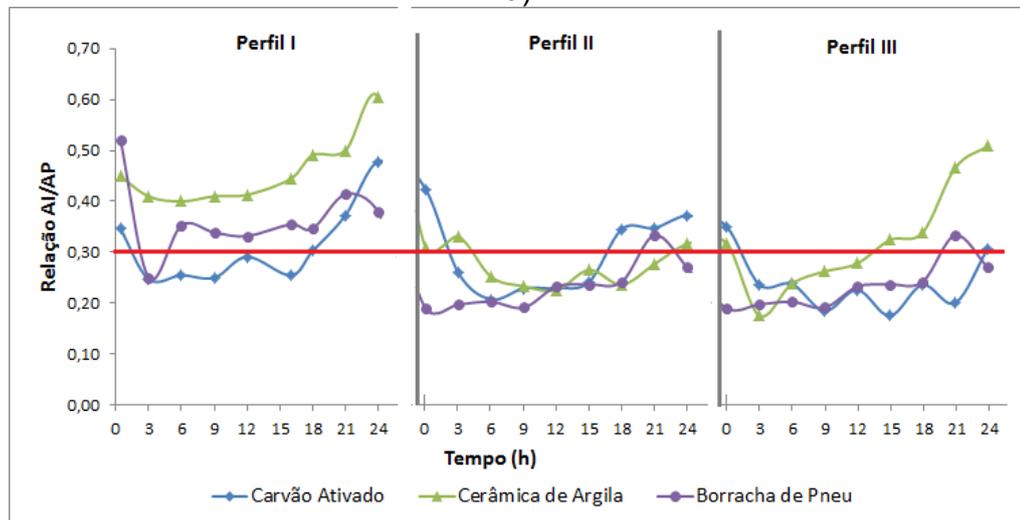
Diversos autores que utilizaram os mesmos materiais como meio suporte obtiveram valores de pH similares, tais como: Oliveira *et al.* (2009) operando um reator anaeróbio horizontal com leito fixo de carvão vegetal no tratamento de efluente sintético a base de sacarose (pH afluente de $7,3 \pm 0,4$ e efluente de $7,8 \pm 0,0$); Gourari e Achkari-Begdouri (1997) ao operarem filtros anaeróbios preenchidos com cerâmica de argila tratando efluente sintético a base de sacarose (faixa variável de pH de 7,2 a 7,8 no efluente); e Sirinukulwattana *et al.* (2013) ao utilizarem borracha de pneu em um reator fluidizado tratando efluente sintético a base de sacarose (pH variável de 6,5 a 8,2 e de 8,15 a 8,40 no afluente e efluente, respectivamente).

O valor médio da alcalinidade parcial do afluente foi de 122 ± 69 mgCaCO₃.L⁻¹ e da alcalinidade total foi de 255 ± 74 mgCaCO₃.L⁻¹, valores superiores aos reportados por Sperling (1996) de 110 mgCaCO₃.L⁻¹ e 170 mgCaCO₃.L⁻¹ para esgotos sanitários, respectivamente. Conceição *et al.* (2013) obtiveram alcalinidade total de 225 ± 56 mgCaCO₃.L⁻¹ no afluente, similar à obtida neste trabalho, em um reator UASB tratando o mesmo efluente utilizado neste trabalho.

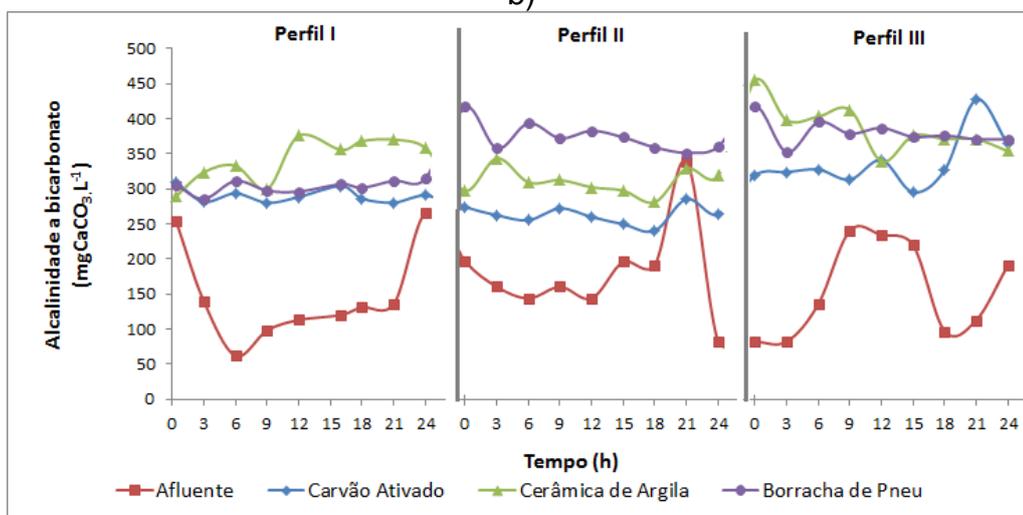
Os perfis de amostragem temporal nos filtros foram realizados no 96º, 110º e 124º dia de operação e são apresentados na Figura 12.



a)

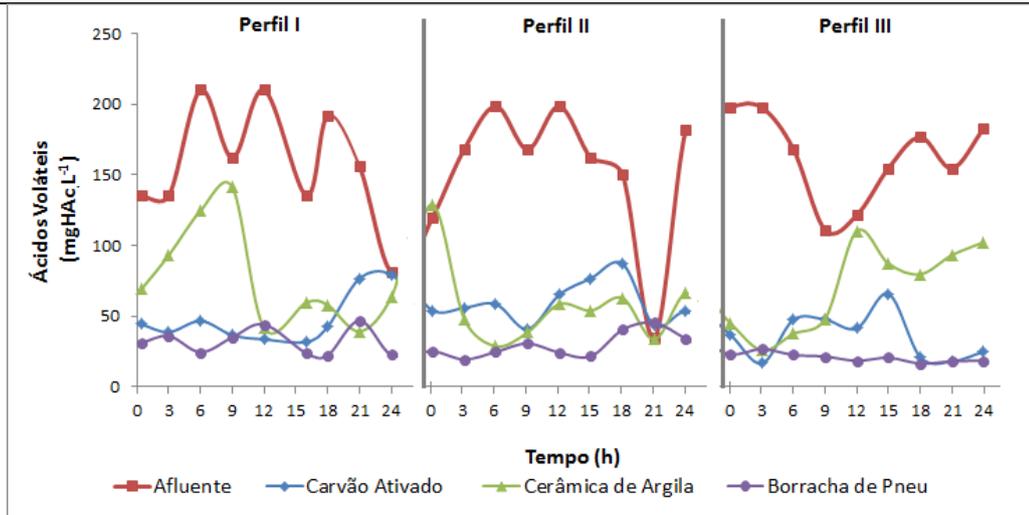


b)

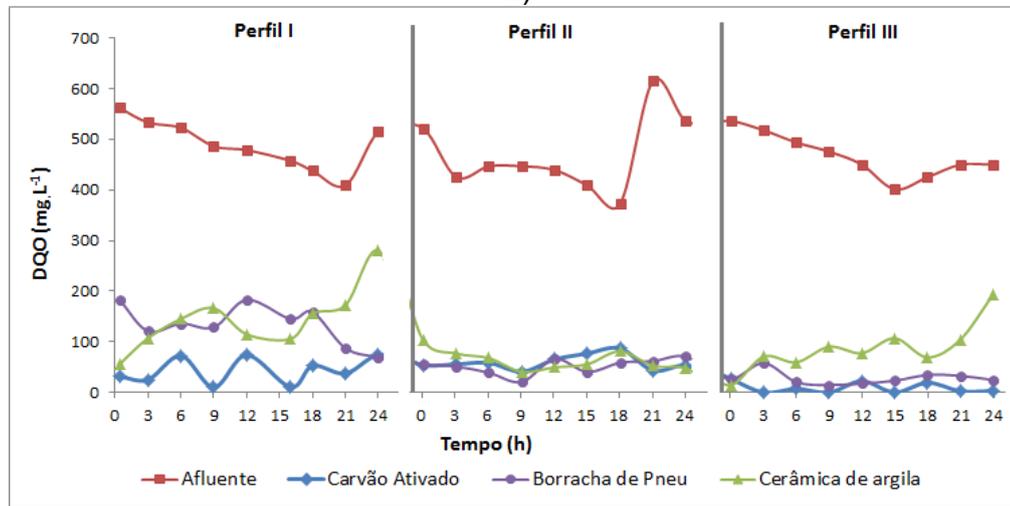


c)

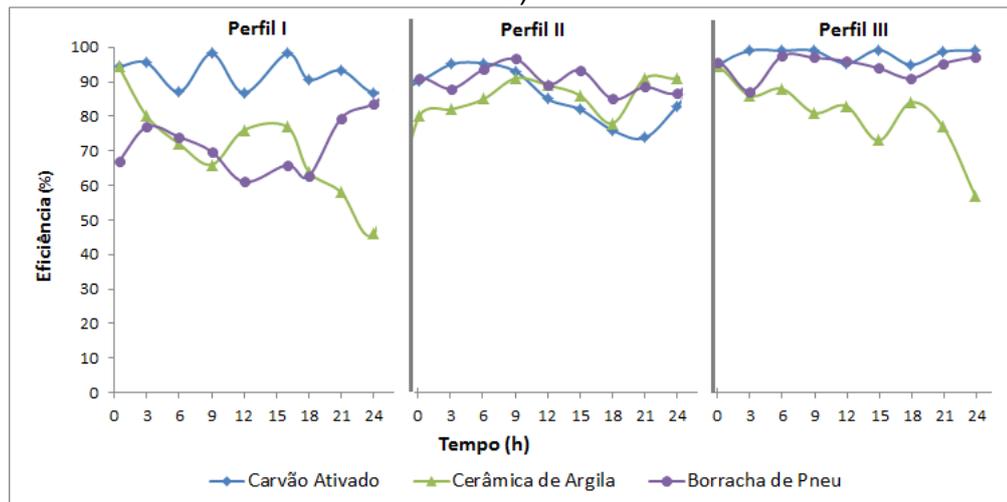
(continua)
(conclusão)



d)



e)



f)

Figura 12. Resultados dos perfis I, II e III de 24 h com TDH de 8 h dos filtros com carvão ativado, cerâmica de argila e borracha de pneu: a) pH, b) relação alcalinidade intermediária com alcalinidade parcial, c) alcalinidade à bicarbonato, d) concentração de ácidos voláteis, e) DQO e f) eficiência.

Nas amostras do efluente, o valor médio da alcalinidade parcial foi de $248 \pm 32 \text{ mgCaCO}_3\cdot\text{L}^{-1}$, $283 \pm 34 \text{ mgCaCO}_3\cdot\text{L}^{-1}$ e $310 \pm 44 \text{ mgCaCO}_3\cdot\text{L}^{-1}$ para carvão vegetal, cerâmica de argila e borracha de pneu, respectivamente. A alcalinidade total foi de $326 \pm 32 \text{ mgCaCO}_3\cdot\text{L}^{-1}$, $400 \pm 41 \text{ mgCaCO}_3\cdot\text{L}^{-1}$ e $384 \pm 37 \text{ mgCaCO}_3\cdot\text{L}^{-1}$ para carvão vegetal, cerâmica de argila e borracha de pneu, respectivamente. Nos 3 filtros foi verificada geração de alcalinidade, um fator importante para o alcance do EEDA.

Na Figura 12b é apresentada a variação da relação da alcalinidade intermediária e alcalinidade parcial. De acordo com Ripley *et al.* (1986), valores de Al/AP superiores a 0,3 indicam distúrbios no processo de digestão anaeróbia. No perfil I estes distúrbios foram notados mais acentuadamente nos filtros com cerâmica de argila e borracha de pneu, porém notou-se certo reestabelecimento do comportamento nos perfis II e III.

Para Chernicharo (2007) é possível que a estabilidade do processo ocorra para valores diferentes de 0,3, sendo necessária a verificação para cada caso em particular. Ainda segundo Ripley *et al.* (1986), a inibição da fase metanogênica só ocorre em valores de Al/AP superiores a 0,8, valor este que não foi verificado neste trabalho, pois a maior relação ocorreu na Etapa I no filtro com cerâmica de argila, próxima de 0,6 (Figura 12 b).

Na Figura 11 c é apresentada a variação da alcalinidade a bicarbonato nas amostras do afluente e efluente dos filtros anaeróbios. A alcalinidade a bicarbonato variou de $144 \text{ mgCaCO}_3\cdot\text{L}^{-1}$ a $297 \text{ mgCaCO}_3\cdot\text{L}^{-1}$ nas amostras do afluente e de $240 \text{ mgCaCO}_3\cdot\text{L}^{-1}$ a $427 \text{ mgCaCO}_3\cdot\text{L}^{-1}$ nas amostras do efluente do filtro com carvão ativado, de $281 \text{ mgCaCO}_3\cdot\text{L}^{-1}$ a $454 \text{ mgCaCO}_3\cdot\text{L}^{-1}$ nas amostras do efluente do filtro com cerâmica de argila e de $286 \text{ mgCaCO}_3\cdot\text{L}^{-1}$ a $418 \text{ mgCaCO}_3\cdot\text{L}^{-1}$ nas amostras do efluente do filtro com borracha de pneu. Observa-se que os valores de alcalinidade no efluente foram superiores àqueles obtidos no afluente, indicando a capacidade de tamponamento do filtros.

Na Figura 12c é apresentada a variação da concentração média de ácidos voláteis nas amostras do afluente ($162 \pm 40 \text{ mgHac}\cdot\text{L}^{-1}$) e efluente dos filtros de carvão ativado ($44 \pm 19 \text{ mgHac}\cdot\text{L}^{-1}$), cerâmica de argila ($60 \pm 32 \text{ mgHac}\cdot\text{L}^{-1}$) e borracha de pneu ($24 \pm 9 \text{ mgHac}\cdot\text{L}^{-1}$). Os valores da concentração de ácidos voláteis no efluente se mantiveram abaixo dos valores no afluente, indicando o consumo dos ácidos dentro dos filtros para manter a estabilidade do processo anaeróbio.

Foram verificadas variações de até 83% dos valores de ácidos voláteis no afluente durante o período experimental, que pode ser explicada pela formação de biofilme e conseqüentemente degradação da glicose e produção de ácidos voláteis nas mangueiras de alimentação dos filtros. Miqueleto *et al.* (2005) observaram a mesma situação ao operarem um reator anaeróbio alimentado com efluente de mesma composição. Para minimizar essa situação, as mangueiras de alimentação eram limpas periodicamente.

Outro fator que pode auxiliar a justificar a variação de ácidos voláteis é a degradação da glicose e geração de ácidos voláteis no reservatório de armazenamento do substrato, pois maior quantidade de efluente era preparada para suprir a alimentação dos filtros em período de 7 a 10 dias.

O estado de equilíbrio dinâmico aparente verificado na geração ou consumo de alcalinidade e consumo de ácidos voláteis foi analisada por outros autores, como Garcia *et al.* (2008) que obtiveram valores médios de alcalinidade a bicarbonato em amostras do afluente e efluente de $99 \pm 19 \text{ mgCaCO}_3 \cdot \text{L}^{-1}$ e $144 \pm 22 \text{ mgCaCO}_3 \cdot \text{L}^{-1}$, respectivamente, e valores médios de ácidos voláteis $60 \pm 27 \text{ mgHac} \cdot \text{L}^{-1}$ e $44 \pm 13 \text{ mgHac} \cdot \text{L}^{-1}$ em um reator anaeróbio sequencial operado em batelada de 8 h com carvão vegetal tratando efluente doméstico.

Stets (2008) verificou valores médios de alcalinidade de $368 \pm 134 \text{ mgCaCO}_3 \cdot \text{L}^{-1}$ e de $530 \pm 160 \text{ mgCaCO}_3 \cdot \text{L}^{-1}$ e valores médios de ácidos voláteis de $233 \pm 115 \text{ mgHac} \cdot \text{L}^{-1}$ e $39 \pm 43 \text{ mgHac} \cdot \text{L}^{-1}$ nas amostras do afluente e efluente, respectivamente, de um filtro anaeróbio de fluxo ascendente com cerâmica de argila tratando efluente de abatedouro com TDH de 1 dia.

Umanã *et al.* (2008) notaram alcalinidade de $203 \pm 25 \text{ mgCaCO}_3 \cdot \text{L}^{-1}$ e de $218 \pm 26 \text{ mgCaCO}_3 \cdot \text{L}^{-1}$ e ácidos voláteis de $69 \pm 10 \text{ mgHac} \cdot \text{L}^{-1}$ e $43 \pm 8 \text{ mgHac} \cdot \text{L}^{-1}$ nas amostras do afluente e efluente, respectivamente, de um reator de leito fixo preenchido com borracha de pneu e alimentando com efluente de leiteria.

No Perfil II foi possível observar que no ponto de 21 h (Figura 12a,c e d) houve um aumento do valor de pH afluente para 8,6. Isso pode ter ocorrido pois os valores de geração de alcalinidade a bicarbonato estavam elevados ($340 \text{ mgCaCO}_3 \cdot \text{L}^{-1}$) e não foi consumido para realizar a neutralização dos ácidos voláteis ($35 \text{ mgHac} \cdot \text{L}^{-1}$) que estavam baixos. Contudo, esses valores foram amortecidos dentro dos filtros, pois a eficiência nesse ponto foi de 74%, 91% e 88% para o carvão ativado, cerâmica de argila e borracha de pneu, respectivamente.

Na Figura 12e é apresentada a variação da concentração matéria orgânica, em termos de DQO, nas amostras do afluente e efluente dos filtros de carvão ativado, cerâmica de argila e borracha de pneu. As concentrações de matéria orgânica, em termos de DQO, variaram de 372 mg.L⁻¹ a 615 mg.L⁻¹ no afluente. Pode ser observado na Figura 12e que há aumento dos valores de DQO nas amostras do afluente próximo do horário das 24 h nos perfis I e II. Isso ocorre, uma vez que foi utilizado substrato sintético era necessário preparar efluente novo a cada novo perfil, pois no decorrer do período de alimentação ocorria sua degradação no próprio reservatório de armazenamento. Esta degradação foi de aproximadamente 35% em relação a DQO ao longo do período de 24 h.

Na Etapa I os valores de DQO no efluente variaram em torno de 45% (Figura 12e), o que demonstra instabilidade do sistema de acordo com Fernandes (2008), uma vez que se trata de uma etapa ainda intermediária do processo anaeróbio, com maior velocidade de crescimento microbiano, que provoca alterações nas inter-relações microbianas, no metabolismo e na competição por diferentes substratos.

A DQO média de 38 ± 28 mg.L⁻¹ foi obtida nas amostras do efluente do filtro com carvão ativado e a eficiência de remoção variou de 74% a 99%, obtendo-se valor médio de aproximadamente 94% (Figura 12f).

Alguns autores obtiveram valores de eficiência de remoção similares, tais como, Oliveira *et al.* (2009) e Fernandes (2008) que reportaram eficiências de remoção de DQO de 95% e 91%, respectivamente, em reatores preenchidos com carvão. Acharya *et al.* (2008) observaram que o filtro com carvão vegetal ativado apresentou melhor estabilidade e melhor eficiência do que a casca de coco e fibra de nylon, removendo aproximadamente 80% de DQO, valor inferior ao obtido neste trabalho.

No filtro com cerâmica de argila a DQO média no efluente resultou em 81 ± 57 mg.L⁻¹ e a eficiência de remoção variou de 46% a 94% (Figura 12d), com valor médio de aproximadamente 81%. Rivera *et al.* (2002) e Stets (2008) obtiveram valores médios de eficiência de remoção de DQO de 65% e 81%, respectivamente, em filtros com cerâmica de argila.

No filtro com borracha de pneu a DQO média no efluente foi de 88 ± 12 mg.L⁻¹ e a eficiência de remoção variou de 61% a 97% (Figura 12d), com valor médio de 88%. Os valores globais de eficiência de remoção de DQO obtidos nesse

trabalho foram maiores que os reportados por Niciura (2005) e Umanã *et al.* (2008) de 70% e 77%, respectivamente, com borracha de pneu em reatores anaeróbios.

Os filtros com cerâmica de argila e borracha de pneu apresentaram valores baixos em termos de remoção de matéria orgânica em alguns pontos. Contudo o sistema anaeróbio pode ser considerado eficiente para o tratamento de águas residuárias, quando a remoção de matéria orgânica for superior a 65% de acordo com Chernicharo (2001), e isso ocorreu na maior parte do tempo de operação destes filtros ao avaliar as médias globais.

5.3.2 Perfis de amostragem espacial – Etapa I

Um resumo dos resultados dos perfis espaciais com coleta das amostras ao longo da altura dos filtros é apresentado na Tabelas 15.

Tabela 15. Resultados médios e de desvio padrão dos perfis de amostragem espacial do carvão ativado.

Carvão Ativado	Afluente	1	2	3	Efluente
Altura (cm)	0	16,5	29,5	42,5	55,5
T (°C)	22,6 ± 0,6	23,2 ± 0,5	23,0 ± 0,3	22,9 ± 0,2	22,7 ± 0,2
pH	6,7 ± 0,8	7,5 ± 0,3	7,4 ± 0,1	7,5 ± 0,3	8,0 ± 0,2
AB (mgCaCO ₃ .L ⁻¹)	185 ± 58	428 ± 23	398 ± 13	447 ± 16	431 ± 40
ÁV (mgHAcL ⁻¹)	127 ± 39	81 ± 10	53 ± 19	32 ± 8	30 ± 5
DQO (mg.L ⁻¹)	348 ± 64	106 ± 13	47 ± 30	20 ± 3	6 ± 4
% rem. DQO	0	67	86	94	98
Cerâmica de argila					
T (°C)	22,6 ± 0,6	22,4 ± 0,2	22,3 ± 0,2	22,2 ± 0,3	22,6 ± 0,1
pH	6,7 ± 0,8	6,9 ± 0,1	7,0 ± 0,1	7,1 ± 0,1	7,5 ± 0,1
AB (mgCaCO ₃ .L ⁻¹)	185 ± 56	310 ± 8	359 ± 18	378 ± 14	403 ± 17
ÁV (mgHAcL ⁻¹)	127 ± 35	150 ± 10	124 ± 13	114 ± 12	98 ± 9
DQO (mg.L ⁻¹)	348 ± 64	192 ± 23	163 ± 54	118 ± 39	87 ± 33
% rem. DQO	0	27	47	55	79
Borracha de Pneu					
T (°C)	22,6 ± 0,6	22,4 ± 0,2	22,2 ± 0,2	22,5 ± 0,4	22,1 ± 0,3
pH	6,7 ± 0,8	6,9 ± 0,1	6,8 ± 0,1	6,9 ± 0,1	7,7 ± 0,1
AB (mgCaCO ₃ .L ⁻¹)	185 ± 56	330 ± 22	307 ± 20	328 ± 26	371 ± 9
ÁV (mgHAcL ⁻¹)	127 ± 35	84 ± 6	70 ± 20	54 ± 21	36 ± 4
DQO (mg.L ⁻¹)	348 ± 64	181 ± 45	124 ± 29	102 ± 28	41 ± 12
% rem. DQO	0	60	67	78	88

Legenda: AT: alcalinidade total; AP: alcalinidade parcial; AB: alcalinidade a bicarbonato; ÁV: ácidos voláteis

Os parâmetros temperatura do líquido e pH estão de acordo com a faixa ótima recomendada por Vela (2006) de 25 °C a 35 °C e Speece (1996) de 6,5 a 8,2 para a atividade bacteriana e bom funcionamento dos sistemas anaeróbios.

Na Figura 13 são demonstrados os perfis de amostragem da variação das médias ao longo dos filtros.

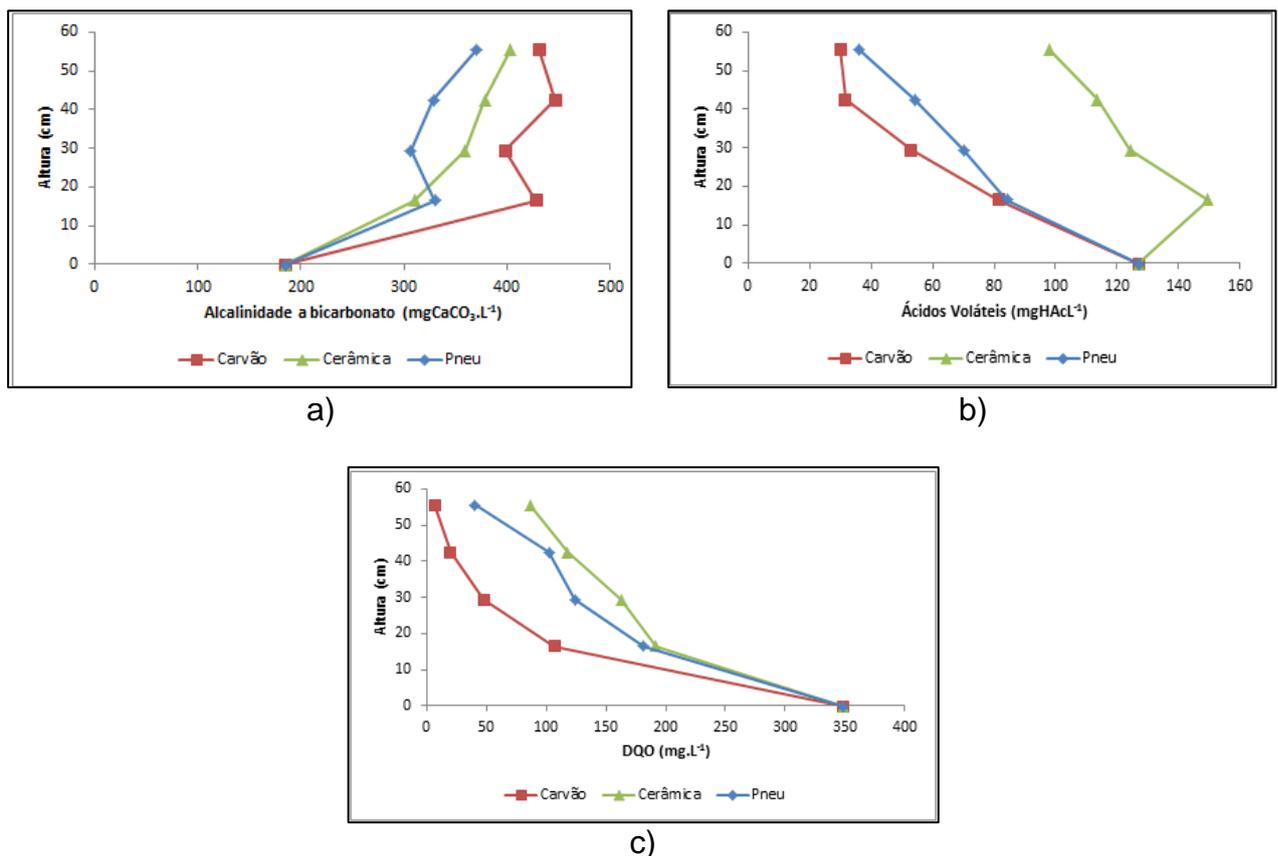


Figura 13. Variação média da alcalinidade à bicarbonato, ácidos voláteis e DQO ao longo da altura dos filtros.

Em contrapartida, o aumento da alcalinidade acarretou na diminuição dos ácidos voláteis em 36% e 34% para os filtros com carvão ativado e borracha de pneu, respectivamente, conforme pode ser notado na Figura 13b. Essa diminuição não ocorreu nos primeiros 16,5 cm como foi observado no filtro com cerâmica de argila. Contudo, esse fator não acarretou na diminuição da remoção da matéria orgânica como apresentado a Figura 13c.

Kreutz (2012) operou um reator anaeróbio-aeróbio de leito fixo com efluente de abatedouro e na análise ao longo dos reatores nas três etapas (TDH de 8, 11 e 14 h) notou-se na fase anaeróbia o aumento na alcalinidade a bicarbonato durante

as etapas operacionais e a diminuição gradativa na concentração de ácidos voláteis ao longo da altura, indicando que ocorreu o processo de oxidação da matéria orgânica na fase anaeróbia, sem haver acúmulo de ácidos voláteis no interior do reator.

De acordo com a Figura 13c, houve remoção da matéria orgânica nos três filtros, nos primeiros 16,5 cm ocorreu a maior remoção, sendo de 67%, 27% e 60% para os filtros com carvão ativado, cerâmica de argila e borracha de pneu. Os valores de remoção total foram aumentando gradativamente e a maior eficiência foi no filtro de carvão ativado (98%) e a menor no filtro de cerâmica de argila (79%).

Passig (1997) também observou as maiores eficiências nos primeiros 30 cm de um filtro anaeróbio de fluxo ascendente e associa esse fato a existência de grande concentração de biomassa na parte inferior, responsável pela quase totalidade da remoção das concentrações de matéria orgânica. O autor afirma que a parte superior do reator serve para dar um polimento, ou suportar ocasionais cargas de choque aplicadas.

Fia (2007) operou três reatores anaeróbios de leito fixo e na análise ao longo dos reatores observou o mesmo comportamento na remoção de DQO no primeiro ponto, indicando que a biomassa mais ativa está concentrada nessa região de entrada.

5.3.3 Perfis de amostragem temporal – Etapa II

A Etapa II compreendeu a operação dos filtros com TDH de 4 h e vazão constante de 0,12 L.h⁻¹ para o filtro com carvão ativado granular, 0,18 L.h⁻¹ para o filtro com cerâmica de argila e 0,20 L.h⁻¹ para o filtro com borracha de pneu durante 77 dias. Nessa etapa foi avaliado o comportamento dos filtros após atingirem o EEDA.

Um resumo dos valores da média aritmética, desvio padrão, valor mínimo e máximo obtidos nas análises de monitoramento em amostras do afluente e efluente dos filtros é expresso na Tabela 16.

Tabela 16. Resumo dos resultados dos parâmetros físico-químicos dos perfis de 24 h dos três materiais com TDH de 4 h.

Afluente	N	X	DP	Mín	Máx
T (°C)	27	18,9	1,2	16,3	19,9
pH	27	7,1	0,3	6,1	7,4
AT (mgCaCO ₃ .L ⁻¹)	27	350	54	173	400
AP (mgCaCO ₃ .L ⁻¹)	27	230	55	51	270
AB (mgCaCO ₃ .L ⁻¹)	27	270	64	113	363
ÁV (mgHAc.L ⁻¹)	27	74	49	36	196
DQO (mg.L ⁻¹)	27	291	90	249	544
Carvão Ativado	N	X	DP	Mín	Máx
T (°C)	27	18,7	1,3	16,6	20,7
pH	27	7,4	0,3	6,9	8,2
AT (mgCaCO ₃ .L ⁻¹)	27	407	47	321	513
AP (mgCaCO ₃ .L ⁻¹)	27	313	35	262	398
AB (mgCaCO ₃ .L ⁻¹)	27	372	35	312	468
ÁV (mgHAc.L ⁻¹)	27	16	33	8	101
DQO (mg.L ⁻¹)	27	69	27	34	142
% rem. DQO	27	79	11	51	93
Cerâmica de Argila	N	X	DP	Mín	Máx
T (°C)	27	18,0	1,0	16,8	20,4
pH	27	7,3	0,3	6,8	8,2
AT (mgCaCO ₃ .L ⁻¹)	27	377	60	172	416
AP (mgCaCO ₃ .L ⁻¹)	27	261	57	102	309
AB (mgCaCO ₃ .L ⁻¹)	27	337	47	144	399
ÁV (mgHAc.L ⁻¹)	27	35	28	12	116
DQO (mg.L ⁻¹)	27	129	36	81	216
% rem. DQO	27	60	14	19	79
Borracha de Pneu	N	X	DP	Mín	Máx
T (°C)	27	18,2	1,2	16,4	19,7
pH	27	7,5	0,4	7,0	8,2
AT (mgCaCO ₃ .L ⁻¹)	27	354	34	267	389
AP (mgCaCO ₃ .L ⁻¹)	27	258	28	213	309
AB (mgCaCO ₃ .L ⁻¹)	27	332	38	255	379
ÁV (mgHAc.L ⁻¹)	27	25	24	9	138
DQO (mg.L ⁻¹)	27	117	37	67	188
% rem. DQO	27	63	11	41	79

Legenda: AT: alcalinidade total; AP: alcalinidade parcial; AB: alcalinidade a bicarbonato; ÁV: ácidos voláteis; N: número de amostras; X: média; DP: desvio padrão; Mín: valor mínimo; Máx: valor máximo.

O valor médio obtido para temperatura do afluente foi de $18,9 \pm 1,2$ °C e do efluente foi de $18,7 \pm 1,3$ °C, $18,0 \pm 1,0$ °C e $18,2 \pm 1,2$ °C para o filtro de carvão

ativado, cerâmica de argila e borracha de pneu, respectivamente. Esta temperatura do afluente é está na faixa psicrófila, ou seja, 0 a 20°C.

A faixa da temperatura do líquido é inferior a ideal para a digestão anaeróbia, que varia de 25 a 35 °C, de acordo com Metcalf & Eddy (2003). Foresti *et al.* (2002) afirmaram que a temperatura afeta diretamente a velocidade específica de utilização do substrato e, portanto, valores de temperatura entre 20 e 25 °C podem reduzir a atividade de degradação em cerca de 50% quando comparada àquela verificada para sistemas operados a 35 °C.

O valor do pH foi de $7,1 \pm 0,3$ no afluente e de $7,4 \pm 0,3$; $7,3 \pm 0,3$ e $7,5 \pm 0,4$ no efluente dos filtros com carvão ativado, cerâmica de argila e borracha de pneu, respectivamente. Os valores estão de acordo com os valores recomendados de 6,0 a 8,0 para o bom funcionamento de sistemas anaeróbios por Chernicharo (2001). Nessa etapa não houve variação significativa de pH a ponto de comprometer o desempenho dos filtros.

Acharya *et al.* (2008) observaram diminuição do pH de 8,1 para 6,5 com a redução do TDH em 80% em um reator anaeróbio de leito fixo preenchido com carvão vegetal. Os autores justificaram a redução do pH devido à produção excessiva de ácidos voláteis. Porém os autores notaram que o reator obteve boa capacidade de tamponamento, não interferindo na eficiência final.

Han *et al.* (2013) obtiveram pH no efluente próximo de 8,0 em um reator anaeróbio com cerâmica de argila tratando efluente sintético a base de glicose com pH de 6,7 a 6,8.

Niciura (2005) verificou valores de pH inferiores aos reportados neste trabalho, variando de 6,9 a 7,7 no afluente e de 6,5 e 7,5 no efluente em reatores de leito expansível, com borracha de pneu como meio suporte, tratando esgoto doméstico.

Segundo a Tabela 16 o valor médio da alcalinidade parcial do afluente foi de $230 \pm 55 \text{ mgCaCO}_3 \cdot \text{L}^{-1}$ e da alcalinidade total foi de $350 \pm 54 \text{ mgCaCO}_3 \cdot \text{L}^{-1}$. Nas amostras do efluente, o valor médio da alcalinidade parcial foi de $248 \pm 32 \text{ mgCaCO}_3 \cdot \text{L}^{-1}$, $283 \pm 34 \text{ mgCaCO}_3 \cdot \text{L}^{-1}$ e $310 \pm 44 \text{ mgCaCO}_3 \cdot \text{L}^{-1}$ no filtro de carvão ativado, cerâmica de argila e borracha de pneu, respectivamente. A alcalinidade total foi de $326 \pm 32 \text{ mgCaCO}_3 \cdot \text{L}^{-1}$, $400 \pm 41 \text{ mgCaCO}_3 \cdot \text{L}^{-1}$ e $384 \pm 37 \text{ mgCaCO}_3 \cdot \text{L}^{-1}$ no filtro de carvão ativado, cerâmica de argila e borracha de pneu, respectivamente.

Maior alcalinidade foi verificada nas amostras do efluente quando comparadas às amostras do afluente, indicando que o consumo dos ácidos voláteis foi efetivo.

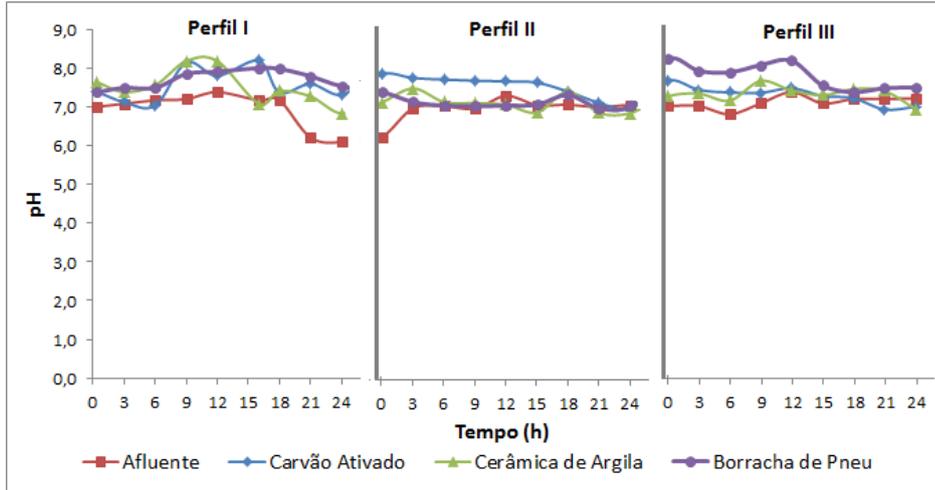
Esses valores são similares aos reportados por Freire (2005) que obteve valores médios de $296,4 \pm 10,6 \text{ mgCaCO}_3 \cdot \text{L}^{-1}$ no afluente e de $456,6 \pm 41,2 \text{ mgCaCO}_3 \cdot \text{L}^{-1}$ no efluente para alcalinidade total, em reatores de leito fluidificado tratando o mesmo efluente deste trabalho.

Na Figura 14 são apresentados os resultados obtidos nos perfis de amostragem temporal nos filtros que foram realizados no 171º, 187º e 202º dia de operação.

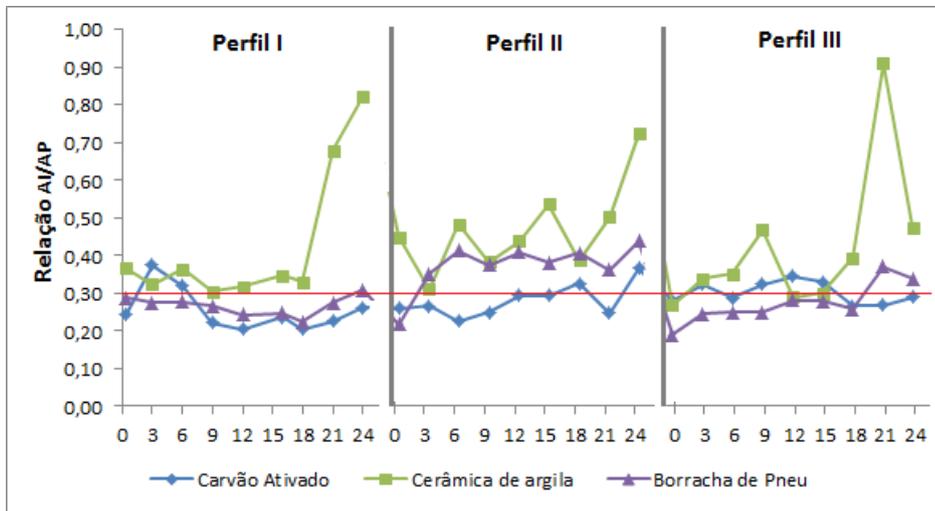
É possível verificar em alguns pontos da Figura 14a que o valor do pH no efluente foi menor que o valor do pH no afluente dos filtros, o que pode estar associado à geração de ácidos voláteis ou à baixa atividade metanogênica, pois como houve aumento da vazão afluente em 50% devido a diminuição do TDH, as bactérias não tiveram o tempo suficiente para degradar a matéria orgânica e com isso houve um aumento na concentrações de ácidos voláteis, o que causou a diminuição do pH.

Nessa etapa a diminuição do TDH acarretou no aumento da relação AI/AP, principalmente para o filtro com cerâmica de argila nos três perfis (Figura 14b). Isso pode ter ocorrido em função da maior produção de ácidos voláteis (Figura 14d), o que contribuiu para reduzir a eficiência do processo em alguns pontos ao longo da operação.

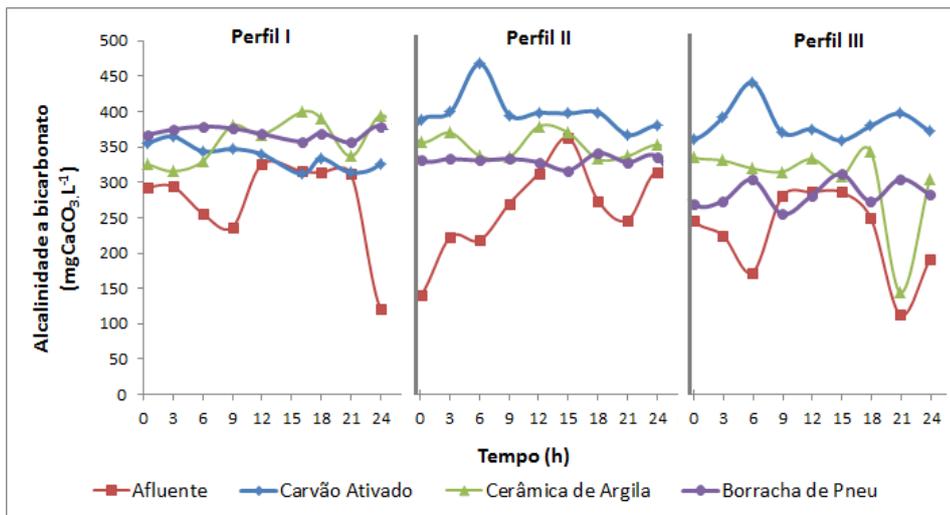
Huang e Jih (1997) afirmaram que o aumento na carga hidráulica leva a redução na capacidade do biofilme microbiano em absorver o material orgânico solúvel e suspenso. Esse fato pode ter contribuído para a pouca geração de alcalinidade e o aumento da DQO efluente, pois a matéria orgânica não foi degradada a tempo dentro dos filtros, implicando na redução da eficiência.



a)



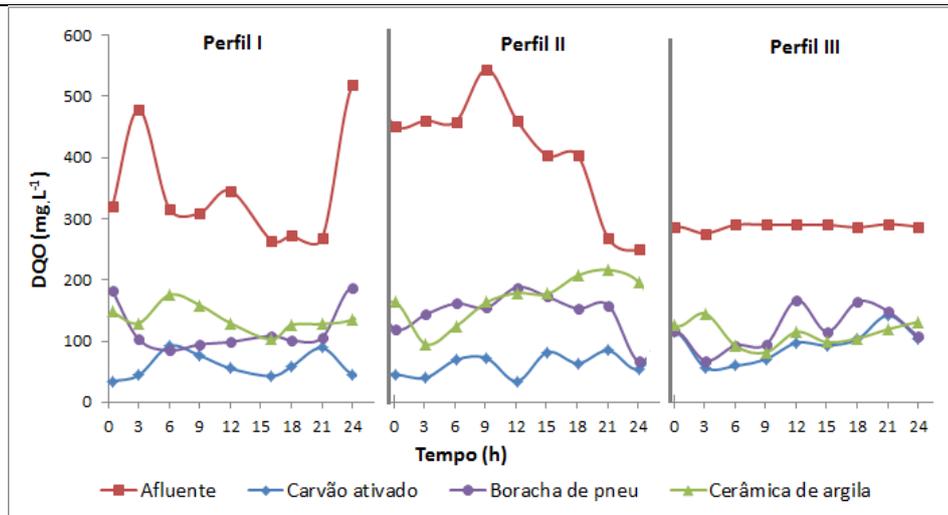
b)



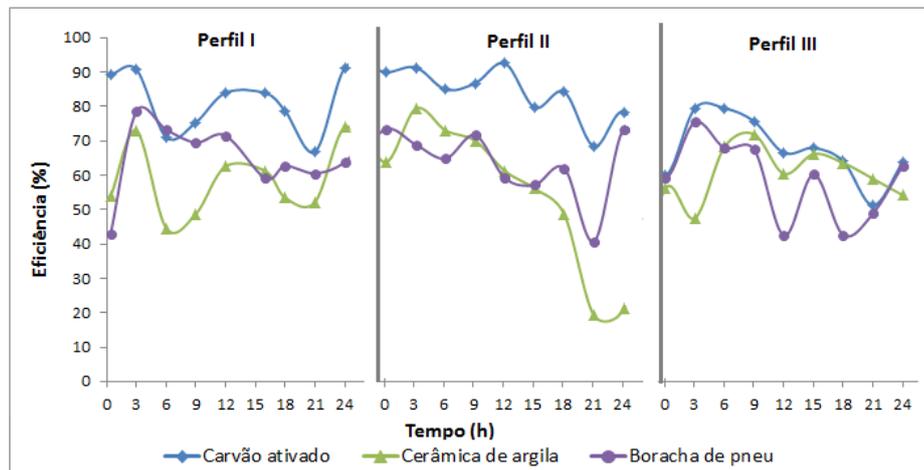
c)

(continua)

(conclusão)



e)



f)

Figura 14. Resultados dos perfis I, II e III de 24 h com TDH de 4 h dos filtros com carvão ativado, cerâmica de argila e borracha de pneu: a) pH, b) relação alcalinidade intermediária com alcalinidade parcial, c) alcalinidade à bicarbonato, d) concentração de ácidos voláteis, e) DQO e f) eficiência.

Na Figura 14c observa-se menor geração de alcalinidade a bicarbonato no efluente comparada àquela observada na Etapa I. De acordo com Passig (2005), tal fato pode ter sido causado pela falta de amadurecimento do biofilme em função do aumento da velocidade ascensional no processo.

A alcalinidade a bicarbonato variou de 113 a 312 mgCaCO₃.L⁻¹ no afluente e de 363 a 468 mgCaCO₃.L⁻¹, 144 a 255 mgCaCO₃.L⁻¹ e 358 a 379 mgCaCO₃.L⁻¹ no efluente dos filtros de carvão ativado, cerâmica de argila e borracha de pneu,

respectivamente. Observa-se que os valores de alcalinidade no efluente foram superiores àqueles obtidos no afluente dos filtros, indicando a capacidade de tamponamento do meio.

Entretanto, em alguns pontos (Figura 14c) esse comportamento não foi verificado, havendo uma ligeira diminuição dos valores de alcalinidade no efluente. Isso indica que a produção de alcalinidade pode não ter sido suficiente para estabilizar os íons H^+ . Contudo, não houve desequilíbrio no sistema pois os valores de ácidos voláteis (Figura 14d) continuaram sendo menores nos que os valores afluente.

A concentração média de ácidos voláteis foi de $74 \pm 49 \text{ mgHAc.L}^{-1}$ no afluente e de $16 \pm 33 \text{ mgHAc.L}^{-1}$, $35 \pm 28 \text{ mgHAc.L}^{-1}$ e $25 \pm 24 \text{ mgHAc.L}^{-1}$ no efluente dos filtros de carvão ativado, cerâmica de argila borracha de pneu, respectivamente.

Nos Perfis I e II, a concentração de ácidos voláteis resultou inferior a 60 mg.L^{-1} no efluente (Figura 14d), o que indica possível “equilíbrio” entre as bactérias acetogênicas e arqueias metanogênicas no sistema.

Miqueleto (2005) obteve valores de alcalinidade a bicarbonato e ácidos voláteis de $294 \pm 5 \text{ mgCaCO}_3.\text{L}^{-1}$ e $11,6 \pm 1,6 \text{ mgHAc.L}^{-1}$ nas amostras do mesmo substrato sintético (afluente) usado neste trabalho e de $321 \pm 9,5 \text{ mgCaCO}_3.\text{L}^{-1}$ e $16,4 \pm 0,2 \text{ mgHAc.L}^{-1}$ nas amostras do efluente de reator anaeróbico operando em batelada.

A concentração de matéria orgânica, em termos de DQO, variou de 249 mg.L^{-1} a 544 mg.L^{-1} no afluente e no efluente do filtro com carvão ativado de 34 mg.L^{-1} a 142 mg.L^{-1} . A eficiência de remoção de matéria orgânica do sistema variou de 51% a 93%, com valor médio de $74 \pm 49\%$. Yang *et al.* (2004) obtiveram variação da eficiência de remoção similar à obtida neste trabalho variando de 45 a 98% ao operarem um reator anaeróbico preenchido com carvão vegetal alimentado com efluente sintético.

Os valores de DQO no efluente do filtro com cerâmica de argila variaram de 81 mg.L^{-1} a 216 mg.L^{-1} no efluente, com eficiência de remoção variando de 19% a 79%, com valor médio de aproximadamente $60 \pm 14\%$. Han *et al.* (2013) operaram um reator anaeróbico com efluente sintético e temperatura de aproximadamente 16

°C e obtiveram eficiência de remoção de matéria orgânica de 76%, similar ao obtido neste trabalho.

A DQO no efluente do filtro com borracha de pneu variou de 67 mg.L⁻¹ a 188 mg.L⁻¹, com eficiência de remoção variável de 41% a 79%, com valor médio de 63 ± 11%. Eficiência média similar, de 73%, foi reportada por Nikolaeva *et al.* (2002) que operaram um reator anaeróbio de leito fixo com borracha de pneu no tratamento de efluente bovino.

5.3.4 Perfis de amostragem espacial– Etapa II

Um resumo dos resultados dos perfis espaciais com coleta das amostras ao longo da altura dos filtros é apresentado na Tabelas 17.

Tabela 17. Resultados médios e de desvio padrão dos perfis de amostragem espacial do carvão ativado.

Carvão Ativado	Afluente	1	2	3	Efluente
Altura (cm)	0	16,5	29,5	42,5	55,5
T (°C)	19,3 ± 0,9	19,2 ± 0,6	19,3 ± 0,7	19,3 ± 0,6	19,3 ± 0,9
pH	7,5 ± 0,4	7,5 ± 0,1	7,60 ± 0,2	7,5 ± 0,1	7,4 ± 0,2
AB (mgCaCO ₃ .L ⁻¹)	244 ± 41	335 ± 122	318 ± 35	311 ± 35	316 ± 15
ÁV (mgHAcL ⁻¹)	127 ± 39	124 ± 15	30 ± 54	26 ± 5	29 ± 9
DQO (mg.L ⁻¹)	368 ± 52	190 ± 75	139 ± 45	87 ± 80	58 ± 29
% rem. DQO	0	33	58	70	84
Cerâmica de argila					
T (°C)	19,3 ± 0,9	19,8 ± 1,1	19,5 ± 1,1	19,5 ± 1,0	19,7 ± 1,1
pH	7,9 ± 0,4	7,3 ± 0,6	7,4 ± 0,1	7,2 ± 0,1	7,3 ± 0,3
AB (mgCaCO ₃ .L ⁻¹)	244 ± 41	331 ± 54	339 ± 38	326 ± 40	314 ± 28
ÁV (mgHAcL ⁻¹)	124 ± 15	103 ± 47	78 ± 36	66 ± 32	70 ± 23
DQO (mg.L ⁻¹)	368 ± 64	156 ± 9	163 ± 53	127 ± 21	139 ± 15
% rem. DQO	0	10	15	11	62
Borracha de Pneu					
T (°C)	19,3 ± 0,9	18,8 ± 1,2	18,8 ± 1,2	18,8 ± 1,0	18,9 ± 1,0
pH	7,9 ± 0,4	7,1 ± 0,2	7,2 ± 0,2	7,1 ± 0,1	7,1 ± 0,2
AB (mgCaCO ₃ .L ⁻¹)	244 ± 41	326 ± 70	322 ± 53	348 ± 40	359 ± 51
ÁV (mgHAcL ⁻¹)	124 ± 15	94 ± 26	70 ± 15	40 ± 18	36 ± 16
DQO (mg.L ⁻¹)	368 ± 54	229 ± 55	137 ± 11	109 ± 7	137 ± 28
% rem. DQO	0	40	0	0	63

Legenda: AT: alcalinidade total; AP: alcalinidade parcial; AB: alcalinidade a bicarbonato; ÁV: ácidos voláteis

Os resultados apresentados na Tabela 17 confirmam a capacidade de tamponamento dos filtros de carvão ativado, cerâmica de argila e borracha de pneu que apresentaram aumento da alcalinidade à bicarbonato de 22,8%, 22,3% e 32,0%, respectivamente (Figura 15a) e diminuição gradativa na concentração dos ácidos voláteis de 77,4%, 43,5% e 70,9% (Figura 15b), indicando que equilíbrio entre as bactérias acidogênicas e as arqueias metanogênicas sem acúmulo de ácidos voláteis na degradação da matéria orgânica.

É possível notar que nos primeiros 16,5 cm o acréscimo de alcalinidade nos filtros de carvão ativado e cerâmica de argila foram de 27% e 22% (Figura 15a), esses foram as maiores gerações de alcalinidade nos filtros, pois nas ocorreu mais consumo da alcalinidade para equilibrar o sistema, ou seja haver o tamponamento.

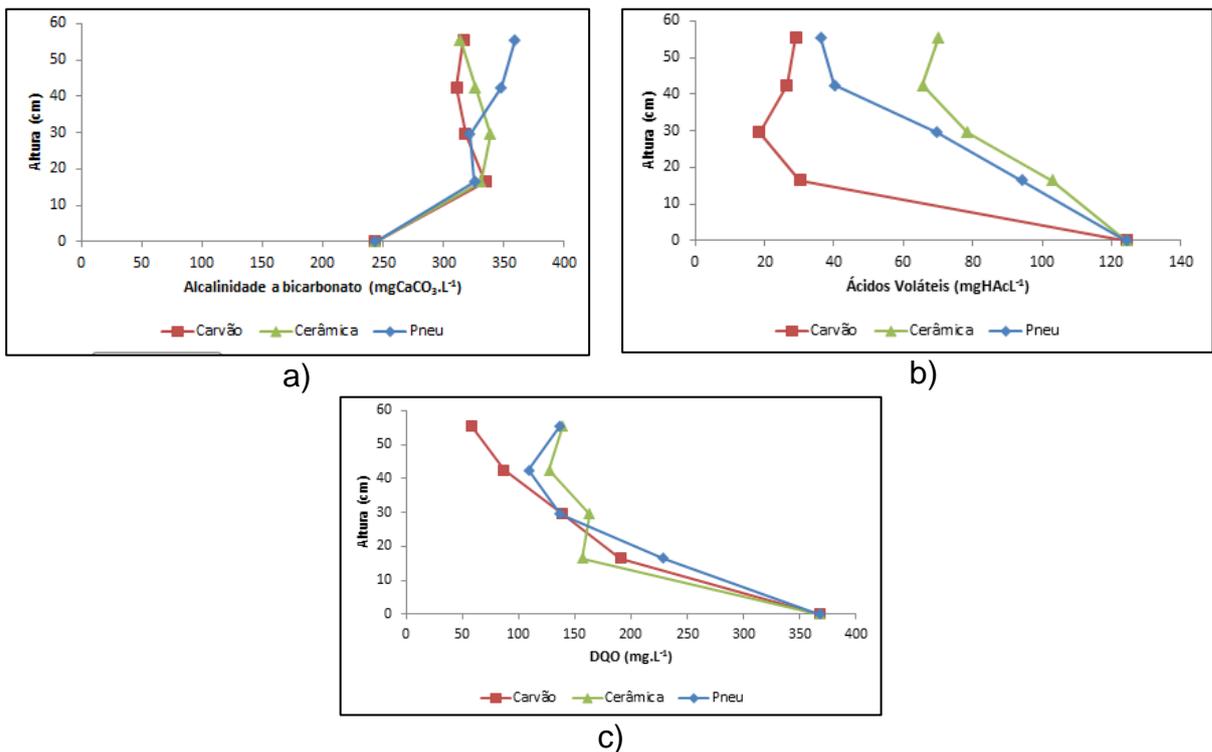


Figura 15. Variação média da alcalinidade à bicarbonato, ácidos voláteis e DQO ao longo da altura dos filtros.

É possível observar que o aumento da alcalinidade acarretou na diminuição da concentração de ácidos voláteis nas amostras do efluente dos filtros, o que pode ser verificado na Figura 15b, indicando o equilíbrio nos sistemas.

Em contrapartida, o aumento da alcalinidade acarretou na diminuição dos ácidos voláteis em 17% e 2% para os filtros com cerâmica de argila e borracha de pneu, conforme pode ser notado na Figura 15b. Essa diminuição praticamente não ocorreu nos primeiros 20 cm como foi observado no filtro com carvão ativado. Contudo, esse fator não resultou na diminuição da remoção da matéria orgânica como apresentado a Figura 15c.

De acordo com a Figura 15c, houve remoção da matéria orgânica nos três filtros, nos primeiros 20 cm ocorreu a maior remoção, sendo de 33%, 10% e 40% para os filtros com carvão ativado, cerâmica de argila e borracha de pneu. Os valores de remoção total foram aumentando gradativamente e entre os filtros a maior eficiência foi no filtro de carvão ativado (84%) e a menor no filtro de cerâmica de argila (65%).

Santos *et al.* (2010) e Kreutz (2012) também observaram que a eficiência média de remoção de DQO diminuiu em função do aumento das cargas orgânica e hidráulica, sendo essa diminuição para o primeiro autor de 84,9% para 72,3% e para o segundo autor de 40% para 21%. Os autores atribuíram o menor valor da eficiência média de remoção ao colapso ocorrido nos reatores anaeróbios.

5.4 COMPARAÇÕES ESTATÍSTICAS

5.4.1 Comparação entre os filtros na Etapa I

Para verificar se há diferença significativa entre os resultados obtidos na avaliação do comportamento dos filtros com carvão ativado, cerâmica de argila e borracha de pneu, na Etapa I foi aplicado o teste não paramétrico de Kruskal-Wallis. Na Tabela 18 são apresentados os valores de significância (p) obtidos através deste teste.

Tabela 18. Valores obtidos com o Teste de Kruskal-Wallis.

Significância	T (°C)	pH	AB	AC	DQO	% REM
(p)	0,067	0,0015	< 0,0001	< 0,0001	< 0,0001	< 0,0001

O p-valor igual ou inferior a 0,05 indica que os resultados são significativos para o intervalo de confiança de 95%, ou seja, há diferença estatística entre os valores dos parâmetros pH, alcalinidade a bicarbonato (AB), ácidos voláteis (AC), DQO e eficiência de remoção de DQO (% REM) dos diferentes materiais testados nos filtros.

Contudo, o p-valor para o parâmetro temperatura resultou superior a 0,05, isto é, não há diferença entre os valores de temperatura entre os materiais avaliados nos filtros, o que era evidente, pois os filtros eram alimentados com o mesmo efluente e foram instalados e operados no mesmo local, mantidos a temperatura ambiente.

Assim, foi aplicado o pós-teste de Dunn para os demais parâmetros afim de verificar entre os materiais suporte testados nos filtros qual possui maior diferença.

Na Figura 16 são apresentados os gráficos da amplitude das diferenças dos parâmetros analisados (temperatura, pH, alcalinidade a bicarbonato, ácidos voláteis, DQO e eficiência de remoção de DQO) entre os filtros de carvão ativado, cerâmica de argila e borracha de pneus.

Nota-se que os valores que tiveram mais diferença entre si em termos de pH (Figura 15a) e alcalinidade a bicarbonato (Figura 15b) foram entre os filtros com carvão ativado (8,0 e 288 $\text{mgCaCO}_3\cdot\text{L}^{-1}$) e borracha de pneu (7,6 e 359 $\text{mgCaCO}_3\cdot\text{L}^{-1}$). Para o parâmetro ácidos voláteis (Figura 15c) as maiores diferenças foram entre os valores obtidos nos filtros de cerâmica de argila (60 $\text{mgHAc}\cdot\text{L}^{-1}$) e borracha de pneu (24 $\text{mgHAc}\cdot\text{L}^{-1}$).

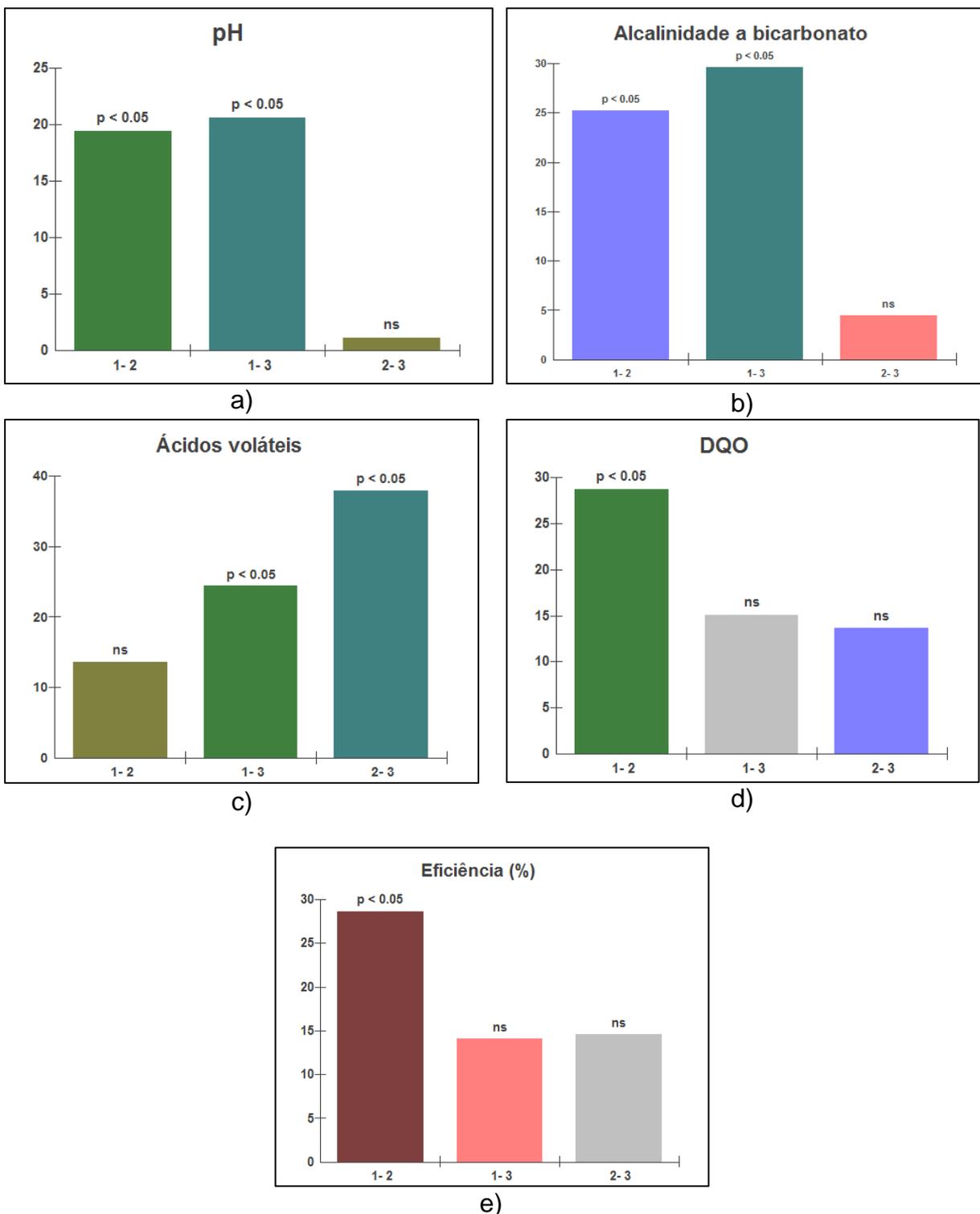


Figura 16. Amplitude das diferenças entre as valores médios dos parâmetros no filtros com TDH de 8 h pelo pós teste Dunn, sendo 1 – Carvão ativado, 2 – Cerâmica de argila e 3 – Borracha de pneu.

A obtenção de valores diferentes em cada filtro ocorre devido as características distintas de cada material, como densidade, tamanho, porosidade, superfície específica, natureza dos suportes, carga eletrostática, presença de poros

e rachaduras na superfície do material. De acordo com Picanço *et al.* (2001), essas características, que foram avaliadas nesse trabalho, dão suporte e fornecem espaços para facilitar a aderência inicial dos microrganismos.

Para DQO (Figura 16d) e eficiência de remoção de DQO (Figura 16), os valores médios com maior diferença foram observados entre o filtro de carvão ativado e o de cerâmica de argila. Isso é evidente nos resultados obtidos nas análises, pois o carvão ativado foi o material que obteve maior remoção de DQO (94%), portanto maior eficiência e a cerâmica de argila menor eficiência (81%).

De acordo com Wolfo *et al.* (2010), a remoção de carbono é influenciada principalmente pelo tipo de material suporte (forma ou características de superfície) e superfície disponível para o crescimento da biomassa. O autor operou dois reatores de leito móvel alimentados com efluente sanitário, um preenchido com plástico reciclado e o outro com polietileno, e obteve eficiência de 87 % para o primeiro e 63% para o segundo.

5.4.3.Comparação entre os filtros na Etapa II

Para verificar se há diferença significativa entre os resultados obtidos na avaliação do comportamento dos filtros com carvão ativado, cerâmica de argila e borracha de pneu na Etapa II foi aplicado o teste não paramétrico de Kruskal-Wallis. Na Tabela 19 são apresentados os valores de significância (p) obtidos através deste teste.

Tabela 19. Valores obtidos com o Teste de Kruskal-Wallis.

Significância	T (°C)	pH	AB	AC	DQO	% REM
(p)	0,8192	0,0568	0,0002	0,0102	< 0,0001	< 0,0001

O p-valor igual ou inferior a 0,05 indica que os resultados são significativos para o intervalo de confiança de 95%, ou seja, há diferença estatística entre os valores dos parâmetros alcalinidade a bicarbonato (AB), ácidos voláteis (AC), DQO e eficiência de remoção de DQO (% REM) dos diferentes materiais testados nos filtros.

Contudo, o p-valor para o parâmetro temperatura e pH resultou superior a 0,05, isto é, não há diferença entre os valores de temperatura e de pH entre os materiais avaliados nos filtros.

Os valores de temperatura entre os filtros avaliados não tiveram diferenças, pois eram alimentados com o mesmo efluente e foram instalados e operados no mesmo local, mantidos a temperatura ambiente.

Em relação ao pH, pode não ter ocorrido diferenças entre os filtros pois na Etapa II a temperatura estava na faixa psicrófila, isto é, abaixo de 20 °C e de acordo com Campos (1999) nessa temperatura ocorre a diminuição da velocidade metabólica dos microrganismos, o que conseqüentemente, provoca uma lenta solubilização dos substrato.

Para os demais parâmetros foi aplicado o pós-teste de Dunn afim de verificar entre os materiais suporte testados nos filtros qual possui maior diferença

Na Figura 17 são apresentados os gráficos da amplitude das diferenças dos parâmetros analisados (temperatura, pH, alcalinidade a bicarbonato, ácidos voláteis, DQO e eficiência de remoção de DQO) entre os filtros de carvão ativado, cerâmica de argila e borracha de pneu.

É possível observar que os valores médios de alcalinidade a bicarbonato (Figura 17a) apresentaram maiores diferenças entre si nos filtros de carvão ativado (372 mgCaCO₃.L⁻¹) e borracha de pneu (332 mgCaCO₃.L⁻¹). No parâmetro ácidos voláteis (Figura 17b) as barras com diferença significativa ficaram do mesmo tamanho, isso significa que o filtro com cerâmica de argila tem valores distintos dos dois outros materiais.

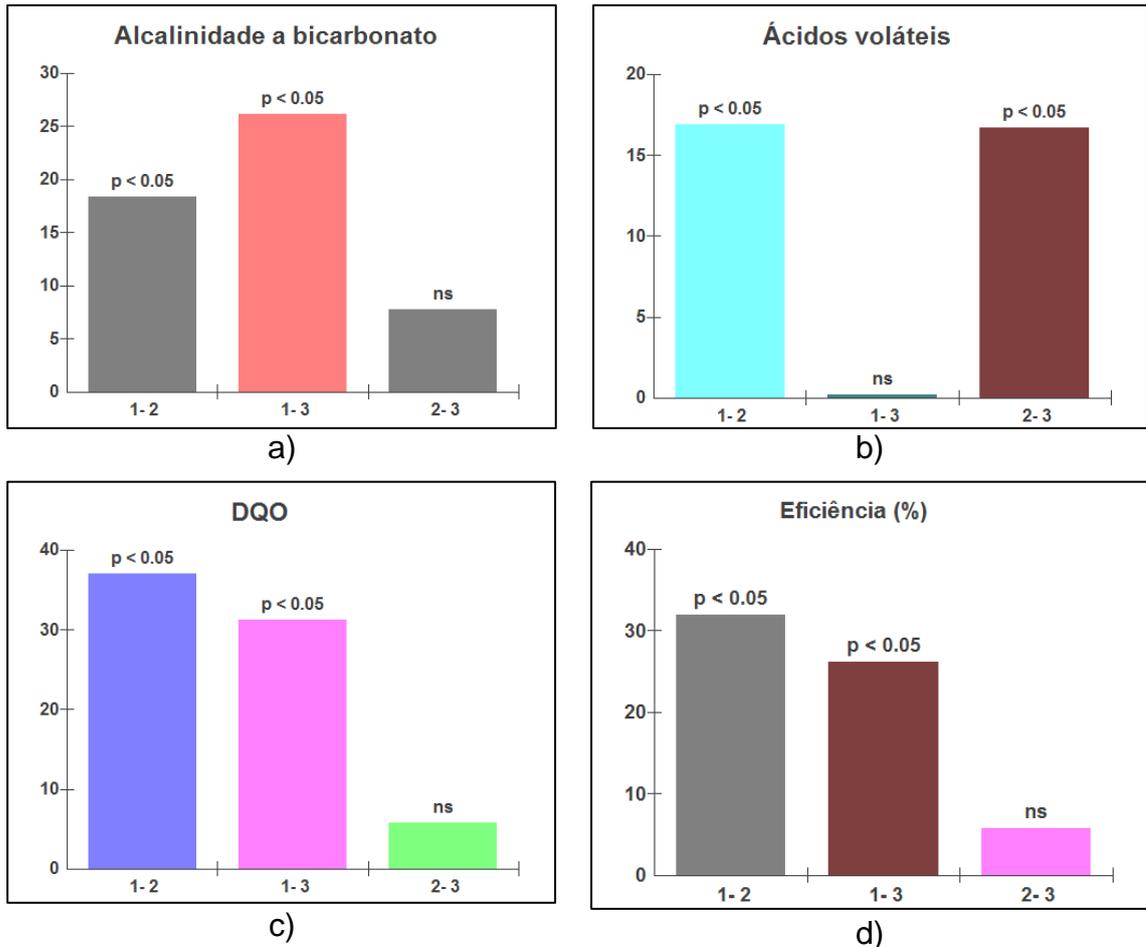


Figura 17. Amplitude das diferenças entre as valores médios dos parâmetros no filtros com TDH de 4 h pelo pós teste Dunn, sendo 1 – Carvão ativado, 2 – Cerâmica de argila e 3 – Borracha de pneu.

A mesma afirmação feita na Etapa I pode ser feita nessa Etapa e de acordo Hirasawa *et al.* (2003) mesmo com as condições operacionais dos filtros sendo semelhantes para todos os suportes, a eficiência de remoção de matéria orgânica e de adesão microbiana se dá possivelmente às características dos materiais e interações físico-químicas entre os materiais e o meio líquido, por isso eles proporcionam resultados diferentes.

Para os valores médios DQO (Figura 17c) e eficiência de remoção de DQO (Figura 17d), as maiores diferenças foram verificadas nos filtros com carvão ativado (79%) e cerâmica de argila (60%).

5.4.4 Comparação entre os filtros nas Etapa I e II

Para verificar se há diferença significativa entre os resultados obtidos na nas Etapas I e II foi aplicado o teste não paramétrico de Kruskal-Wallis, com os resultados dos valores do efluente dos filtros. Na Tabela 20 são apresentados os valores de significância (p) obtidos através deste teste.

Tabela 20. Valores obtidos com o Teste de Kruskal-Wallis.

Significância	T (°C)	pH	AB	AC	DQO	EFIC
(p)	< 0.0001	< 0.0001	0.0106	0.0001	< 0.0001	< 0.0001

O p-valor igual ou inferior a 0,05 indica que os resultados são significativos para o intervalo de confiança de 95%, ou seja, há diferença estatística entre os valores de todos os parâmetros: temperatura (T °C), pH, alcalinidade a bicarbonato (AB), ácidos voláteis (AC), DQO e eficiência de remoção de DQO (EFIC) entre as duas etapas testadas, TDH de 8 h e 4 h.

Um dos fatores que pode ter acarretado essa diferença foi o aumento da carga hidráulica, que causou aumento da velocidade ascensional. De acordo com Chernicharo *et al.* (1999) o aumento da carga hidráulica pode ocasionar redução no tempo de residência celular, diminuição do grau de estabilidade do filtro, aumento na probabilidade de falha no sistema, pois uma vez que o tempo de permanência do líquido é menor, e as bactérias tem que se adaptarem a esse meio.

Contudo, com a utilização de suportes para imobilização da biomassa os filtros são capazes de amortecer choques hidráulicos (orgânico). De acordo com Fia *et al.* (2012) o meio suporte permite aos filtros mais estabilidade e elevada eficiência de degradação, mesmo quando operados com variações nos tempos de detenção hidráulica.

A carga hidráulica aplicada foi o principal fator para que cada etapa obtivesse diferentes resultados, as principais variáveis que influenciam no desempenhos dos filtros durante o período experimental foram temperatura, pH, alcalinidade a bicarbonato, ácidos voláteis e eficiência de DQO.

A justificativa para a diferença nos valores de temperatura pois as análises foram realizadas em período diferentes, sendo a Etapa I no verão e a Etapa II no

inverno. A diminuição de temperatura nos filtros da Etapa I para Etapa II foi de 29,7%, 30,0% e 28,1 % para o carvão ativado, cerâmica de argila e borracha de pneu, respectivamente.

Nos valores de pH houve um decréscimo da Etapa I (8,0; 7,7 e 7,6) para a Etapa II (7,4; 7,3 e 7,5) para o filtros de carvão ativado, cerâmica de argila e borracha de pneu, respectivamente.

Na Etapa II os valores de alcalinidade foram 22,6% e 27,9% maiores que na Etapa I para cerâmica de argila e borracha de pneu, respectivamente. E para ácidos voláteis os valores foram 63,3% e 41,7 % menores na Etapa II para cerâmica de argila e borracha de pneu, respectivamente.

Sendo assim é possível afirmar que apesar do carga hidráulica aplicada, o desempenho dos filtros foi satisfatório, sendo que apresentaram uma redução na concentração de ácidos e maior geração de alcalinidade a bicarbonato. De acordo com Ndon e Dangué (1997) um reator anaeróbio pode ser considerado estável quando apresentar pequena redução na eficiência do sistema em função das mudanças da variáveis ambientais (temperatura, pH, alcalinidade e ácidos).

Apesar dos distúrbios ocorrido, a eficiência global nos filtros reduziu na Etapa II apenas 16%, 26% e 28% para os filtros de carvão ativado, cerâmica de argila e borracha de pneu, respectivamente, quando comparada a Etapa II.

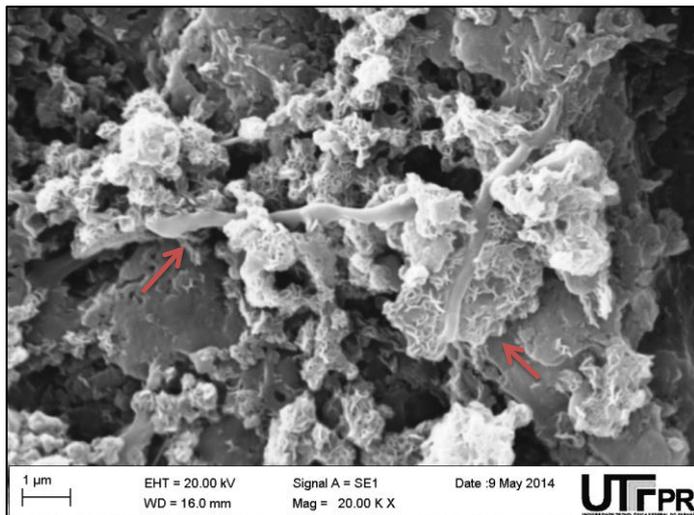
Com o aumento na carga hidráulica ocorre redução da capacidade do biofilme microbiano em absorver o material orgânico, por isso a queda de eficiência com TDH de 4 h pode estar atrelada pelo fato que houve o aumento da DQO efluente, a qual não foi degradada a tempo dentro dos filtros.

Outro fator que se pode atribuir está ligado as características dos matérias, pois como o carvão possui é mais poros, com granulometria mais homogênea, isto é menor módulo de finura, sendo assim, o filtro com esse material suportou melhor a carga hidráulica e comparado ao outros matérias, pois ele não possui biofilme apenas superficialmente, impedindo grandes perdas de biomassa.

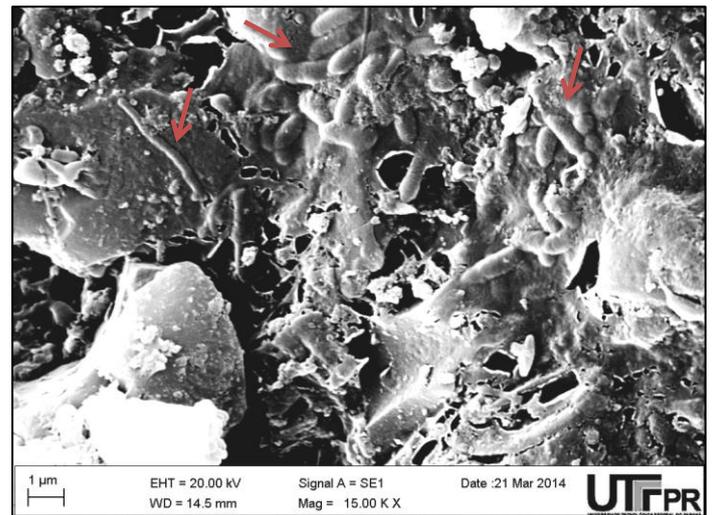
5.5 ANÁLISES MICROBIOLÓGICAS DA BIOMASSA ADERIDA

Ao final de cada fase de operação do sistema foram coletadas amostras das biopartículas, isto é, do material suporte com a formação do biofilme, para que fossem efetuadas observações microscópicas.

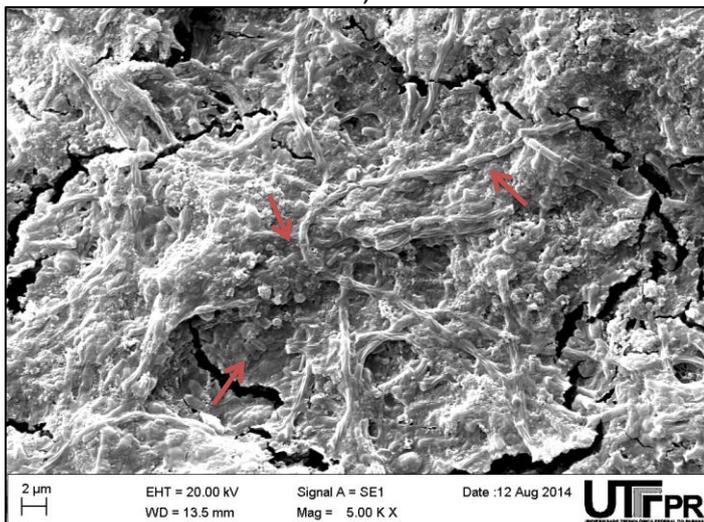
As observações microscópicas ressaltam a diversidade do biofilme formado sobre cada material e a diferença entre o biofilme formado em cada material e em cada etapa. Nas Figuras 18, 19 e 20 é apresentada a diversidade morfológica dos microrganismos presentes na biomassa imobilizada nos diferentes materiais suporte durante as duas etapas de operação dos filtros anaeróbios.



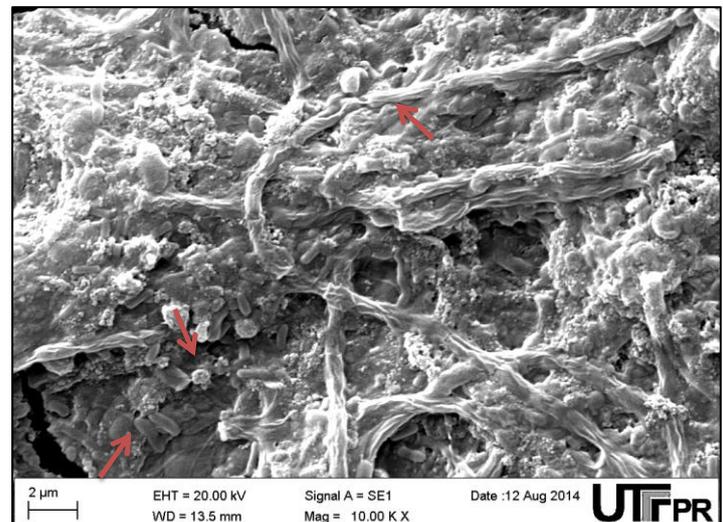
a)



b)



c)



d)

Figura 18. Imagens do biofilme do carvão ativado obtidas através do MEV: Etapa I (a,b) e Etapa II (c,d). Legenda: → apontam morfologias como: a) bacilos, polímeros extracelulares; b) filamentos, bacilos e cocos; c) bacilos, coco e filamentos e d) bacilos, cocos e filamentos.

Na Figura 18a é possível observar a presença de polímeros extracelulares, provavelmente devido ao processo de colonização das bactérias no material suporte. De acordo com Torres (2001) esse material é elaborado por bactérias

sésseis e pode ser utilizado como meio de fixação, além de proteger contra condições adversas, como choque hidráulicos.

Oliveira (2010) também observou polímeros extracelulares se formando no polietileno de baixa densidade na etapa inicial de operação de um filtro biológico tratando efluente de aquacultura.

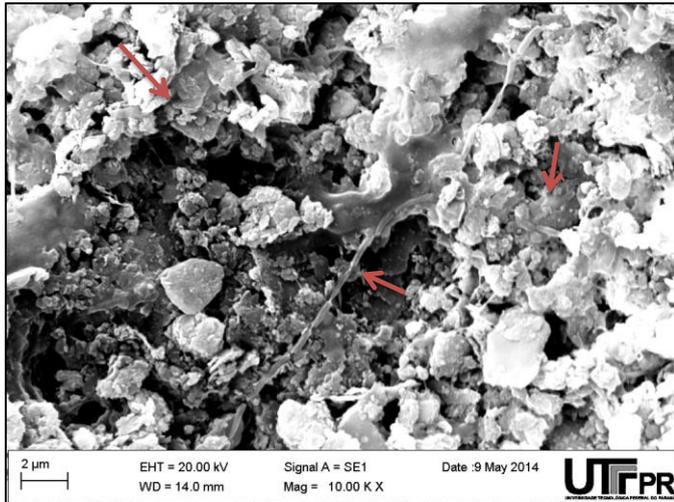
Na Figura 18 observa-se que a superfície do carvão ativado é constituída por tipos diversos de microrganismos, sendo que na Etapa I (Figura 18a e Figura 18b) notou-se a formação do biofilme com bacilos, cocos e bactérias filamentosas. Na Figura 18c e Figura 18d também foi possível observar a mesma variedade de microrganismos. Contudo, é evidente que a formação do biofilme é mais densa e com maior número de organismos na primeira etapa.

A maior área superficial, o maior número de poros e de maior tamanho verificados na caracterização físico-química do carvão ativado podem ter conferido melhor adesão e maior quantidade de microrganismos.

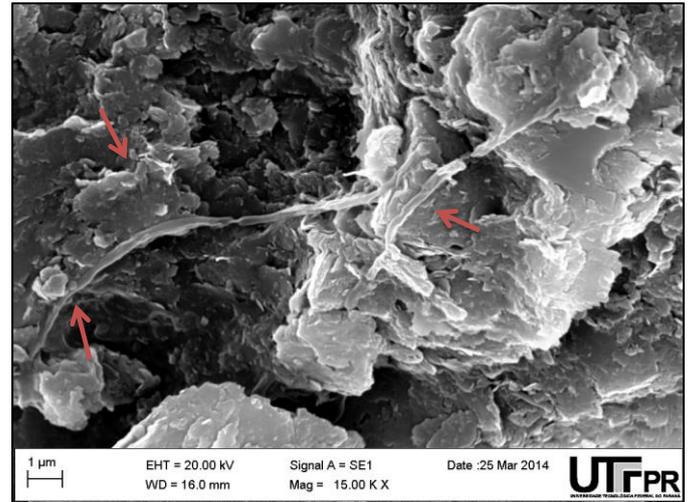
Zhao *et al.* (2013) encontraram organismos filamentosos com predomínio das espécies *Methanosaeta* sp e *Methanosarcina* sp em um reator de leito fixo com fibra de carvão ativado em ambiente mesofílico, tratando efluente sintético.

No filtro com cerâmica de argila não foi possível verificar formação densa do biofilme. Ao comparar as micrografias da Figura 19 a,b com as da Figura 19 c,d, isto é, Etapa I e II, é possível observar que este material não apresentou tão níveis elevados de colonização como nos outros materiais. Apesar disso, foi possível notar diversidade de microrganismos com cocos, bacilos e filamentos. Esse fato pode estar associado a instabilidade que esse filtro teve em termos de alcalinidade e ácidos voláteis e os menores valores de eficiência obtidos.

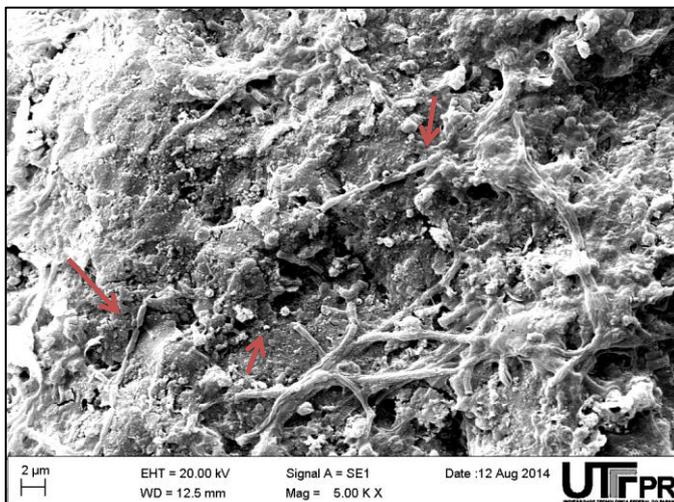
Araújo (2001) afirma que a adesão microbiana, isto é, a formação do biofilme pode estar relacionada apenas com a colonização inicial no meio suporte e não com a característica da superfície do material. Isso pode ter ocorrido na cerâmica de argila, que embora tenha apresentado bons resultados, provavelmente devido as suas características porosidade, área superficial e volume dos poros, problemas na etapa inicial de colonização do biofilme podem ter ocorrido.



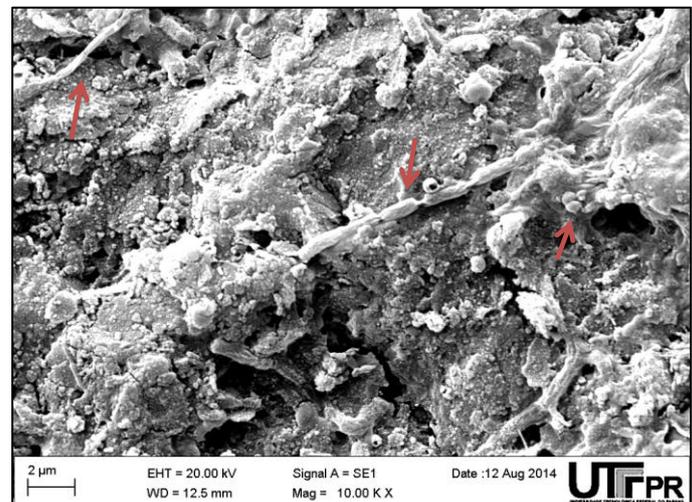
a)



b)



c)



d)

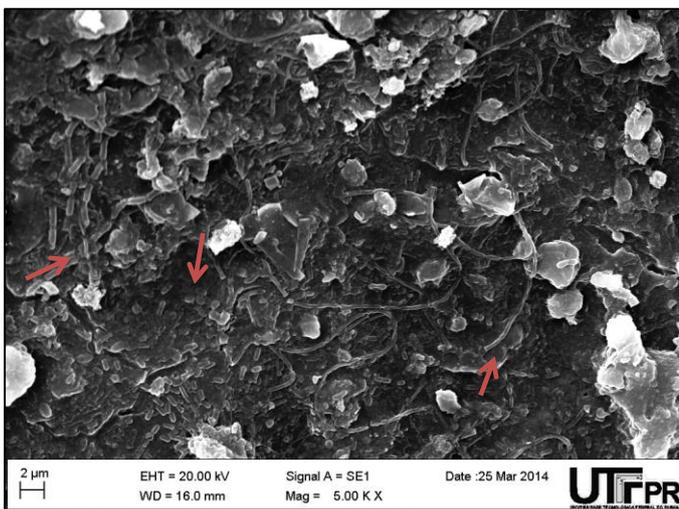
Figura 19. Imagens do biofilme da cerâmica de argila obtidas através do MEV. Etapa I (a,b) e Etapa II (c,d)

Legenda: ➔ apontam morfologias como: a) bacilos, filamentos e cocos; b) bacilos e filamentos; c) bacilos, coco e filamentos e d) bacilos, cocos e filamentos.

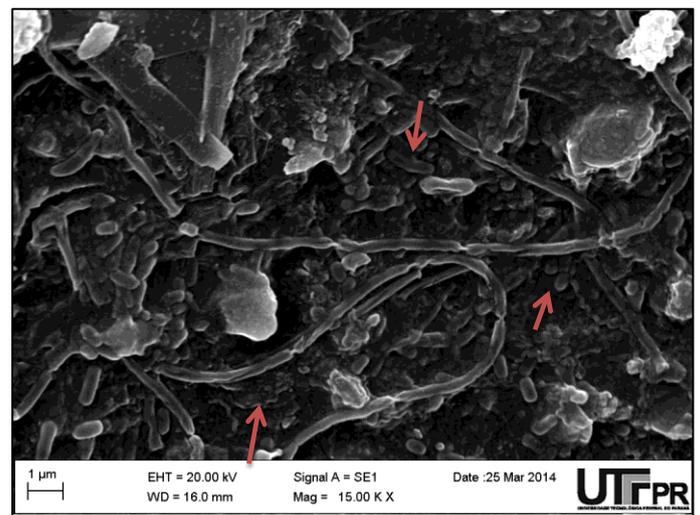
Picanço (2001) avaliou o biofilme aderido em quatro diferentes materiais suporte em um reator anaeróbio de fluxo ascendente, mantido em condição mesofílica, tratando esgoto sintético semelhante ao utilizado neste trabalho. Foi observada sensível diferença na quantidade de biomassa aderida nos meios suporte porosos (espuma de poliuretano e cerâmica de argila) do que nos não porosos (PVC e tijolo refratário), devido possivelmente às diferentes capacidade de retenção e porosidade específica. Nas micrografias foi possível notar formação distinta, ocorrendo predominância de *arqueias* metanogênicas semelhantes a *Methanosaeta*

sp. nos materiais cerâmicos (tijolo refratário e cerâmica especial porosa), de *Methanosarcina* nos materiais poliméricos (PVC e espuma de poliuretano).

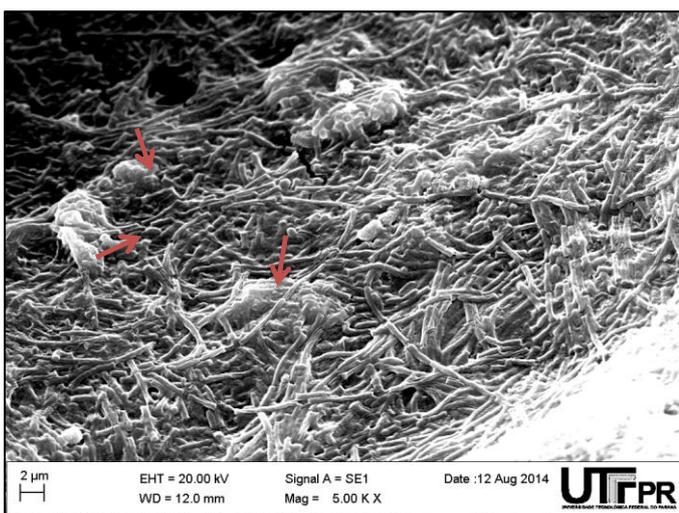
Hirasawa *et al.* (2003) avaliaram espuma de poliuretano, carvão vegetal, polietileno reciclado de baixa densidade e cerâmica porosa à base de alumina como materiais suportes em reatores anaeróbios horizontais tratando esgoto sanitário sintético similar ao utilizado neste trabalho. Os autores observaram que o carvão ativado foi o material que teve melhor aderência e maior quantidade de microrganismos, seguido da borracha da cerâmica porosa, como verificado neste trabalho.



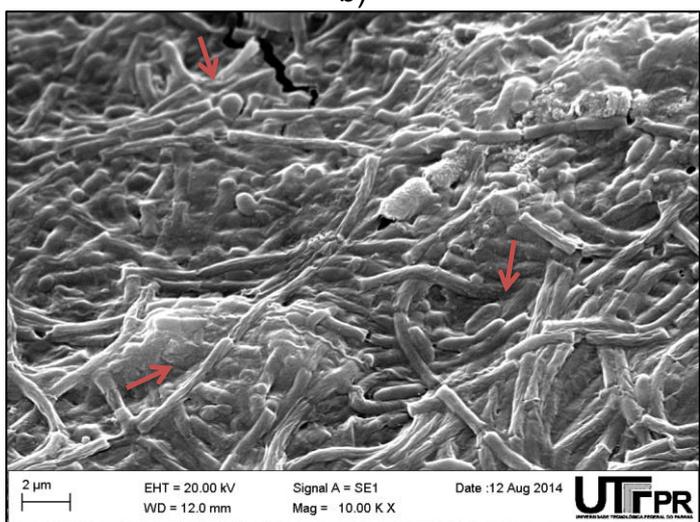
a)



b)



c)



d)

Figura 20. Imagens do biofilme da Borracha de pneu obtidas através do MEV. Etapa I (a,b) e Etapa II (c,d)
Legenda: ➔ apontam morfologias como: a) bacilos, filamentos e cocos; b) bacilos e filamentos; c) cocos e filamentos e d) bacilos, cocos e filamentos.

Na borracha de pneu, verificou-se predomínio de bactérias filamentosas em detrimento de outras espécies (Figura 20). Esta característica pode não ser muito desejável, já que no tratamento anaeróbio de esgotos são necessários desenvolvimento e agregação de diferentes grupos metabólicos de microrganismos, e a biodegradação de águas residuárias é um processo complexo que envolve diversas reações químicas, das quais participam diferentes espécies. Contudo, essa predominância de apenas uma morfologia não interferiu muito no processo devido ao efluente ser sintético e não variar muitas as características.

5.6 ENSAIOS HIDRODINÂMICOS

Nesse item são apresentados e discutidos os resultados obtidos nos ensaios hidrodinâmicos de estímulo-resposta tipo pulso realizados com eosina Y nas etapas operacionais com TDH de 8 h e 4 h nos filtros. Com a realização destes ensaios foram obtidos em cada ensaio:

- Curvas de concentração do traçador ao longo do tempo de duração;
- TDH real;
- Valores dos parâmetros número de dispersão D/uL (para os modelos de dispersão) e número de reatores de mistura completa N (para o modelo de tanques em série);
- Curvas de DTR pelo ajuste dos dados experimentais pelos modelos uniparamétricos e;
- Valores do coeficiente de correlação com o ajuste dos dados experimentais aos modelos teóricos.

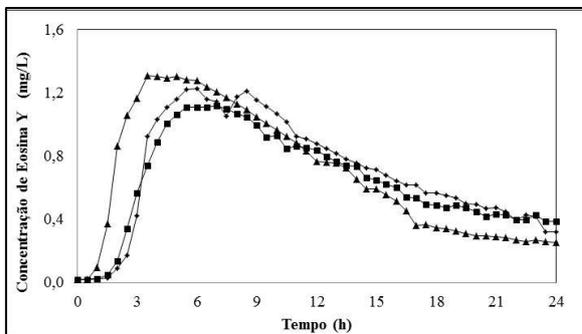
Nos ensaios hidrodinâmicos com o filtro com carvão ativado granular foi verificada adsorção, mesmo com diferentes concentrações do corante (20 mg.500 mL⁻¹, 50 mg.500 mL⁻¹, 100 mg.500 mL⁻¹, 1 g.500 mL⁻¹, 1,5 g.500 mL⁻¹ e 5 g.500 mL⁻¹), e torna-se objeto de estudos para futuras explanações.

Esse ensaio foi com o intuito de saturar o carvão ativado para posteriormente realizar o ensaio hidrodinâmico, contudo as características desse material como área superficial, porosidade e tamanho dos poros lhe conferem um

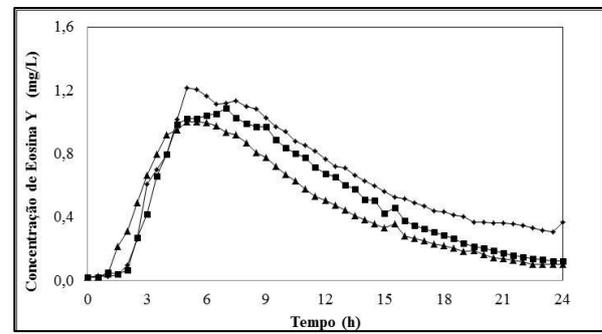
alto poder de adsorção, e mesmo depois de vários dias inserido corante o carvão, não ocorreu a saturação.

Para os filtros com cerâmica de argila e borracha de pneu foram utilizados aproximadamente 20 mg de eosina Y em cada ensaio.

Com resultados experimentais dos ensaios de estímulo-resposta foi possível traçar as curvas da variação da concentração de eosina Y nas amostras do efluente dos filtros anaeróbios com cerâmica de argila e borracha de pneu ao longo do tempo nos TDH estudados (Figura 21 e Figura 22).



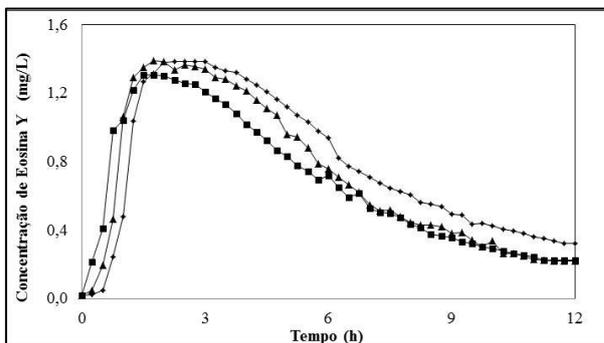
a)



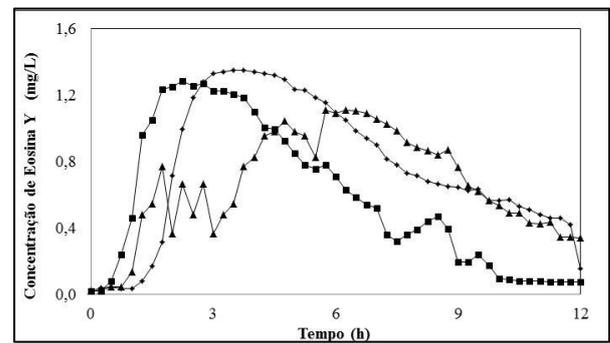
b)

Figura 21. Curvas de variação da concentração de eosina Y ao longo do tempo nas amostras do efluente do filtro com cerâmica de argila (a) e borracha de pneu (b) nos ensaios de estímulo-resposta, para TDH de 8 h.L.

Legenda: ● Ensaio 1; ■ Ensaio 2 e ▲ Ensaio 3.



a)



b)

Figura 22. Curvas de variação da concentração de eosina Y ao longo do tempo nas amostras do efluente do filtro com cerâmica de argila (a) e borracha de pneu (b) nos ensaios de estímulo-resposta, para TDH de 4 h.

Legenda: ● Ensaio 1; ■ Ensaio 2 e ▲ Ensaio 3.

Nos ensaios hidrodinâmicos realizados com vazão afluyente de $0,09 \text{ L.h}^{-1}$ para o filtro com cerâmica de argila e de $0,1 \text{ L.h}^{-1}$ para o filtro com borracha de pneu operados com TDH de 8 h (Figura 21), foi possível observar o lento decaimento na concentração do traçador ao longo do tempo, o que pode indicar o fenômeno de cauda longa. Isso pode ter ocorrido devido à difusão do traçador em zonas mortas dos filtros, adsorção do traçador na biomassa dos filtros ou presença de curtos-circuitos hidráulicos (Levenspiel, 2000).

Esse comportamento também foi verificado para o filtro com cerâmica de argila operado com TDH de 4 h e de forma mais dispersa no filtro com borracha de pneu (Figura 22). De acordo com Levenspiel (2000), quando se observa múltiplos picos decrescentes em intervalos regulares pode ser indício de recirculação interna.

Outros autores também observaram o efeito de cauda longa em reatores de leito fixo (Jimenez *et al.*, 1988; De Nardi *et al.*, 1999; Lima, 2001; Passig, 2005; Escudié *et al.* (2005); Romero *et al.*, 2011; Baettker *et al.*, 2014 e Passig *et al.*, 2014).

Os valores médios observados para os picos de concentração do traçador foram de 5,3 h e 6,2 h para o filtro com cerâmica de argila e borracha de pneu, respectivamente, quando operados com TDH de 8 h. Foi observada redução destes picos para 2,2 h e 3,9 h para os filtros com cerâmica de argila e borracha de pneu, respectivamente, quando operados com TDH de 4 h.

A antecipação do pico da curva pode indicar presença de regiões de estagnação ou caminhos preferenciais no leito destes filtros. Este comportamento foi verificado mais acentuadamente no filtro com cerâmica de argila com diferença de 33,4% em relação ao TDH teórico de 8 h e de apenas 1% no filtro com borracha de pneu em relação ao TDH teórico de 4 h. Contudo este ensaio apresentou vários picos de concentração.

Segundo De Nardi *et al.* (1997), ao analisarem os efeitos de diferentes traçadores em um RAHLF, obtiveram atraso na resposta dos traçadores e atribuíram este fato à difusão do traçador nos poros da cerâmica utilizada como meio suporte, provocando o prolongamento do TDH em forma de cauda. Os autores alegam que este efeito pode ocorrer devido à adsorção do traçador no meio suporte do reator bem como, a presença de volumes de zonas mortas.

Romero *et al.* (2011) afirmaram que a biomassa que ocupa maior volume no reator pode apresentar zonas mortas, que aparecem nos ensaios como cauda longa,

ou seja, quanto mais biomassa no reator, maior presença de zonas mortas, e maior será o comprimento da cauda.

Na Figura 23 e 24 são apresentadas as curvas de concentração de eosina Y ao longo do tempo normalizadas de acordo com Levenspiel (2000), resultando em curvas de distribuição do tempo de residência (DTR), obtidas a partir dos modelos de reatores de mistura completa em série (N-CSTR) e dos modelos de dispersão de pequena (PD) e grande (GD) intensidade.

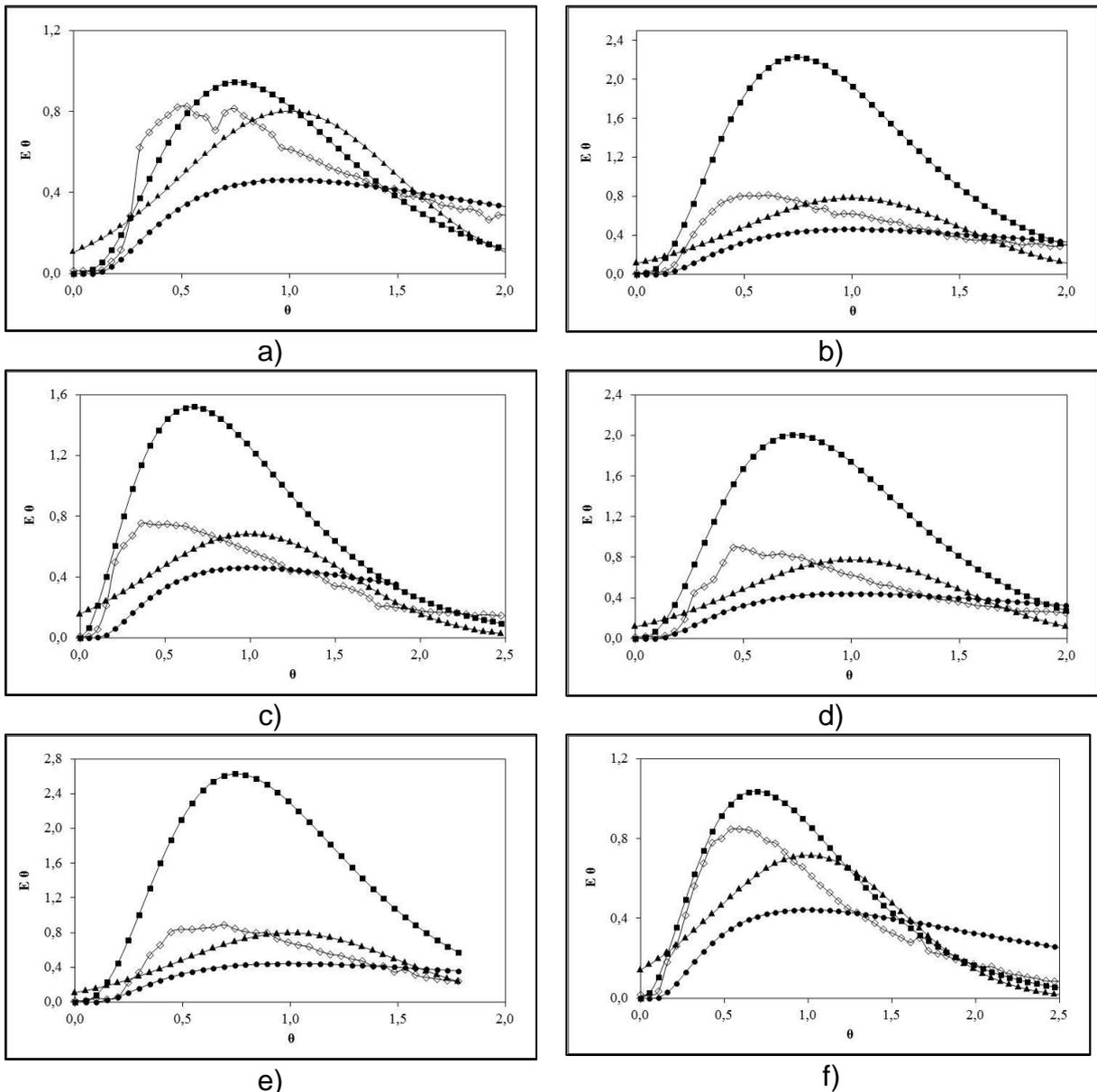


Figura 23. Curvas de DTR obtidas experimentalmente ao longo do tempo nas amostras de efluente dos filtros com cerâmica de argila (a, b e c) e borracha de pneu (d, e e f) para os ensaios de estímulo-resposta com eosina Y e TDH de 8 h. Legenda: \blacktriangle N-CSTR em série, \blacksquare grande dispersão, \bullet pequena dispersão, \diamond valores experimentais.

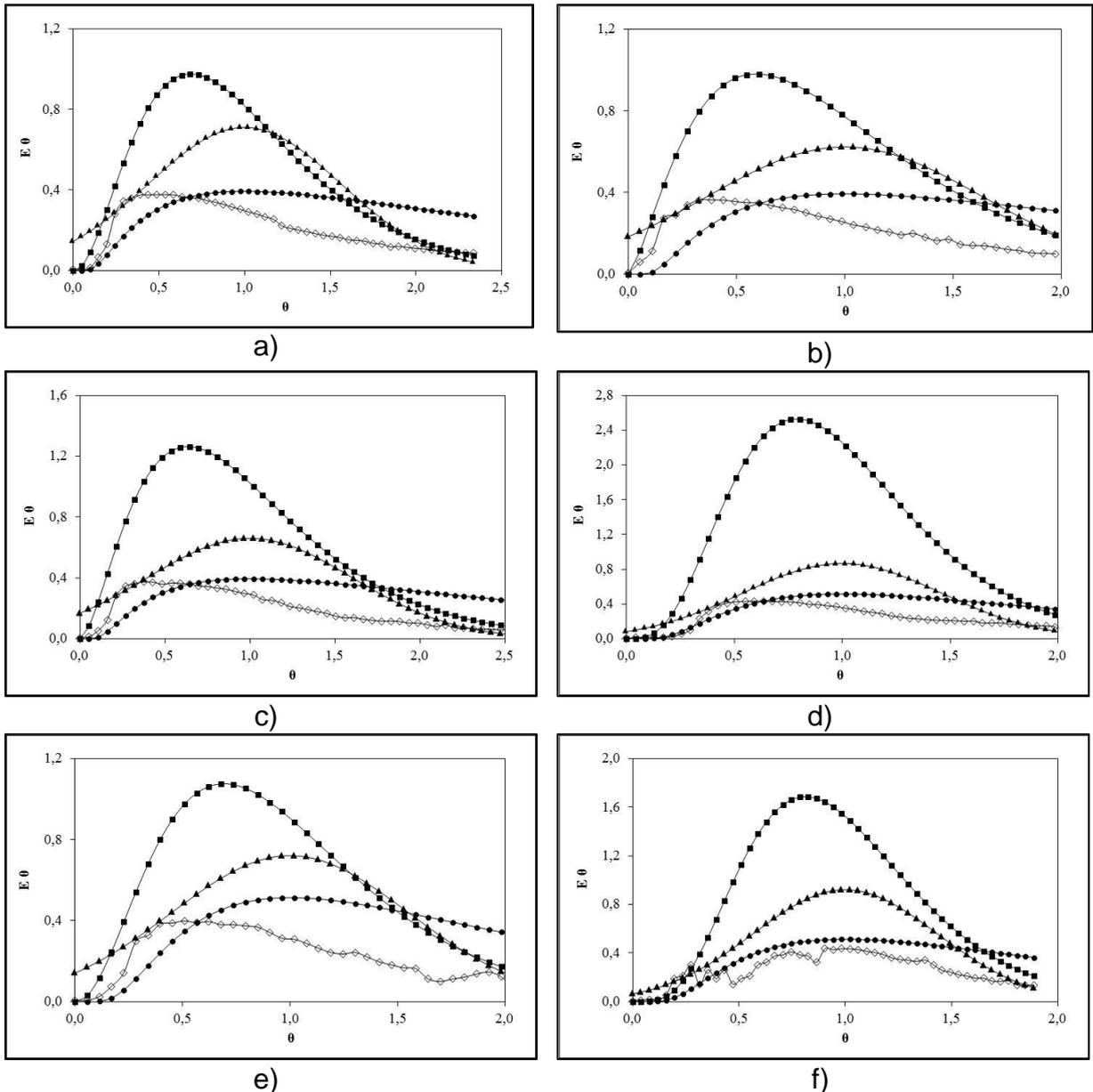


Figura 24. Curvas de DTR obtidas experimentalmente através de três ensaios com eosina Y ao longo do tempo nas amostras de efluente dos filtros com cerâmica de argila (a, b e c) e borracha de pneu (d, e e f) para os ensaios de estímulo-resposta com TDH de 4 h. Legenda: ▲ N-CSTR em série, ■ grande dispersão, ● pequena dispersão, ◇ valores experimentais.

Nas Figuras 23 e 24 é possível notar pico de concentração no início da curva nas duas etapas, isto é, um valor máximo de concentração de traçador, indicando caminhos preferenciais. Essa concentração do traçador decaiu lentamente na saída dos filtros, formando uma cauda longa em todos os ensaios realizados.

O efeito de cauda longa nas curvas de distribuição do tempo de residência (DTR) são atribuídas à difusão do traçador no meio poroso, ou seja, o traçador fica retido em zonas ativas do material sendo liberando gradativamente (Jimenez *et al.*,

1998; De Nardi et al., 1999; Kreutz, 2012). Os resultados das curvas de DTR reportados por Romero *et al.* (2011) indicam comportamento similar, com picos de concentração do traçador registrados no início das curvas e o fenômeno de cauda.

De Nardi et al. (1999) ressaltam que em reatores de leito fixo, as curvas experimentais da concentração do traçador que apresentam caudas longas não refletem apenas a presença de volume de zonas mortas, mas também a retenção do traçador em zonas ativas no interior do meio poroso, sendo indistinguíveis ambos os fenômenos nas curvas de resposta do traçador no efluente.

O resumo dos resultados dos parâmetros obtidos com o ajuste de curvas de distribuição do tempo de residência pelos modelos matemáticos teóricos propostos por Levenspiel (2000) estão dispostos na Tabela 21.

Tabela 21. Parâmetros gerais do DTR obtidos durante as duas etapas experimentais dos filtros.

Filtro	Etapa	Ensaio	TDH teórico (h)	TDH real (h)	N-CSTR	PD (D/uL)	GD (D/uL)	Coeficientes de correlação (r^2)		
								N-CSTR	PD	GD
Cerâmica de argila	I	1	8	11,4	4	0,124	0,370	0,917	0,731	0,616
		2	8	11,4	4	0,130	0,370	0,927	0,721	0,600
		3	8	9,7	3	0,170	0,370	0,961	0,759	0,392
Média				10,8		0,141	0,370	0,935	0,737	0,536
Borracha de pneu	I	1	8	11,0	4	0,132	0,405	0,940	0,727	0,574
		2	8	10,1	4	0,126	0,405	0,981	0,847	0,600
		3	8	9,3	3	0,155	0,405	0,986	0,819	0,511
Média				10,1		0,138	0,405	0,969	0,791	0,562
Cerâmica de argila	II	1	4	5,1	3	0,158	0,514	0,947	0,727	0,450
		2	4	4,6	2	0,205	0,514	0,965	0,719	0,229
		3	4	4,7	3	0,182	0,514	0,966	0,753	0,357
Média				4,8		0,182	0,514	0,959	0,733	0,345
Borracha de pneu	II	1	4	5,9	5	0,106	0,302	0,937	0,784	0,698
		2	4	4,4	3	0,153	0,302	0,975	0,843	0,544
		3	4	6,4	5	0,094	0,302	0,864	0,926	0,777
Média				5,6		0,118	0,302	0,925	0,851	0,673

* N-CSTR: tanques de mistura em série, PD: pequena dispersão e GD: grande dispersão

Os resultados obtidos na Tabela 21 indicam atraso da resposta dos filtros em relação ao TDH teórico nas duas etapas, com atraso médio de aproximadamente 35% para o filtro com cerâmica de argila e 26% para o filtro com borracha de pneu em relação ao TDH teórico de 8 h na Etapa I e de aproximadamente 20% para o

filtro com cerâmica de argila e 40% para o filtro com borracha de pneu em relação ao TDH teórico de 4 h.

O atraso pode ser atribuído à difusão do traçador nas zonas mortas, curto circuitos ou adsorção do traçador e a lenta liberação devido a biomassa presente nos filtros. Escudie *et al al.* (2005) operando um reator anaeróbio de leito fixo (980 L) usando Lítio como traçador, observaram atraso no TDH e concluíram que esse atraso pode desempenhar um papel significativo no cálculo do tempo de residência médio, tornando o tempo de residência experimental maior em relação ao teórico.

Calheiros *et al.* (2009) notaram atraso de aproximadamente 4% na resposta do traçador e atribuíram este atraso à presença de curto-circuitos que podem ter sido causado pelo fenômeno da cauda longa observado nas curvas experimentais em um reator anaeróbio sequencial usando solução de cloreto de sódio (NaCl) como traçador.

Romero *et al.* (2011), operando um reator anaeróbio de leito fixo (5,5L) para tratamento de efluente de matadouro, utilizaram rodamina WT como traçador e verificaram decaimento exponencial nas curvas de distribuição ao longo do tempo nos reatores de leito fixo e atribuíram a movimentação do fluido através de curto-circuitos, a presença de zonas mortas ou estagnações.

Observando os dados da Tabela 21, nota-se que o modelo teórico de N-CSTR em série indica resultados iguais para os dois filtros na Etapa I, isto é, de 3 a 4 N-CSTR em série.. Contudo na Etapa II os resultados foram diferentes para cada filtro, sendo de 2 a 3 filtros para a cerâmica de argila e de 3 a 5 filtros para a borracha de pneu.

O com o aumento da carga hidráulica, aumentou-se o número de reatores. O mesmo foi observado por Romero *et al.* (2011) onde reator apresentou comportamento hidrodinâmico com tendência ao fluxo de mistura completa para menores taxas volumétricas (0,14 a 1,68 L.h⁻¹) e de comportamento próximo de fluxo de pistão com baixa dispersão axial para maiores taxas volumétricas (6,6 a 12,2 L.h⁻¹). O modelo de tanques de mistura completa em série (N-CSTR) apresentou equivalência de 1 reator de mistura completa.

Fazolo *et al.* (2006) em um reator de leito fixo contendo biomassa imobilizada em matrizes de poliuretano tratando efluente sintético, obtiveram de 3 a 4 reatores de mistura completa em série tratando esgotos domésticos.

De Nardi *et al.* (1997) observaram 3 reatores N-CSTR em série em um reator anaeróbio horizontal de leito fixo (RAHLF) abiótico em escala de bancada (1,9 L) operado com TDH de 2 h, utilizando eosina Y como traçador.

Nos resultados apresentados na Tabela 21 nota-se que os modelos de grande dispersão (GD) apresentaram melhor ajuste aos dados experimentais. No ajuste uniparamétrico com o modelo de grande dispersão, os valores médios foram iguais a 0,370 e 0,405 para os ensaios da Etapa I nos filtros com cerâmica de argila e borracha de pneu, respectivamente. Para a Etapa II os valores médios no modelo de grande dispersão foram iguais a 0,514 e 0,302 para os filtros com cerâmica de argila e borracha de pneu, respectivamente.

Pela análise das curvas DTR e dos coeficientes de correlação, pôde-se observar que o modelo de tanques de mistura completa em série (N-CSTR) apresentou melhor ajuste dos dados experimentais em todos os ensaios realizados, independentemente do tipo de material utilizado. Dentre os modelos uniparamétricos de dispersão, o modelo de grande intensidade melhor se ajustou aos dados experimentais em todos os ensaios realizados, apesar de inicialmente os ensaios não respeitarem suas premissas ($D/uL < 0,01$ e dispersão idêntica dentro e fora do volume de controle). Entretanto, isto não significa que o ajuste foi satisfatório, pois foi grande a dispersão em relação aos valores experimentais.

As curvas DTR obtidas com o modelo N-CSTR em série nos três ensaios com eosina Y resultaram no melhor ajuste, com valores médios do coeficiente de correlação para o filtro com cerâmica de argila e borracha de pneu de 0,935 e 0,969 para Etapa I e de 0,959 e 0,925 para Etapa II, em relação as demais curvas obtidas nos ensaios realizados.

Devido à elevada dispersão longitudinal encontrada no parâmetro D/uL nos modelos de dispersão de pequena e grande intensidade, ao valor do parâmetro N encontrado e ao melhor ajuste dos dados experimentais pelo modelo N-CSTR em série em relação aos demais modelos, pode-se afirmar que o regime de fluxo predominante nos filtros é o regime de mistura completa.

Pontes (2009) avaliou o comportamento hidrodinâmico de um RAALF de fluxo ascendente, tendo como meio suporte argila expandida e espuma de poliuretano tratando efluente de abatedouro de aves. A autora constatou que o reator quando operado na condição anaeróbia com TDH de 10 horas poderia ser representado por 12 reatores de mistura completa em série, com fluxo próximo ao

pistonado, enquanto o reator anaeróbio-aeróbio estudado é representado por apenas 2-3 reatores de mistura completa em série, aproximando-se de um reator de mistura completa

Sarathai *et al.* (2010) estudaram as características hidráulicas de um reator anaeróbio compartimentado (RAC) com volume de 92,4 L, operado com TDH de 24 h, 36 h e 48 h e utilizado Litio como traçador. Os autores reportaram que o reator apresentou comportamento hidrodinâmico intermediário ao fluxo de pistão e fluxo de mistura completa.

Ji *et al.* (2012) estudaram o comportamento hidrodinâmico de um reator anaeróbio compartimentado (RAC) e volume de 7,5 L, operado com esgoto sintético utilizado NaF como traçador, com variação de TDH de 6 h, 8 h e 12 h. Os autores constataram que o reator apresentou comportamento hidrodinâmico com tendência ao fluxo pistão para a menor TDH 6 h e de comportamento próximo de fluxo em mistura completa para a maior TDH 12 h.

Kreutz *et al.* (2014) operaram um reator anaeróbio de leito fixo tratando efluente bovino, preenchido com argila expandida e espuma de poliuretano, e obtiveram resultados bens distintos a este trabalho.

Os autores observaram nos dois TDHs (11 e 14 h) valores de 4-5 reatores N-CSTR em série e indicando que o modelo de pequena dispersão apresentou melhor ajuste aos dados experimentais e fluxo tipo pistão através de ensaios hidrodinâmicos com eosina Y.

5.7 ANOMALIAS DO COMPORTAMENTO HIDRODINÂMICO

Na Tabela 22 são apresentados os resultados obtidos com o cálculo do volume de zonas mortas, presença de curtos-circuitos hidráulicos e da eficiência hidráulica, referentes aos ensaios hidrodinâmicos realizados nos filtros de cerâmica de argila e borracha de pneu.

Tabela 22. Valores obtidos no cálculo das anomalias do comportamento hidrodinâmico dos filtros com TDH de 8 h e 4 h.

Filtro TDH 8 h	Ensaio	TDH Experimental (h)	Pico (h)	Vd (m ³)	Ψ	λ (%)
Cerâmica de argila	1	11,4	6,0	-0,0006	1,2	0,8
	2	11,4	6,5	-0,0006	1,4	0,8
	3	9,7	3,5	-0,0003	0,7	0,7
Borracha de pneu	1	11	6,0	-0,0005	1,0	0,8
	2	10,1	7,0	-0,0003	1,6	0,8
	3	9,3	5,5	-0,0002	0,9	0,8
Filtro TDH 4 h						
Cerâmica de argila	1	5,1	3,0	-0,0004	0,6	0,7
	2	4,6	1,8	-0,0002	0,4	0,5
	3	4,7	1,8	-0,0002	0,4	0,7
Borracha de pneu	1	5,9	3,8	-0,0011	0,6	0,8
	2	4,4	2,3	-0,0008	0,5	0,7
	3	6,4	5,8	-0,0010	0,9	0,8

Legenda: Vd = volume de zonas mortas (m³); Ψ = presença de curtos-circuitos; λ = eficiência hidráulica.

De acordo com a Tabela 22 é possível observar valores negativos no cálculo do volume de zonas mortas em todos os ensaios nas etapas com TDH de 8 h e 4 h. Peña *et al.* (2006) justificaram os valores negativos Vd ao estimarem o volume de zonas mortas (Vd) de um reator UASB (296 m³) operado com TDH de 8 e 10 h devido à existência de caminhos preferenciais, usando LiCl (cloreto de lítio) como traçador.

Esse valor é negativo, pois de acordo com a Tabela 24 é observado adiantamento do pico de concentração em todos os ensaios. Assim, presume-se presença de caminhos preferenciais no escoamento do fluido.

Esse adiantamento não pode ser justificado pela presença de curtos-circuitos, tendo em vista que Ψ resultou maior do que 0,3 em todos os ensaios. Thackston *et al.* (1987) e Sarathai *et al.* (2010) consideraram que os valores de Ψ devem ser menores ou iguais a 0,3 para haver indicação de fluxo com efeito significativo de curtos-circuitos.

De acordo com Persson *et al.* (1999), valores de λ ≥ 0,75 significam boa eficiência hidráulica; de 0,75 ≤ λ < 0,5 significam eficiência hidráulica satisfatória e de λ ≤ 0,5 significam eficiência hidráulica pobre. Na etapa I com TDH de 8 h, os valores de λ obtidos para o filtro de cerâmica de argila nos ensaios 1 e 2 foram de 0,8, indicando boa eficiência hidráulica; e no ensaio 3 variaram de 0,5 a 0,75, indicando eficiência hidráulica satisfatória. Na mesma etapa, para o filtro com

borracha de pneu todos os valores de λ foram de 0,8, ou seja, com boa eficiência hidráulica.

Na etapa II com TDH de 4 h, os valores de λ obtidos para o filtro com cerâmica de argila nos ensaios 1 e 3 foram de 0,7, isto é, com eficiência hidráulica satisfatória e no ensaio 2 de 0,5 que significa eficiência hidráulica pobre. Na mesma etapa, para o filtro com borracha de pneu, foram obtidos valores de λ de 0,8 nos ensaios 1 e 3, indicando boa eficiência hidráulica e de 0,7 no ensaio 2, indicando eficiência hidráulica satisfatória.

A eficiência hidráulica pode ser classificada como satisfatória neste trabalho, pois não foi verificada presença de zonas mortas que pode interferir na ocorrência de curtos-circuitos que também não houve. Os recheio dos filtros pode tem impedido a presença de zonas mortas, pois auxiliam na capacidade de distribuição uniforme do traçador ao longo dos filtros.

CONCLUSÕES

Com base nos resultados obtidos durante a realização deste trabalho/pesquisa foi possível concluir que:

A importância da caracterização desses materiais está em poder correlacionar as informações obtidas com a capacidade de remoção de matéria orgânica de cada material, corroborando a influência de algumas características na eficiência dos filtros.

O desempenho dos filtros em termos de pH, alcalinidade total e a bicarbonato e ácidos voláteis foi estável nas duas etapas de operação, ou seja, mesmo com a redução da carga hidráulica de 8 h para 4 h não foi observada qualquer instabilidade que comprometesse a resposta dos filtros no tratamento do efluente.

Na avaliação do comportamento (eficiência) dos filtros operados com TDH de 8 h foram notadas melhores eficiências do que quando operados com TDH de 4 h, sendo para remoção de DQO de 94%, 81% e 88% na Etapa I e 79%, 60% e 63% na Etapa II com carvão ativado, cerâmica de argila e borracha de pneu, respectivamente.

Nos perfis especiais dos filtros foi possível observar que as reações ocorrem nos primeiros 16,5 cm dos filtros, isso devido ao fato da concentração de biomassa estar toda na parte inferior, sendo responsável pela quase totalidade da remoção das concentrações de matéria orgânica dos filtros.

O teste estatístico de Kruskal-Wallis. e o pós-teste de Dunn corroboraram os dados experimentais e provou que para maior parte dos parâmetros há diferença nos valores entre os filtros e entre as duas etapas. Sendo a Etapa I com os melhores desempenhos de remoção de matéria orgânica e o filtro com carvão ativado a melhor eficiência 94%.

As diferenças obtidas entre os filtro ocorreu devido as características distintas de cada material, como densidade, tamanho, porosidade, superfície específica, natureza dos suportes, carga eletrostática, presença de poros e rachaduras na superfície do material.

O aumento da carga hidráulica foi principal fator na distinção entre as duas etapas, pois com o aumento da velocidade ascensional diminui o tempo de retenção

celular e assim o grau de estabilidade. Contudo, meio suporte permitem aos filtros mais estabilidade e boas eficiências de degradação

As análises microscópicas obtidas no MEV ressaltam a diversidade do biofilme formado sobre cada material e a diferença entre o biofilme formado em cada material e em cada etapa.

A partir dos ensaios hidrodinâmicos foi possível concluir que os três filtros apresentaram comportamento próximo ao reator de mistura completa, comparado a 3 a 4 reatores em série na Etapa I. Com aumento da vazão afluenta continuou com o mesmo comportamento de reator de mistura completa, comparado a de 2 a 3 filtros para a cerâmica de argila e de 3 a 5 filtros para a borracha de pneu na Etapa II,

E pode se notar que a eosina Y obteve os valores de TDH experimental próximos como TDH teórico, provavelmente devido a capacidade de distribuição uniforme do traçador ao longo do reator, indicando o fenômeno de cauda observado nas curvas obtidas.

A eficiência hidráulica foi classificada como eficiência hidráulica satisfatória nas duas etapas, pois de acordo com os valores obtidos não houve a presença de zonas mortas que nem a ocorrência de curtos-circuitos.

Sendo assim, é possível concluir que os materiais foram adequados para uso como meio suporte de filtros anaeróbios tratando água residuária sintética a base de glicose.

RECOMENDAÇÕES

As principais recomendações deste trabalho são:

- Utilizar esgoto real para verificar o comportamento dos filtros e aderência no meio suporte;
- Realizar estudos sobre a degradação do substrato no próprio recipiente de alimentação, para tentar minimizar este efeito de degradação;
- Testar outros materiais como recheio para os filtros, com maior porosidade e maior área específica;
- Dar continuidade ao estudo, comparando o comportamento do filtro anaeróbio utilizado em condições operacionais diferentes;
- Realizar estudos mais aprofundados sobre adsorção no carvão ativado para justificar a adsorção da eosina y no ensaio hidrodinâmico.

REFERÊNCIAS

ABNT - ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. NBR 12076: Carvão ativado pulverizado - Determinação da massa específica aparente. Código Secundário: MB 3413. Rio de Janeiro, 1991.

_____. NBR NM 23:2001 - Cimento portland e outros materiais em pó - Determinação da massa específica. 2000.

_____. NBR 12073:1991: Carvão ativado pulverizado - Determinação do número de iodo - Método de ensaio. 1991.

_____. NBR NM 248:2001: Agregados - Determinação da composição granulométrica. 2001.

_____. NBR 7229:82 - Construção e instalação de fossas sépticas e disposição dos efluentes finais. 1982

_____. NBR 13969:97 - Tanques sépticos - Unidades de tratamento complementar e disposição final dos efluentes líquidos - Projeto, construção e operação. 1997.

ACHARYA, Bhavik K; MOHANA, Sarayu; MADAMWAR, Datta. Anaerobic treatment of distillery spent wash – A study on upflow anaerobic fixed film bioreactor. **Bioresource Technology**. v.99, p. 4621–4626. 2008

ALBUQUERQUE, Alexandra M. **Remoção de contaminantes em meio aquoso por leitos de argila expandida**. 2005. 136f. Dissertação (Mestrado em Gestão Ambiental) – Universidade de Alveiro. 2005

ANDRADE NETO, Cicero; PEREIRA, Maria G.; MELO, Henio S. Materiais alternativos para enchimento de filtros anaeróbios: conduíte cortado e tijolo cerâmico vazado. In: OFICINA E SEMINÁRIO LATINO-AMERICANO DE DIGESTÃO ANAERÓBIA, 6., 2000, Recife. **Anais...** UFPE, 2000, v. 1. p. 28-35.

ANDRADE NETO, Cicero. O. de ; MELO, Henio N. S. ; LUCAS FILHO, M. . Filtros Anaeróbios com Fluxo Ascendente e Fluxo Descendente. In: Carlos A L Chernicharo. (Org.). Pós-Tratamento de Efluentes de Reatores Anaeróbios: coletânea de trabalhos técnicos.. Belo Horizonte: Projeto PROSAB, 2001, v. 02, p. 185-192.

ARAÚJO, Juliana C.de. Biofilmes Anaeróbios: desenvolvimento e caracterização filogenética usando a hibridação in situ com sondas fluorescentes, Tese de Doutorado, Escola de Engenharia de São Carlos, Universidade de São Paulo. 2001

ASTM - AMERICAN SOCIETY OF TESTING AND MATERIALS. D 3838-1980: Standard Test Method for pH of Activated Carbon. 1999.

_____. D 2866-1994/1998: Standard Test Method for Total Ash Content of Activated Carbon.

_____. D 2867-2004: Standard Test Method for Moisture in Activated Carbon. 2004.

_____. D 5832-1998/2003: Standard Test Method for Volatile Matter Content of Activated Carbon.

ALCÂNTARA, Ana Cecilia S.; BELTRÃO, M.S.S.; OLIVEIRA, H.A.; GIMENEZ, I.F.; BARRETO, L.S. Characterization of ceramic tiles prepared from two clays from Sergipe — Brazil, **Applied Clay Science**, v. 39, n. 3–4, p. 160-165. 2008.

ÁVILA, Renata Oliveira. **Avaliação do desempenho de sistemas tanque séptico-filtro anaeróbio com diferentes tipos de meio suporte**. 166 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Civil) – Universidade do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 2005.

BAETTKER, Ellen. C. ; GOFFI, Andreia dos. S. ; CARVALHO, Karina. Q. ; CASTRO, Tiago. M. ; PASSIG, Fernando H. Avaliação da influência da aeração no comportamento hidrodinâmico de reator anaeróbio-aeróbio de leito fixo tratando esgoto sanitário. **In:** Simpósio Ítalo-Brasileiro de Engenharia Sanitária e Ambiental, 2014, Natal - RN. Simpósio Ítalo-Brasileiro de Engenharia Sanitária e Ambiental. Rio de Janeiro: ABES, 2014. v.12.

BANSAL, Roop C; GOYAL, Meenakshi. **Activated carbon adsorption**. Boca Raton: Taylor & Francis Group, 2005.

BARROS, Arauna. Influência de diferentes materiais suporte na produção de hidrogênio em reator anaeróbio de leito. 2009. 101 f. Dissertação (Mestrado) – Universidade Federal de São Carlos, 2009.

BARROS, Aruana R.; SILVA, E. L. Hydrogen and ethanol production in anaerobic fluidized bed reactors: Performance evaluation for three support materials under different operating conditions. **Biochemical Engineering Journal**, v. 61, p. 59-65, 2012.

BESTANI, Benaouda; BENDERDOUCHE, Nouredine; BENSTAALI, Baghdad; BELHAKEM, Mostefa; ADDOU, Ahamed. Methylene Blue and Iodine Adsorption onto an Activated Desert Plant, **Bioresource Technology**, v. 99, pp. 8441-8444, 2008.

BINDER, Raymond. C. **Fluid mechanics**. Prentice-Hall. Englewood Cliffs, N.J., p.154, 1973.

BRANDÃO, Poliana C. **Avaliação do uso do bagaço de cana como adsorvente para a remoção de contaminantes, derivados do petróleo, de efluentes**. 2006. 160f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química)-Programa de Pós-Graduação em

Engenharia Química da Universidade Federal de Uberlândia, Universidade Federal de Uberlândia, Uberlândia, 2006.

BUSATO, Rosilete. **Avaliação do desempenho de um filtro anaeróbio de fluxo ascendente como pós-tratamento de um reator UASB.** 2004. 237 f. Dissertação (Mestrado) - Departamento de Engenharia de Recursos Hídricos e Ambiental), Universidade Federal do Paraná, Curitiba, 2004.

CABRAL, Amorim Karla Ariuska; ZAIAT, Marcelo ; FORESTI, Eugenio. Desempenho e Estabilidade de Um Reator Anaeróbio Horizontal de Leito Fixo (Rahlf) Submetido A Variações Na Concentração Afluente e Carga de Choque Orgânica. In: Congresso Interamericano de Ingeniería Sanitaria y Ambiental, 26., 1998, Lima. **Anais eletrônicos...** Lima, Peru. 1998

CAMARGO, Sandra. **Filtro anaeróbio com enchimento de bambu para tratamento de esgotos sanitários.** Tese (Mestrado em Engenharia Civil) - Universidade Estadual de Campinas, UNICAMP. Campinas, São Paulo, 2000.

CAMARGO, Sandra; NOUR, Edson. A. A. ; CORAUCCI FILHO, Bruno. ; BROLEZE, Silvana. T. Desempenho à diferentes TDH de um filtro anaeróbio com enchimento de bambu para tratamento de esgotos sanitários. In: Congresso Brasileiro de Engenharia Sanitária e Ambiental, 21, 2001, João Pessoa. **Anais...** 21º Congresso Brasileiro de Engenharia Sanitária e Ambiental. Rio de Janeiro : ABES-Associação Brasileira de Engenharia Sanitária e Ambiental, 2001. v. 01.

CAMPOS, José Roberto. **Remoção de DQO e de Nitrogênio em um sistema de três reatores biológicos de filme fixo em série.** 1990, 295 Tese (Livre docência) – Escola de Engenharia de São Carlos. Universidade de São Paulo, 1990.

CAMPOS, José Roberto. (org). Tratamento de Esgoto Sanitário por processo Anaeróbio e Disposição Controlada no Solo. Rio de Janeiro: **ABES**, Projeto PROSAB. 464 p. 1999.

CAMPOS, Luiz Erasmós de F. PETTER, Carlos Otávio., KAUTZAMANN, Rubens Muller. Filtro anaeróbio: uso de resíduos de construção como material suporte. **Revista de Ciências Ambientais.** v. 2, n. 1, 2008.

CARVALHO, Karina. Q.; SALGADO, Monique. T.; PASSIG, Fernando. H.; PIRES, Eduardo. Cleto. **Avaliação hidrodinâmica de reator UASB submetido à variação cíclica de vazão.** Engenharia Sanitária e Ambiental, Rio de Janeiro, v. 13, n. 2, p. 226-235. abr./jun. 2008.

CHERNICHARO, Carlos. A. L. Princípios do Tratamento Biológico de Águas Residuárias. 2º ed: Belo Horizonte. DESA-UFMG – 2001.

CHERNICHARO, Carlos A. L. **Princípios do tratamento biológico de águas residuárias: Volume 5 - Reatores Anaeróbios.** 2a.. ed. Belo Horizonte: DESA/UFMG, v. 5.p. 380 .2007

CHOI, Gyung-Goo; JUNG, Su-Hwa; OH, Seung-Jin, KIM, Joo-Sik. Total utilization of waste tire rubber through pyrolysis to obtain oils and CO₂ activation of pyrolysis char, **Fuel Processing Technology**, v. 123, p. 57-64, 2014.

COLLAÇO, Andreia de B.; ROSTON, Denis Miguel. O uso de pneus picados como meio suporte de leitos cultivados para o tratamento de esgoto sanitário. **Engenharia Sanitária e Ambiental**, Espírito Santo do Pinhal, v. 3, n.1, p. 021-031, 2006.

COLLAÇO, Andreia B. **Uso de pneu “picado” como meio suporte de leitos cultivados para o tratamento de esgoto sanitário oriundo de uma E.T.E. convencional**. 2001. 77 p. Dissertação (Mestrado em Engenharia Agrícola) - Universidade Estadual de Campinas, Faculdade de Engenharia Agrícola, 2001.

CONCEICAO, Vinicius. M. ; FREIRE, Flávio B.; CARVALHO, Karina Q. Treatment of textile effluent containing indigo blue dye by a UASB reactor coupled with pottery clay adsorption. **Acta Scientiarum. Technology**, v. 35, p. 45-52, 2013.

COUTINHO, Souza A., **Fabrico e propriedades do Betão**. LNEC. Lisboa. Portugal. 1988.

CRUZ, Luana Mattos de Oliveira. **Tratamento de esgoto sanitário em reator anaeróbio preenchido por casca de coco verde (cocos nucifera) combinado com filtro de areia**. 2009. 160 f. Dissertação (Mestrado) - Departamento de Faculdade de Engenharia Civil, Arquitetura e Urbanismo., Universidade Estadual de Campinas, Campinas, 2009.

CRUZ, Paula Camargo Ferreira da; TEIJEIRA, Priscila Santos; CARLOS, Laura Emilia; PEREIRA, Caroline; RIBAS, Maria; BARANA, Ana Claudia. Desempenho de um filtro anaeróbio ascendente de fluxo contínuo preenchido com espuma de poliuretano para tratamento de esgoto doméstico. **Revista de Engenharia e Tecnologia**, Ponta Grossa, v. 4, n. 2, p.1-10, ago. 2012

DABARE, Liga; SKINKA, Ruta. Characterization of porous ceramic pellets from Latvian Clays. *Chemija*, v. 25, n. 2, p. 82-88, 2014.

DE NARDI, Ivana R., ZAIAT, Marcelo, FORESTI, Eugenio. Influence of the tracer characteristics on hydrodynamic models of packed-bed bioreactors. **Bioprocess Engineering**.. v. 21, n.5, p. 469-476, nov.1999

DE NARDI, Ivana Ribeiro de; ZAIAT, Marcelo; FORESTI, Eugenio. Respostas do reator anaeróbio horizontal de leito fixo (RAHLF) nos ensaios hidrodinâmicos com diferentes traçadores. In: Congresso Brasileiro de Engenharia Sanitária e Ambiental, 19., 1997, Foz do Iguaçu. **Anais...** Editora ABES-Associação Brasileira de Engenharia Sanitária e Ambiental, 1997. p. 127-138.

Del Nery, Valeria. **Utilização de lodo anaeróbio imobilizado em gel no estudo da partida de reatores de fluxo ascendente com manta de lodo**. 1987. Dissertação de Mestrado, Escola de Engenharia de São Carlos, Universidade de São Paulo, São Carlos. 1987

DROSTE, Ronald L. **Theory and practice of water and wastewater**. John Wiley & Sons: New York, 1997.

EATON, Andrew D.; CLESCERI, Lenore S.; RICE, Eugeni W.; GREENBERG, A. E. (Ed.). **Standard methods for the examination of water and wastewater**. 21th ed. Washington: American Public Health Association; American Water Works Association; Water Pollution Control Federation. São Carlos, 2005.

ESCUIDIÉ, Renaud; CONTE, Thierry.; STEYER, Jean-Philippe. Hydrodynamic and biokinetic models of an anaerobic fixed-bed reactor. **Process Biochemistry**, v. 40, p.2311-2323, 2005.

FAZOLO, Ajadir ; PASOTTO, M. Bruno. ; FORESTI, Eugenio. ; ZAIAT, Marcelo. Kinetics, Mass Transfer and Hydrodynamics in a Packed Bed Aerobic Reactor Fed with Anaerobically Treated Domestic Sewage. **Environmental Technology**, v. 27, p. 1125-1135, 2006.

FERNANDES, Bruna. **Produção de hidrogênio em reator anaeróbio de leito fixo**, Ano de obtenção. 2008. 115 f. Tese (Doutorado no Programa de Pós-Graduação em Hidráulica e saneamento) - Escola de Engenharia de São Carlos - Universidade de São Paulo, São Carlos, 2008.

FERNANDES, Bruna. S. ; SAAVEDRA, N. K. ; MAINTINGUER, S. I. ; SETTE, L. D. ; OLIVEIRA, V. M. ; VARESCHE, M. B. A. ; VARESCHE, M. B. A. ; ZAIAT, M. . The Effect of Biomass Immobilization Support Material and Bed Porosity on Hydrogen Production in an Upflow Anaerobic Packed-Bed Bioreactor. **Applied Biochemistry and Biotechnology**, v. 170, p. 1348-1366, 2013.

FERNANDES, Kendra D`Abreu Neto. Uso de carvão ativado de endocarpo de coco no tratamento de água. **Revista da Graduação**, v. 3, n. 2 ,2010.

FERRAZ, Danielle Lacerda Lupetti; LISBOA, Antonio Carlos Luz. Adsorção de fenóis em leito fixo de carvão ativado granular. **Enciclopédia biosfera**, Centro Científico Conhecer - Goiânia, v.7, n.12; 2011

FIA, Ronaldo ; MATOS, Antonio Teixeira de ; LUIZ, F. A. R. ; ANJOS, P P . Coeficientes de degradação da matéria orgânica de água residuária da lavagem e descascamento dos frutos do cafeeiro em condições anóxica e aeróbia. **Engenharia na Agricultura**, v. 15, p. 45-54, 2007

FORESTI, Eugenio. Anaerobic treatment of domestic sewage: established technologies and perspectives. **Water Science and Technology**, v.45, n.10, p.181-186. 2002.

FREIRE, Flavio B. ; PIRES, Eduardo C. ; FREIRE, José. T. Influência da imobilização de biomassa e do tamanho da partícula na fluidodinâmica de um reator anaeróbio de leito fluidizado. **Acta Scientiarum. Technology**, v. 30, p. 73-81, 2008.

FREIRE, Flavio B. **Tratamento anaeróbio de efluente contendo pentaclorofenol em reator de leito fluidificado**, 2005. 251 f. Tese de Doutorado. Escola de Engenharia de São Carlos - Universidade de São Paulo, São Carlos, 2005.

GARCIA, Marcelo L.; LAPA, Katt R.; FORESTI, Eugenio; ZAIAT, Marcelo. Effects of bed materials on the performance of an anaerobic sequencing batch biofilm reactor treating domestic sewage, **Journal of Environmental Management**, v. 88, n. 4, p. 1471-1477. 2008.

GARG, Vinod K.; AMITA, Moirangthem; KUMAR, Rakesh; GUPTA, Renuka. Basic Dye (Methylene Blue) Removal From Simulated Wastewater By Adsorption Using Indian Rosewood Sawdust: A Timber Industry. **Hisar. Dyes and pigments**, v. 63, n. 2004, p. 243-250, nov. 2004.

GONTIJO, Leonardo C. **Preparação e caracterização de carvão ativado de endocarpo de coco da Bahia**. 1996. Dissertação (Mestrado Programa de Pós-Graduação em Física) - Universidade Federal do Espírito Santo, Vitória, ES, 1996.

GONZÁLEZ, Pedro G.;HERNÁNDEZ-QUIROZ, T.; GARCÍA-GONZÁLEZ, L. The use of experimental design and response surface methodologies for the synthesis of chemically activated carbons produced from bamboo, **Fuel Processing Technology**, v. 127, p. 133-13, 2014.

GOURARI, Samira; ACHKARI-BEGDOURI, Abdellatif. Use of baked clay media as biomassa supports for anaerobic filters. **Applied Clay Science**, v. 12, p. 365-375, 1997.

HAN, Shuxin; YUE, Qinyan.; YUE, Min.; GAO, Baoyu; ZHAO, Yaqin; CHENG, Wenjing. Effect of sludge-fly ash ceramic particles (SFCP) on synthetic wastewater treatment in an A/O combined biological aerated filter, **Bioresource Technology**, v. 100, n. 3, p. 1149-1155, 2009.

HAN, Wei.; YUE, Qinyan; WU, Suqing; ZHAO, Yaqin; GAO, Baoyu; LI ,Qian.; WANG, Yan. Application and advantages of novel clay ceramic particles (CCPs) in an up-flow anaerobic bio-filter(UAF)for wastewater treatment. **Bioresour Technol.** p.137:171. 2013.

HERMENEGILDO, Gislaine; Carli, Larissa N. ; da Silva Crespo, Janaina . Desenvolvimento de nanocompósitos de borracha clorobutílica/borracha natural com montmorilonita para aplicação em revestimentos internos de pneus sem câmara de ar. In: Congresso Brasileiro de Polímeros, 12, 2013, Florianópolis. **Anais...Congresso Brasileiro de Polímeros**, 2013. p. 1-4.

HIRASAWA, Julia Sumiko; SILVA, Ariovaldo José da. ZAIAT, Marcelo; FORESTI, Eugenio., VARESCHE, Maria Bernadete A. Avaliação da comunidade microbiana anaeróbia usando a hibridação in situ fluorescente em reator sulfetogênico operado com diferentes materiais suportes.. **In: Simpósio Nacional de Fermentações**, 14, 2003, Florianópolis - SC. SINAFERM, 2003.

HUANG, Ju-Sheng; JIH, Charng-Gwo. Deep-Biofilm kinetics of substrate utilization in anaerobic filters. **Water Research**, v. 31, n.9, p. 2309-2317, 1997.

IKENO, Daniel. **Remoção de azul de metileno por adsorção usando pó de serragem do gênero *Pinus sp.*** 2013. 63 p. Trabalho de Conclusão de Curso (Graduação) – Universidade Tecnológica Federal do Paraná. Campo Mourão, Paraná, 2013.

JAGUARIBE, Emerson Freitas; MEDEIROS, Luciana de Lucena; BARRETO, Maria da Conceição Silva; ARAÚJO, Liliane Pequeno de. The Performance of Activated Carbons From Sugarcane Bagasse, Babassu and Coconut Shells. **IN: Removing Residual Chlorine.** João Pessoa. **Anais... Brazilian Journal of Chemical Engineering.** v. 22, n. 01, p. 41-47. jan./mar. 2005.

Jl, Jun-yuan.; ZHENG, Kai.; XING, Ya-juan.; ZHENG, Ping. Hydraulic characteristics and their effects on working performance of compartmentalized anaerobic reactor. **Bioresource Technology**, 116, p. 47-52. 2012

JIMÉNEZ, Blanca; NOYOLA, Adalberto; CAPDEVILLE, Bernard. Selected dyes for residence time distribution in bioreactors. **Biotechnology Techniques**, v.2, n.2, p. 77-82. 1988.

JORDAO, Eduardo P., PESSOA, Constantino. A. . **Tratamento de Esgotos Domésticos**. 4. ed. Belo Horizonte: Segrac Editora, 2005. v. 1, p, 906.

KALDERIS, Dimitrios; BETHANIS, S.; Paraskeva, P.; Diamadopoulos, E. Production of activated carbon from bagasse and rice husk by a single-stage chemical activation method at low retention times, **Bioresource Technology**, v. 99, n. 15, p 6809-6816, 2008.

KREUTZ, Cristiane. **Comportamento de reator anaeróbio-aeróbio no tratamento de efluente bovino**. 2012. 116 f. Tese (Doutorado) – Universidade Estadual do Oeste do Paraná, Cascavel, 2012.

KREUTZ; Cristiane; GOMES, Simone D.; PASSIG, Fernando; CARVALHO, Karina Q.; BELIN, Aldria. Hydrodynamic Behaviour Analysis of an Anaerobic Fixed Bed. **In: Taller y Simposio Latinoamericano de Digestión Anaerobia**, 11, 2014, La Habana, Cuba. **Anais... La Habana, Cuba.**, 2014. CD-ROM.

LETTINGA, Gatzke. The effects of hydraulic and organic shock loads on the robustness of upflow anaerobic sludge blanket reactors treating sewage. **Water Science & Technology**, v 54, n. 9, p. 49–55, jun 2006.

LEVENSPIEL, Octave. **Engenharia das Reações Químicas**. 3 ed. São Paulo. Ed. Edgard Blücher Ltda, 563 p, 2000.

LI, Yao Zhong; He, Yan. Ling, LIU, Yong- Hong, YANG, Shu- Cheng., ZHANG, Guo-Jun
Comparison of the filtration characteristics between biological powdered activated carbon sludge and activated sludge in submerged membrane bioreactors. **Desalination**, v.174, n.3, p.305–314, 2005.

LIMA, Claudio Antônio de Andrade. **Tratamento de esgoto sanitário em reator horizontal de leito fixo (RAHLF) - Escala Piloto**. 2001. 165p. Tese (doutorado) - Escola de Engenharia de São Carlos, Universidade de São Paulo. 2001.

LOREIRO, Lorena Frasson. **Avaliação do herbicida 2,4D em carvão ativado em pó e granular por meio de análise de isotermas de adsorção utilizando diferentes qualidades de água**. 2012. 120 p. Dissertação (Mestrado em Engenharia Ambiental) - Universidade Federal do Espírito Santo, 2012.

MELIDIS Paraschos, VAIPOULOU Eleni, ATHANASOULIA Evagelia, AIVASIDIS Alexander. Anaerobic treatment of domestic wastewater using an anaerobic fixed-bed loop reactor. **Desalination** 248: 716-722. 2009.

METCALF, Leonard; EDDY, Harrison. **Wastewater engineering: treatment, disposal and reuse**. 3. ed. Estados Unidos, McGraw-Hill. 2003.

MIQUELETO, Ana Paula; RODRIGUES, José; RATUSZNEI, Suzana; FORESTI, Eugenio; ZAIAT, Marcelo. Treatment of easily degradable wastewater in a stirred anaerobic sequencing batch biofilm reactor. *Water Research*, v. 39, p. 2376-2384, 2005.

MIGUEL, Guilherme; FOWLER, G.; SOLLARS, C. Pyrolysis of Tire Rubber: Porosity and Adsorption Characteristics of the Pyrolytic Chars. **Ind. Eng. Che., Res.**v. 37, p.2430-2435, 1998.

MOCKAITIS, Gustavo; PANTOJA, J. L. R.; RODRIGUES, J. A. D.; FORESTI, E. ; Zaiat, M. . Continuous anaerobic bioreactor with a fixed-structure bed (ABFSB) for wastewater treatment with low solids and low applied organic loading content. **Bioprocess and Biosystems Engineering**, v. 37, p. 1361-1368, 2014.

NETTO, Antônio P. O. **Reator Anaeróbio-Aeróbio de Leito Fixo, com Recirculação da fase líquida, aplicado ao tratamento de esgoto sanitário**. 2007, 207 p. Dissertação (Mestrado em Engenharia Civil) – Universidade de São Paulo. 2007.

NICIURA, Cristiano L. : **Avaliação do uso da banda de rodagem de pneus inservíveis triturada como suporte ao desenvolvimento de biofilmes em um reator anaeróbio de**

leito expansível, 2005, 204 p. Tese (Doutorado em Engenharia Hidráulica e Saneamento) – Universidade de São Paulo. 2005.

NIKOLAEVA, Svetlana; SÁNCHEZ, E.; BORJA, R.; TRAVIESO, L.; WEILAND, P.; Milán, Z. Treatment of piggery waste by anaerobic fixed bed reactor and zeolite bed filter in a tropical climate: a pilot scale study. **Process Biochemistry**, v. 38, n 3, p. 405-409, 2002.

OLIVEIRA, Helen Rodrigues.; MACHADO, Sérgio Luis Fonseca.; SOUZA, Rosimeri Corrêa de.; VIEIRA, Juliana Guerra. Tratamento de esgoto sanitário em reator anaeróbico com leito de argila expandida. In: CONGRESSO DE INICIAÇÃO CIÊNCIA, 10., 2011, Pelotas - Rs. **Anais...** Pelotas - Rs: Ufpel, 2011. p. 1-4.

OLIVEIRA, Sílvia M. A. C. ; VON SPERLING, Marcos . Avaliação de 166 ETEs em operação no país, compreendendo diversas tecnologias. Parte 1 - Análise de desempenho. **Engenharia Sanitária e Ambiental**, Rio de Janeiro, v. 10, n.4, p. 347-357, 2005.

PASSIG, Fernando Hermes; BLUNDI, Carlos E. Filtro Anaeróbico de Fluxo Ascendente : uma nova concepção. In: Congresso Brasileiro de Engenharia Sanitária e Ambiental, 19. 1997, Foz do Iguaçu – PR. **Anais...** Foz do Iguaçu, ABES, 1997

PASSIG, Fernando. Hermes. **Reator anaeróbico híbrido para tratamento de esgoto sanitário**. 2005. 150 f. Tese (Doutorado em Engenharia Civil) – Escola de Engenharia de São Carlos, Universidade de São Paulo, São Carlos, 2005.

PASSIG, Fernando; GOFFI, Andreia; BAETTKER, Ellen; KREUTZ; Cristiane.; CARVALHO, Karina. Avaliação do uso de diferentes traçadores no ensaio hidrodinâmico de um reator anaeróbico de leito fixo. In: Taller y Simposio Latinoamericano de Digestión Anaerobia, 11, 2014, La Habana, Cuba. **Anais...** La Habana, Cuba., 2014. CD-ROM.

PEÑA, Miguel. R.; MARA, D.D.; AVELLA, G.P. Dispersion and treatment performance analysis of an UASB reactor under different hydraulic loading rates. **Water Research**, v.50, n.3, p. 445-452. 2006

PERSSON Jesper, Somes N. L. G., Wong T. H. F. Hydraulics efficiency of constructed wetlands and ponds. **Water Science and Technology**, v. 40, p. 291–300. 1999.

PICANÇO, Aurelio Pessoa ; VALLERO, M. V. G.; GIANOTTI, E. P.; ZAIAT, M.; BLUNDI, C. E. Influence of Porosity and Composition of Supports on the Methanogenic Biofilm Characteristics Developed in a Fixed Bed Anaerobic **Reactor**. **Water Science and Technology**, v. 44, n.4, p. 197-204, 2001.

PICANÇO, Aurélio Pessoa; SASSIM, Márcio Nemer Machado ; BLUNDI, Carlos Eduardo; ZAIAT, Marcelo . Avaliação da atividade biológica do biofilme formado em materiais suportes de filtros anaeróbios de fluxo ascendente. In Congresso Brasileiro de Engenharia Sanitária e Ambiental, 21, 2001, João Pessoa, PB, **Anais...** João Pessoa, PB. 2001.

PINTO, Joana Darc da S.; CHERNICHARO, Carlos A. L. Escoria de alto fomo: uma nova alternativa de meio suporte para filtros anaeróbio. IN: Simpósio Italo-brasileiro de Engenharia Sanitária e Ambiental, 3 ABES/ANDIS/AIDIS, 1996, **Anais...** GRAMADO, RIO GRANDE DO SUI, 1996.

PONTES, Ana Flavia V. **Avaliação de desempenho de reator anaeróbio-aeróbio com recirculação da fase líquida no tratamento de água residuária proveniente de abatedouro de aves.** 2009. 161 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Hidráulica e Saneamento) – Escola de Engenharia de São Carlos, Universidade de São Paulo. São Carlos, 2009

PRAMANIK, Biplob K.; RODDICK, Felicity A.; FAN, Linhua. Effect of biological activated carbon pre-treatment to control organic fouling in the microfiltration of biologically treated secondary effluent, **Water Research**, v. 63, p. 147-157, 2014.

RIBEIRO, João P. L. **Modelação do Comportamento Hidráulico de Leitos de Macrófitas.** Dissertação (Mestrado em Engenharia do Ambiente). Instituto Superior Técnico – Universidade Técnica de Lisboa. 2007.

RIPLEY, LEONARD, E.; BOYLE, WILLIAM, C.; CONVERSE, JAMES C. Improved alkalimetric monitoring for anaerobic digestion of high-strength wastes. **Journal Water Pollution Control Federation**, New York, v. 58, n. 5, p. 406-411, 1986.

RITA, Fábio. **Desempenho de um reator UASB em escala piloto para o tratamento anaeróbio de líquidos percolados de resíduos sólidos urbanos.** 112 p. Dissertação (Mestrado) - Engenharia Química do Centro Tecnológico da Universidade Federal de Santa Catarina – SC, 2002.

RIVERA, Alejandro; GONZÁLEZ, Jorge S; CASTRO, Reinaldo; GUERRERO, Barbarita; NIEVES, Gertrudis. Tratamientos de efluentes de destilería en un filtro anaerobio de flujo ascendente. **Rev. Int. Contam. Ambient.** v.18, n. 3, p. 131-137. 2002

ROMERO, Dulce. C. M.; LÓPEZ, Alberto.; RODRÍGUEZ, Ramiro. V.; BECERRIL, Elizabeth. L. Hydrodynamic and kinetic assessment of an anaerobic fixed-bed reactor for slaughterhouse wastewater treatment. **Chemical Engineering and Processing: Process Intensification**, v. 50, n.3, p.4. 2011

SALGADO, Monique. T. **Modelo matemático para avaliação hidrodinâmica em reatores tubulares operando em regime não-permanente.** 2008. 145 f. Tese (Doutorado em Engenharia Hidráulica e Saneamento) Escola de Engenharia de São Carlos, Universidade de São Paulo, São Carlos, 2008.

SANTOS, Ana Silvia Pereira. **Avaliação de desempenho de um filtro biológico percolador em diferentes meios suporte plásticos.** 2005. p. 81. Dissertação (Mestrado em Engenharia Civil) – Universidade Federal do Rio de Janeiro. 2005

SANTOS, Claudia . P. F. dos; MELO, Dulce M. A.; MELO, Marcus A. F. ;V. SOBRINHO, Eledir.. Caracterização e usos de argilas bentonitas e vermiculitas para adsorção de cobre (II) em solução. **Cerâmica**, vol.48, n.308, pp. 178-182, 2002.

SANTOS, Danilo A dos; ARROSTI, Lucas T. B.; TERAN, Francisco J. C.. Emprego de pneu triturado como meio suporte de um reator anaeróbio de leito expandido tratando efluente de indústria de refrigerantes. **Engenharia Ambiental**, Espírito Santo do Pinhal, v. 7, n. 3, p.250-262, jul. 2010.

SANTOS, Leidiane Santana. **Avaliação do desempenho de um biorreator com membranas aeróbio com adição de carvão ativado em pó no tratamento de vinhoto**. 2013. p.133. Dissertação (Mestrado em Engenharia) - Universidade Federal de Minas Gerais, 2013.

SANTOS, Pêrsio. S., **Ciência e Tecnologia de Argilas**, Volume 1, 2ª Ed. São Paulo.Edgard Blücher, 1989

SARATHAI, Yuttachai.; KOOTTATEP, T.; MOREL, A. Hydraulic characteristics of an anaerobic baffled reactor as onsite wastewater treatment system. **Journal of Environmental Sciences**, v 22, p. 1319-1326, 2010.

SARTI, Arnaldo; SAKAMOTO, Isabel K.; VARESCHE, Maria Bernadete A; ZAIAT, Marcelo; FORESTI, Eugenio. Tratamento de Esgoto Sanitário Utilizando Reatores Anaeróbios Operados em Bateladas Seqüenciais (Escala Piloto). **Engenharia Sanitária e Ambiental**, v. 11, n. 1, p. 73-82, 2006.

SASSAKI, Renata A. **Distribuição de tempos de residência em sistemas alimentados com vazão variável**. 2005. 89f. Dissertação (Mestrado em Ciências em engenharia civil). Universidade Federal do Rio de Janeiro. Rio de Janeiro, 2005.

SILVA, Ariovaldo J., HIRASAWA, J. S., VARESCHE, Maria B., FORESTI, Eugenio, ZAIAT, Marcelo. Evaluation of support materials for the immobilization of sulfate-reducing bacteria and mathanogenic archea. **Anaerobe**, v. 12, p. 93-98, 2006.

SIMON, F. Xavier; PENRU, Y.; MICÓ, M.; LLORENS, J.; ESPLUGAS, S.; BAIG, S. Biological activity in expanded clay (EC) and granulated activated carbon (GAC) seawater filters, **Desalination**, v.328, p. 67-73, 2013.

SING, Kenneth S .W; EVERETT, Douglas H.; HAUL, R.; MOSCOU, L.; PIEROTTI, R. A.; ROUQUEROL, J.; SIEMIENIEWSKA, T. Reporting Phisorption data for gás/solid systmes with special reference to the determination os surface area and porosity. **Purê & Appl. Chem**. 1985. v. 57, n.4, p. 603-619, 1985

SIRINUKULWATTANA, Thipaporn.; PUNGRASMI, Wiboonluk; PUPRASERT, Chaiyaporn. Treatment of Low Strength Wastewater by Rubber Granules Media AFB Reactors without Internal Recirculation. **Journal of Water Sustainability**. v. 3, n.2, p. 97-106, 2013.

SOUZA, Tais H Y ; PANTOJA-FILHO, Jorge L R ; ZAIAT, Marcelo ; FORESTI, Eugenio. Hydrodynamic Characterization of an Alternative Two-Chambers Reactor Applied in the Tertiary Treatment of Sewage. In: Latin American Workshop and Symposium on Anaerobic Digestion (DAAL), 10, 2011, Ouro Preto, MG. **Anais...** Ouro Preto, MG., 2011. CD-ROM.

SPEECE, Richard E. **Anaerobic Biotechnology for Industrial WasteWaters**. EUA: Vanderbilt University, 394p. 1996.

SPERLING, Marcos Von. **Introdução à Qualidade da Água e ao Tratamento de Esgoto**, Princípio do Tratamento Biológico de Águas Residuárias. 2ª Ed. Belo Horizonte, 1996.

SPERLING, Marcos Von. **Introdução à Qualidade da Água e ao Tratamento de Esgoto**, Princípio do Tratamento Biológico de Águas Residuárias. 3ª ed: Belo Horizonte, 2005.

STETS, Maria I. **Avaliação da influência do material suporte e caracterização da diversidade microbiana de reatores anaeróbios para o tratamento de efluente de abatedouro**. 2008. 110 p. Dissertação (Mestrado em Ciência e Tecnologia de Alimentos) - Universidade Estadual de Ponta Grossa, UEPG, 2008.

THACKSTON, Edwart L., SHIELDS JR. F. D., SCHROEDER Paul. R. Residence time distributions of shallow basins. **Journal of Environmental Engineering**, 116(6): 1319–1332. 1987.

TAVARES, Amanda M. Degradação e remoção do alquibenzeno linear sulfonado em reator anaerobio horizontal de leito fixo. 2008. 115p. Monografia (Graduação em Engenharia de São Carlos) - Escola de Engenharia de São Carlos, Universidade de São Paulo, São Carlos, 2008

TONETTI, Adriano Luiz ; CORAUCCI FILHO, B. ; GUIMARÃES, J. R. ; CRUZ, L. M. O. ; NAKAMURA, M. S. Avaliação da partida e operação de filtros anaeróbios tendo bambu como material de recheio. **Engenharia Sanitária e Ambiental**, v. 16, p. 11-16, 2011.

TONETTI, Adriano Luiz ; CORAUCCI FILHO, B. ; GUIMARAES, JOSE ROBERTO ; FADINI, PEDRO SERGIO ; NICOLAU, CINTIA ELENA . Desnitrificacao em um sistema simplificado de tratamento de esgoto. **Engenharia Sanitária e Ambiental**, v. 18, p. 381-392, 2013.

TORRES, Patricia; RODRÍGUEZ, Jenny A.; URIBE, Iris E. Tratamiento de aguas residuales del processo de extracción de almidón de yuca em filtro anaerobio: influencia del médio suporte. **Scientia et Technica**, n. 23, p. 75-80, 2003.

UMAÑA, Oscar; NIKILAEVA, Svetlana; SÁNCHEZ, Enrique; BORJA, Rafael; RAPOSO, Francisco. Treatment of screened dairy manure by upflow anaerobic fixed bed reactors packed with waste tyre rubber and a combination of waste tyre rubber and zeolite: Effect of the hydraulic retention time. **Bioresource Technology**, v 99, n 15, p 7412-7417, 2008.

VALIX, Marjorie; CHEUNG, Alex W. H.; MCKAY, Gordon. Preparation of activated carbon using low temperature carbonisation and physical activation of high ash raw bagasse for acid dye adsorption. **Chemosphere**, v.56, n. 5, p. 493-501, 2004.

VELA, Francisco. J. **Tratamento de Esgoto Sanitário em Reator Operado em Bateladas Sequenciais e Periodicamente Aerado**. 2006. 159 f. Tese (Doutorado em Hidráulica e Saneamento) - Escola de Engenharia de São Carlos, Universidade de São Paulo, São Carlos, 2006.

WANG, Y. T.; SUIDAN, Makram. T.; RITTMAN, Bruce E. Anaerobic treatment of phenol by an expanded-bed reactor. **J. Wat. Poll. Cont. Fed.**, v. 58, n. 3, p. 227-233, 1986.

WATANABE, Ryoya; TADA C.; BABA B.; FUKUDA Y.; NAKA Y. Enhancing methane production during the anaerobic digestion of crude glycerol using Japanese cedar charcoal, **Bioresource Technology**, v. 150, p. 387-39. 2013

WOLFF, Delmira. B.; PAUL, Etienne; COSTA, Rejane Helena Ribeiro da . Influência do tipo de material suporte no desempenho de reatores biológicos de leito móvel na remoção de carbono e nitrificação de esgoto sanitário. **Engenharia Sanitária e Ambiental**, v. 15, p. 149-154, 2010.

YANG, Yingnan; TADA, Chika; MIAH, Shohidullah; TSUKAHARA, Md Kenichiro; YAGISHITA, Tatsuo; SAWAYAMA, Shigeki .Influence of bed materials on methanogenic characteristics and immobilized microbes in anaerobic digester, **Materials Science and Engineering: C**, v. 24, n. 3, p. 413-41, 2004.

YOUNG, James C., MCCARTY Perry. L. The anaerobic filter for waste treatment. **Stanford University Technical Report**. n 87. 1969.

YOUNG, James. C. Factors affecting the desing and performance of upflow anaerobic filters. **Water Science and Technology**. v. 24, p. 133-155, 1991.

ZAGO, Jaqueline Francischetti. **Influência das características físico-químicas de carvões ativados na adsorção de saxitoxinas**. 2010. 182 f. Tese (Doutorado em Tecnologia Ambiental e Recursos Hídricos) - Universidade de Brasília, Brasília, 2010.

ZAIAT, Marcelo ; CABRAL, A. K. A ; FORESTI, Eugenio . Reator Anaeróbio Horizontal de Leito Fixo Para Tratamento de Águas Residuárias: Concepção e Avaliação Preliminar de Desempenho. **Revista Brasileira de Engenharia Química**, v. 11, n.2, p. 33-42, 1994.

ZAIAT, Marcelo. **Desenvolvimento de reator anaerobio horizontal de leito fixo (RAHLF) para tratamento de águas residuárias.** Tese (Doutorado). 1996. Escola de Engenharia de São Carlos, USP.1996.

ZAIAT, Marcelo. **Desenvolvimento e Análise de Biorreatores Anaeróbios Contendo Células Imobilizadas para Tratamento de Águas Residuárias.** 2004. 165 f. Tese (Livre Docência) - Escola de Engenharia de São Carlos, Universidade de São Paulo, São Paulo, 2004.