

II-129 – CARACTERIZAÇÃO DE ESPUMA UTILIZADA COMO MEIO SUPORTE EM UM FILTRO BIOLÓGICO PERCOLADOR - ANAMMOX

Tammy Salgado Duarte⁽¹⁾

Graduada em Licenciatura em Matemática pela Universidade Estadual de Campinas (IMECC – UNICAMP). Especialista em Matemática para Professores pela Universidade Estadual de Campinas (IMECC – UNICAMP). Mestranda em Saneamento e Ambiente pela Faculdade de Engenharia Civil, Arquitetura e Urbanismo da Universidade Estadual de Campinas (FEC – UNICAMP).

Rosana Oliveira Menezes⁽²⁾

Engenheira Ambiental e Sanitarista pela Universidade Federal de Juiz de Fora. Mestranda em Saneamento e Ambiente pela Faculdade de Engenharia Civil, Arquitetura e Urbanismo da Universidade Estadual de Campinas (FEC - UNICAMP).

Daniel Augusto Camargo Bueno⁽³⁾

Tecnólogo em Saneamento Ambiental e Engenheiro Ambiental pela Universidade Estadual de Campinas (FT-UNICAMP). Mestre em Engenharia Civil com Ênfase em Saneamento e Ambiente pela Faculdade de Engenharia Civil, Arquitetura e Urbanismo (FEC- UNICAMP). Técnico em Laboratório de Saneamento (LABSAN- UNICAMP).

Luana Mattos de Oliveira Cruz⁽⁴⁾

Professora doutora na Faculdade de Engenharia Civil, Arquitetura e Urbanismo, no Departamento de Saneamento e Ambiente, da Universidade Estadual de Campinas (FEC – UNICAMP).

Endereço^(1,2,3,4): Rua Saturnino de Brito, 224 – Cidade Universitária, Campinas – SP, CEP: 13083-889. Departamento de Saneamento e Ambiente. Laboratório de Saneamento (LABSAN), FEC/UNICAMP. Telefone: (19) 3521-2377.

RESUMO

O uso de meio suporte em Filtros Biológicos Percoladores (FBP) permite uma maior eficiência do sistema, por proporcionar um aumento da idade do lodo, principalmente quando se trabalha com bactérias de crescimento mais lento. A espuma de poliuretano tem sido amplamente utilizada como meio suporte, especialmente devido a sua elevada área superficial que permite o desenvolvimento do biofilme em praticamente toda a sua extensão. Desse modo, a caracterização deste material permite um melhor entendimento acerca dos processos envolvidos no desempenho do FBP fornecendo, portanto, informações importantes na elaboração de modelos matemáticos. Neste trabalho, foram realizados testes de umidade residual e índice de acomodação volumétrica da espuma, os quais resultaram em 0% (desprezível) e $12,5 \pm 0,6 \%$, respectivamente. Quanto à determinação da área específica superficial, foram testadas duas metodologias: BET (realizado em dois equipamentos distintos: Micromeritics Flow Sorb II^(I) 2300 e Micromeritics ASAP 2010^(II)) e análise de imagens obtidas por microscópio eletrônico de varredura (MEV). Pelo método BET, foram encontrados os valores de $94.011,5 \text{ m}^2 \cdot \text{m}^{-3 \text{ (I)}}$ e $93.486,7 \text{ m}^2 \cdot \text{m}^{-3 \text{ (II)}}$ e pelo método da análise microscópica da espuma foi obtido o valor de $10.586,6 \text{ m}^2 \cdot \text{m}^{-3}$. Deste modo, conclui-se que os valores obtidos, quando utilizados o BET e o ASAP foram próximos, visto que ambos são feitos utilizando-se uma metodologia semelhante. Já o método via análise de imagens obtidas por microscópio eletrônico, resultou em um valor muito discrepante, o que pode ser explicado pelo fato de terem sido necessárias muitas aproximações para realização dos cálculos.

PALAVRAS- CHAVE: Espuma de poliuretano, Filtro Biológico Percolador, Biofilme, Meio Suporte, Caracterização.

INTRODUÇÃO

No tratamento de efluentes para remoção de nitrogênio por processos biológicos, frequentemente são envolvidos microrganismos de crescimento mais lento (como os autotróficos) sendo, nestes casos, interessante seu desenvolvimento aderido a uma superfície, em forma de biofilme. O biofilme proporciona o acúmulo de células ativas, fixadas a um material suporte por meio da produção de substâncias poliméricas extracelulares (também conhecida como EPS, do inglês *extracellular polymeric substance*) (SHENG; YU; LI, 2010).

O crescimento de microrganismos em biofilmes apresenta como vantagens o aumento da idade do lodo e maior resistência a forças físicas, evitando que as células sejam facilmente lavadas do sistema antes do seu tempo de duplicação. Além disso, o biofilme possui maior proteção contra substâncias tóxicas e maior atividade com consequente aumento na taxa de remoção de substrato, uma vez que as células aderidas são continuamente expostas a novos substratos (NOZHEVNIKOVA *et al.*, 2012; XIAO *et al.*, 2009).

O meio suporte é a estrutura que servirá de base para o desenvolvimento do biofilme, sendo importante sua escolha de forma cuidadosa a fim de proporcionar um bom funcionamento do sistema (FLORÊNCIO *et al.*, 2009). A espuma de poliuretano tem sido amplamente utilizada como meio suporte no tratamento de efluentes (OKUBO *et al.*, 2015; GUILLÉN *et al.*, 2015a e 2015b), por apresentar características físico químicas favoráveis, como alta porosidade, leveza e resistência (MOON; LEE; PARK, 2010). Ainda, as espumas apresentam uma elevada área superficial para desenvolvimento do biofilme e baixa difusão interna de oxigênio, o que contribui para coexistência de zonas aeróbias e anóxicas/anaeróbias e favorece a diversidade metabólica no sistema (GUILLÉN *et al.*, 2015a).

As espumas têm sido utilizadas com sucesso como meio suporte em Filtros Biológicos Percoladores (FBP), uma vez que proporcionam uma boa aderência da biomassa, baixo entupimento e permitem uma boa circulação do oxigênio dentro do sistema (facilitam a ventilação natural) (BRESSANI-RIBEIRO *et al.*, 2018). Almeida *et al.* (2013) verificaram os benefícios do uso de espumas como material suporte em FBP, e constatarem uma boa eficiência na remoção de carbono e nitrogênio. Além disso, foi reportado a presença de bactérias anammox nas zonas anóxicas do biofilme, as quais contribuíram para a remoção de nitrogênio.

Por ter uma elevada quantidade de espaços vazios (cerca de 90%), o desenvolvimento do biofilme se dá em praticamente toda área superficial da espuma, sendo a determinação deste parâmetro essencial para o conhecimento da potencial área para desenvolvimento do biofilme (TANDUKAR *et al.*, 2006). Moon, Lee e Park (2010) calcularam a área superficial específica através de extração de informações a partir de imagens microscópicas da estrutura da espuma. Além disso, este parâmetro também pode ser determinado utilizando-se o método desenvolvido por Brunauer, Emmett e Teller, conhecido como BET, o qual baseia-se na adsorção-dessorção de um gás inerte (normalmente nitrogênio) nas superfícies internas e externas de um material poroso (FAGERLUND, 1973).

Nesta pesquisa, foram avaliados ambos os métodos descritos para determinação da área superficial específica da espuma de poliuretano do mini-BioBob® utilizado como meio suporte em um reator do tipo Filtro Biológico Percolador - Anammox, a fim de descrever, comparar e discutir os resultados obtidos. Além destes, também foram realizados testes de umidade residual e índice de acomodação volumétrica dos mini-BioBobs®.

Os testes de caracterização do meio suporte realizados nesta pesquisa são importantes para o conhecimento mais minucioso dos processos envolvidos no desempenho do FBP - Anammox, fornecendo informações fundamentais para alimentação de modelos matemáticos.

OBJETIVO

Caracterizar o meio suporte utilizado em um reator do tipo Filtro Biológico Percolador - Anammox, a fim de obter parâmetros para elaboração de modelos matemáticos.

METODOLOGIA

O mini-BioBob® caracterizado está sendo utilizado como meio suporte em um Filtro Biológico Percolador (FBP) inoculado com bactérias anammox (Figura 1a), em uma pesquisa que visa remoção de nitrogênio de efluente doméstico. Os mini-BioBobs®, espumas de poliuretano envoltas por anel de polipropileno, possuem 15 mm de diâmetro e 25 mm de altura (Figura 1b), e foram fornecidos pela empresa Bioproj Tecnologia Ambiental Ltda. O FBP possui 3 compartimentos e em cada um deles, foram inseridas 100 unidades do meio suporte.

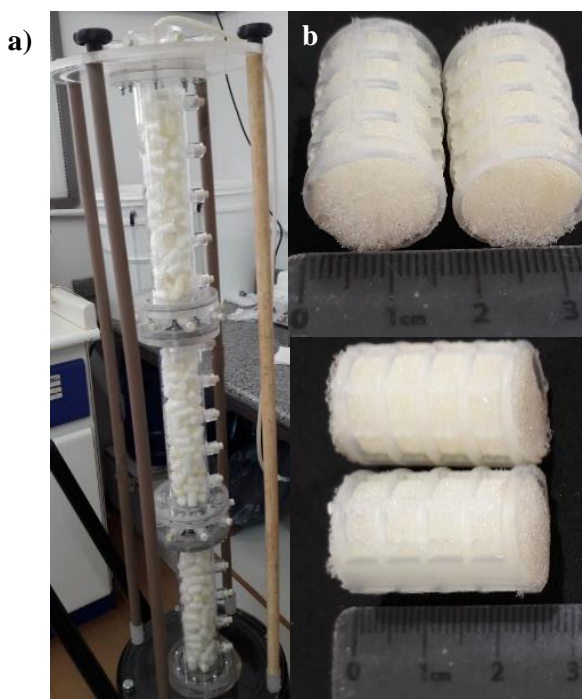


Figura 1: a) Filtro Biológico Percolador preenchido com o material suporte antes da inoculação; b) mini-BioBobs®.

Umidade Residual

Inicialmente, 30 cápsulas de porcelana foram submetidas à estufa a 103-105°C e posteriormente foram pesadas. Em cada uma delas, foi inserido um mini-BioBob® e pesou-se os conjuntos um a um. As cápsulas junto com os mini-BioBobs® foram submetidas à estufa a 103-105°C por um período de 1h e, após resfriadas, pesou-se novamente o conjunto. Descontando-se a massa da cápsula, foi possível obter as massas úmidas (M_u) e secas (M_s) do material (TEIXEIRA *et al.*, 2017).

A umidade residual foi obtida pela razão entre a massa de água e a massa do material seco, utilizando-se a Equação 1. Este teste que foi realizado para verificar se a umidade residual inerente ao mini-BioBob® poderia interferir em sua massa. Além disso, objetivou-se verificar se, quando submetido à estufa a 103-105°C, como necessário em algumas análises ambientais, o mini-BioBob® se danificaria ou se fragilizaria.

$$U (\%) = \frac{\text{massa de água}}{\text{massa do material seco}} = \frac{M_u - M_s}{M_s} \times 100 \quad \text{Equação 1}$$

Índice de Acomodação Volumétrica

Este experimento foi realizado utilizando-se uma proveta de volume igual a 1000 mL, devido a mesma possuir diâmetro semelhante ao do reator FBP (aproximadamente 6,4 cm). Foram inseridos aleatoriamente 100 mini-BioBobs® (simulando um compartimento do reator) e mediu-se o volume que os mesmos atingiram (V_{sem}

acomodação). Posteriormente, realizou-se movimentos bruscos com a proveta a fim de que o material se acomodasse o máximo possível e então realizou-se a medição do volume acomodado ($V_{\text{acomodação}}$). Objetivando-se uma maior representatividade dos dados, foram feitas três repetições deste experimento.

O índice de acomodação volumétrica foi obtido pela razão entre a diferença do volume sem e com acomodação (volume da diferença), e o volume sem acomodação (Equação 2). Este teste foi realizado com o intuito de verificar a capacidade dos mini-BioBobs® melhor acomodarem-se dentro do reator, auxiliando o cálculo de dimensionamento do volume do reator, o qual pode ser menor tanto quanto as espumas se acomodarem.

$$\text{Acomodação Volumétrica (\%)} = \frac{V_{\text{sem acomodação}} - V_{\text{acomodação}}}{V_{\text{sem acomodação}}} \times 100 \quad \text{Equação 2}$$

Área Superficial Específica

É importante destacar, que os testes a seguir foram realizados para a espuma de poliuretano, retirando-se o anel de polipropileno.

- **Brunauer–Emmett–Teller (BET)**

Foram realizados dois testes utilizando este método. O primeiro deles, foi realizado baseando-se nos resultados do certificado de ensaio fornecido pelo Centro de Caracterização e Desenvolvimento de Materiais (CCDM). O ensaio foi realizado por meio da adsorção de moléculas de gás nitrogênio na superfície do material, utilizando-se o equipamento Micromeritics Flow Sorb II 2300.

A solicitação do ensaio foi realizada originalmente para a determinação da área superficial específica do BioBob®, o qual é o material suporte padrão comercializado pela empresa que forneceu os mini-BioBobs® para esta pesquisa. Como a diferença entre os dois materiais está apenas nas dimensões, ou seja, a espuma é a mesma, o resultado do teste pode ser considerado válido para esta pesquisa.

O segundo teste foi feito pelo Laboratório de Caracterização de Biomassa, Recursos Analíticos e de Calibração (LRAC – UNICAMP). A metodologia de análise foi semelhante à descrita acima, porém, realizada no equipamento Micromeritics ASAP 2010 (Analisador de Área Superficial por Adsorção Química e Física, do inglês *Accelerated Surface Area and Porosimetry System*).

- **Análise microscópica**

O cálculo foi baseado na metodologia proposta por Moon, Lee e Park (2010), na qual os autores adotaram as seguintes considerações: a espuma de poliuretano é uma estrutura tridimensional retangular composta de muitas células; as fibras que compõem a espuma são retas e cilíndricas; e o diâmetro e o comprimento da fibra entre dois pontos de cruzamento são uniformes. O método foi aplicado por meio da análise das imagens obtidas por microscópio eletrônico de varredura e da elaboração dos cálculos descritos no artigo. Através deste método também foi possível obter o volume total das fibras, a fração de vazio e o tamanho dos poros.

RESULTADOS E DISCUSSÃO

Umidade Residual

O valor médio encontrado foi próximo a zero e, portanto, foi considerado insignificante, descartando-se a presença de umidade residual nos mini-Biobobs® que pudesse interferir em sua massa. Ainda, o material não danificou-se ou fragilizou-se ao ser submetido à estufa a 103-105°C, demonstrando-se resistente nessa temperatura.

Índice de Acomodação Volumétrica

Na Tabela 1 estão representados os resultados obtidos no teste de acomodação volumétrica para cada repetição, bem como o valor médio.

Tabela 1: Resultados do teste de acomodação volumétrica.

Repetição	Acomodação	
	(mL/L)	(%)
1	120	12
2	132	13,2
3	122	12,2
Média	125 ± 6	12,5 ± 0,6

Podemos perceber, portanto, que após a acomodação do material, 12,5 ± 0,6 % do volume ocupado a princípio, ficou livre. Desse modo, ciente desta possibilidade de acomodação, o número de mini-BioBobs® utilizado no reator poderá ser maior, proporcionando uma maior área para desenvolvimento do biofilme ou, ainda, o volume de reator dimensionado poderá ser menor, proporcionalmente à acomodação do meio suporte.

Área Superficial Específica

- **Brunauer–Emmett–Teller (BET)**

No ensaio fornecido pelo Centro de Caracterização e Desenvolvimento de Materiais (CCDM), utilizou-se um BioBob® cuja unidade possui massa de 2,9055 ± 0,0001g e em que o volume de 1m³ de BioBob® possui 5.500 unidades do produto. Com isso obteve-se área superficial específica do BioBob® igual a 5,883 m².g⁻¹ e área superficial específica por unidade de volume aproximadamente igual a 94.011,5 m².m⁻³.

Pela análise feita no Laboratório de Caracterização de Biomassa, Recursos Analíticos e de Calibração (LRAC – UNICAMP), via ASAP, utilizou-se o mini-BioBob® que está sendo utilizado como meio suporte no Filtro Biológico Percolador deste projeto, cuja massa de uma unidade é de 0,185 g. Foi obtida a área superficial de 2,2317 m².g⁻¹. Visto que, em 1 m³, cabem 226.360 unidades do produto, chegou-se a área superficial específica por unidade de volume de aproximadamente 93.486,7 m².m⁻³.

- **Análise de imagens microscópicas**

A partir da análise das imagens fornecidas pelo microscópio eletrônico de varredura, chegou-se ao valor de 0,06 mm como diâmetro da fibra e 52,23 fibras em um comprimento de 1 cm de espuma. Aplicando os cálculos descritos em Moon, Lee e Park (2010), foi possível obter uma área específica superficial da espuma de aproximadamente 10.586,6 m².m⁻³.

A partir da análise dos métodos utilizados para determinar a área superficial específica, foi possível notar que os mesmos resultaram em valores muito discrepantes uns dos outros, sendo que utilizando o método BET o valor encontrado foi cerca de 9 vezes maior do que pelo método das imagens microscópicas.

O método BET tem sido amplamente utilizado em pesquisas, por ser considerado um bom método para determinação da área superficial específica. No entanto, pode apresentar erros, quando se analisa uma espuma de poliuretano, devido ao fato deste material possuir microporos onde o nitrogênio pode ficar aderido, podendo resultar em um valor de área superficial maior do que de fato deveria ser considerada. Com relação ao método de análises de imagens microscópicas, foram identificados alguns fatores que podem ter culminado para um resultado não muito preciso. Neste método, muitas aproximações foram necessárias sendo que algumas delas dependiam da percepção subjetiva de quem a estava executando a análise, como por exemplo a contagem número de fibras e a determinação do diâmetro. Ainda, nas fórmulas utilizadas, foram consideradas que todas as fibras constituintes da espuma eram cilíndricas, que só existiam fibras curtas e longas e, ainda, que todos os poros possuíam forma cúbica o que, de fato, também são também aproximações que certamente influenciaram em um resultado menos preciso.

Assim, é possível observar que as diferentes metodologias levam a determinações distintas da área superficial específica da espuma. Embora este parâmetro não influencie diretamente a operação laboratorial do reator, sua determinação é importante e relevante para a utilização em modelos matemáticos que descrevem o comportamento de reatores.

CONCLUSÕES

Na caracterização do mini-Biobob® foi encontrado que a umidade residual inerente ao material pode ser considerada desprezível e que o material tem capacidade de acomodar-se cerca de $12,5 \pm 0,6$ % quando distribuído de forma aleatória em um cilindro de diâmetro de aproximadamente 6,4 mm (diâmetro do FBP onde os mini-BioBobs® serão utilizados).

Com relação à área superficial específica, quando realizada pelo método BET utilizando-se o equipamento Micromeritics Flow Sorb II 2300, encontrou-se o valor igual a $94.011,5 \text{ m}^2.\text{m}^{-3}$ e, utilizando-se o equipamento Micromeritics ASAP 2010, encontrou-se $93.486,7 \text{ m}^2.\text{m}^{-3}$. Já através do método da análise de imagens obtidas via microscópio eletrônico de varredura, encontrou-se o valor igual a $10.586,6 \text{ m}^2.\text{m}^{-3}$, sendo este valor muito discrepante dos obtidos pelo BET.

Apesar de em ambos os testes haver a possibilidade de erros inerentes ao próprio material analisado, devido ao fato dos dois testes realizados pelo método BET resultaram em valores praticamente iguais, mesmo tendo sido realizado em equipamentos e instituições diferentes, acredita-se que este seja o método que forneceu um valor mais próximo ao real da área superficial específica da espuma utilizada. Já o método da análise de imagens microscópicas, devido ao grande número de aproximações realizadas, culminou para um resultado 9 vezes menor do que o do método anterior.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

1. ALMEIDA, P.G.S., MARCUS, A.K., RITTMANN, B.E., CHERNICHARO, C.A.L., 2013. Performance of plastic – and sponge – based trickling filters treating effluents from an UASB reactor. *Water Sci. Technol.*, v. 67, n.5, p. 1034–1042, 2013.
2. BRESSANI-RIBEIRO, T., ALMEIDA, P.G.S., VOLCKE, E.I.P., CHERNICHARO, C.A.L. Trickling filters following anaerobic sewage treatment: state of the art and perspectives. *Environmental Science Water Research & Technology*, 2018.
3. FAGERLUND, G. Determination of specific surface by the BET method. *Matériaux et Construction*, v.6, n. 3, p. 239-245, 1973.
4. FLORÊNCIO, L., DE ALMEIDA, P., MENDONÇA, N., VOLSHAN JÚNIOR, I., ANDRADE NETO, C., PIVELI, R., CHERNICHARO, C. Nitrificação em Reatores Aeróbios com Biomassa Aderida. In: MOTA, F. S. B., VON SPERLING, M. (Coord.) Nutrientes de esgoto sanitário: utilização e remoção. Rio de Janeiro: ABES, 2009. Cap. 8, p. 262-292.
5. GUILLÉN, J.A.S., CUÉLLAR GUARDADO, P.R., LOPEZ VAZQUEZ, C.M., CRUZ, L.M., BRDJANOVIC, D., VAN LIER, J. B. Anammox cultivation in a closed sponge-bed trickling filter. *Bioresource Technology*, v.186, p. 252–260. 2015a.
6. GUILLÉN, J.A.S., JAYAWARDANA, L.K.M.C.B., LOPEZ VAZQUEZ, C.M., CRUZ, L.M., BRDJANOVIC, D., VAN LIER, J. B. Autotrophic nitrogen removal over nitrite in a sponge-bed trickling filter. *Bioresource Technology*, v.187, p. 314–325, 2015b.
7. MOON, C., LEE, E. Y., PARK, S. Biodegradation of gas- phase styrene in a high- performance biotrickling filter using porous polyurethane foam as a packing medium. *Biotechnology and Bioprocess Engineering* 15, p. 512 – 519, 2010.
8. NOZHEVNIKOVA, A.N., SIMANKOVA, M.V., LITTI, Y.V. Application of the Microbial Process of Anaerobic Ammonium Oxidation (ANAMMOX) in Biotechnological Wastewater Treatment. *Applied Biochemistry and Microbiology*, v. 48, n. 8, p. 667-684, 2012.
9. OKUBO, T., ONODERA, T., UEMURAA, S., YAMAGUCHIC, T., OHASHI, A., HARADA, H. On-site evaluation of the performance of a full-scale down-flow hanging sponge reactor as a post-treatment process of an up-flow anaerobic sludge blanket reactor for treating sewage in India. *Bioresource Technology*, v. 194, p. 156–164, 2015.
10. SHENG, G.-P., YU, H.-Q., LI, X.-Y. Extracellular polymeric substances (EPS) of microbial aggregates in biological wastewater treatment systems: a review. *Biotechnology Advances*, v. 28, n. 6, p. 882-894, 2010.
11. TANDUKAR, M; UEMURA, S.; OHASHI, A.; HARADA, H. Combining UASB and the “fourth generation” down-flow hanging sponge reactor for municipal wastewater treatment. *Water Science and Technology*, v. 53, n. 3, 209-218, 2006.

12. TEIXEIRA, P. C.; DONAGEMMA, G. K.; FONTANA, A.; TEIXEIRA, W. G.; Manual de métodos de análise do solo. 3. ed. Embrapa, 2017.
13. XIAO, Y., ZENG, G.M., YANG, Z.H., LIU, Y., MA, Y., YANG, L., WANG, R., XU, Z. Coexistence of nitrifiers, denitrifiers and Anammox bacteria in a sequencing batch biofilm reactor as revealed by PCR-DGGE. Journal of Applied Microbiology, v. 106, p. 496-505, 2009.