



MODELAGEM MATEMÁTICA DE REATORES DE LEITO MÓVEL COM BIOFILME PARA TRATAMENTO DE EFLUENTES

Bruno Lemos Nogueira

Dissertação de Mestrado apresentada ao Programa de Pós-graduação em Engenharia Química, COPPE, da Universidade Federal do Rio de Janeiro, como parte dos requisitos necessários à obtenção do título de Mestre em Engenharia Química.

Orientadores: Argimiro Resende Secchi

Evaristo Chalbaud Biscaia Jr.

Marcia Walquiria de Carvalho

Dezotti

Rio de Janeiro

Abril de 2013

MODELAGEM MATEMÁTICA DE REATORES DE LEITO MÓVEL COM
BIOFILME PARA TRATAMENTO DE EFLUENTES

Bruno Lemos Nogueira

DISSERTAÇÃO SUBMETIDA AO CORPO DOCENTE DO INSTITUTO ALBERTO
LUIZ COIMBRA DE PÓS-GRADUAÇÃO E PESQUISA DE ENGENHARIA
(COPPE) DA UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO DE JANEIRO COMO PARTE
DOS REQUISITOS NECESSÁRIOS PARA A OBTENÇÃO DO GRAU DE MESTRE
EM CIÊNCIAS EM ENGENHARIA QUÍMICA.

Examinada por:

Prof. Argimiro Resende Secchi, D.Sc.

Profa. Marcia Walquiria de Carvalho Dezotti, D.Sc.

Dra. Ana Cláudia Figueiras Pedreira de Cerqueira, D.Sc.

Prof. André Luis Alberton, D.Sc.

Dr. João Paulo Bassin, D.Sc.

RIO DE JANEIRO, RJ - BRASIL

ABRIL DE 2013

Nogueira, Bruno Lemos

Modelagem Matemática de Reatores de Leito Móvel
com Biofilme para Tratamento de Efluentes / Bruno Lemos
Nogueira. – Rio de Janeiro: UFRJ/COPPE, 2013.

XVII, 79 p.: il.; 29,7 cm.

Orientadores: Argimiro Resende Secchi

Evaristo Chalbaud Biscaia Jr.

Marcia Walquiria de Carvalho Dezotti

Dissertação (mestrado) – UFRJ/ COPPE/ Programa de
Engenharia Química, 2013.

Referências Bibliográficas: p. 67-72.

1. MBBR. 2. Remoção de C e N. 3. Modelagem
Fenomenológica. I. Secchi, Argimiro Resende *et al.* II.
Universidade Federal do Rio de Janeiro, COPPE, Programa
de Engenharia Química. III. Título.

*Às minhas amadas avós,
Eva Lemos e Cidália Nogueira:
Duas guerreiras e
dois exemplos de vida!*

AGRADECIMENTOS

Primeiramente gostaria de agradecer as pessoas mais importantes da minha vida, que são a minha família, que me deram todo o suporte, todo o carinho, que me ensinaram tanto e que foram e são fundamentais para que eu busque meus sonhos. Um agradecimento mais do que especial e mais do que necessário e merecido a minha amada mãe, que nunca mediu esforços e que sempre me entusiasmou e continua entusiasmando para que eu continue seguindo em frente, que além de minha mãe é meu ombro amigo e minha conselheira. Ao meu irmão também que além do meu braço direito é o meu esquerdo ao mesmo tempo. Às minhas primas, tias e tios e avô o meu mais sincero agradecimento. Às minhas avós, que onde estiverem, estarão na minha lembrança para sempre.

Agradeço, aos meus orientadores Argimiro, Marcia e Evaristo, que me fascinam com a paixão pelo que fazem e que são realmente três exemplos para seguir para toda a vida. Agradeço toda a ajuda no desenvolvimento do trabalho, aos conselhos e às críticas, que foram fundamentais pro meu amadurecimento pessoal e profissional, agradeço também ao apoio em decisões não tão simples para mim como o doutorado direto e o sandwich.

Não posso esquecer aqui os meus amigos, Carla e Tafarel, que desde o início da faculdade e até hoje me apoiam em boas conversas e ótimos conselhos. Ao Vítor, valeu pela tua amizade, tu é realmente um grande amigo. À Mirella, minha conterrânea e dos meus amigos aqui no Rio a pessoa que eu conheço há mais tempo, obrigado por toda a ajuda e todas as inspiradoras conversas sobre presente e futuro. Bagé, Ágata, Mari e Pri, outros grandes amigos, que mesmo longe se mostram tão presentes, muito obrigado por tudo!

Marcelo, acima de tudo um amigo para mim e que eu a cada dia tenho uma amizade maior! Serlei, Ju e Olivia, minha família carioca, obrigado por me receberem em sua casa, e confiar num menino, na época, desconhecido. Vocês foram espetaculares e eu amo vocês!

Ao povo do Laboratório de Hidroquímica, não esquecerei jamais todo o apoio com a minha vinda aqui para o Rio. Digo o mesmo das minhas amigas Pri, Thayse, Taise, Vivi e Aline, vocês realmente são minhas amigas para a vida toda. E o que falar da Gleice, do Luís e do Cris?! Só posso agradecer por toda a amizade e toda a torcida mútua que temos entre a gente.

Ao povo do LMSCP e do LabPol, meus sinceros agradecimentos por toda a discussão científica, por todos os cafezinhos, conversas centradas e outras nem tão centradas assim, porque afinal não só de trabalho vive o homem. Gostaria de agradecer em especial a Elis por ter me concedido utilizar os seus dados experimentais para a minha pesquisa, e ao João Paulo por todos os conselhos e ajuda oferecida.

Gostaria de agradecer a todos os amigos que fiz aqui no PEQ: Ana, Thainá, Luiz, Camila, Fernanda, Daniel, Luciana, André, Cauê, Kese, Bruno, Julio, João, Anderson, ... e todos os demais.

Gostaria de agradecer a todos os professores do PEQ que muito contribuem com a pesquisa e o desenvolvimento da Engenharia Química no Brasil. E aos funcionários do Programa, em especial a Luciana e a Vera que sempre foram muito solícitas, ajudando a mim e todos os outros sempre que possível.

Agradeço também ao CNPq e à CAPES pelo apoio financeiro.

Resumo da Dissertação apresentada à COPPE/UFRJ como parte dos requisitos necessários para a obtenção do grau de Mestre em Ciências (M.Sc.)

MODELAGEM MATEMÁTICA DE REATORES DE LEITO MÓVEL COM BIOFILME PARA TRATAMENTO DE EFLUENTES

Bruno Lemos Nogueira

Abril/2013

Orientadores: Argimiro Resende Secchi

Evaristo Chalbaud Biscaia Jr.

Marcia Walquiria de Carvalho Dezotti

Programa: Engenharia Química

Os reatores de leito móvel com biofilme (MBBR) surgiram no final do último século na Noruega despontando frente a outros processos com ótimas características para o tratamento biológico de efluentes. Neste trabalho é apresentada uma modelagem matemática dinâmica desse sistema com a finalidade de remoção de matéria orgânica e nitrogênio amoniacal. O modelo descreve as taxas de remoção via dois tipos de bactérias: heterotróficas e autotróficas. Na modelagem do biofilme foi inserida a competição por espaço pelas bactérias e a sua espessura foi tratada como variável trazendo ao modelo um problema de contorno livre. Foram utilizadas na resolução do modelo, descrito por equações íntegro-algébrico-diferenciais parciais, as técnicas numéricas de colocação ortogonal, quadratura de Gauss-Jacobi e integração implícita de múltiplos passos. Os parâmetros do modelo, selecionados via análise de sensibilidade, foram estimados com dados experimentais obtidos do tratamento de um efluente de refinaria de petróleo pela técnica dos mínimos quadrados ponderados. Com os parâmetros estimados, foi estudada a resposta do modelo frente a perturbações no afluente com um maior aporte de carga orgânica e nitrogenada. Pelo uso do modelo foi possível verificar a maior sensibilidade do processo de remoção de nitrogênio amoniacal e uma maior robustez em relação à remoção orgânica.

Abstract of Dissertation presented to COPPE/UFRJ as a partial fulfillment of the requirements for the degree of Master of Science (M.Sc.)

MATHEMATICAL MODELLING OF MOVING BED BIOFILM REACTORS FOR WASTEWATER TREATMENT

Bruno Lemos Nogueira

April/2013

Advisors: Argimiro Resende Secchi

Evaristo Chalbaud Biscaia Jr.

Marcia Walquiria de Carvalho Dezotti

Department: Chemical Engineering

The Moving Bed Biofilm Reactors (MBBR) arose at the end of the last century in Norway emerging processes with great features for the biological wastewater treatment. This work presents a dynamic mathematical modeling of this system with the aim of removal of organic matter and ammonia. The model describes the removal rates via two specific types of bacteria: heterotrophic and autotrophic. In the biofilm was inserted a competition for space by bacteria and its thickness was treated as a variable which brings a free boundary problem to the model. The numerical techniques used to solve the resulting integro-partial differential-algebraic equations were orthogonal collocation, Gauss-Jacobi Quadrature, and multiple steps implicit integration. The model parameters, selected through sensitivity analysis, were estimated with experimental data of a petroleum refinery effluent using the weighted least squares technique. It was also studied the response of the model to perturbations in the influent with a higher load of organic matter and nitrogen. Thus, through the use of the model, it is possible to verify the higher sensitivity of the process of removing ammonia and greater robustness regarding the organic matter removal.

SUMÁRIO

1- Introdução	1
2- Revisão Bibliográfica.....	3
2.1 O Tratamento Biológico de Efluentes.....	3
2.2 Evolução dos Tratamentos Biológicos	4
2.2.1 Surgimento dos reatores de leito móvel com biofilme	5
2.3 Reatores de Leito Móvel com Biofilme - MBBR.....	6
2.3.1 Funcionamento do MBBR.....	6
2.4 Modelagem de Sistemas Biológicos para Tratamento de Efluentes	9
2.4.1 Princípios	9
2.4.2 Modelagem de sistemas com biofilme	13
2.5 Modelagem de Reatores de Leito Móvel com Biofilme	15
3- Metodologia.....	20
3.1 Descrição do Modelo Proposto	20
3.1.1 Hipóteses	20
3.1.2 Equacionamento	24
3.1.3 Adimensionamento do modelo.....	30
3.2 Técnicas Numéricas	32
3.3. Parâmetros do Modelo	33
3.4 Convergência da Malha de Discretização	35
3.5 Estimação de Parâmetros do Modelo	35
3.5.1 Dados experimentais	36
3.5.2 Análise de sensibilidade	37
3.5.3 Técnica numérica.....	38
3.5.4 Análises Estatísticas	38
4- Resultados e Discussão	40
4.1 Implementação do Modelo.....	40

4.2	Convergência da Malha de Discretização	41
4.3	Simulações	44
4.3.1	Fase líquida	44
4.3.2	Fase biofilme	47
4.4	Estimação dos Parâmetros do Modelo	50
4.4.1	Análise de sensibilidade	50
4.4.2	Procedimento de estimação	52
4.4.3	Análises estatísticas	59
4.5	Estudo de Caso	62
5-	Conclusões	65
	Referências Bibliográficas	67

LISTA DE FIGURAS

Figura 2.1 - Esquema do funcionamento de MBBR operando de forma (a) aeróbia, (b) anóxica e anaeróbia (FONTE: Adaptado de RUSTEN et al., 2006).	7
Figura 2.2. Perfil de concentração dos componentes dissolvidos em sistemas com biofilme (Fonte: Adaptado de LIN, 2008).	14
Figura 3.1 - Esquema da construção do modelo do MBBR.	21
Figura 4.1- Inserção de 2 configurações de processo utilizando MBBR no software EMSO.	40
Figura 4.2 - Comportamento da DQO biodegradável solúvel no reator MBBR.	45
Figura 4.3 - Comportamento da DQO biodegradável particulada no reator MBBR.	45
Figura 4.4 - Comportamento do nitrogênio amoniacal no reator MBBR.	46
Figura 4.5 – Concentração de Oxigênio dissolvido dentro do reator.	46
Figura 4.6 – Perfil de concentração de DQO dentro do biofilme.	47
Figura 4.7 – Perfil de concentração de nitrogênio amoniacal dentro do biofilme.	48
Figura 4.8 – Perfil de concentração de oxigênio dissolvido dentro do biofilme.	48
Figura 4.9 – Variação da Espessura do biofilme ao longo do tempo.	49
Figura 4.10 - Variação das diferentes frações dentro do biofilme.	50
Figura 4.11 – Diferentes condições operacionais utilizados para a estimação dos parâmetros.	52
Figura 4.12 – Comparação da remoção de matéria orgânica experimental e simulada.	54
Figura 4.13 – Comparação da remoção de nitrogênio amoniacal experimental e simulada.	55
Figura 4.14 – Concentração de Sólidos Suspensos Voláteis dentro do MBBR.	56
Figura 4.15 - Concentração de oxigênio dissolvido simulada dentro do reator.	56
Figura 4.16 - Variação da espessura simulada ao longo da campanha experimental.	57
Figura 4.17 - Frações no biofilme simuladas ao longo da campanha experimental.	57
Figura 4.18 – Concentração média de DQO no biofilme simulada ao longo da campanha experimental.	58
Figura 4.19 – Concentração média de nitrogênio amoniacal no biofilme simulada ao longo da campanha experimental.	58
Figura 4.20 – Concentração média de oxigênio no biofilme simulada ao longo da campanha experimental.	59

Figura 4.21 – Concentração de DQO com aumento da carga orgânica aplicada.	62
Figura 4.22- Concentração de nitrogênio amoniacal com aumento da carga nitrogenada aplicada.	63
Figura 4.23 – Variações da espessura com aumentos de carga aplicada.	64
Figura 4.24 - Variações das frações de bactérias no biofilme com aumentos de carga aplicada.	64

LISTA DE TABELAS

Tabela 3.1 - Parâmetros utilizados no modelo	34
Tabela 3.2. Condições operacionais utilizadas nas simulações.....	34
Tabela 4.1. Desvios máximos nas variáveis espaciais no biofilme no tempo de 30 dias	42
Tabela 4.2. Desvios máximos ao longo da simulação	42
Tabela 4.3. Tempos médios de simulação (s).....	44
Tabela 4.4 – Coeficientes de sensibilidade paramétrica.....	51
Tabela 4.5 – Parâmetros estimados	53
Tabela 4.6 – Matriz de covariância dos parâmetros	59
Tabela 4.7 - Matriz de correlação dos parâmetros.....	60
Tabela 4.8 – Intervalo de Confiança dos parâmetros	60
Tabela 4.9 – Grau de significância dos parâmetros.....	61
Tabela 4.10- Coeficientes de determinação (R^2) das variáveis ajustadas.....	61
Tabela 4.11 - Grau de significância das variáveis ajustadas	61

NOMENCLATURA

A	Área superficial dos suportes (L^2)
b_i	Coeficiente de inativação da bactéria i (T^{-1})
b_s	Coeficiente de erosão para uma taxa de primeira ordem frente à espessura (T^{-1})
C_i	Concentração da substância i ($M.L^{-3}$)
C_m	Concentração de saturação de oxigênio na fase líquida ($M.L^{-3}$)
\bar{C}_i	Concentração média da substância i no biofilme ($M.L^{-3}$)
D_i	Coeficiente de difusão da substância i no biofilme ($M^2.T^{-1}$)
f_i	Fração do composto i no biofilme (-)
f_{cA}	Fator de correção para o termo de erosão das bactérias autotróficas (-)
f_{cl}	Fator de correção para o termo de erosão da porção inerte do biofilme (-)
I	Concentração de inerte ($M.L^{-3}$)
k_i	Coeficiente de transferência de massa na interface líquido-biofilme da substância i ($M.T^{-1}$)
K_i	Constante de meia saturação da substância i para a cinética de Monod ($M.L^{-3}$)
K_{eq}	Coeficiente de equilíbrio de oxigênio nas fases gás e líquida (-)
k_h	Coeficiente de hidrólise (T^{-1})
$k_L a$	Coeficiente de transferência de massa para o oxigênio para as fases gás-líquido (T^{-1})
L	Espessura do biofilme (L)
L_0	Espessura do biofilme no tempo inicial (L)
m_i	Massa da substância i (M)
MM_{O_2}	Massa molar de oxigênio ($M.N^{-1}$)
P	Pressão ambiente ($M.L^{-1}.T^{-2}$)
Q	Vazão ($L^3.T^{-1}$)

R	Constante universal dos gases ideais ($M.L^2.T^{-2}.\Theta.N$)
S	Concentração de substrato ($M.L^{-3}$)
t	Tempo - variável independente (T)
T	Temperatura de operação (Θ)
V	Volume do reator (L^3)
X_i	Concentração da substância particulada i ($M.L^{-3}$)
x_{O_2}	Fração de oxigênio da fase gás (-)
Y_i	Coefficiente de rendimento da bactéria i (-)
z	Variável independente espacial (L)

LETRAS GREGAS

λ	Coeficiente de erosão para uma taxa de segunda ordem frente à espessura ($L^{-1}.T^{-1}$)
μ_i	Taxa de crescimento específico da bactéria i (T^{-1})
$\mu_{i,max}$	Taxa máxima de crescimento específico da bactéria i (T^{-1})
ρ	Densidade do biofilme ($M.L^{-3}$)

ABREVIATURAS

ASM	Modelo de Lodos Ativados - Activated Sludge Model
DQO	Demanda Química de Oxigênio
IWA	Associação Internacional de Água - International Water Association
MBBR	Reator de Leito Móvel com Biofilme – Moving Bed Biofilm Reactor
SST	Sólidos Suspensos Totais
SSV	Sólidos Suspensos Voláteis
TRH	Tempo de Retenção Hidráulico

VARIÁVEIS E PARÂMETROS UTILIZADOS NAS TÉCNICAS NUMÉRICAS

$c^{(n)}$	Aproximação polinomial de grau n da variável c
F_{obj}	Função objetivo

l_j	Polinômios base da interpolação de Lagrange
NE	Número de Experimentos
NY	Número de Variáveis
p_i	Parâmetro i
s_i	Coefficiente de sensibilidade para o parâmetro i
ω	Função peso da quadratura
W	Pesos da quadratura
y_j^e	Variável j experimental
y_j^m	Variável j avaliada pelo modelo
α	Parâmetro da função peso da quadratura
β	Parâmetro da função peso da quadratura
ϕ	Erro de arredondamento da máquina
σ_i^2	Variância de i
ψ_i	Perturbação utilizada no parâmetro i
ADIMENSIONAIS	
c_i	Concentração adimensional da substância i (-)
\bar{c}_i	Concentração média adimensional da substância i (-)
x, u	Variáveis independentes adimensionais espaciais (-)
ε	Espessura adimensional (-)
SUBSCRITOS	
A	Relativo às bactérias autotróficas
Ar	Relativo à fase gás
DQO	Relativo à matéria orgânica
Ef	Relativo ao efluente
Eq	Relativo ao equilíbrio
$Feed$	Relativo ao afluente
H	Relativo às bactérias heterotróficas
I	Relativo às substâncias inertes

<i>L</i>	Relativo à fase líquida
<i>NH</i>	Relativo ao nitrogênio amoniacal
<i>O2</i>	Relativo ao oxigênio
<i>Ref</i>	Relativo aos valores de referência

SOBRE-ESCRITOS

<i>(b)</i>	Relativo à fase biofilme
<i>(g)</i>	Relativo à fase gás
<i>(l)</i>	Relativo à fase líquida

1- Introdução

Nos últimos anos tem se observado um aumento crescente no interesse de processos com biofilme destinados ao tratamento de águas residuárias municipais e industriais em detrimento aos processos convencionais que utilizam biomassa dispersa. Isto é resultado das boas eficiências nas remoções de poluentes alcançadas com estes processos; a estabilidade a variações da composição do afluente e a choques de carga, de temperatura e de toxicidade; além do menor espaço físico requerido nas estações de tratamento quando comparados aos sistemas biológicos convencionais (BASSIN e DEZOTTI, 2011). Além disto, com o aumento do rigor das legislações ambientais faz-se necessário o desenvolvimento de processos com maior eficiência na remoção de poluentes, em especial de nutrientes como nitrogênio e fósforo.

Neste contexto foram desenvolvidos os reatores de leito móvel com biofilme (MBBR - sigla em inglês de *Moving Bed Biofilm Reactor*) no final da década de 1980 na Noruega, que vem sendo utilizados tanto no aumento de escala quanto em melhorias nos processos de estações de tratamento de efluentes já existentes (FERRAI *et al.*, 2010). O MBBR tem como sua marca congregar as melhores características do processo de lodos ativados e processos com biofilme, deixando de lado as indesejáveis. Apesar da tecnologia MBBR ser bastante nova quanto comparada a outros processos com biofilme, com os resultados obtidos esta vem se consolidando como um sucesso comercial com um número crescente de plantas espalhadas pelo mundo (RUSTEN *et al.*, 2006).

Porém, segundo FERRAI *et al.* (2010), os critérios de projeto utilizados para reatores de leito móvel com biofilme ainda são bastante empíricos, confiando principalmente em parâmetros como a carga superficial aplicada (carga de poluentes por unidade de superfície dos suportes) e o tempo de retenção hidráulico para alcançar a qualidade desejada do efluente. Poucos são os trabalhos presentes na literatura que descrevem uma modelagem matemática deste sistema (MANNINA *et al.*, 2011; PLATTES *et al.*, 2008; LIN, 2008; PLATTES *et al.*, 2006).

Deste modo, um estudo a cerca da modelagem de Reatores de Leito Móvel com Biofilme se torna bastante atrativo tanto como uma ferramenta de engenharia para o projeto e operação de reatores na prevenção de possíveis comportamentos indesejáveis

quanto também para a pesquisa e melhor compressão de todos os fenômenos que ocorrem no MBBR.

Neste contexto, o objetivo geral deste trabalho é a proposta de um modelo dinâmico para os reatores de leito móvel com biofilme para a remoção de matéria orgânica e nitrogênio amoniacal em estações de tratamento de efluentes.

Os objetivos específicos deste trabalho são:

- O entendimento dos diversos processos que compõem um tratamento biológico de efluentes que utiliza um processo com biofilme no que tange à remoção de matéria orgânica e nitrogênio amoniacal;
- O desenvolvimento de um modelo matemático que contemple os principais processos que ocorrem dentro do reator, de forma a prever as eficiências de remoções dos poluentes;
- A determinação dos parâmetros estimáveis do modelo e a realização do procedimento de estimação destes parâmetros a partir de dados experimentais já existentes;
- A avaliação da qualidade do modelo proposto;
- A interpretação dos resultados obtidos com o modelo para estudos de caso.

Esta dissertação está organizada em cinco capítulos. No Capítulo 2 é apresentada a revisão bibliográfica, onde são descritos os reatores de leito móvel com biofilme e os princípios da modelagem matemática de sistemas biológicos para tratamento de efluentes, com ênfase em MBBR. Neste capítulo também é apresentado o cenário atual da modelagem de tais sistemas. No Capítulo 3 está apresentada a metodologia utilizada no trabalho, incluindo as hipóteses admitidas para a construção do modelo e o equacionamento, as técnicas numéricas utilizadas e o procedimento de estimação de parâmetros. No Capítulo 4 está apresentada a discussão dos resultados obtidos ao longo deste estudo com o uso do modelo proposto. No Capítulo 5, estão apresentadas as conclusões do trabalho e as sugestões para a realização de trabalhos futuros.

2- Revisão Bibliográfica

2.1 O Tratamento Biológico de Efluentes

O uso de reatores biológicos em estações de tratamento de efluentes permite a remoção de poluentes biodegradáveis, além também de possibilitarem a remoção de nutrientes, como o nitrogênio e o fósforo. De maneira mais detalhada, METCALF e EDDY (2003) mencionam os seguintes objetivos para o tratamento biológico dentro de uma estação: transformar/oxidar os constituintes biodegradáveis solúveis e particulados em produtos finais aceitáveis; capturar e incorporar sólidos suspensos e coloidais não-sedimentáveis ao floco biológico ou biofilme; transformar ou remover nutrientes; e, em alguns casos, remover traços de componentes específicos.

Estes reatores se inserem como um tratamento secundário, onde todo o material mais grosseiro já foi removido em etapas como o gradeamento e a sedimentação primária. Em comparação com processos de oxidação avançada, estes processos apresentam a vantagem de serem mais econômicos. Porém, quando o afluente apresenta baixa biodegradabilidade ou alta toxicidade, o uso de processos de oxidação avançada anterior ao processo biológico pode ser uma alternativa viável (OLLER *et al.*, 2011).

A degradação de poluentes nos processos biológicos ocorre através do seu consumo como substratos para os micro-organismos a fim de produzir novas células e energia. Segundo CHEREMISINOFF (1996), as variações na população das bactérias, caracterizadas como os principais micro-organismos que desempenham papel na degradação na maioria dos processos de tratamento, dependem de fatores ambientais, que incluem: pH, temperatura, tipo e concentração de substrato, concentração de nutrientes essenciais, toxicidade do meio, grau de mistura, etc.

Os processos de tratamento secundários podem ser separados em dois grandes grupos, os que são realizados com biomassa em suspensão e os que são operados com biomassa imobilizada. Nos sistemas com biomassa em suspensão, o crescimento dos micro-organismos ocorre em mistura com o efluente. Neste grupo está contido o processo de lodos ativados, que é o sistema mais comum nas estações de tratamento. Já nos processos com biomassa imobilizada, o crescimento biológico ocorre com os micro-organismos aderidos a suportes, a partir da formação de biofilme. Podem ser utilizados suportes de diferentes materiais, sendo que estes devem propiciar uma alta área de

contato entre os micro-organismos e o efluente. Dentre os processos que utilizam biofilmes, estão presentes os filtros de percolação, os biodiscos rotativos e os reatores de leito móvel com biofilme, que são o foco deste trabalho.

O crescimento dos micro-organismos nos processos com biomassa em suspensão está relacionado com a disponibilidade de substrato diretamente na fase líquida. Já nos processos com biomassa imobilizada, o consumo de substrato ocorre dentro do biofilme, no qual apresenta um perfil de concentração de substrato. Tanto o oxigênio dissolvido como os compostos orgânicos e inorgânicos difundem através de uma camada de líquido estagnado que separa o biofilme da fase líquida, para então difundirem e serem consumidos pelos micro-organismos dentro do biofilme. E como resultado, os processos com biofilme são considerados limitados pela difusão (METCALF e EDDY, 2003).

2.2 Evolução dos Tratamentos Biológicos

A tecnologia biológica de tratamento de efluentes tem avançado muito desde suas raízes como ciência primitiva no final do século XIX. O impulso inicial desta tecnologia ocorreu devido ao crescimento dos centros urbanos e de surtos de doenças resultantes da falta de conhecimento de questões de saúde pública. Alguns experimentos utilizavam filtração com cascalhos, e os resultados obtidos demonstravam que a remoção não era apenas física, mas havia também algum outro mecanismo de degradação. Outros experimentos iniciais também demonstravam o benéfico papel da aeração do efluente para a remoção dos poluentes. No início do século XX, com o advento do processo de lodos ativados e o desenvolvimento deste, os processos com biomassa imobilizada foram deixados de lado. O interesse nestes últimos ressurgiu apenas com o uso de suportes sintéticos para a adesão dos micro-organismos no início da década de 1960. Micro-organismos agregados desta forma apresentam-se mais resistentes a cargas de choque e assim fornecem maior robustez ao tratamento. A pesquisa posterior levou ao desenvolvimento de sistemas operando a altas taxas e sistemas híbridos que utilizam tanto biomassa suspensa como imobilizada (COOPER, 2001; MUHAMMAD *et al.*,1998).

É importante salientar que, com o desenvolvimento destes tratamentos e o maior conhecimento adquirido dos processos que estavam ocorrendo nestes sistemas, além da remoção de matéria orgânica biodegradável, que era o objetivo inicial destes processos,

também se tornou possível a remoção de outros compostos, como nitrogênio e fósforo. Sendo estes reatores utilizados atualmente não somente para o tratamento de efluente doméstico, mas também de efluentes advindos de diferentes setores industriais que apresentam características e composições bastante distintas entre si.

2.2.1 Surgimento dos reatores de leito móvel com biofilme

No final da década de 1980, os processos biológicos que utilizavam biomassa imobilizada já estavam bastante desenvolvidos. Em comparação com os processos convencionais de tratamento biológico, que utilizam biomassa dispersa, as estações que utilizam processos com biofilme são mais compactas, além de serem menos dependentes das características de separação do lodo (JAHREN *et al.*, 2002). Os sistemas com biofilme apresentam também a possibilidade de trabalhar com altas concentrações de biomassa, atingindo deste modo melhores eficiências de remoção de matéria orgânica (BASSIN e DEZOTTI, 2011)

Dentre os diversos sistemas que utilizam biofilme, podem ser mencionados os filtros biológicos de percolação, os biodiscos rotativos, biofiltros submersos de leito fixo, os reatores de leito fluidizado, etc. Todos apresentam suas vantagens e desvantagens. Os filtros biológicos de percolação não apresentam volume efetivo. Falhas mecânicas são frequentes na experiência que se tem com biodiscos rotativos. Nos biofiltros submersos de leito fixo é difícil obter uma distribuição uniforme do biofilme na superfície dos suportes. Os reatores de leito fluidizado podem apresentar instabilidade hidráulica já que a massa dos suportes pode variar ao longo do tempo devido ao crescimento dos micro-organismos (DUPLA *et al.*, 2006; RUSTEN, *et al.*, 2006).

Neste contexto, a fim de evitar as dificuldades operacionais dos outros processos, foi desenvolvido na Noruega o Reator de Leito Móvel com Biofilme (Patente Europeia nº 0575314, Patente dos EUA nº 5.458.779), conhecidos pela sigla MBBR, advinda do inglês “Moving Bed Biofilm Reactors”. O princípio do MBBR é congrega as melhores características de processos de lodos ativados, o qual se tem o aproveitamento de todo o volume útil do reator, com as melhores de processos com biofilme em um único reator, evitando as características indesejáveis (RUSTEN *et al.*, 2006).

2.3 Reatores de Leito Móvel com Biofilme - MBBR

2.3.1 Funcionamento do MBBR

O crescimento dos micro-organismos em reatores de leito móvel com biofilme ocorre em suportes com alta área superficial que se movimentam livremente pelo reator de forma a aproveitar todo o volume útil (FERRAI *et al.*, 2010). Estes suportes permanecem sempre dentro do reator, pois na saída do mesmo um sistema de peneiras é posto para a sua retenção. Logo, a biomassa fica retida no processo por mais tempo favorecendo o aumento da concentração dos micro-organismos que crescem lentamente, como as bactérias autotróficas que são as responsáveis pela nitrificação (BASSIN *et al.*, 2011).

Vários autores (BASSIN *et al.*, 2012; BASSIN e DEZOTTI, 2011; JAHREN *et al.*, 2002; RUSTEN *et al.*, 2006; SALVETTI *et al.*, 2006; WANG *et al.*, 2005) relatam diversas vantagens do uso de MBBR frente a outros processos. Dentre elas, pode-se citar a grande área superficial entre o biofilme e o substrato, a alta resistência a cargas de choque, flexibilidade de operação, todo volume útil do reator é eficientemente utilizado para o crescimento do consórcio microbiano, a perda de carga é reduzida, o bom grau de mistura que resulta em uma eficiente transferência de massa e a não necessidade de retrolavagem nem de reciclo de lodo para manter a alta concentração de biomassa no reator. Além disso, a quantidade de elementos suportes dentro do reator pode ser modificada a fim de alcançar melhores rendimentos de remoção. Como desvantagem é relatado para processos aeróbios o maior gasto com a aeração que é necessária para além de fornecer oxigênio para os micro-organismos também providenciar a movimentação dos suportes dentro do reator.

O MBBR pode operar de maneira aeróbia, anóxica ou anaeróbia, como pode ser verificado na Figura 2.1. Nos reatores aeróbios, a movimentação dos suportes é providenciada apenas pela aeração disponível por aeradores inseridos na base do reator. Já nos reatores anóxicos e anaeróbios agitadores mecânicos são os responsáveis pela movimentação dos suportes (ØDEGAARD, 1999).

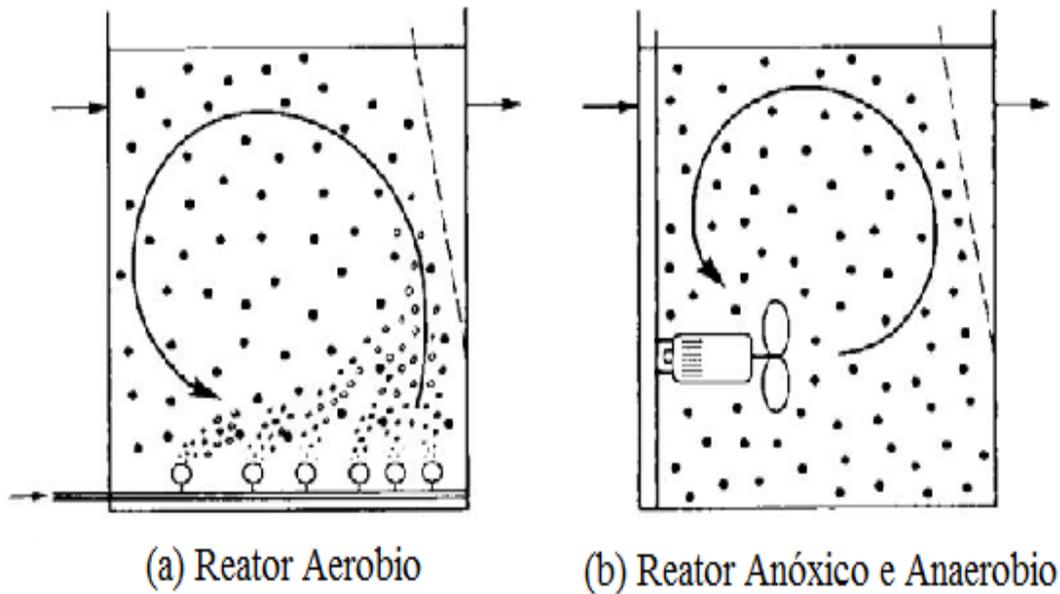


Figura 2.1 - Esquema do funcionamento de MBBR operando de forma (a) aeróbia, (b) anóxica e anaeróbia (FONTE: Adaptado de RUSTEN et al., 2006).

Um dos principais efeitos que influencia na eficiência deste sistema é a difusão. Isto ocorre, pois os compostos como a matéria orgânica, oxigênio e nutrientes que são necessários para o desenvolvimento microbiano, são adsorvidos na superfície do biofilme e são transportados por difusão até os micro-organismos, onde então são metabolizados. Devido à importância da difusão, a espessura do biofilme efetivo (profundidade do biofilme na qual os compostos conseguem penetrar) é bastante importante. O biofilme ideal deve ser fino e distribuído de maneira uniforme na superfície do suporte para que a penetração do substrato seja a melhor possível (RUSTEN *et al.*, 2006).

Nos reatores aeróbios, há a necessidade de adequada disposição dos aeradores tanto para prover o movimento dos suportes sem que ocorram zonas estagnadas, como também para providenciar o oxigênio necessário para a metabolização aeróbia dos poluentes. Dessa maneira, para o projeto dos aeradores, as bolhas de ar geradas não devem ser tão grandes de maneira que diminua muito o coeficiente de transferência de oxigênio ($k_L a$) e nem tão pequenas que dificultem a boa movimentação dos suportes (BASSIN e DEZOTTI, 2011).

Em relação à concentração de oxigênio dissolvido no reator, necessária para que não ocorra limitação nas taxas de remoção, a difusão também exerce um papel chave. Em sistemas com biomassa suspensa, concentrações entre 2 mg L^{-1} e 3 mg L^{-1} são

consideradas satisfatórias para a maioria dos processos aeróbios. Porém, devido ao efeito difusional do oxigênio para o interior do biofilme em processos que utilizam biomassa imobilizada, geralmente concentrações maiores podem ser necessárias (METCALF e EDDY, 2003). Quando se trabalha com altas cargas orgânicas, a espessura do biofilme pode aumentar de maneira a ocorrer zonas anóxicas ou anaeróbias nas camadas mais internas, próximas à superfície do suporte.

O que se observa em geral, é que os biofilmes dos processos utilizados para a remoção de matéria orgânica são mais espessos que em processos de remoção de nitrogênio amoniacal. Isto se deve pelo crescimento mais acelerado dos organismos heterotróficos, que consomem matéria orgânica, em comparação aos organismos autotróficos, que consomem nitrogênio amoniacal. Deste modo, os micro-organismos que participam da degradação de nitrogênio amoniacal são mais sensíveis frente às alterações do meio, como pH e temperatura. Em geral, devido ao crescimento mais lento dos organismos autotróficos, os processos que requerem a remoção de nitrogênio amoniacal apresentam um tempo de retenção hidráulico (TRH) maior que os que promovem apenas a remoção de matéria orgânica. Nos reatores que promovem simultaneamente a remoção de matéria orgânica e nitrogênio amoniacal ocorre o efeito de competição dos dois grupos de bactérias não somente por substrato, mas também por espaço dentro do biofilme, de modo que, os micro-organismos heterotróficos que apresentam mais rápido crescimento apresentam vantagem e geralmente ocupam posições com maior disponibilidade de substrato, ou seja, se encontram mais próximos à superfície do biofilme. Assim, verifica-se que quanto maior a disponibilidade de matéria orgânica no afluente frente à de nitrogênio amoniacal, mais dificultada é a remoção de nitrogênio amoniacal, pois maior será a vantagem dos organismos heterotróficos (BASSIN e DEZOTTI, 2011, NOGUEIRA *et al.*, 2002).

Os suportes móveis utilizados no MBBR, além de propiciarem alta área superficial específica para o crescimento dos micro-organismos, garantem a eles também proteção a choques diretos entre os suportes durante a operação do reator. Um dos suportes mais comumente utilizados são os da empresa AnoxKaldnes[®], feitos em polietileno de alta densidade ($0,95\text{g mL}^{-1}$) em diferentes diâmetros e alturas, geralmente apresentando uma cruz no interior que os divide em setores circulares e aletas longitudinais na sua superfície externa (RUSTEN *et al.*, 2006).

O biofilme cresce majoritariamente na superfície protegida do suporte, e, assim esta é a área superficial efetiva para a adesão de biofilme (ØDEGAARD, 1999, HEM *et*

al., 1994). Em geral, é recomendado trabalhar com uma fração de enchimento de suportes no reator menor que 70% para que não ocorram problemas relacionados à hidrodinâmica do reator, permitindo boa movimentação dos suportes e condições de mistura (BASSIN e DEZOTTI, 2011, RUSTEN *et al.*, 2006). A fração de enchimento é definida como a razão do volume ocupado pelos suportes, considerando também o seu volume interno, pelo volume total do reator. Para o caso de turbulência baixa no reator, causada tanto por problemas de aeração ou alta fração de enchimento do reator, a taxa de desprendimento de biomassa dos suportes se torna pequena e quantidades inadequadas de biofilme ficam retidas nos suportes, restringindo a livre passagem de água e substratos (ØDEGAARD, 1999).

Os reatores de leito móvel com biofilme têm sido utilizados para diferentes aplicações para tratamento de efluentes municipais e industriais focando tanto na remoção de matéria orgânica como de nutrientes. No que tange a remoção dos nutrientes, a maioria das pesquisas ainda envolvem prioritariamente a remoção de nitrogênio ou apenas o processo de nitrificação. Para a remoção de fósforo, onde esta é requerida, geralmente adiciona-se um processo físico-químico após a saída do MBBR (BASSIN e DEZOTTI, 2011).

2.4 Modelagem de Sistemas Biológicos para Tratamento de Efluentes

2.4.1 Princípios

Para realizar a síntese e manter o funcionamento correto um micro-organismo necessita de fonte de energia, carbono e de elementos inorgânicos. Os processos químicos que ocorrem nas células microbianas são divididos em dois tipos: os processos anabólicos e os processos catabólicos. Nos processos catabólicos ocorre a liberação de energia referente à degradação dos substratos. Já os processos anabólicos utilizam essa energia gerada e os produtos de degradação para a síntese de novos materiais celulares.

Nesse sentido, a razão da quantidade de novas células geradas pela quantidade de substrato consumido é definida como o coeficiente de rendimento da biomassa e está descrito na Equação 1.1. A unidade desse coeficiente é dependente das unidades de medida tanto da biomassa como do substrato.

$$Y = \frac{X_{\text{produzido}}}{S_{\text{consumido}}} \quad (1.1)$$

Nos sistemas com biofilmes existem diversas comunidades com uma variedade de micro-organismos que incluem bactérias, protozoários, fungos e rotíferos. Em alguns casos, as metas do tratamento biológico podem somente ser realizadas a partir de espécies específicas de bactérias. (METCALF e EDDY, 2003). A classificação destes micro-organismos pode ser dada em relação à função exercida e devido à fonte de carbono e energia utilizada.

Em relação à fonte de carbono, os micro-organismos que obtêm carbono a partir de matéria orgânica para o crescimento celular são chamados de heterotróficos, já os micro-organismos que obtêm carbono a partir de dióxido de carbono são chamados autotróficos. A conversão de dióxido de carbono em compostos que irão compor as células requer um processo de redução, que requer um aporte de energia. Desta maneira, os organismos autotróficos gastam mais energia para síntese do que os heterotróficos, o que resulta geralmente em menores rendimentos celulares e taxas de crescimento.

Em termos de fonte de energia, a síntese pode ser realizada tanto por luz quanto por oxidação química. Os micro-organismos que utilizam energia proveniente de luz são denominados fototróficos, enquanto que os que usam energia advinda de oxidação química são chamados quimiotróficos. Ambos os grupos podem ser autotróficos ou heterotróficos. A reação química envolve um doador e um aceptor de elétrons, e ambos podem ser compostos orgânicos ou inorgânicos. Quando o oxigênio é utilizado como aceptor de elétrons, a reação é chamada de aeróbia, e caso seja utilizado outro aceptor, a reação é dita anaeróbia. Para o caso especial do uso de nitrito ou nitrato como aceptores de elétrons a reação é dita anóxica.

Diversos trabalhos (FERRARI *et al.*, 2010; JIANG *et al.*, 2009; SOUZA *et al.*, 2008; LIN, 2008; MOUSSA *et al.*, 2005; SEIXO *et al.*, 2004) consideram a atividade de diversos grupos de bactérias como as autotróficas, as heterotróficas e as sulfato-redutoras. Existem também trabalhos que consideram grupos ainda mais específicos, como, por exemplo, as bactérias autotróficas oxidadoras de amônia e oxidadoras de nitrito (CANZIANI *et al.*, 2006; HUILIÑIR *et al.*, 2010; MAŠIC *et al.*, 2010).

De maneira geral, os termos de crescimento bacteriano são representados pela cinética de Monod, Equação 1.2, ou por cinéticas derivadas de Monod. Este modelo simples captura os efeitos da concentração de substrato (S) para a síntese de biomassa,

no qual não haverá crescimento celular com a limitação de substrato e haverá um valor finito máximo de taxa de crescimento quando o substrato está em excesso (EBERL *et al.*, 2006; LIN, 2008; PÉREZ *et al.*, 2005).

$$\mu = \mu_{\max} \frac{S}{K+S} \quad (1.2)$$

Alternativamente a Monod, podem ser utilizados modelos mais simples, como de primeira ou zero ordem em relação ao substrato, Equação 1.3 e Equação 1.4. Tais cinéticas são algumas vezes utilizadas em sistemas com biofilme, onde expressões analíticas do perfil de substrato dentro do biofilme são obtidas (EBERL *et al.*, 2006; MANNINA *et al.*, 2011).

$$\mu = \mu_{\max} S \quad (1.3)$$

$$\mu = \mu_{\max} \quad (1.4)$$

Outra cinética bastante utilizada equivale a Monod com limitação de dois substratos, como pode ser observado na Equação 1.5. Cinética esta bastante utilizada quando são consideradas as limitações de umceptor e de um doador de elétrons para a síntese bacteriana, por exemplo, oxigênio e matéria orgânica para a síntese heterotrófica (CANZIANI *et al.*, 2006; JIANG *et al.*, 2009; HENZE *et al.*, 2000).

$$\mu = \mu_{\max} \frac{S_1}{K_1+S_1} \frac{S_2}{K_2+S_2} \quad (1.5)$$

Quando ocorre a inibição por algum composto (I), uma maneira muito comum de inserir este efeito no modelo está descrita na Equação 1.6. Este termo cinético é bastante utilizado quando se têm o objetivo de descrever algum processo anóxico, no qual a concentração de oxigênio será inibitória para tais processos (HENZE *et al.*, 2000).

$$\mu = \mu_{\max} \frac{S}{K_S+S} \frac{K_I}{K_I+I} \quad (1.6)$$

A composição das bactérias é bastante útil para fornecer relações empíricas entre diferentes unidades no processo. A composição das células microbianas típicas providencia uma base para o entendimento dos nutrientes necessários para o crescimento. As células procarióticas são compostas de cerca de 80% de água e 20% de material seco, dos quais 90% são orgânicos e 10% são inorgânicos. A fórmula empírica mais amplamente utilizada para a fração orgânica das células é $C_5H_7O_2N$, porém a fórmula $C_{60}H_{87}O_{23}N_{12}P$ também é usada quando o fósforo é considerado. Deve ser

observado que ambas as fórmulas são aproximações e podem variar com o tempo e espécie, mas são usadas para finalidade prática. Devido a todos estes elementos e compostos serem advindos do ambiente, a falta de qualquer uma dessas substâncias pode limitar o crescimento (METCALF e EDDY, 2003).

A biomassa pode ser descrita tanto em termos de sólidos suspensos totais (SST), como também em termos de sólidos suspensos voláteis (SSV) e demanda química de oxigênio (DQO). Correlações empíricas são frequentemente utilizadas para a conversão de uma dessas medidas para outra. Estas correlações podem ser inapropriadas para alguns sistemas biológicos de maneira que avaliações experimentais fornecerão correlações melhores, porém estas podem servir como base inicial para estes valores. Deste modo, relações típicas são que 1g SSV é equivalente a 1,1g SST e a 1,42g DQO.

A relação entre SSV e SST leva em conta a composição orgânica e total das células procarióticas, enquanto que a equivalência entre SSV e DQO pode ser verificada a partir da reação de oxidação completa de uma célula, representada por $C_5H_7O_2N$, Equação 1.7. Note que são necessários 160g (5 mol) de oxigênio para oxidar 113g (1 mol) de material orgânico celular.



Outra correlação decorrente dessa formulação química representativa para as células é a quantidade de nitrogênio necessário para a reprodução celular. Deste modo, a cada 113g de material celular gerado são necessários 14g de nitrogênio. Essa relação, que é a fração de nitrogênio nas células, é um parâmetro usado frequentemente na modelagem matemática dos sistemas biológicos que consideram o efeito do consumo de nitrogênio para a síntese celular e equivale a aproximadamente $0,087 \text{ gN (gDQO)}^{-1}$.

Nos modelos matemáticos para tratamento biológico de efluentes, a matéria orgânica é representada de maneira global em termos de Demanda Química de Oxigênio (DQO), ou então em termos de Carbono Orgânico Total (COT). Já o nitrogênio é representado em suas diversas formas orgânicas e iônicas: amônio, nitrito e nitrato (HENZE *et al.*, 2000). Assim, tanto a matéria orgânica como os compostos nitrogenados são segregados em diferentes conjuntos, baseados em sua biodegradabilidade e solubilidade.

Quando bactérias autotróficas estão presentes no reator e deseja-se inserir o termo de remoção de nitrogênio no modelo, o processo de nitrificação deve ser entendido. A nitrificação é a etapa limitante do processo convencional de remoção de

nitrogênio e é composta de duas etapas: a oxidação de amônia a nitrito; e a oxidação de nitrito a nitrato (BASSIN e DEZOTTI, 2011). Estas duas etapas estão representadas pelas Equações 1.8 e 1.9. Porém, alguns modelos (HENZE *et al.*, 2000) consideram o mecanismo da nitrificação em apenas uma etapa, representado pela Equação 1.10.



2.4.2 Modelagem de sistemas com biofilme

Os modelos matemáticos de sistemas com biofilme são considerados mais complexos do que os sistemas de biomassa com crescimento em suspensão devido à interação da limitação difusional com o consumo de substrato dentro do biofilme (GHEEWALA *et al.*, 2004). Esta complexidade dos processos com biofilme pode culminar em um custo computacional bastante intensivo (EBERL *et al.*, 2006).

De modo geral, os biofilmes podem ser vistos tanto pela simples definição de um conjunto de micro-organismos aderidos a uma superfície, ou de maneira mais completa como uma camada de células procarióticas e eucarióticas ancorados a uma superfície e inseridos no interior de uma matriz orgânica de origem biológica. Assim, estes diferentes graus de definição dependem principalmente do objetivo acerca do biofilme (EBERL *et al.*, 2006). Quando se deseja entender o mecanismo de interação entre as diferentes espécies dentro do biofilme é necessário um maior conhecimento sobre este sistema do que quando o objetivo é apenas o cálculo do fluxo de algum substrato para o interior do biofilme. Desta maneira, a modelagem matemática desses sistemas é uma importante ferramenta que varia em grau de complexidade de acordo com o objetivo desejado.

Embora tenham características distintas, no que tange à limitação difusional, competição por espaço, etc., diversos trabalhos de modelagem que utilizam sistemas com biofilmes têm como base a matriz cinética envolvendo os diversos processos e os diferentes componentes dos modelos de lodo ativado ASM (MANNINA *et al.*, 2011; ELDYASTI *et al.*, 2011; FERRAI *et al.*, 2010; PLATTES *et al.*, 2006). Os modelos ASM (Sigla em inglês de *Activated Sludge Models*) descritos pela Associação

Internacional de Água (IWA - sigla em inglês de *International Water Association*) (HENZE *et al.*, 2000) são alguns dos modelos com maior impacto presentes na literatura para sistemas com biomassa em suspensão.

Nos sistemas com biofilme, a quantidade de biomassa que está aderida no suporte varia com o tempo como função principalmente do crescimento das bactérias e do desprendimento do biofilme para a fase líquida (PICIOREANU *et al.*, 2000). Deste modo, a mudança de posição da interface líquido/biofilme se torna um problema de condição de contorno livre (EBERL *et al.*, 2006).

Os compostos que são tratados como componentes dissolvidos presentes nos efluentes, atravessam uma camada de resistência à transferência de massa em uma interface líquido/biofilme e difundem posteriormente através do biofilme onde são consumidos pelos micro-organismos (EBERL *et al.*, 2006; PICIOREANU *et al.*, 2000). A difusão no interior do biofilme dos componentes dissolvidos geralmente é representada através da Lei de Fick.

Estes mecanismos de transferência de massa em sistemas com biofilme são determinantes nos processos de tratamento dos efluentes, já que a partir destes ocorre o transporte da fase líquida para o biofilme, que é onde estão os micro-organismos e onde ocorre a degradação dos poluentes (GAPES e KELLER, 2009). Uma abordagem dos perfis de concentração destes componentes no interior do biofilme e na camada de resistência à transferência de massa na interface biofilme/líquido considerados pelos modelos pode ser visualizada na Figura 2.2.

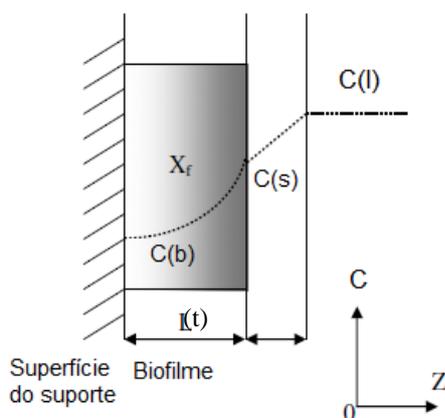


Figura 2.2. Perfil de concentração dos componentes dissolvidos em sistemas com biofilme (Fonte: Adaptado de LIN, 2008).

2.5 Modelagem de Reatores de Leito Móvel com Biofilme

Segundo PLATTES *et al.* (2007), a modelagem de reatores de leito móvel com biofilme constitui um desafio para engenheiros. Ainda são poucos trabalhos presentes na literatura que tratam da modelagem destes reatores. Segundo FERRAI *et al.* (2010), parâmetros como TRH e carga orgânica aplicada são parâmetros empíricos ainda bastante utilizados para o projeto de MBBR. Dessa maneira, o estudo mais aprofundado de tais reatores é bastante atrativo.

HEM *et al.* (1994) estudaram a limitação de substratos para o processo de nitrificação em reatores de leito móvel com biofilme quando a alcalinidade está em excesso. Observou-se que a taxa era dependente da concentração de oxigênio e da concentração de nitrogênio amoniacal. Quando a relação de oxigênio por nitrogênio amoniacal era menor de $2 \text{ g O}_2 (\text{g N-NH}_3)^{-1}$ verificou-se apenas a influência de oxigênio para a taxa de nitrificação, enquanto que para concentrações acima de $5 \text{ g O}_2 (\text{g N-NH}_3)^{-1}$ somente o efeito da concentração de nitrogênio amoniacal foi significativo. Segundo os autores, a transição do agente limitante para a nitrificação encontra-se nessa faixa de razões e por volta de $3 \text{ g O}_2 (\text{N-NH}_3)^{-1}$.

Entre outras observações, os autores concluíram a grande influência da camada de resistência à transferência de massa na parte externa ao biofilme, com um coeficiente de transporte líquido de $1,2-1,3 \text{ m d}^{-1}$. Segundo os autores, a influência do histórico do biofilme, se aclimatado ou não, influencia significativamente na taxa de remoção de nitrogênio amoniacal, alcançando uma taxa duas vezes maior com o biofilme adaptado ao efluente. Deste modo, não apenas as concentrações de poluentes e as cargas aplicadas no reator apresentam importância na eficiência do reator.

SALVETTI *et al.* (2006) estudaram o efeito da temperatura sobre a nitrificação terciária em MBBR. Neste trabalho, foram utilizados dois reatores em paralelo alimentados com efluente secundário de uma planta de tratamento municipal. Em um dos reatores a operação foi realizada com limitação de amônia e no segundo com limitação de oxigênio. Verificando a alta influência da temperatura para as taxas de nitrificação apenas no último reator. Visto isso, observa-se a necessidade de inclusão do efeito de temperatura na modelagem do projeto do MBBR, quando este opera sob limitação de oxigênio.

PLATTES *et al.* (2006) propuseram um modelo matemático dinâmico para os reatores de leito móvel com biofilme para um efluente doméstico. Nesse modelo foram utilizados os mesmos termos cinéticos empregados no modelo ASM1 (HENZE *et al.*, 2000) com a adição dos termos de agregamento de sólidos para o biofilme e desprendimento do biofilme para a fase líquida. A limitação devido ao transporte de massa difusivo foi inserida implicitamente no modelo através das constantes de meia-saturação das expressões de Monod e a segregação do modelo em diferentes fases não foi realizada. Os parâmetros de agregamento e desprendimento do biofilme foram estimados com os dados de sólidos no biofilme e concentrações de amônio e nitrato no efluente. Embora o ajuste do modelo não tenha sido muito bom, o modelo conseguiu prever as tendências dos compostos nitrogenados sugerindo a adaptabilidade de um modelo empregado para lodos ativados em um sistema com biofilme.

Dando continuidade ao trabalho, a fim de obter os parâmetros cinéticos mais adequados para este sistema com biofilme, PLATTES *et al.* (2007) realizaram a estimação dos parâmetros referentes às cinéticas de crescimento das bactérias heterotróficas e autotróficas. A partir das análises de taxa de consumo de oxigênio foi realizada a estimação dos seguintes parâmetros: velocidades máximas de crescimento, rendimentos da biomassa e coeficientes de meia-saturação. Apesar disso, a previsão do modelo em relação aos compostos nitrogenados ainda não apresentou um bom ajuste.

PLATTES *et al.* (2008) inseriram o consumo de poluentes não apenas pela biomassa imobilizada mas também pela biomassa suspensa. Continuando com o mesmo intuito de não elevar muito o custo computacional, não foi considerada a estrutura do biofilme de forma alguma (modelo 0-D). As expressões cinéticas tanto para a biomassa em suspensão quanto para a biomassa imobilizada seguiram o modelo ASM1. Deste modo, os parâmetros de agregamento e desprendimento do biofilme foram estimados e melhores previsões do comportamento do MBBR foram obtidas.

LIN (2008) trabalhou com a modelagem de um sistema de leito fixo/móvel com biofilme para a remoção de nitrogênio e carbono. Neste sistema proposto, o afluente entra em um ambiente anóxico, de leito fixo, onde é considerado o processo de desnitrificação, e o efluente proveniente deste reator passa em um ambiente de leito móvel aeróbio, onde é considerado apenas o processo de nitrificação. Deste modo, foi considerada em cada ambiente apenas uma espécie de bactéria, o que não acarreta em uma disputa de espaço por parte dos micro-organismos dentro do biofilme. Além disso, também não foi considerada a limitação de oxigênio para o crescimento das bactérias

nitrificantes. Os parâmetros biocinéticos do modelo foram medidos experimentalmente e os demais foram obtidos através de correlações empíricas. O modelo foi resolvido utilizando em combinação os métodos de colocação ortogonal (com seis pontos de colocação) e um método de retro-diferenciação (*Backward Differentiation Formula – BDF*). O modelo foi comparado com resultados experimentais utilizando um efluente sintético com resultados promissores para o uso em efluentes reais com baixa concentração de matéria orgânica, visto que outros processos ocorrem e não estariam contemplados pelo modelo, como, por exemplo, a remoção orgânica em ambiente aeróbio.

MASIĆ *et al.* (2010) estudaram o perfil de oxigênio dentro de um biofilme nitrificante, utilizando dados de concentração de oxigênio dentro do biofilme medidos com o uso de microeletrodos e propondo um modelo para o sistema MBBR. O modelo proposto no trabalho considera o biofilme contínuo e crescendo apenas na direção perpendicular ao elemento suporte e a fase líquida como perfeitamente misturada. Os processos considerados são o crescimento bacteriano (modelado com a cinética de Monod), a inativação e a respiração endógena. As frações de biofilme consideradas foram as bactérias oxidadoras de amônia, oxidadoras de nitrito e inertes. A equação de transporte utilizada para as diferentes frações no biofilme está descrita na Equação 1.11, no qual v é a velocidade com a qual a biomassa move-se no biofilme que é computada pela Equação 1.12. Este equacionamento sugere a variação das diferentes frações dentro do biofilme e o movimento convectivo decorrente dos processos de crescimento das bactérias.

$$\frac{\partial f_i}{\partial t} + \frac{\partial}{\partial z}(v \cdot f_i) = \mu_i f_i \quad (1.11)$$

$$v = \int_0^z \left(\sum f_i(t, z') \cdot \mu_i(t, z') \right) dz' \quad (1.12)$$

No biofilme, o transporte dos substratos foi inserido por movimentação difusiva e utilizando-se a hipótese de estado quase estacionário, sendo a igualdade das concentrações na fase líquida e na superfície do biofilme uma das condições de contorno utilizada. A espessura do biofilme foi tratada como variável, sendo o termo de

erosão descrito na Equação 1.13. Sugerindo um desprendimento do biofilme como uma função quadrática da sua espessura.

$$Erosão = \lambda.L^2 \quad (1.13)$$

O parâmetro λ foi estimado a partir dos dados de oxigênio medidos dentro do biofilme. De maneira que os autores consideraram o modelo ajustado para ser empregado na previsão do perfil de oxigênio em condições similares às avaliadas no trabalho.

FERRAI *et al.* (2010) utilizaram uma versão estendida do modelo ASM3 (HENZE *et al.*, 2000) para a modelagem de reatores de leito móvel com biofilme. Neste, além do processo de crescimento das bactérias, também é considerada a estocagem de substratos. A partir da análise de sensibilidade foram observados os parâmetros que causavam maior impacto no modelo e, a partir de dados de testes medindo a taxa de consumo de oxigênio, esses parâmetros puderam ser estimados.

MANNINA *et al.* (2011) propuseram um modelo dinâmico para um reator híbrido de leito móvel com biofilme, onde ocorre a presença significativa de bactérias em suspensão além das que estão imobilizadas nos suportes. Sistema que ocorre quando se deseja aprimorar um processo de lodos ativados já existente com a inserção de elementos móveis e determinados ajustes no tanque no que se refere ao impedimento da saída dos suportes do reator. Na modelagem proposta, foram assumidas reações de ordem zero no biofilme para os substratos e estado quase estacionário para o perfil estabelecido e, assim, com essas simplificações foram obtidas soluções analíticas para o perfil dos substratos. Com isso, foi inserido o termo de fração ativa que equivale à fração de biofilme com substrato. Quando o substrato adentra completamente o biofilme esta fração equivale a 1. O termo de desprendimento do biofilme inserido no modelo é diretamente proporcional à velocidade de modificação da espessura, quando o biofilme está aumentando e não ocorre desprendimento quando há diminuição da espessura do biofilme. As diferentes frações de bactérias no biofilme foram consideradas uniformemente distribuídas. Foi utilizado um efluente doméstico e o sistema foi verificado para dois tempos de residência distintos (4,5h e 3,5h). Para a estimação dos parâmetros, foram utilizados os dados de sólidos em suspensão, DQO (total, filtrada e realmente solúvel), compostos nitrogenados e oxigênio dissolvido.

Dessa maneira, foi apresentado um cenário atual da modelagem dos reatores de leito móvel com biofilme. Muitas simplificações ainda são realizadas para a modelagem de tais sistemas, inseridas principalmente na fase biofilme. Porém, nenhuma modelagem considera a remoção de matéria orgânica e nitrogênio amoniacal em um mesmo reator, com a inserção de limitação de oxigênio no biofilme e a disputa de espaço pelas bactérias de crescimento bastante distintos no biofilme, com a validação em um efluente real, que é o objetivo desse trabalho. A operação do processo limitou-se a apenas um reator devido à disponibilidade de dados experimentais somente para esta configuração.

3- Metodologia

3.1 Descrição do Modelo Proposto

3.1.1 Hipóteses

Para a construção do modelo dinâmico de remoção de matéria orgânica e nitrogênio amoniacal em reatores de leito móvel com biofilme foram utilizadas as hipóteses que estão sumarizadas nos seguintes itens:

- Hipótese 1.** Sistema trifásico: fase gás, líquido e biofilme;
- Hipótese 2.** Inserção de oxigênio no sistema pela fase gás, havendo transferência de massa para a fase líquida e, posteriormente, para o biofilme;
- Hipótese 3.** Inserção de matéria orgânica e nitrogênio amoniacal pela fase líquida, havendo transferência de massa para o biofilme;
- Hipótese 4.** Unidade de Demanda Química de Oxigênio (DQO) utilizada para quantificar a matéria orgânica presente no efluente;
- Hipótese 5.** Segregação da matéria orgânica em prontamente biodegradável e lentamente biodegradável;
- Hipótese 6.** Fases líquida e gás tratadas como perfeitamente misturadas;
- Hipótese 7.** Fase gasosa tratada como em estado quase estacionário;
- Hipótese 8.** Camada líquida de resistência à transferência de massa inserida entre o biofilme e a fase líquida;
- Hipótese 9.** Adição do mecanismo difusivo à transferência de massa;
- Hipótese 10.** Biofilme considerado como uma estrutura homogênea e plana;
- Hipótese 11.** Presença no biofilme de apenas duas espécies de bactérias ativas (heterotróficas e autotróficas) e uma porção inativa;
- Hipótese 12.** Processo de nitrificação tratado em apenas uma etapa, oxidação de amônio a nitrato sem considerar o intermediário nitrito.
- Hipótese 13.** Reações de crescimento dos micro-organismos representadas em termos de Monod com limitação de dois substratos;
- Hipótese 14.** Reações de degradação consideradas apenas no biofilme;

Hipótese 15. Inserção do processo de inativação das bactérias ativas dentro do biofilme;

Hipótese 16. Desprendimento do biofilme inserido como uma função da espessura com fatores de correção para diferentes porções do biofilme;

Hipótese 17. Espessura do biofilme tratada como variável sendo função do crescimento dos micro-organismos e do desprendimento do biofilme;

Hipótese 18. Não há compactação do biofilme com a variação da espessura;

Hipótese 19. Sem alterações significativas de pH, ficando este próximo à neutralidade;

Hipótese 20. Desconsideração do efeito da temperatura.

As Hipóteses 1, 2 e 3 podem ser visualizadas pela Figura 3.1, onde é possível observar as diferentes fases do sistema e as interações entre essas. Deste modo, o modelo do reator MBBR construído nada mais é que a conjunção dos modelos dessas três fases em um único sistema.

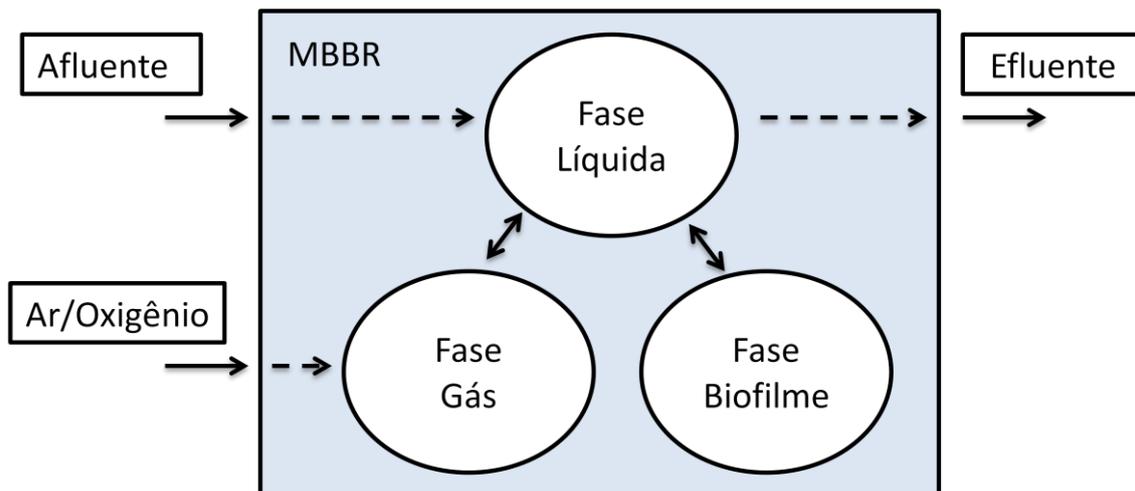


Figura 3.1 - Esquema da construção do modelo do MBBR.

É importante salientar que este modelo trata um reator operando sobre regime aeróbio. Para o caso de um reator operando sobre regime anóxico ou anaeróbio, o modelo para a fase gás não estará presente e o oxigênio nas fases líquida e biofilme será zerado, além de serem necessárias a inserção de taxas reacionais presentes no caso de ausência de oxigênio. Porém, como os processos anóxicos e anaeróbios não são o foco

deste trabalho, tais reações não estão inseridas no modelo e não serão descritas neste trabalho.

A Hipótese 4 foi utilizada devido à grande utilização da Demanda Química de Oxigênio para a quantificação de matéria orgânica, embora outras medidas também pudessem ser usadas, como por exemplo a Demanda Biológica de Oxigênio e o Carbono Orgânico Total.

A Hipótese 5 está inserida no modelo devido à diferença na taxa de degradação dos diferentes substratos encontrados em um efluente. De modo geral, a matéria orgânica lentamente biodegradável é tratada como material particulado que sofre hidrólise sendo degradada e transformando-se em matéria orgânica prontamente biodegradável. Essa última, então, adentra o biofilme e é metabolizada pelos micro-organismos.

A Hipótese 6 foi inserida no modelo devido à alta agitação que ocorre nestes sistemas, seja por aeração ou agitação mecânica. Testes experimentais no trabalho de SCHNEIDER (2010) corroboram com esta hipótese. Pela Hipótese 7, a fase gasosa foi tratada em estado quase estacionário, visto que o sistema opera em ambiente aberto.

A Hipótese 8 utilizada tem como base a alta importância dos efeitos de transferência de massa nas eficiências de remoção em sistemas com biofilme, uma vez que essa é fundamental para a interação da fase biofilme com a fase líquida. O transporte de massa nesta é impulsionado pelo gradiente de concentração do substrato na fase líquida e na superfície do biofilme multiplicado por uma constante de proporcionalidade chamada de coeficiente de transferência de massa na interface líquido-biofilme, sendo este fluxo perpendicular ao biofilme. Na Hipótese 9, foi inserido no modelo o transporte de massa dos substratos no interior do biofilme pelo processo de difusão. Desta maneira, a igualdade de fluxos na superfície do biofilme é uma condição de contorno utilizada nesta fase. A outra condição de contorno utilizada na superfície de contato do biofilme com o suporte é a de fluxo nulo.

A Hipótese 10 foi utilizada pela falta de dados experimentais no interior do biofilme de maneira que se desconhece a distribuição de bactérias ao longo de sua espessura. Em relação ao uso de geometria plana, essa foi escolhida devido à simplicidade e à variedade de diferentes suportes móveis disponíveis no mercado para o uso em MBBR, fazendo com que tal simplificação sirva de maneira mais abrangente para esse processo.

A Hipótese 11 tem como princípio os processos de interesse mais relevantes verificados nos sistema, que são a remoção de matéria orgânica e de nitrogênio amoniacal. De modo que, os micro-organismos que agem nesses processos são, respectivamente, as bactérias heterotróficas e autotróficas. A porção inerte, neste modelo, surge devido aos processos de inativação das bactérias ativas.

Pela Hipótese 12, o processo de nitrificação foi tratado no modelo de forma global, com a oxidação do nitrogênio amoniacal diretamente para nitrato. O intermediário nitrito não foi considerado nessa modelagem. Desta maneira, os grupos de bactérias oxidadoras de nitrogênio amoniacal e oxidadoras de nitrito foram tratadas como um único conjunto, o das bactérias autotróficas.

Na Hipótese 13, a cinética de Monod com limitação tanto do doador quanto do acceptor de elétrons foi utilizada para representar a remoção de matéria orgânica e nitrogênio amoniacal. O acceptor de elétrons para ambos os processos é o oxigênio, por se tratar de um processo aeróbio. E os doadores de elétrons são a matéria orgânica na remoção efetuada pelas bactérias heterotróficas e o nitrogênio amoniacal no processo de nitrificação. Pela Hipótese 14, foi considerado que as bactérias ativas estão presentes apenas no biofilme e que os micro-organismos ativos que desprendem do biofilme não apresentam remoção significativa para o processo, de maneira que não estão representados no modelo, sendo considerados inertes quando estão suspensos na fase líquida.

Pela Hipótese 15, o processo de inativação foi inserido no modelo. Foi considerado que toda a fração de bactéria ativa que sofre inativação torna-se porção inativa dentro do biofilme.

A Hipótese 16 descreve o termo de desprendimento do biofilme para a fase líquida. Esse termo foi inserido como função linear da sua espessura. Fatores de correção foram inseridos nos termos de saída para as bactérias autotróficas e para a porção inerte, já que esses tendem a ocupar porções mais internas no biofilme (NOGUEIRA *et al.*, 2002). Desta maneira, com este ajuste, esses dois grupos apresentam termos de saída menores que o das bactérias heterotróficas evidenciando uma proteção devido à camada dos micro-organismos que removem matéria orgânica e que, geralmente, se localizam nas partes mais externas do biofilme.

Pela Hipótese 17, a espessura foi tratada como variável sendo uma função dos processos de crescimento dos micro-organismos e do processo de desprendimento do biofilme. Desse modo, o modelo apresenta um problema de contorno livre para a fase

biofilme. A Hipótese 18 considera que não há variação da densidade do biofilme com as modificações da sua espessura.

As Hipóteses 19 e 20 desconsideram os efeitos de variação de pH e temperatura no modelo, considerando a faixa de pH estando próxima à neutralidade e a temperatura operando em condições ambientes e sem variações significativas.

3.1.2 Equacionamento

Com base nas hipóteses acima descritas, chega-se nas seguintes equações.

Equações para a fase gás:

O balanço de massa de oxigênio na fase gasosa pode ser visualizado na Equação 3.1. Nesta equação o termo mais à esquerda representa os termos de entrada e saída de oxigênio do reator e o segundo termo a transferência de massa para a fase líquida. A partir do rearranjo da Equação 3.1, a concentração de oxigênio na fase gás pode ser calculada pela Equação 3.2.

$$Q_{ar} (C_{O_2,feed}^{(g)} - C_{O_2}^{(g)}) - k_L a V_L (C_{O_2,eq}^{(l)} - C_{O_2}^{(l)}) = 0 \quad (3.1)$$

$$C_{O_2}^{(g)} = C_{O_2,feed}^{(g)} - \frac{k_L a V_L (C_{O_2,eq}^{(l)} - C_{O_2}^{(l)})}{Q_{ar}} \quad (3.2)$$

A concentração de alimentação de oxigênio foi calculada pela Equação 3.3, considerando a fase gasosa como ideal.

$$C_{O_2,feed}^{(g)} = \frac{P.MM_{O_2} \cdot x_{O_2}}{R.T} \quad (3.3)$$

Pela Equação 3.4, pode-se calcular a concentração de oxigênio na fase líquida em equilíbrio com a fase gás. O coeficiente de equilíbrio pode ser calculado a partir da Equação 3.5 e a concentração de saturação de oxigênio na fase líquida é calculado pela Equação 3.6 (Longhi *et al.*, 2004).

$$C_{O_2,eq}^{(l)} = K \cdot C_{O_2}^{(g)} \quad (3.4)$$

$$K = \frac{C_m}{C_{O_2,feed}^{(g)}} \quad (3.5)$$

$$C_m = 3,62 \times 10^{-6} T^2 - 3,312 \times 10^{-4} T + 0,01466217 \quad (3.6)$$

Equações para a fase líquida:

As Equações 3.7 a 3.12 representam os balanços de massa na fase líquida para oxigênio, matéria orgânica rapidamente e lentamente biodegradável, inerte particulada e solúvel, e nitrogênio amoniacal. Os termos à esquerda das equações representam o acúmulo dos componentes no sistema.

Para o balanço de massa do oxigênio, Equação 3.7, os termos à direita da igualdade representam a transferência de massa da fase gasosa para a líquida, a transferência da fase líquida para o biofilme e a saída de oxigênio dissolvido juntamente com o efluente.

$$V_L \frac{dC_{O_2}^{(l)}}{dt} = k_L a V_L (C_{O_2,eq}^{(l)} - C_{O_2}^{(l)}) - k_{O_2} A (C_{O_2}^{(l)} - C_{O_2}^{(b)}|_{z=L}) - Q_{ef} C_{O_2}^{(l)} \quad (3.7)$$

Os balanços de massa das diversas frações de matéria orgânica consideram todos os termos de entrada e saída do reator. Para a fração de matéria orgânica rapidamente biodegradável há também os termos de transferência de massa da fase líquida para o biofilme. O processo de conversão de matéria orgânica lentamente biodegradável para rapidamente biodegradável está representado em ambos os balanços de massa (Equações 3.8 e 3.9). No balanço de massa para a fração inerte particulada (Equação 3.10) está inserido o termo de desprendimento de biomassa do biofilme para a fase líquida com os respectivos fatores de correção, sendo que $f_{cH} = 1$. Note que o efeito de degradação de poluentes foi desconsiderado nesta fase. Por último, a fração inerte solúvel (Equação 3.11) por não ser afetada por nenhum processo dentro do reator foi modelada considerando apenas os termos de entrada e saída do reator.

$$V_L \frac{dC_{DQO}^{(l)}}{dt} = Q_{ef} (C_{DQO,feed}^{(l)} - C_{DQO}^{(l)}) - k_{DQO} A (C_{DQO}^{(l)} - C_{DQO}^{(b)}|_{z=L}) + k_h X_{DQO}^{(l)} \quad (3.8)$$

$$V_L \frac{dX_{DQO}^{(l)}}{dt} = Q_{ef} (X_{DQO,feed}^{(l)} - X_{DQO}^{(l)}) - k_h X_{DQO}^{(l)} \quad (3.9)$$

$$V_L \frac{dX_I^{(l)}}{dt} = Q_{ef} (X_{I,feed}^{(l)} - X_I^{(l)}) + Ab_s L (f_{cH} X_H + f_{cA} X_A + f_{cI} X_I) \quad (3.10)$$

$$V_L \frac{dC_I^{(l)}}{dt} = Q_{ef} (C_{I,feed}^{(l)} - C_I^{(l)}) \quad (3.11)$$

O balanço de massa para o nitrogênio amoniacal foi modelado considerando os termos de entrada e saída do reator e a transferência de massa da fase líquida para a fase biofilme, conforme a Equação 3.12.

$$V_L \frac{dC_{NH}^{(l)}}{dt} = Q_{ef} (C_{NH,feed}^{(l)} - C_{NH}^{(l)}) - k_{NH} \cdot A (C_{NH}^{(l)} - C_{NH}^{(b)} \Big|_{z=L}) \quad (3.12)$$

Equações para a fase biofilme:

Os balanços de massa no biofilme para oxigênio, matéria orgânica e nitrogênio amoniacal no biofilme estão representados pelas Equações 3.13 a 3.15 respectivamente. O termo à esquerda da igualdade representa o termo de acúmulo desses componentes no biofilme, e os termos à direita da igualdade representam o transporte difusivo ao longo da espessura do biofilme e os termos de reação, que correspondem ao consumo de substratos e a geração de novas células pelas bactérias heterotróficas e autotróficas.

As estequiometrias das taxas reacionais para o oxigênio estão descritas conforme os modelos ASM (HENZE *et al.*, 2000), onde os coeficientes estequiométricos do oxigênio são calculados por equações de continuidade para a DQO das quais para cada processo biocinético a soma dos coeficientes estequiométricos deve ser igual a zero. Deste modo, para o processo de crescimento, o consumo de substrato, em DQO, subtraído da quantidade de DQO convertida em novas células deve ser igual ao consumo de oxigênio utilizado para esta síntese. Note que um fator de (-1) é utilizado nos coeficientes estequiométricos do oxigênio para converter da unidade de DQO para a própria unidade de concentração de oxigênio, pois uma unidade de DQO corresponde a uma unidade de consumo de oxigênio. O valor 4,57 no coeficiente estequiométrico relativo ao crescimento autotrófico equivale à demanda de oxigênio teórica associada com a oxidação de nitrogênio da forma amoniacal para nitrato.

$$\frac{\partial C_{O_2}^{(b)}}{\partial t} = D_{O_2} \frac{\partial^2 C_{O_2}^{(b)}}{\partial z^2} - \frac{1 - Y_H}{Y_H} \mu_H X_H - \frac{4,57 - Y_A}{Y_A} \mu_A X_A \quad (3.13)$$

$$\frac{\partial C_{DQO}^{(b)}}{\partial t} = D_{DQO} \frac{\partial^2 C_{DQO}^{(b)}}{\partial z^2} - \frac{\mu_H}{Y_H} X_H \quad (3.14)$$

$$\frac{\partial C_{NH}^{(b)}}{\partial t} = D_{NH} \frac{\partial^2 C_{NH}^{(b)}}{\partial z^2} - \frac{\mu_A}{Y_A} X_A \quad (3.15)$$

As Equações 3.16 e 3.17 representam os termos cinéticos de crescimento para as bactérias heterotróficas e autotróficas, respectivamente, modeladas pela limitação de dois substratos: o oxigênio como acceptor de elétrons e a matéria orgânica e nitrogênio amoniacal como doadores de elétrons.

$$\mu_H = \mu_{H,\max} \left(\frac{C_{DQO}^{(b)}}{K_{DQO} + C_{DQO}^{(b)}} \right) \left(\frac{C_{O_2}^{(b)}}{K_{O_2,H} + C_{O_2}^{(b)}} \right) \quad (3.16)$$

$$\mu_A = \mu_{A,\max} \left(\frac{C_{NH}^{(b)}}{K_{NH} + C_{NH}^{(b)}} \right) \left(\frac{C_{O_2}^{(b)}}{K_{O_2,A} + C_{O_2}^{(b)}} \right) \quad (3.17)$$

As condições de contorno utilizadas para esses três componentes do modelo estão descritas nas Equações 3.18 e 3.19.

$$D_i \frac{\partial C_i^{(b)}}{\partial z} \Big|_{z=L} = k_i (C_i^{(l)} - C_i^{(b)} \Big|_{z=L}) \quad (3.18)$$

$$\frac{\partial C_i^{(b)}}{\partial z} \Big|_{z=0} = 0 \quad (3.19)$$

Os balanços de massa para as bactérias ativas e porção inativa no biofilme estão descritos, respectivamente, nas Equações 3.20 e 3.21. O índice i presente na Equação 3.20 representa as bactérias heterotróficas (H) e as autotróficas (A). No balanço de massa para as bactérias ativas foram considerados os termos de acúmulo, crescimento, inativação e desprendimento do biofilme. Para o balanço de massa para a porção inerte foram inseridos os termos de acúmulo, formação e desprendimento do biofilme. O termo de formação da porção inerte equivale ao termo de inativação da biomassa ativa. Pode-se verificar que fatores de correção (f_{ci}) foram inseridos nos termos de desprendimento do biofilme de maneira a ajustar os diferentes termos de saída das diferentes frações de biofilme, sendo este fator unitário para o caso das bactérias heterotróficas.

$$\frac{dm_i^{(b)}}{dt} = A \int_0^L (\mu_i - b_i) X_i dz - Ab_s L f_{ci} X_i \quad (3.20)$$

$$\frac{dm_i^{(b)}}{dt} = A \int_0^L \sum_i b_i X_i dz - Ab_s L f_{ci} X_i \quad (3.21)$$

Considerando o biofilme crescendo em uma geometria plana, pode-se então calcular a concentração de determinada fração de biomassa no biofilme, de acordo com a Equação 3.22.

$$X_i^{(b)} = \frac{m_i^{(b)}}{V} = \frac{m_i^{(b)}}{A.L} \quad (3.22)$$

Substituindo a Equação 3.22 na Equação 3.20, chega-se na Equação 3.23 e, assim, desenvolvendo esta equação sabendo que tanto a espessura como a concentração de determinada fração de biomassa é variável, chega-se então na Equação 3.24.

$$\frac{d(AX_i^{(b)}L)}{dt} = A \int_0^L (\mu_i - b_i) X_i dz - Ab_s L f_{ci} X_i \quad (3.23)$$

$$\frac{dX_i^{(b)}}{dt} = \frac{1}{L} \int_0^L (\mu_i - b_i) X_i dz - b_s f_{ci} X_i - \frac{X_i^{(b)}}{L} \frac{dL}{dt} \quad (3.24)$$

De maneira análoga, realizando o mesmo desenvolvimento para a porção inerte de biomassa chega-se na Equação 3.25.

$$\frac{dX_I^{(b)}}{dt} = \frac{1}{L} \int_0^L \sum_i b_i X_i dz - b_s f_{ci} X_I - \frac{X_I^{(b)}}{L} \frac{dL}{dt} \quad (3.25)$$

Para realizar o cálculo da derivada da espessura com o tempo procedeu-se com o somatório dos balanços de massas de todas as bactérias, Equações 3.20 e 3.21, conforme a Equação 3.26. Nesta, o subscrito j indica todas as frações de biomassa (bactérias heterotróficas, autotróficas e porção inerte), enquanto que o subscrito i indica apenas as frações ativas (bactérias heterotróficas e autotróficas).

$$\frac{d(\sum_j m_j^{(b)})}{dt} = A \int_0^L \sum_i (\mu_i - b_i) X_i dz + A \int_0^L \sum_i b_i X_i dz - Ab_s L \sum_j f_{cj} X_j \quad (3.26)$$

A partir da Equação 3.22 e retirando termos que se anulam na Equação 3.26, chega-se na Equação 3.27.

$$\frac{d(AL \sum_j X_j^{(b)})}{dt} = A \int_0^L \sum_i \mu_i X_i dz - Ab_s L \sum_j f_{cj} X_j \quad (3.27)$$

Considerando o somatório da concentração destas três frações de biofilme como sendo igual a sua massa específica (Equação 3.28) e, que esta, não é variável com o tempo, chega-se na Equação 3.29.

$$\rho = \sum_j X_j \quad (3.28)$$

$$\rho \frac{dL}{dt} = \int_0^L \sum_i \mu_i X_i dz - b_s L \sum_j f_{c_j} X_j \quad (3.29)$$

Definindo a fração mássica dos diferentes componentes dentro do biofilme como sendo a razão da sua concentração pela massa específica do biofilme (Equação 3.30), chega-se na Equação 3.31 para o cálculo da espessura.

$$f_i^{(b)} = \frac{X_i^{(b)}}{\rho} \quad (3.30)$$

$$\frac{dL}{dt} = \int_0^L \sum_i \mu_i f_i dz - b_s L \sum_j f_{c_j} f_j \quad (3.31)$$

Foram calculadas as concentrações médias de todos os componentes dissolvidos do modelo na fase biofilme conforme Equação 3.32.

$$\bar{C}_i^{(b)}(t) = \frac{1}{L(t)} \int_0^{L(t)} C_i^{(b)}(z,t) dz \quad (3.32)$$

Diferenciando a Equação 3.32 em relação ao tempo e aplicando a Regra de Leibnitz obtém-se a Equação 3.33.

$$\frac{d\bar{C}_i^{(b)}(t)}{dt} = \frac{1}{L(t)} \left[\left(C_i^{(b)} \Big|_{z=L} - \bar{C}_i^{(b)} \right) \frac{dL}{dt} + \int_0^{L(t)} \frac{\partial C_i^{(b)}(z,t)}{\partial t} dz \right] \quad (3.33)$$

Aplicando a Equação 3.33 para o oxigênio, matéria orgânica rapidamente biodegradável e nitrogênio amoniacal chega-se nas Equações 3.34 à 3.36 respectivamente.

$$\begin{aligned} \frac{d\bar{C}_{O_2}^{(b)}(t)}{dt} = \frac{1}{L(t)} \left[\left(C_{O_2}^{(b)} \Big|_{z=L} - \bar{C}_{O_2}^{(b)} \right) \frac{dL}{dt} + k_{O_2} \left(C_{O_2}^{(l)} - C_{O_2}^{(b)} \Big|_{z=L} \right) \right. \\ \left. - \frac{1-Y_H}{Y_H} X_H \int_0^L \mu_H dz - \frac{4,57-Y_A}{Y_A} X_A \int_0^L \mu_A dz \right] \quad (3.34) \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \frac{d\bar{C}_{DQO}^{(b)}(t)}{dt} = \frac{1}{L(t)} \left[\left(C_{DQO}^{(b)} \Big|_{z=L} - \bar{C}_{DQO}^{(b)} \right) \frac{dL}{dt} + k_{DQO} \left(C_{DQO}^{(l)} - C_{DQO}^{(b)} \Big|_{z=L} \right) \right. \\ \left. - \frac{X_H}{Y_H} \int_0^L \mu_H dz \right] \quad (3.35) \end{aligned}$$

$$\frac{d\bar{C}_{NH}^{(b)}(t)}{dt} = \frac{1}{L(t)} \left[\left(C_{NH}^{(b)} \Big|_{z=L} - \bar{C}_{NH}^{(b)} \right) \frac{dL}{dt} + k_{NH} \left(C_{NH}^{(l)} - C_{NH}^{(b)} \Big|_{z=L} \right) - \frac{X_A}{Y_A} \int_0^L \mu_A dz \right] \quad (3.36)$$

3.1.3 Adimensionamento do modelo

As variáveis adimensionais do modelo foram utilizadas para que todas ficassem restritas em uma faixa aproximada entre zero e um. Todas as concentrações foram adimensionadas em relação às concentrações de referência para cada um dos componentes (oxigênio, diversas frações de matéria orgânica, nitrogênio amoniacal e frações de biomassa no biofilme), conforme a Equação 3.37.

$$c_i = \frac{C_i}{C_{i.ref}} \quad (3.37)$$

A espessura do biofilme foi adimensionada em relação à espessura no tempo inicial, de acordo com a Equação 3.38.

$$\varepsilon = \frac{L}{L_0} \quad (3.38)$$

Em relação à coordenada espacial no biofilme, duas propostas de variáveis adimensionais foram utilizadas. Em ambas o intervalo da variável ficou restrito entre zero e um de maneira a facilitar o uso de técnicas numéricas para o cálculo do perfil dos compostos dissolvidos no biofilme e o cômputo das integrais que aparecem no modelo.

Na primeira abordagem, normalizou-se a variável espacial pela espessura do biofilme, conforme a Equação 3.39. Nota-se que embora a espessura seja variável com o tempo, a nova variável espacial está limitada no intervalo entre zero, quando $z=0$, até um, quando $z=L(t)$.

$$x = \frac{z}{L(t)} \quad (3.39)$$

Com esta mudança de coordenada, as seguintes igualdades (Equações 3.40 e 3.41) devem ser obedecidas.

$$\frac{\partial \bullet}{\partial z} = \frac{1}{L} \frac{\partial \bullet}{\partial x} \quad (3.40)$$

$$\frac{\partial^2 \bullet}{\partial z^2} = \frac{1}{L^2} \frac{\partial^2 \bullet}{\partial x^2} \quad (3.41)$$

Nessa abordagem, a mudança de coordenada temporal foi definida conforme a Equação 3.42, com a qual a igualdade descrita na Equação 3.43 deve ser obedecida. Note que essa última igualdade apresenta um termo ocasionado devido à variação da espessura no tempo. Note também que apesar da espessura ser utilizada no adimensionamento da variável espacial, devido a sua variação no tempo esta influencia também na variável temporal.

$$t = \tau \quad (3.42)$$

$$\frac{\partial \bullet}{\partial t} = \frac{\partial \bullet}{\partial \tau} - \frac{x}{L} \frac{dL}{d\tau} \frac{\partial \bullet}{\partial x} \quad (3.43)$$

A segunda proposta é uma nova mudança da coordenada espacial (Equação 3.44). Esta proposta foi utilizada de maneira a aproveitar a característica do perfil simétrico (função par) dos componentes dissolvidos no biofilme e, assim, alcançar maior precisão do método numérico com menor número de pontos de discretização. Note que na aproximação polinomial em u , apenas os termos de expoente par em x serão utilizados.

$$u = x^2 \quad (3.44)$$

Para esta mudança de variável, as seguintes igualdades (Equações 3.45 e 3.46) devem ser obedecidas.

$$\frac{\partial \bullet}{\partial x} = 2\sqrt{u} \frac{\partial \bullet}{\partial u} \quad (3.45)$$

$$\frac{\partial^2 \bullet}{\partial x^2} = 2 \frac{\partial \bullet}{\partial u} + 4u \frac{\partial^2 \bullet}{\partial u^2} \quad (3.46)$$

Utilizando a variável adimensional u , a variável temporal definida na Equação 3.42 segue a igualdade descrita na Equação 3.47,

$$\frac{\partial \bullet}{\partial t} = \frac{\partial \bullet}{\partial \tau} - 2 \frac{u}{L} \frac{dL}{d\tau} \frac{\partial \bullet}{\partial u} \quad (3.47)$$

Para esta mudança de variável a condição de contorno em $u=0$, para todos os componentes dissolvidos no biofilme fica conforme a Equação 3.48.

$$\left. \frac{\partial c_i^{(b)}}{\partial u} \right|_{u=0} = \textit{Finita} \quad (3.48)$$

Desta maneira, com esta mudança de variável a condição de contorno em $u=0$ não precisa ser inserida no modelo, restando apenas a condição de contorno em $u=1$.

As equações do modelo adimensionado para as concentrações, espessura e as duas propostas para a variável espacial estão no apêndice do trabalho.

3.2 Técnicas Numéricas

Os modelos adimensionados foram implementados no software EMSO (Sigla em inglês de: *Environment for Modeling, Simulation, and Optimization*) (SOARES e SECCHI, 2003). Neste software técnicas numéricas para a simulação dos modelos, estimação de parâmetros e análises estatísticas já estão disponíveis.

Os modelos propostos constituem sistemas de equações íntegro-algébrico-diferenciais parciais, IPDAE's (Sigla em inglês de: *Integro-Partial Differential-Algebraic Equations*). Dessa maneira, alguns métodos numéricos foram utilizados para a resolução deste sistema.

A resolução da variação espacial ao longo do biofilme foi realizada através do método de colocação ortogonal. Neste método, o perfil da concentração dos compostos dissolvidos no biofilme é aproximado por um polinômio de grau n , conforme a Equação 3.49. Quando se substitui esta aproximação polinomial nas equações tem-se então a expressão do resíduo da aproximação. Assim, para o cálculo do perfil espacial, impõe-se que nos pontos de colocação, que são equivalentes às raízes do Polinômio de Jacobi, os resíduos ponderados devem ser nulos. A função peso utilizada foi $\omega(x) = (1-x)^\alpha x^\beta$. Sendo $\alpha = \beta = 0$ para o modelo adimensionado com a variável x e $\alpha = 0$ e $\beta = -0,5$ com o uso da variável espacial u .

$$c(x) \cong c^{(n)}(x) = \sum_{j=0}^{n+1} \ell_j(x).c_j \quad (3.49)$$

Para o cômputo das integrais foi utilizado o Método de Quadratura de Gauss-Jacobi. Neste método, o valor da integral é calculado conforme a aproximação definida na Equação 3.50. Os pontos nos quais a função é calculada equivalem às raízes do Polinômio de Jacobi e a função peso foi a mesma utilizada no método de colocação ortogonal. Como foi utilizada a Quadratura de Gauss-Jacobi, apenas pontos internos foram utilizados para o cômputo das integrais.

$$I = \int_0^1 \omega(x).f(x).dx \cong \sum_{j=1}^n W_j.f(x_j) \quad (3.50)$$

O sistema de equações algébrico-diferenciais resultante após a discretização espacial utilizada pelos métodos descritos acima foi resolvido pelo integrador numérico DASSL que já está implementado no *software* utilizado. Em relação ao método de Colocação Ortogonal e Quadratura de Gauss-Jacobi, o *plugin* OCFEM é requerido pelo simulador.

3.3. Parâmetros do Modelo

Para as simulações iniciais foram utilizados um conjunto de parâmetros retirados de trabalhos já presentes na literatura acerca da modelagem de reatores biológicos para tratamento de efluentes. Estes parâmetros estão apresentados na Tabela 3.1.

Os valores de f_{cA} e f_{cI} utilizados nas simulações iniciais serviram como base para observar o comportamento das diferentes frações de bactérias dentro do biofilme sem que ocorresse o desaparecimento dessas frações como pode ocorrer quando se considera estes parâmetros como unitários. Para o parâmetro b_s , o valor utilizado nas simulações iniciais foi ajustado para garantir a estabilidade do biofilme, evitando que a espessura tendesse ao aumento infinito ou o comportamento contrário, do decréscimo da espessura tendendo a valor nulo.

Em relação à massa específica, esta foi expressa em termos de DQO, lembrando da relação existente entre DQO e SSV (sólidos suspensos voláteis) mencionada anteriormente. Desta maneira, este valor representa apenas a quantidade de sólidos secos em todo o volume ocupado pelo biofilme, e assim, toda a hidratação do biofilme é desconsiderada. As expressões da massa específica do biofilme tanto em termos de sólidos suspensos totais e voláteis quanto em termo de DQO são bastante utilizadas na literatura (JIANG *et al.*, 2009; KWOK *et al.*, 1998; MELO, 2005; PICIOREANU *et al.*, 2000; RAUCH *et al.*, 1999; SIN *et al.*, 2008) apresentando nestes trabalhos valores na faixa entre 10 kg DQO m⁻³ e 100 kg DQO m⁻³. Deste modo, escolheu-se o valor de 20 kg DQO m⁻³ contido nesta faixa.

Tabela 3.1 - Parâmetros utilizados no modelo

<i>Parâmetro</i>	<i>Valor</i>	<i>Ref.</i>	<i>Parâmetro</i>	<i>Valor</i>	<i>Ref.</i>
$k_L a$ (h ⁻¹)	143,28	[1]	$K_{O_2,H}$ (g O ₂ m ⁻³)	0,2	[4]
k_{DQO} (cm h ⁻¹)	1,257	[2]	K_{NH} (g NH ₄ ⁺ m ⁻³)	1,21	[2]
k_{NH} (cm h ⁻¹)	2,59	[2]	$K_{O_2,A}$ (g O ₂ m ⁻³)	0,5	[4]
k_{O_2} (cm h ⁻¹)	5	[3]	Y_H (mg DQO/mg DQO)	0,682	[2]
D_{DQO} (cm ² h ⁻¹)	0,04167	[4]	Y_A (mg DQO/mg NH ₄ ⁺)	0,183	[2]
D_{NH} (cm ² h ⁻¹)	0,07083	[4]	b_H (d ⁻¹)	0,10	[6]
D_{O_2} (cm ² h ⁻¹)	0,08333	[4]	b_A (d ⁻¹)	0,06	[6]
k_h (h ⁻¹)	0,125	[5]	b_s (h ⁻¹)	0,22	[7]
$\mu_{H,max}$ (h ⁻¹)	0,25	[5]	f_{cA}	0,1	[7]
$\mu_{A,max}$ (h ⁻¹)	0,033	[5]	f_{cI}	0,05	[7]
K_{DQO} (g DQO m ⁻³)	15,85	[2]	ρ (kg DQO m ⁻³)	20	[7]

^[1](LONGHI *et al.*, 2004), ^[2](LIN, 2008), ^[3](HEM *et al.*, 1994), ^[4](PÉREZ *et al.*, 2005),

^[5] (HENZE *et al.*, 2000), ^[6](MANNINA *et al.*, 2011), ^[7]Arbitrado.

As condições de operação utilizadas nestas simulações estão descritas na Tabela 3.2. Estas foram condições utilizadas no trabalho de SCHNEIDER (2010) em uma escala laboratorial utilizando um efluente de refinaria de petróleo. O material suporte utilizado foi o K1 da AnoxKaldnes[®] que apresenta uma área superficial para adesão de 500 m² m⁻³.

Tabela 3.2. Condições operacionais utilizadas nas simulações

<i>Parâmetro</i>	<i>Valor</i>
V (L)	5
Q _{ef} (L d ⁻¹)	40
Q _{ar} (L h ⁻¹)	41,2
Fração de Enchimento (%)	60
A (m ²)	1,5

3.4 Convergência da Malha de Discretização

Para verificar a convergência da malha de discretização utilizada no modelo e escolher a melhor proposta de mudança de coordenada espacial a ser usada, procedeu-se com a simulação do modelo para diferentes números de pontos de colocação internos crescentes numa taxa de 2^n , de n começando de zero e aumentando até um valor suficiente para garantir a convergência da malha. A comparação das simulações também é realizada com uma malha com elevado grau de refinamento, tomada como solução de referência.

Como o modelo é dinâmico, a comparação no perfil espacial é realizada em um tempo suficientemente longo para garantir que a simulação já tenha alcançado o estado estacionário. A comparação é realizada também na variação temporal para outras variáveis que não apresentam perfil no biofilme. Como critério de comparação foi utilizada a norma infinita, que é equivalente ao desvio absoluto máximo de cada variável avaliada.

As variáveis avaliadas espacialmente foram as concentrações de matéria orgânica, oxigênio e nitrogênio amoniacal no biofilme. Já as variáveis avaliadas no tempo foram as concentrações médias e na superfície dos componentes dissolvidos no biofilme e a espessura do mesmo.

Também foi verificado o esforço computacional necessário para a simulação com as duas abordagens de variável adimensional para os distintos números de pontos de colocação. Para isto, observou-se o tempo de simulação para cada caso, sendo realizadas 10 simulações idênticas e computados os valores médios.

3.5 Estimação de Parâmetros do Modelo

Como o modelo proposto apresenta um elevado número de parâmetros, uma análise de sensibilidade foi realizada de modo a determinar os parâmetros que exercem maior influência nas variáveis do modelo e, deste modo, permitindo selecionar dentre todos os parâmetros um conjunto menor para ser estimado.

O procedimento numérico de estimação de parâmetros envolve basicamente a minimização de uma função objetivo que compara os valores reais com os valores simulados pelo modelo. Em princípio, qualquer técnica de otimização pode

providenciar a solução do problema de estimação de parâmetros, porém o sucesso desta solução pode depender do método apropriado para o problema em questão (SCHWAAB e PINTO, 2007).

3.5.1 Dados experimentais

Foram utilizados para realizar o procedimento de estimação de parâmetros os dados obtidos no trabalho de SCHNEIDER (2010). O sistema experimental utilizado neste trabalho envolvia um reator de leito móvel com biofilme com as características descritas na Tabela 3.2, com ressalva da vazão de efluente que foi variada ao longo do estudo. O efluente utilizado neste estudo era advindo de uma refinaria de petróleo e coletado após a saída de um flotador antes de ser encaminhado para uma lagoa de equalização aerada.

As análises experimentais foram realizadas na entrada do reator, dentro do reator e após um sedimentador posicionado na saída do reator. Dentre as análises efetuadas, tanto os dados de DQO bruta e filtrada quanto de nitrogênio amoniacal serão utilizados para a validação do modelo. Estas três análises apresentaram uma frequência analítica de três vezes por semana em um período de 270 dias.

A análise de DQO filtrada, utilizando um filtro de nitrato de celulose com diâmetro de poro médio de $0,45\mu\text{m}$, foi realizada após um período do estudo já em andamento, e apenas após esse período que os dados experimentais foram utilizados na estimação dos parâmetros. Porém os dados de DQO particulada (DQO bruta – DQO filtrada) após a saída do sedimentador não foram utilizados no procedimento de estimação pela descaracterização desta variável depois da passagem pelo decantador.

Devido à posse de apenas os dados de DQO bruta e filtrada, a segregação da matéria orgânica foi realizada considerando a fração rapidamente biodegradável como toda a porção filtrada e a matéria orgânica lentamente biodegradável como a fração retida no filtro.

Por se tratar de um efluente industrial com diversos componentes potencialmente inibitórios nas taxas de remoção dos poluentes, a análise de fenol foi realizada durante o período de estudo. Porém, as concentrações de fenol encontradas foram baixas, máximo de 22 mg L^{-1} , e as eficiências de remoção deste composto

estiveram em uma faixa de 75% até 99%. O que evidencia, pelo menos, a não inibição por parte dos compostos fenólicos no efluente utilizado neste estudo.

Outras análises como turbidez, condutividade, concentração de polissacarídeos e proteínas não são consideradas no modelo e, portanto, não foram utilizadas no procedimento de estimação. As análises de pH mostraram que o mesmo encontrou-se na faixa neutra (entre 6 e 8) durante toda a campanha experimental e, portanto, se adequando às hipóteses do modelo.

3.5.2 Análise de sensibilidade

A análise de sensibilidade realizada utilizou a técnica de perturbação numérica para calcular os coeficientes de sensibilidade, que mostram o quanto o modelo é sensível às variações dos parâmetros.

O cálculo desses coeficientes por perturbação numérica consiste em aproximar a derivada das variáveis em relação aos parâmetros por diferenças finitas, conforme a Equação 3.51. A aproximação da derivada foi realizada por diferenças centrais, onde a simulação deve ser efetuada com uma adição e uma subtração de uma perturbação (ψ) no parâmetro.

$$s_i = \frac{\partial y}{\partial p_i} \cong \frac{\Delta y}{\Delta p_i} = \frac{y(p_i + \psi) - y(p_i - \psi)}{2\psi} \quad (3.51)$$

Este método pode ser utilizado quando a derivada da função não está disponível. No entanto, é bastante dependente do valor da perturbação utilizada, podendo haver perdas de informação caso esta perturbação seja muito elevada ou perda de sensibilidade caso a perturbação seja muito pequena. Deste modo, existem diversos critérios para selecionar a perturbação necessária para os parâmetros de modo a evitar tais erros. Assim, MALY e PETZOLD (1996) sugerem um critério baseado diretamente na grandeza do parâmetro. Critério este descrito na Equação 3.52, onde ϕ é o erro de arredondamento da máquina ($\phi = 2,22 \times 10^{-16}$ computadores de 32 bits).

$$\psi_i = \sqrt{\phi} |p_i| \quad (3.52)$$

A fim de comparar as diferentes sensibilidades paramétricas, procedeu-se com o adimensionamento descrito na Equação 3.53.

$$S_i = \frac{y(p_i + \psi) - y(p_i - \psi)}{2 \cdot \psi} \frac{p_i}{y(p_i)} \quad (3.53)$$

3.5.3 Técnica numérica

O método dos poliedros flexíveis, também chamado de simplex, foi utilizado para a realização da estimação de parâmetros. Este é um método de busca direta, ou seja, não envolve derivadas para a minimização da função objetivo. A busca é realizada com a ajuda de poliedros que exploram todo o espaço de parâmetros. Nesta busca, o pior vértice do poliedro (com maior valor de função objetivo) é substituído por um novo vértice colinear com o vértice antigo e o centroide.

A função objetivo utilizada foi a de mínimos quadrados ponderados, conforme a Equação 3.54. Essa apresenta um significado estatístico, sendo a métrica natural quando os erros experimentais são normalmente distribuídos e quando as variáveis independentes não estão sujeitas a erro, considerando as hipóteses de experimentos bem feitos e modelo perfeito. (SCHWAAB e PINTO, 2007). Pode-se observar que, neste caso, a ponderação utilizada é o inverso da variância do erro de medida. As variáveis avaliadas foram a matéria orgânica rapidamente biodegradável e o nitrogênio amoniacal na saída do reator.

$$F_{obj} = \sum_i^{NY} \frac{\sum_j^{NE} (y_{i,j}^e - y_{i,j}^m)^2}{\sigma_i^2} \quad (3.54)$$

3.5.4 Análises Estatísticas

Após o procedimento de estimação dos parâmetros foram realizadas algumas análises estatísticas para a verificação da adequação do modelo aos dados experimentais. Todas as análises estatísticas foram realizadas diretamente pelo *software*, cabendo ao usuário realizar as interpretações necessárias. O grau de confiança utilizado nestas análises foi de 95%.

Para os parâmetros foram calculadas a matriz de covariância, a matriz de correlações, o intervalo de confiança e a significância dos parâmetros no modelo. A matriz de correlação, calculada a partir da matriz de covariâncias, indica o quanto as

incertezas dos parâmetros podem estar relacionadas entre si. O intervalo de confiança reflete a faixa de erro para a estimação dos parâmetros. A significância indica a qualidade do parâmetro estimado, sendo calculada a partir do teste t baseado na comparação do valor do parâmetro estimado com a sua variância.

Em relação à qualidade das previsões foram calculados os coeficientes de determinação (R^2) e a significância de cada variável de saída. Os coeficientes de determinação medem o percentual da variabilidade da variável de saída que é ajustada pelo modelo. O grau de significância é calculado a partir do teste F.

4- Resultados e Discussão

4.1 Implementação do Modelo

O modelo dinâmico proposto no Capítulo 3 foi implementado no software EMSO, onde foi criada uma biblioteca de modelos para facilitar o usuário futuro na construção de fluxogramas e simulações deste processo. Na Figura 4.1, pode-se observar a construção da passagem de um afluente por um único reator e também pela passagem por dois reatores em série.

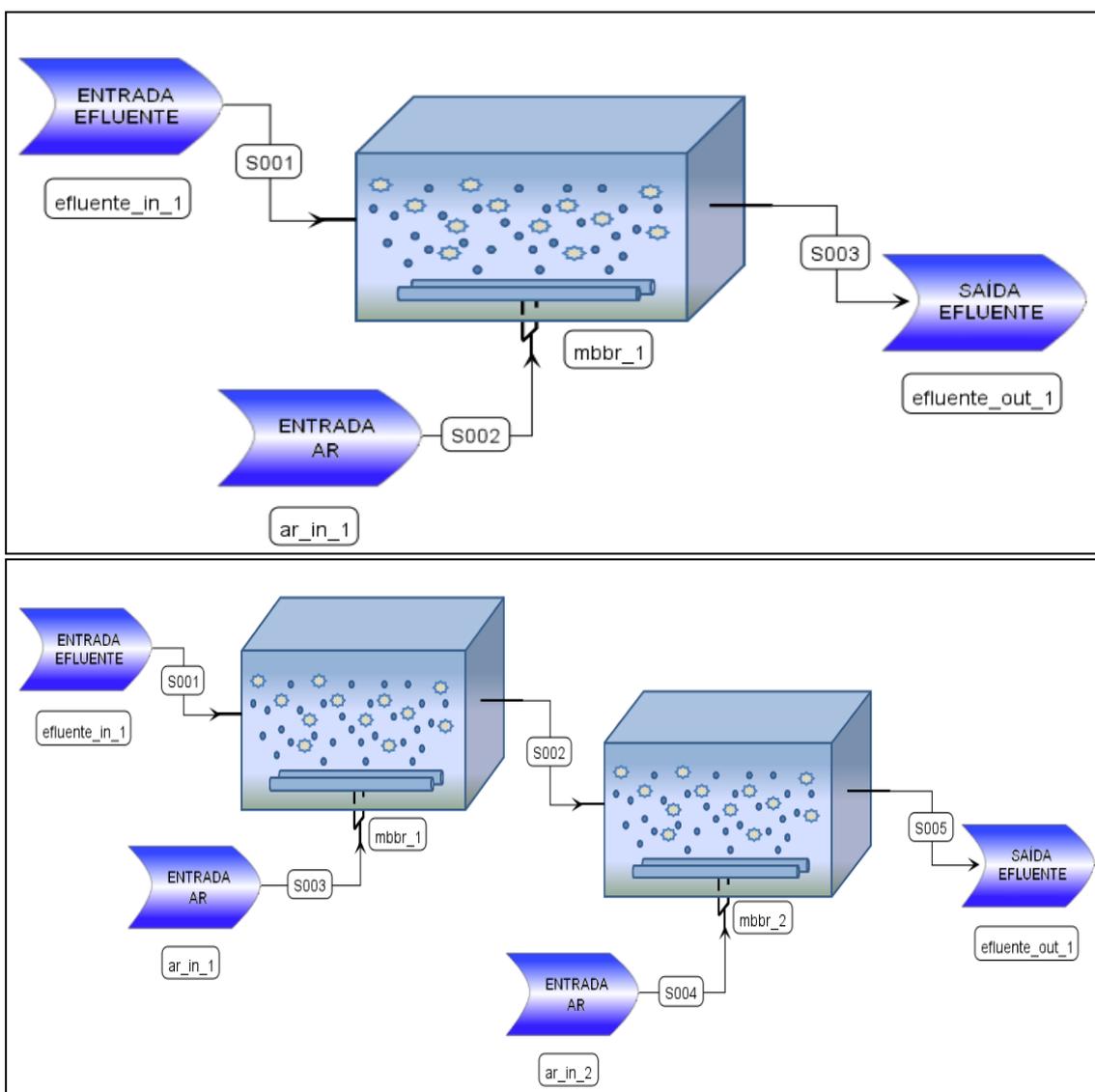


Figura 4.1- Inserção de 2 configurações de processo utilizando MBBR no *software* EMSO.

Esses fluxogramas contêm basicamente 4 diferentes dispositivos: “Entrada Efluente”, “Entrada Ar”, “Saída Efluente” e “MBBR”. Cada um desses dispositivos contém diferentes modelos e fornecem condições para a modificação das condições de operação do processo.

Na “Entrada Efluente” são informadas as características do afluente ao processo: vazão, concentração de matéria orgânica segregada em suas diferentes frações consideradas no modelo (frações solúveis e particuladas tanto biodegradáveis quanto inertes), concentração de nitrogênio amoniacal e de oxigênio dissolvido. Na “Entrada Ar” deve ser fornecida apenas a vazão de aeração enviada ao reator. No dispositivo “Saída Efluente” estão contidas as informações das simulações realizadas como as concentrações dos diferentes poluentes considerados no modelo na saída do processo.

No dispositivo “MBBR” estão disponíveis todas as informações do modelo desse reator separadas em todos os seus submodelos. Neste devem ser informados o volume do reator, a fração de preenchimento dos suportes e a área específica superficial dos suportes utilizados para um reator 100% preenchido. Neste também estão disponíveis os valores calculados para o Tempo de Residência Hidráulico (TRH) e a Carga volumétrica aplicada, em termos de DQO. Uma possibilidade de mudança é considerar a inserção de oxigênio gasoso advindo de vazão de oxigênio puro ao invés de ar, o que dependerá do processo que se está trabalhando.

4.2 Convergência da Malha de Discretização

Para verificar a convergência da malha de discretização, foram realizadas diversas simulações para ambas as abordagens de variáveis adimensionais propostas (Equações 3.39 e 3.42). Para ambas, as simulações foram realizadas até um número de 8 pontos internos de colocação, que corresponde a uma malha com elevado grau de refinamento cuja convergência está garantida.

Os perfis das concentrações adimensionais foram comparados no tempo final de simulação, equivalente a 30 dias. Os valores dos desvios máximos de cada variável espacial neste tempo, comparando as simulações com 8 pontos internos e com um número menor de pontos, estão na Tabela 4.1.

Tabela 4.1. Desvios máximos nas variáveis espaciais no biofilme no tempo de 30 dias

Variável Espacial	x			u		
	$8-1$	$8-2$	$8-4$	$8-1$	$8-2$	$8-4$
$(n_{\max} = 8 - n)$						
$C_{DQO}^{(b)}$	6,93E-04	3,00E-06	1,00E-06	5,30E-05	2,00E-06	2,00E-06
$C_{NH}^{(b)}$	8,25E-04	5,00E-06	5,00E-06	5,90E-05	2,30E-05	1,80E-05
$C_{O_2}^{(b)}$	1,01E-03	7,00E-06	2,00E-06	1,34E-04	7,00E-06	5,00E-06

A partir desta tabela pode-se notar que com apenas um ponto interno ambos os adimensionamentos apresentam valores de desvio pequenos, salientando que estes desvios são equivalentes às concentrações adimensionadas que se encontram em um intervalo entre zero e um. Deste modo, para estas variáveis, pode-se dizer que com apenas um ponto interno a convergência já foi alcançada. Sendo que, apesar de ambos os desvios serem baixos, para a variável espacial u os três desvios apresentam uma ordem de grandeza menor e assim, para essas variáveis essa proposta de adimensionamento seria preferida.

A convergência também foi verificada para as variáveis no tempo. Para esta análise, as variáveis escolhidas foram as concentrações médias e na superfície do biofilme e a sua espessura, todas adimensionadas. Na Tabela 4.2 estão apresentados os desvios máximos dessas variáveis ao longo da simulação.

Tabela 4.2. Desvios máximos ao longo da simulação

Variável Espacial	x			u		
	$8-1$	$8-2$	$8-4$	$8-1$	$8-2$	$8-4$
$(n_{\max} = 8 - n)$						
$C_{DQO}^{(b)}(x = u = 1)$	9,20E-04	4,30E-05	4,00E-05	2,28E-04	5,00E-05	2,90E-05
$C_{NH}^{(b)}(x = u = 1)$	8,21E-04	7,60E-05	1,32E-04	1,72E-04	1,26E-04	1,12E-04
$C_{O_2}^{(b)}(x = u = 1)$	9,77E-04	5,70E-05	5,40E-05	2,10E-04	7,40E-05	5,10E-05
$C_{DQO}^{-(b)}$	8,42E-04	2,64E-04	1,48E-04	1,91E+00	1,21E-02	7,70E-05
$C_{NH}^{-(b)}$	9,68E-04	3,42E-04	6,11E-04	2,17E+01	9,76E-02	7,85E-04
$C_{O_2}^{-(b)}$	1,04E-02	1,10E-02	6,12E-03	2,92E+02	1,44E+00	9,83E-03
ε	1,80E-03	9,90E-05	1,68E-04	4,32E-04	1,43E-04	1,38E-04

Pode-se observar que para as concentrações na superfície do biofilme e espessura, baixos valores de desvio foram obtidos mesmo com o uso de apenas um ponto interno para ambas as propostas. Porém para as concentrações médias, enquanto que para a variável espacial x apenas 1 ponto interno foi necessário para garantir a convergência, para a variável u foram necessários pelo menos 4 pontos internos para se obter um baixo desvio.

Estes altos valores de desvios para as concentrações médias com o uso da variável u podem ser devido ao cômputo das integrais que surgem nas expressões que calculam tais variáveis.

Os valores dos parâmetros α e β da função peso da quadratura foram escolhidos de maneira a realizar o cálculo da integral do crescimento bacteriano que aparece na expressão do cálculo da espessura, onde no denominador surge o termo $2\sqrt{u}$, sugerindo o uso de $\beta = -0,5$. Porém, as integrais presentes nas expressões das concentrações médias, não apresentam termo algum que implique em um β diferente de zero (tais equações estão descritas no apêndice do trabalho). Deste modo, o *plugin* que fornece os parâmetros necessários para o cômputo das integrais (os pesos e os pontos de discretização) deveria ser chamado duas vezes e os valores das demais concentrações no biofilme também deveriam ser conhecidos em tais pontos o que poderia acarretar em um maior esforço computacional.

Logo, a alternativa utilizada foi realizar o cálculo de tais integrais a partir do Método de Quadratura de Simpson, uma vez conhecendo os valores das concentrações no biofilme nos pontos $u = 0$, $u = 0,5$ e $u = 1$, fornecidos pelo *plugin*. Os valores visualizados na Tabela 4.2 equivalem aos resultados obtidos com o cômputo de tais integrais pelo Método de Simpson. Porém, ao contrário da convergência observada com o uso da variável x , a convergência utilizando a variável u não foi atingida com poucos pontos de discretização e os cálculos destas concentrações médias podem ser aprimorados futuramente.

O custo computacional também foi verificado, para auxiliar na escolha da proposta de dimensionamento e o número de pontos de colocação. Assim, foram realizadas 10 vezes cada simulação e verificado o tempo necessário para que cada uma fosse efetuada. Na Tabela 4.3 estão os valores médios do tempo de simulação

necessário para cada uma das abordagens de dimensionamento e para os diferentes números de pontos internos para o processo dinâmico até 30 dias.

Tabela 4.3. Tempos médios de simulação (s)

<i>n</i>	<i>x</i>	<i>u</i>
1	0,200	0,166
2	0,259	0,228
4	0,381	0,341
8	0,728	0,656

O que se pode observar é que o tempo médio de simulação utilizando o mesmo número de pontos é sempre menor para a variável *u* do que para *x*. Porém, devido às convergências observadas para as concentrações médias no biofilme, a principal comparação realizada foi entre utilizar a variável *x* com apenas 1 ponto ou a variável *u* com 4. Assim, através da Tabela 4.3 verifica-se que o custo computacional para a variável *x* com apenas 1 ponto é menor, e portanto, esta proposta de dimensionamento e este número de pontos foram escolhidos para dar continuidade nas simulações do presente trabalho.

4.3 Simulações

Para uma análise inicial do comportamento do modelo procedeu-se com uma simulação utilizando os parâmetros e as condições operacionais descritas, respectivamente, nas Tabela 3.1 e Tabela 3.2 até um tempo final de 30 dias.

4.3.1 Fase líquida

Nas Figura 4.2 e Figura 4.3, observa-se o comportamento da matéria orgânica biodegradável na entrada e saída do reator. O decréscimo da concentração de matéria particulada biodegradável é devido ao processo de hidrólise inserido no modelo, no qual esta parcela é transformada em solúvel. Lembrando que foi considerado que a DQO particulada é equivalente à DQO lentamente biodegradável e a DQO solúvel é equivalente à DQO rapidamente biodegradável. O decréscimo de DQO solúvel ocorre devido ao processo de consumo pelas bactérias heterotróficas que utilizam a matéria orgânica como substrato do seu metabolismo.

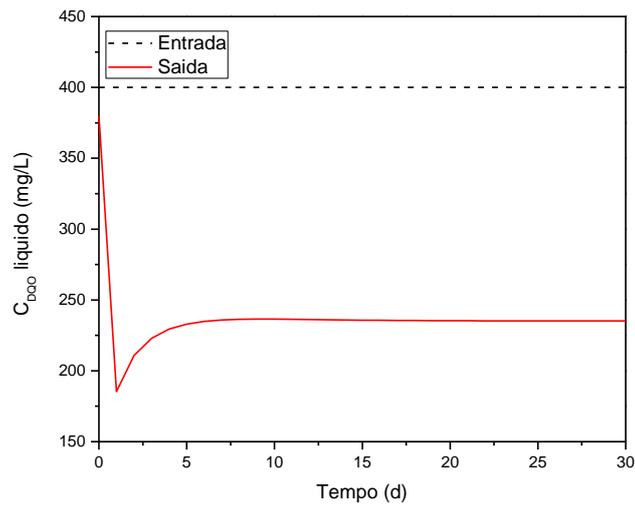


Figura 4.2 - Comportamento da DQO biodegradável solúvel no reator MBBR.

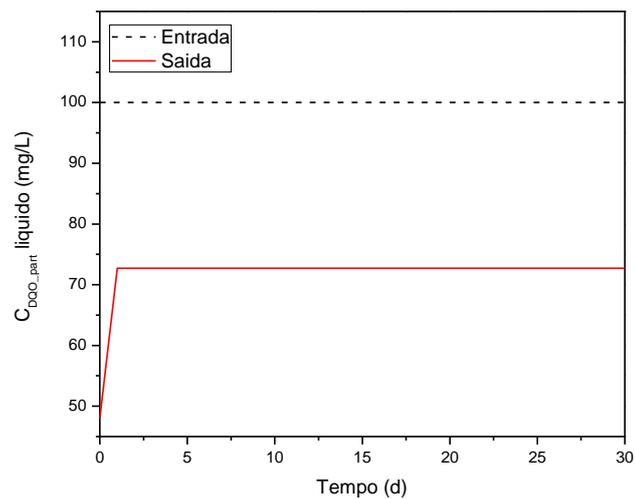


Figura 4.3 - Comportamento da DQO biodegradável particulada no reator MBBR.

Na Figura 4.4, é mostrado o comportamento de Nitrogênio amoniacal na entrada e saída do reator. O decréscimo da sua concentração é devido ao consumo pelas bactérias autotróficas para o metabolismo.

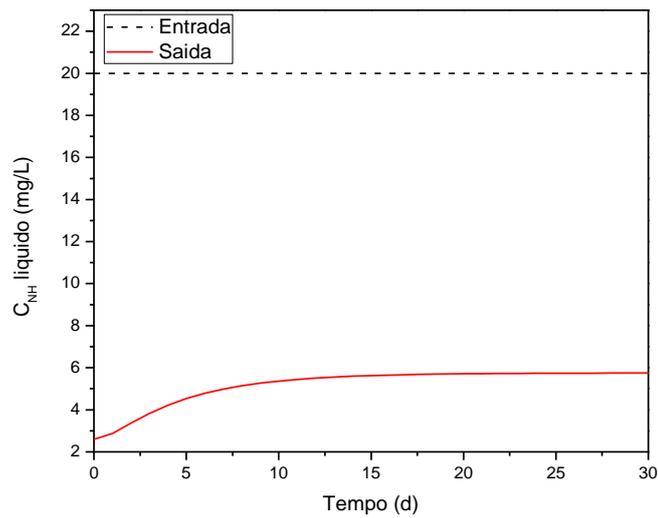


Figura 4.4 - Comportamento do nitrogênio amoniacal no reator MBBR.

A concentração de oxigênio dissolvido obtida através do modelo está bastante próxima da sua concentração de saturação, que é de aproximadamente 8,6 mg/L na temperatura na qual foi realizada a simulação, 25°C. Devido a isto, pela Figura 4.5 fica evidente a elevada concentração de oxigênio alcançada com estas condições operacionais. Salientando que o oxigênio é substrato para todos os processos de crescimento inseridos no modelo, e a sua limitação não permitiria a remoção dos poluentes.

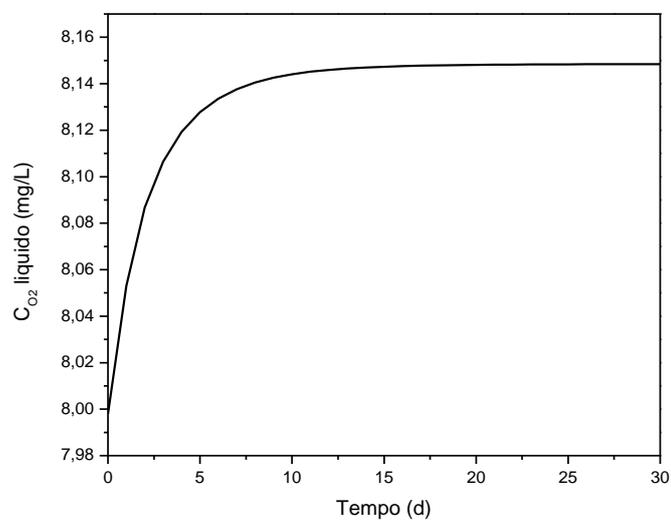


Figura 4.5 – Concentração de Oxigênio dissolvido dentro do reator.

4.3.2 Fase biofilme

Os perfis de concentração de matéria orgânica, nitrogênio amoniacal e oxigênio dentro do biofilme no tempo de 30 dias podem ser observados nas Figura 4.6 à Figura 4.8. Os perfis observados são decorrentes do transporte difusivo que ocorre nessa fase aliado ao consumo para o crescimento bacteriano. Observe que com a diminuição da concentração dos substratos dentro do biofilme, podem ocorrer, quando em menores concentrações a limitação de qualquer substrato em camadas mais profundas do biofilme gerando, assim, regiões inativas. Quando há o caso de limitação de oxigênio pode ocorrer a formação de regiões anóxicas que favorecem processos não descritos no modelo em questão, como a desnitrificação.

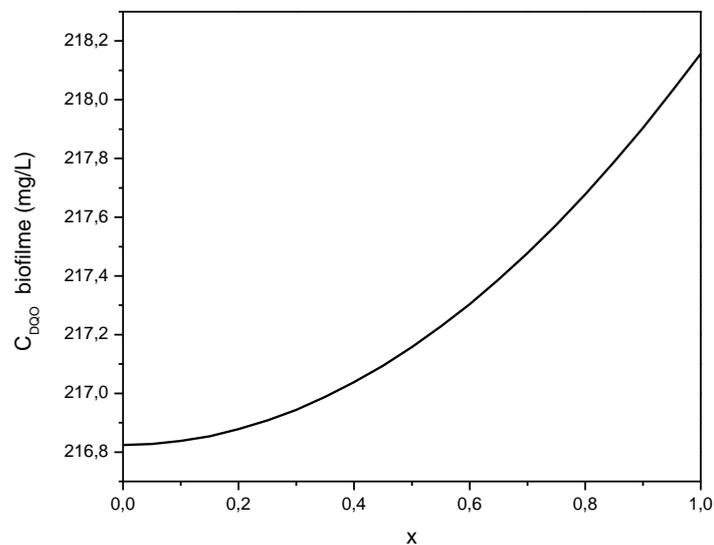


Figura 4.6 – Perfil de concentração de DQO dentro do biofilme.

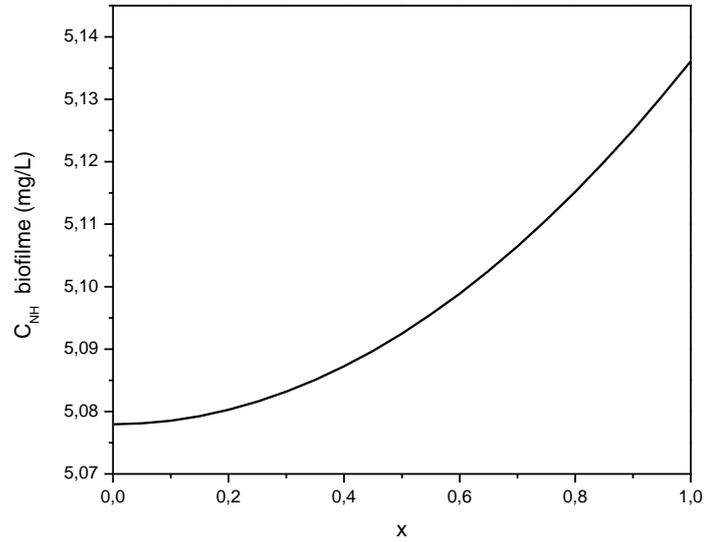


Figura 4.7 – Perfil de concentração de nitrogênio amoniacal dentro do biofilme.

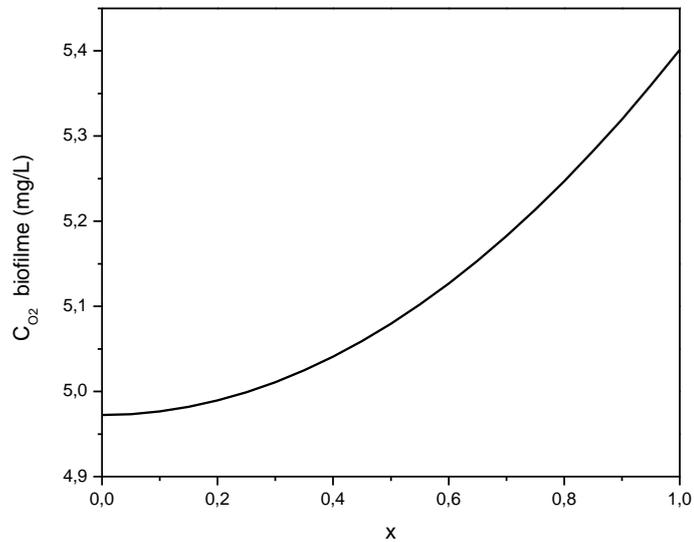


Figura 4.8 – Perfil de concentração de oxigênio dissolvido dentro do biofilme.

A variação da espessura que ocorre devido aos processos de desprendimento e de crescimento bacteriano pode ser observada na Figura 4.9, onde se verifica que a espessura diminui até um valor um pouco maior que 50 μ m e se mantém praticamente inalterada. O que é importante salientar que a escolha do coeficiente de erosão (b_s) foi realizada de maneira que a espessura não tenha tendências de desaparecer nem de aumentar infinitamente.

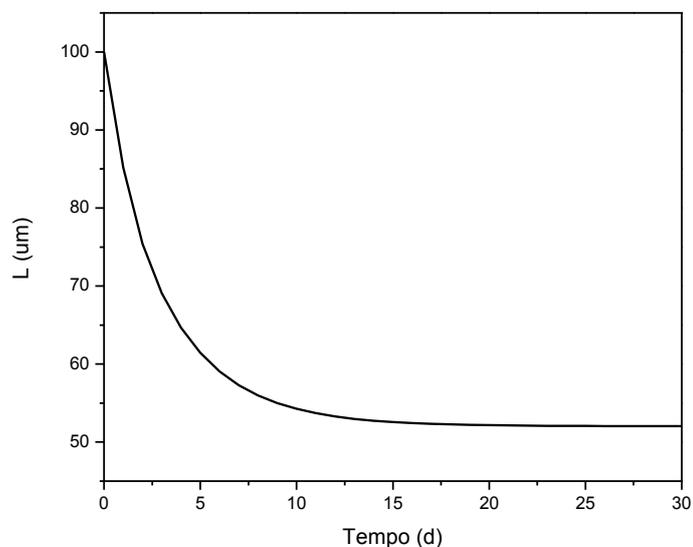


Figura 4.9 – Variação da Espessura do biofilme ao longo do tempo.

Na Figura 4.10, observa-se as variações com o tempo das diferentes frações de bactérias (heterotróficas, autotróficas e porção inerte) dentro do biofilme. Repare que apesar da inserção dos parâmetros de correção nos termos de saída das bactérias autotróficas e porção inerte, estas ainda se apresentam em menores frações no biofilme do que as bactérias heterotróficas. Sem este termo, as bactérias autotróficas tendem a desaparecer de dentro do biofilme devido ao termo de desprendimento e seu baixo crescimento frente às bactérias heterotróficas.

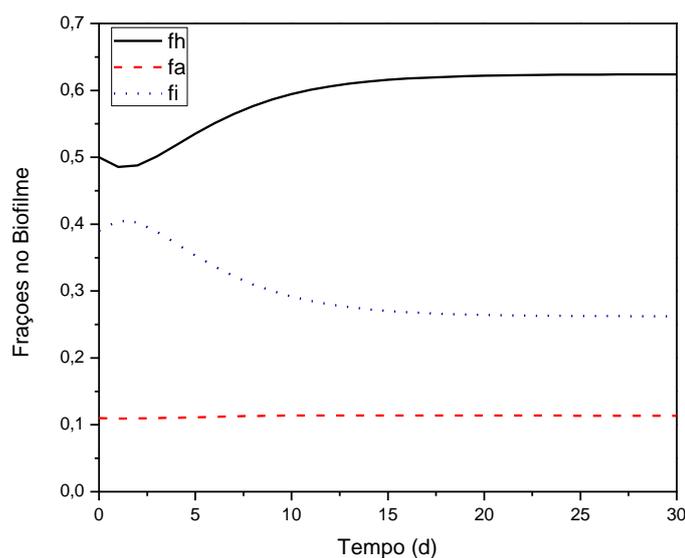


Figura 4.10 - Variação das diferentes frações dentro do biofilme.

4.4 Estimação dos Parâmetros do Modelo

Após a verificação do comportamento do modelo frente aos parâmetros encontrados na literatura, realizou-se o procedimento de estimação de parâmetros. Porém, devido ao elevado número de parâmetros procedeu-se com uma análise de sensibilidade para a determinação dos parâmetros que apresentam maior relevância nas variáveis medidas de interesse, que são a concentração de matéria orgânica e nitrogênio amoniacal na saída do reator.

Visto isto, procedeu-se com a estimação dos parâmetros mais influentes e realizaram-se as análises estatísticas em relação à qualidade do ajuste e dos parâmetros estimados.

4.4.1 Análise de sensibilidade

De maneira a determinar os parâmetros que exercem maior influência nas variáveis medidas de interesse, que são a concentração de matéria orgânica e de nitrogênio amoniacal na saída do reator, procedeu-se com a análise de sensibilidade paramétrica do modelo descrita no Capítulo 3.

Os coeficientes de sensibilidade foram calculados via perturbação numérica conforme a Equação 3.50, utilizando o critério para a escolha de perturbação descrito na Equação 3.49.

Na Tabela 4.4 estão descritos os coeficientes de sensibilidade do modelo no tempo de 30 dias.

Tabela 4.4 – Coeficientes de sensibilidade paramétrica

<i>Parâmetro</i>	C_{DQO}	C_{NH}	<i>Parâmetro</i>	C_{DQO}	C_{NH}
$k_L a$	-5,65E-02	-3,67E-02	$K_{O_2,H}$	4,87E-01	-5,40E-01
k_{DQO}	-3,04E-02	3,31E-02	K_{NH}	-1,18E-01	7,48E-01
k_{NH}	8,61E-03	-5,42E-02	$K_{O_2,A}$	-1,22E-01	7,76E-01
k_{O_2}	-5,19E-01	-3,37E-01	Y_H	-9,96E-01	-6,45E-01
D_{DQO}	-3,53E-03	3,84E-03	Y_A	-2,79E-03	7,70E-03
D_{NH}	1,21E-03	-7,61E-03	b_H	1,69E-01	-1,35E-01
D_{O_2}	-1,20E-01	-7,80E-02	b_A	-8,41E-02	5,40E-01
k_h	3,18E-02	1,80E-02	b_s	6,45E+00	-3,50E+00
$\mu_{H,max}$	-7,49E+00	8,31E+00	f_{cA}	-7,52E-01	4,74E+00
$\mu_{A,max}$	8,23E-01	-5,25E+00	f_{cI}	-3,29E-02	-2,19E-02
K_{DQO}	3,07E-01	-3,38E-01	ρ	-1,22E-01	-8,17E-02

Observando a Tabela 4.4, vê-se que os parâmetros de velocidade máxima de crescimento específico de ambas as bactérias ($\mu_{H,max}$ e $\mu_{A,max}$), o coeficiente de erosão (b_s) e o fator de correção no termo de saída das bactérias autotróficas do biofilme (f_{cA}) são os que mais influenciam nas variáveis de interesse. Além destes parâmetros, os coeficientes de meia saturação (K_{DQO} e K_{NH}) apresentam também grande influência implicando significativamente nas taxas de remoção dos poluentes.

Os parâmetros referentes ao oxigênio, embora apresentem também consideráveis coeficientes de sensibilidade, estes não foram selecionados para a estimação dos parâmetros. Isto, pois os dados experimentais utilizados para a estimação dos

parâmetros são advindos de um processo operando em alta concentração de oxigênio, o que diminui a sensibilidade destes parâmetros para um bom ajuste.

Deste modo, foram selecionados seis parâmetros para serem ajustados a partir dos dados experimentais: $\mu_{H,\max}$; $\mu_{A,\max}$; b_s ; f_{cA} ; K_{DQO} ; e K_{NH} .

4.4.2 Procedimento de estimação

Como descrito no Capítulo 3, a estimação dos parâmetros foi realizada utilizando os dados do trabalho de SCHNEIDER (2010). Os dados utilizados foram a DQO filtrada (equivalente à fração rapidamente biodegradável) e o nitrogênio amoniacal, na entrada e saída do reator, e a DQO particulada (fração retida no filtro, equivalente à porção lentamente biodegradável) apenas na entrada do processo. Outros dados, fornecidos em menores volumes de informação foram utilizados apenas como verificação do seu comportamento simulado em relação à medida experimental.

Neste trabalho, foram estudadas quatro condições operacionais com tempos de residência hidráulico distintos. Porém, na primeira condição operacional não foram realizadas as medidas de DQO filtrada. Desta maneira, foram utilizados os dados das três condições operacionais que podem ser observadas na Figura 4.11, que vão até os dias 151, 212 e 270, respectivamente.

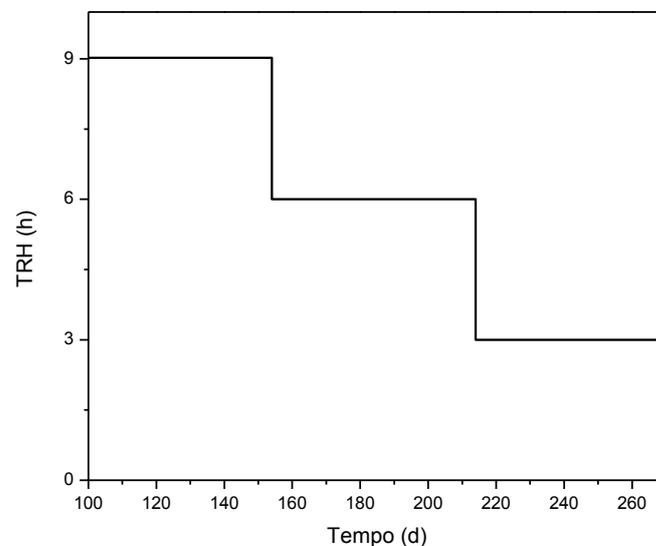


Figura 4.11 – Diferentes condições operacionais utilizados para a estimação dos parâmetros.

O procedimento de estimação de parâmetros foi realizado diversas vezes, com diferentes estimativas iniciais para os parâmetros, de maneira a evitar mínimos locais da função objetivo com valores mais elevados. Com isto, foi possível observar uma tendência do parâmetro f_{cA} para valores muito baixos, o que acarretava uma diminuição do valor de $\mu_{A,max}$ e uma concentração bastante elevada de bactérias autotróficas dentro do biofilme. Devido a esta alta correlação verificada entre os parâmetros f_{cA} e $\mu_{A,max}$ decidiu-se fixar, após diversas simulações, f_{cA} para o valor de 0,15. Dessa maneira, os valores dos cinco parâmetros estimados estão na Tabela 4.5.

Em comparação com os parâmetros de taxa máxima de crescimento específico para o modelo ASM1 (HENZE *et al.*, 2000) de lodos ativados, para as bactérias heterotróficas pode-se dizer que pouca modificação foi observada uma vez que o valor deste parâmetro é de $0,25 \text{ h}^{-1}$ para uma temperatura de 20°C , que é menor do que as temperaturas experimentais. O mesmo se observa para as bactérias autotróficas, onde o valor do parâmetro de taxa máxima de crescimento específico para este mesmo modelo é $0,033 \text{ h}^{-1}$, valor um pouco menor do estimado neste presente trabalho.

Tabela 4.5 – Parâmetros estimados

Parâmetro	Valor Estimado
$\mu_{H,max} \text{ (h}^{-1}\text{)}$	0,3349
$\mu_{A,max} \text{ (h}^{-1}\text{)}$	0,0388
$b_s \text{ (h}^{-1}\text{)}$	0,2192
$K_{NH} \text{ (g NH}_4^+ \text{ m}^{-3}\text{)}$	0,0494
$K_{DQO} \text{ (g DQO m}^{-3}\text{)}$	18,82

O termo de erosão é incluído na literatura de diversas maneiras sendo função não somente da espessura, mas também da velocidade de crescimento do biofilme e das vazões. Portanto, como este coeficiente é bastante dependente de características próprias do sistema, como a agitação, não cabe aqui compará-lo com outros valores encontrados na literatura.

O coeficiente de meia saturação de nitrogênio amoniacal na cinética de crescimento das bactérias autotróficas apresentou um valor baixo quando comparado

com outros modelos na literatura. PLATTES *et al.* (2007), estimou o valor deste parâmetro para um efluente doméstico utilizando MBBR em $0,26 \text{ g NH}_4^+ \text{ m}^{-3}$. Já o coeficiente de meia saturação da matéria orgânica na cinética de crescimento das bactérias heterotróficas resultou em valor próximo dos reportados na literatura para sistemas de lodos ativados, como no modelo ASM1 (HENZE *et al.*, 2000) no qual este valor é $15,85 \text{ g DQO m}^{-3}$.

Na Figura 4.12 é apresentada a comparação da concentração de matéria orgânica rapidamente biodegradável na saída do reator experimental e simulada. Observou-se uma mesma tendência dos dados com o modelo em todo o período experimental com valores bastante semelhantes. Em todos os períodos avaliados, embora a carga de matéria orgânica tenha aumentado com a diminuição do tempo de residência hidráulico, tanto o modelo como os dados experimentais se mantiveram bastante equilibrados, se estabilizando em um mesmo patamar durante toda a campanha experimental.

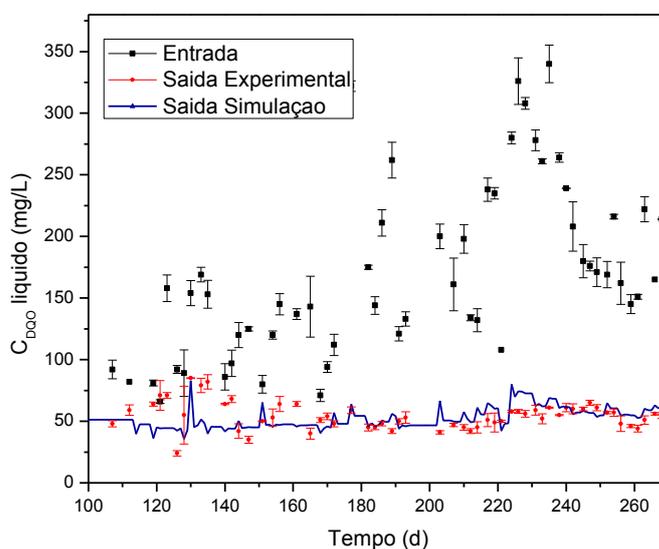


Figura 4.12 – Comparação da remoção de matéria orgânica experimental e simulada.

Na Figura 4.13 comparam-se as concentrações de nitrogênio amoniacal na saída do reator. De maneira geral, houve um bom ajuste dos dados experimentais com os resultados simulados. Porém, entre os dias 130 a 140 observa-se um aumento da concentração de saída simulada que é decorrente ao aumento do aporte de nitrogênio amoniacal na entrada do reator. Na última condição operacional, o modelo conseguiu

prever a diminuição da eficiência de remoção de nitrogênio amoniacal devido à diminuição do tempo de residência hidráulico.

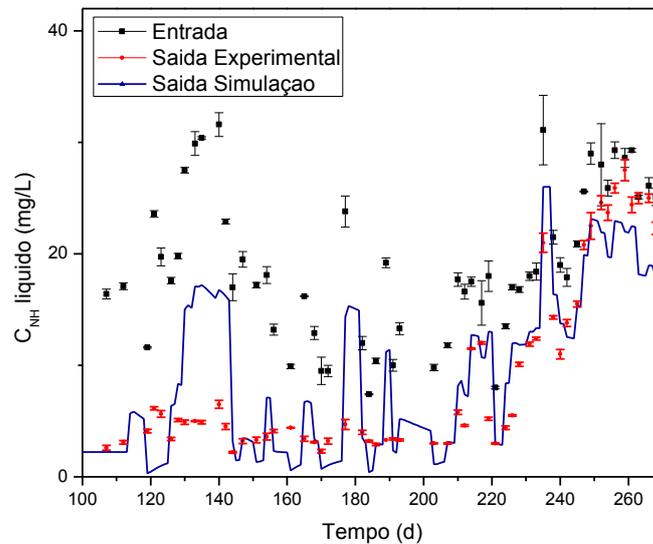


Figura 4.13 – Comparação da remoção de nitrogênio amoniacal experimental e simulada.

Na Figura 4.14, faz-se uma comparação das concentrações de sólidos suspensos voláteis dentro do reator. Tal dado não foi utilizado para o procedimento de estimação de parâmetros, pois sua frequência analítica era de uma vez por semana, o que diminuía o número de pontos experimentais além de eles serem muito distantes entre si. Os sólidos suspensos voláteis no modelo foram calculados com a soma de todas as frações particuladas de matéria orgânica (inerte e biodegradável), utilizando o fator de 1,42 g DQO / g SSV para mudança de unidade.

Apesar dos poucos pontos experimentais e de não ser utilizado para o procedimento de estimação de parâmetros, houve, em média, uma boa previsão da concentração de sólidos suspensos dentro do reator.

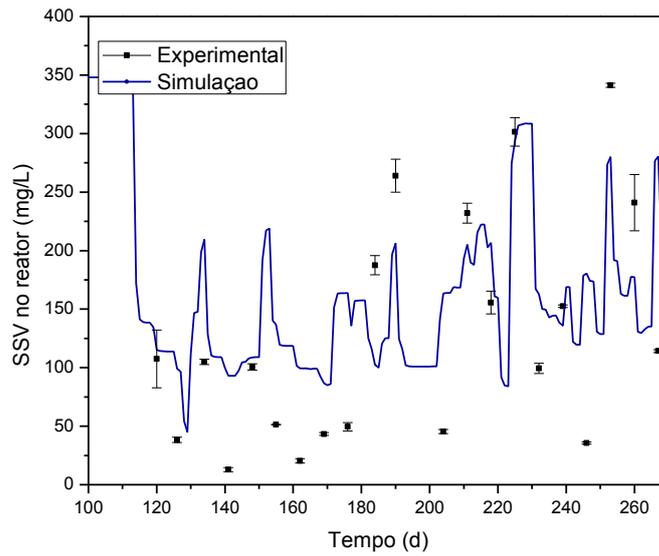


Figura 4.14 – Concentração de Sólidos Suspensos Voláteis dentro do MBBR.

Pela Figura 4.15, observa-se que a concentração de oxigênio dissolvido simulada dentro do reator sempre esteve em excesso ao longo de toda a campanha experimental.

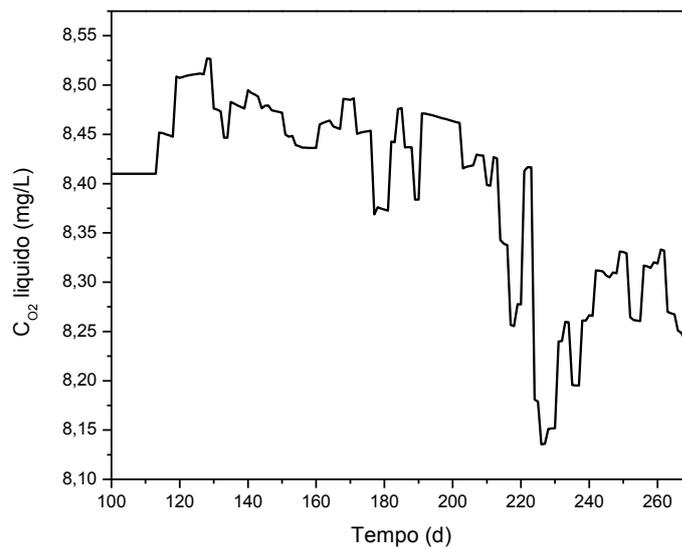


Figura 4.15 - Concentração de oxigênio dissolvido simulada dentro do reator.

A variação da espessura pode ser observada pela Figura 4.16. Pode-se verificar que no final do período experimental houve um aumento da espessura o que se deve à maior carga aplicada no reator devido ao menor TRH.

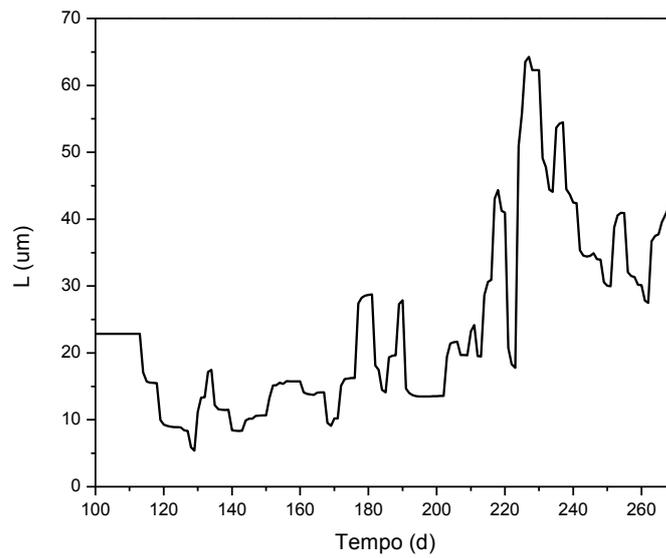


Figura 4.16 - Variação da espessura simulada ao longo da campanha experimental.

Na Figura 4.17, podem-se observar as variações das frações dentro do biofilme simuladas ao longo de toda a campanha experimental. Observa-se a alta concentração de bactérias ativas dentro do biofilme, com predomínio das bactérias heterotróficas.

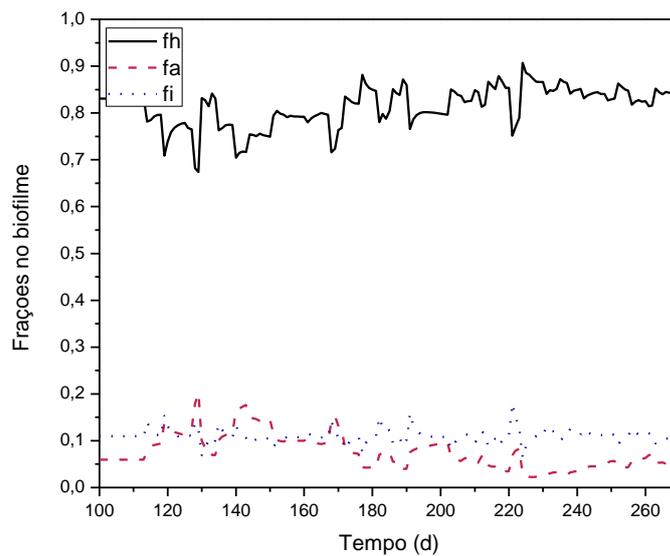


Figura 4.17 - Frações no biofilme simuladas ao longo da campanha experimental.

O comportamento das concentrações médias de matéria orgânica, nitrogênio amoniacal e oxigênio dentro do biofilme pode ser observado nas Figura 4.18 à Figura 4.20.

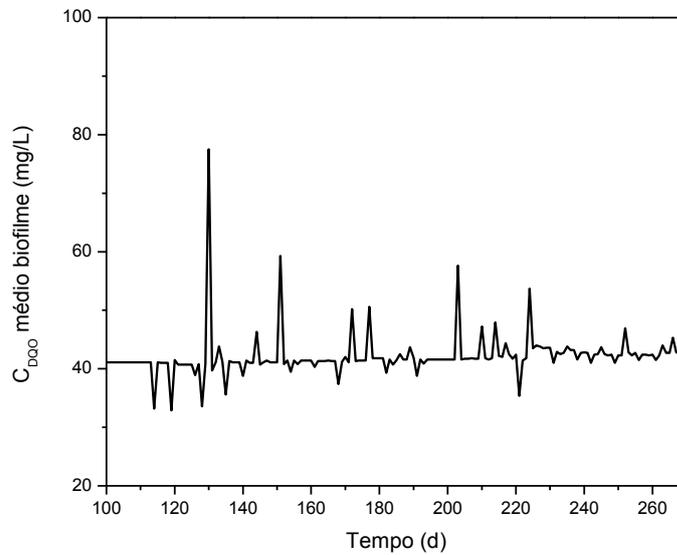


Figura 4.18 – Concentração média de DQO no biofilme simulada ao longo da campanha experimental.

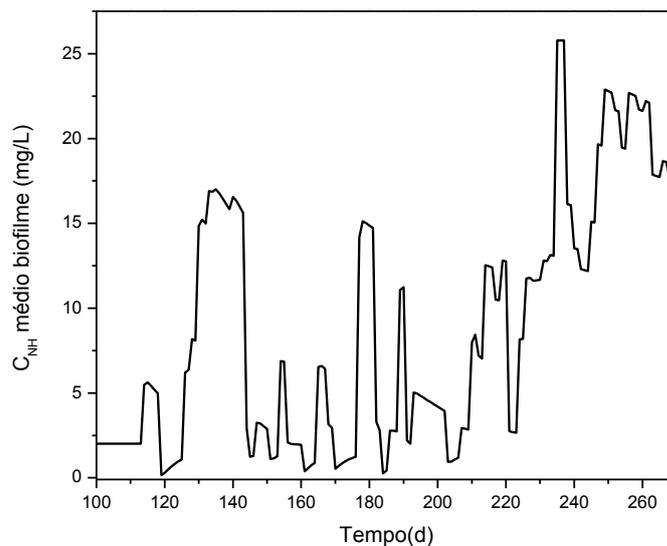


Figura 4.19 – Concentração média de nitrogênio amoniacal no biofilme simulada ao longo da campanha experimental.

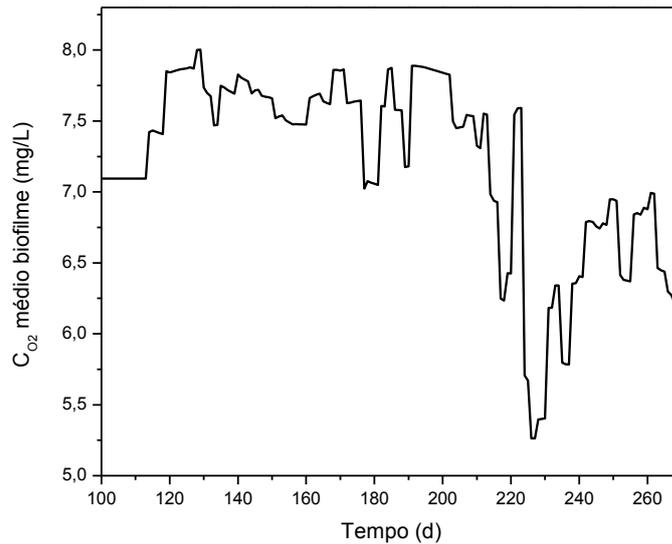


Figura 4.20 – Concentração média de oxigênio no biofilme simulada ao longo da campanha experimental.

4.4.3 Análises estatísticas

Foram efetuadas as análises estatísticas citadas no Capítulo 3. Na Tabela 4.6 está a matriz de covariância dos parâmetros, a partir dela todas as outras análises para os parâmetros são obtidas.

Tabela 4.6 – Matriz de covariância dos parâmetros

	$\mu_{H,\max}$	$\mu_{A,\max}$	b_s	K_{NH}	K_{DQO}
$\mu_{H,\max}$	$2,10 \times 10^{-10}$	$8,21 \times 10^{-12}$	$4,82 \times 10^{-11}$	$-1,24 \times 10^{-10}$	$8,79 \times 10^{-8}$
$\mu_{A,\max}$		$1,92 \times 10^{-12}$	$1,16 \times 10^{-11}$	$8,30 \times 10^{-12}$	$-5,86 \times 10^{-9}$
b_s			$7,03 \times 10^{-11}$	$4,96 \times 10^{-11}$	$-3,65 \times 10^{-8}$
K_{NH}				$5,35 \times 10^{-10}$	$-1,28 \times 10^{-7}$
K_{DQO}					$9,19 \times 10^{-5}$

A Matriz de correlação dos parâmetros apresentada na Tabela 4.7 indica uma forte correlação entre a taxa máxima de crescimento específico das bactérias autotróficas e o coeficiente de erosão. Em relação à correlação elevada positiva, esta indica que um aumento no valor de um dos parâmetros acarretaria num aumento

também do outro, de maneira a manter uma mesma concentração de bactérias autotróficas dentro do biofilme para diversos conjuntos de parâmetros.

Tabela 4.7 - Matriz de correlação dos parâmetros

	$\mu_{H,max}$	$\mu_{A,max}$	b_s	K_{NH}	K_{DQO}
$\mu_{H,max}$	1	0,409	0,397	-0,367	0,633
$\mu_{A,max}$		1	0,999	0,259	-0,441
b_s			1	0,256	-0,454
K_{NH}				1	-0,576
K_{DQO}					1

Nas Tabela 4.8 e Tabela 4.9 estão respectivamente o intervalo de confiança dos parâmetros e o grau de significância, para um grau de confiança de 95%. Pelo intervalo de confiança pode-se verificar a faixa de erro do valor estimado do parâmetro. Os coeficientes de meia saturação foram os que apresentaram maior variabilidade. Porém, pela significância, todas próximas a um, observa-se uma boa qualidade da estimativa dos parâmetros obtida.

Tabela 4.8 – Intervalo de Confiança dos parâmetros

Parâmetro	Intervalo de confiança
$\mu_{H,max}$ (h ⁻¹)	0,3349±0,1045
$\mu_{A,max}$ (h ⁻¹)	0,0388±0,0100
b_s (h ⁻¹)	0,2192±0,0605
K_{NH} (g NH ₄ ⁺ m ⁻³)	0,0494±0,0464
K_{DQO} (g DQO m ⁻³)	18,82±19,23

Para a análise da qualidade do ajuste das variáveis foram calculados os coeficientes de determinação (R²) e o grau de significância das variáveis pelas Tabelas 4.10 e 4.11, respectivamente. Embora tenham sido obtidas significâncias elevadas para as duas variáveis, os coeficientes de determinação apresentaram valores baixos, em especial para o caso da matéria orgânica rapidamente biodegradável.

Tabela 4.9 – Grau de significância dos parâmetros

Parâmetro	Significância
$\mu_{H,\max}$ (h^{-1})	1,000
$\mu_{A,\max}$ (h^{-1})	1,000
b_s (h^{-1})	1,000
K_{NH} ($\text{g NH}_4^+ \text{ m}^{-3}$)	0,962
K_{DQO} (g DQO m^{-3})	0,945

Estes baixos valores de coeficientes de determinação podem ser explicados pelo espaçamento grande entre as medidas experimentais de cada variável, uma vez que três medidas em uma semana são poucas quando se pensa em um tempo de residência hidráulico na faixa de 3 a 9 horas e um afluente com alta variação dos seus valores. Dessa maneira, alguma modificação grande nas concentrações do afluente entre duas medidas experimentais causam resultados na saída do reator nos quais o modelo não consegue prever corretamente. Além disso, a consideração das formas nitrogenadas orgânicas e uma melhor caracterização das diversas porções de matéria orgânica poderiam também melhorar o ajuste dessas variáveis.

Tabela 4.10- Coeficientes de determinação (R^2) das variáveis ajustadas

Variável Ajustada	R^2
$C_{DQO}^{(l)}$	0,060
$C_{NH}^{(l)}$	0,664

Tabela 4.11 - Grau de significância das variáveis ajustadas

Variável Ajustada	Significância
$C_{DQO}^{(l)}$	0,973
$C_{NH}^{(l)}$	0,998

4.5 Estudo de Caso

Depois de estimados os parâmetros, foram estudados os efeitos do aumento das concentrações dos poluentes em um reator MBBR em operação com a finalidade de verificar o comportamento nas concentrações de saída.

Para isto, um reator operando com um TRH de 6 horas e com as concentrações no afluente de matéria orgânica de 250 mg DQO/L e de nitrogênio amoniacal de 25 mg N/L até um tempo de 40 dias. Em 15 dias de operação a concentração de matéria orgânica aumenta para 500 mg DQO/L até o 17º dia onde a concentração volta ao valor inicial. Da mesma forma, no 25º de operação a concentração de nitrogênio amoniacal sobe para 50 mg N/L, retornando ao valor original no 27º dia.

Nas Figura 4.21 e Figura 4.22 estão apresentadas, respectivamente, as concentrações na entrada e saída do reator de matéria orgânica e nitrogênio amoniacal.

Pode-se observar que a concentração de saída de matéria orgânica após sentir o efeito do aumento da concentração no afluente desce rapidamente de maneira que a sua concentração é pouco afetada por modificações na carga. Demonstrando a robustez do sistema em relação à remoção de matéria orgânica.

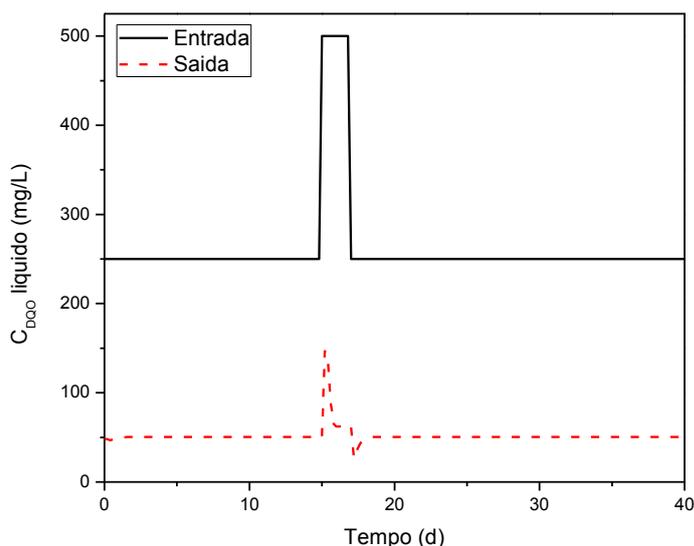


Figura 4.21 – Concentração de DQO com aumento da carga orgânica aplicada.

Já o nitrogênio amoniacal sofre em maior escala o efeito do aumento da concentração no afluente, visto que ao contrário da matéria orgânica, este só retorna aos

seus valores somente após o decréscimo da carga do afluente. Assim, é observada uma menor robustez do nitrogênio amoniacal com aportes maiores de cargas no afluente. Além disso, a inibição do crescimento das bactérias autotróficas por amônia livre não é considerada no modelo, o que poderia culminar em um maior decréscimo na eficiência de remoção de nitrogênio amoniacal.

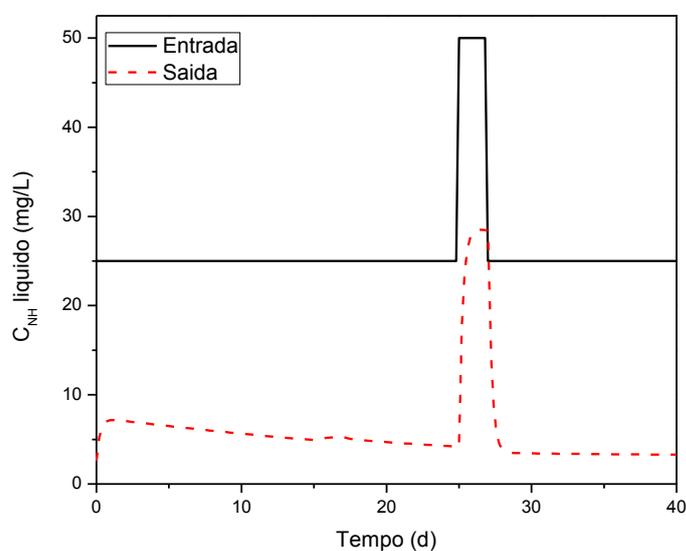


Figura 4.22- Concentração de nitrogênio amoniacal com aumento da carga nitrogenada aplicada.

Isto se deve à maior velocidade de crescimento das bactérias heterotróficas em relação às bactérias autotróficas. Na Figura 4.23 pode-se observar o comportamento da espessura. Observando que no período de aumento de carga de matéria orgânica (15 – 17 dias) esta apresentou um aumento rápido de maneira a diminuir ainda mais a concentração de matéria orgânica no reator. Já no período de 25 – 27 dias, onde houve um aumento da concentração de entrada de nitrogênio amoniacal pouca influência é verificada na espessura, e um aumento na concentração de nitrogênio amoniacal é observado.

De igual maneira, na Figura 4.24, pode-se verificar um aumento da fração de bactérias heterotróficas dentro do biofilme no período de 15 a 17 dias devido ao aumento da carga orgânica no afluente. Já no período de 25 a 27 dias, não foi verificado um aumento da fração de bactérias autotróficas dentro do biofilme devido ao maior aporte de carga nitrogenada.

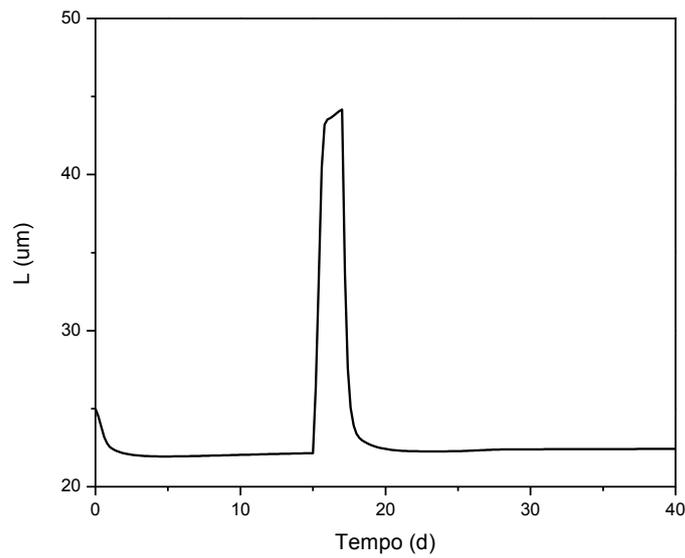


Figura 4.23 – Variações da espessura com aumentos de carga aplicada.

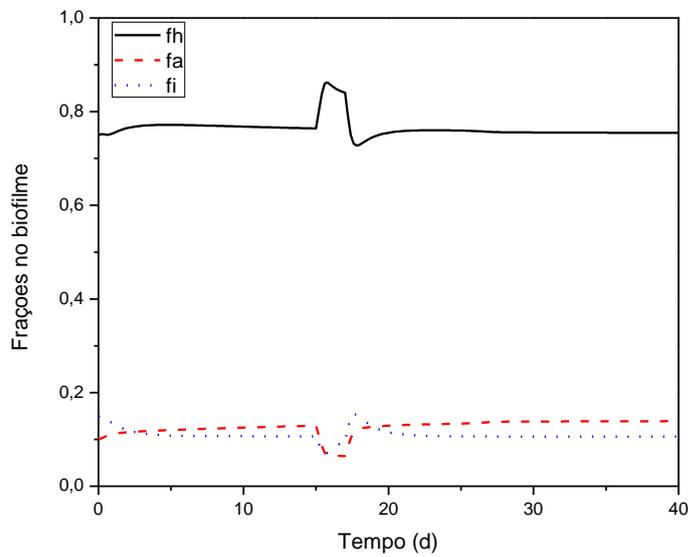


Figura 4.24 - Variações das frações de bactérias no biofilme com aumentos de carga aplicada.

Assim, com o uso do modelo proposto e os parâmetros estimados, a partir dos resultados experimentais obtidos por SCHNEIDER (2010), foi possível observar a maior sensibilidade do MBBR frente à remoção de nitrogênio amoniacal quando comparado com a remoção de matéria orgânica. Sendo esta última remoção se apresentando de maneira bastante robusta às perturbações no afluente.

5- Conclusões

Neste trabalho foi proposto um modelo matemático dinâmico para os reatores de leito móvel com biofilme com a remoção concomitante de matéria orgânica e nitrogênio amoniacal em estações de tratamento de efluentes. Tais reatores vêm se tornando cada vez mais atrativos devido a serem sistemas compactos e propiciarem a obtenção de altas eficiências de remoção de poluentes.

O modelo proposto considera três fases distintas: gás, líquido e biofilme. O meio líquido é considerado completamente misturado devido à ação da aeração que promove o movimento dos suportes dentro do reator. As reações de degradação foram consideradas apenas no biofilme, no qual os substratos são transportados pelo mecanismo de difusão. A espessura do biofilme foi considerada variável sendo uma função do crescimento dos micro-organismos e da taxa de erosão. O processo de nitrificação foi inserido no modelo para a remoção de nitrogênio amoniacal. As frações de bactérias dentro do biofilme foram consideradas variáveis sendo todas uniformemente distribuídas no biofilme, que foi tratado como uma fase homogênea sem sofrer compactação. Foram inseridos fatores de correção nos termos de saída para as bactérias autotróficas e para a porção inerte dentro do biofilme devido ao favorecimento de crescimento de bactérias heterotróficas nas porções mais externas do biofilme.

O sistema composto por equações íntegro-algébrico-diferenciais parciais, IPDAE's, foi resolvido por uma série de métodos numéricos. Para discretizar a coordenada espacial, foi utilizado o método de colocação ortogonal; para o cômputo das integrais ao longo da espessura do biofilme foi utilizado o método de quadratura de Gauss-Jacobi; e para o sistema de equações algébrico-diferenciais resultante foi utilizado o integrador DASSLC. Ao realizar uma análise de convergência de malha da discretização, foi verificado que apenas um ponto de colocação interno e ambos os extremos do intervalo eram suficientes para garantir a convergência da malha.

Para o procedimento de estimação de parâmetros foi realizada uma análise de sensibilidade com a finalidade de definir os parâmetros com maior influência nas variáveis de saída. Foram estimados as velocidades máximas de crescimento específico das bactérias heterotróficas e das autotróficas, além do coeficiente de erosão e os coeficientes de meia saturação do nitrogênio amoniacal e da matéria orgânica nas cinéticas de crescimento bacteriano. O modelo foi avaliado com os dados advindos de

um trabalho utilizando um efluente de refinaria. Sendo os valores estimados respectivamente iguais a $0,3349 \text{ h}^{-1}$, $0,0388 \text{ h}^{-1}$, $0,2192 \text{ h}^{-1}$, $0,0494 \text{ g NH}_4^+ \text{ m}^{-3}$ e $18,82 \text{ g DQO m}^{-3}$.

Foi realizado um estudo de caso, onde foi investigada a influência do aumento da concentração de DQO e nitrogênio amoniacal no afluente para as concentrações dos respectivos componentes no efluente. O processo mostrou-se bastante robusto para a variação da carga orgânica no afluente sofrendo pouco impacto devido ao rápido crescimento das bactérias heterotróficas. Porém, em relação à carga nitrogenada o processo não conseguiu rapidamente tratar a alta concentração, e deve-se isso à menor velocidade de crescimento das bactérias autotróficas.

SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

Para a continuidade do trabalho, têm-se como sugestões:

- Validação do modelo em efluentes advindos de outros setores industriais e de esgoto doméstico;
- Verificar a influência do pH e temperatura nas taxas de remoção dos poluentes;
- Inserção das diferentes frações nitrogenadas no modelo;
- Estudo aprofundado da influência do posicionamento das diferentes espécies de bactérias dentro do biofilme na eficiência do reator.

Referências Bibliográficas

BASSIN, J. P., DEZOTTI, M., SANT'ANNA JR., G. L., 2011, “Nitrification of industrial and domestic saline wastewaters in moving bed biofilm reactor and sequencing batch reactor”, *Journal of Hazardous Materials*, v. 185, pp. 242–248.

BASSIN, J.P., DEZOTTI, M., “Reator de Leito Móvel com Biofilme/ Moving Bed Biofilm Reactor - MBBR”. In:DEZOTTI, M., SANT'ANNA JR., G. L., BASSIN, J. P., *Processos biológicos avançados para tratamento de efluentes e técnicas de biologia molecular para o estudo da diversidade microbiana*, 1 ed., Capítulo 3, Rio de Janeiro, Editora Interciência, 2011.

BASSIN, J. P., KLEEREBEZEM, R., ROSADO, A. S., VAN LOOSDRECHT, M.C.M., DEZOTTI, M., 2012, “Effect of Different Operational Conditions on Biofilm Development, Nitrification, and Nitrifying Microbial Population in Moving-Bed Biofilm Reactors”, *Environmental Science and Technology*, v. 46, pp. 1546-1555.

CANZIANI, R., EMONDI, V., GARAVAGLIA, M., MALPEI, F., PASINETTI, E., BUTTIGLIERI, G., 2006, “ Effect of oxygen concentration on biological nitrification and microbial kinetics in a cross-flow membrane bioreactor (MBR) and moving-bed biofilm reactor (MBBR) treating old landfill leachate”, *Journal of Membrane Science*, v. 286, pp. 202–212.

CHEREMISINOFF, N.P., 1996, *Biotechnology for waste and wastewater treatment*. 1 ed. Westwood, Noyes Publications.

COOPER, P. F., “Historical Aspects of Wastewater Treatment, Decentralized Sanitation and Reuse: Concepts, Systems and Implementation”. In: LENS, P., ZEEMAN , G., LETTINGA, G, *Decentralised Sanitation and Reuse: Concepts, Systems and Implementation*, Chapter 2, London, United Kingdom, International Water Association Publishing, 2001.

DUPLA, M., COMEAU, Y., PARENT, S., VILLEMUR, R., JOLICOEUR, M., 2006, “Design optimization of a self-cleaning moving-bed bioreactor for seawater denitrification”, *Water Research*, v. 40, pp. 249 – 258.

EBERL, H.J., MORGENROTH, E., NOGUERA, D., PICIOREANU, C., ROTTMANN, B., VAN LOOSDRECHT, M.C.M., WANNER, O., 2006, *Mathematical Modeling of Biofilms*, IWA Scientific and Technical Report No.18, London, United Kingdom, IWA Publishing.

ELDYASTI, A., ANDALIB, M., HAFEZ, H., NAKHLA, G., ZHU, J., 2011, “Comparative modeling of biological nutrient removal from landfill leachate using a circulating fluidized bed bioreactor (CFBBR)”, *Journal of Hazardous Materials*, v. 187, pp. 140–149.

FERRAI, M., GUGLIELMI, G. ANDREOTTOLA, G., 2010, “Modelling respirometric tests for the assessment of kinetic and stoichiometric parameters on MBBR biofilm for municipal wastewater treatment”, *Environmental Modelling & Software*, v. 25, pp. 626–632.

FERRARI, A., GUTIERREZ, S., BISCAIA JR., E. C., 2010, “Development of an optimal operation strategy in a sequential batch reactor (SBR) through mixed-integer particle swarm dynamic optimization (PSO)”, *Computers and Chemical Engineering*, v. 34, pp. 1994–1998.

GAPES, D.J., KELLER, J., 2009, “Impact of oxygen mass transfer on nitrification reactions in suspended carrier reactor biofilms”, *Process Biochemistry*, v. 44, pp. 43–53.

GHEEWALA, S.H., POLE, R.K., ANNACHHATRE, A.P., 2004, “Nitrification modelling in biofilms under inhibitory conditions”, *Water Research*, v. 38, pp. 3179–3188.

HEM, L.J., RUSTEN, B., ØDEGAARD, H., 1994, “Nitrification in moving bed biofilm reactor”, *Water Research*, v. 28, n. 6, pp. 1425–1433.

HENZE, M., GUJER, W., MINO, T., VAN LOOSDRECHT, M.C.M., 2000, *Activated sludge models ASM1, ASM2, ASM2d, e ASM3, Scientific an technical report No. 9*, London, United Kingdom, IWA Publishing.

HUILIÑIR, C., ROMERO, R., MUÑOZ, C., BORNHARDT, C., ROECKEL, M., ANTILEO, C., 2010, “Dynamic modeling of partial nitrification in a rotating disk biofilm reactor: Calibration, validation and simulation”, *Biochemical Engineering Journal*, v. 52, pp. 7–18.

JAHREN, S.J., RINTALA, J.A., ØDEGAARD, H., 2002, “Aerobic moving bed biofilm reactor treating thermomechanical pulping whitewater under thermophilic conditions”, *Water Research*, v. 36, pp. 1067-1075.

JIANG, F., LEUNG, D.H.W., LI, S., CHEN, G., OKABE, S., VAN LOOSDRECHT, M.C.M., 2009, “A biofilm model for prediction of pollutant transformation in sewers”, *Water Research*, v. 43, pp. 3187–3198.

KWOK, W. K., PICIOREANU, C., ONG, S. L., VAN LOOSDRECHT, M.C.M., NG, W.J., HEIJNEN, J.J., 1998, “Influence of biomass production and detachment forces on biofilm structures in a biofilm airlift suspension reactor.”, *Biotechnology and bioengineering*, v. 58, n. 4, pp. 400–407.

LIN, Y.H., 2008, “Kinetics of nitrogen and carbon removal in a moving-fixed bed biofilm reactor”, *Applied Mathematical Modelling*, v.32, pp. 2360-2377.

LONGHI, L. G .S., LUVIZETTO, D. J., FERREIRA, L. S. F., RECH, R., AYUB, M.A.Z., SECCHI, A.R., 2004. “A growth kinetic model of *Kluyveromyces marxianus* cultures on cheese whey as substrate”, *Journal of Industrial Microbiology and Biotechnology*, v. 31, pp. 35-40.

MALY, T., PETZOLD, L., 1996, “Numerical Methods and software for sensitivity analysis of differential-algebraic systems”. *Applied Numerical Mathematics*, v. 20, pp. 57-79.

MANNINA, G., DI TRAPANI, D., VIVIANI, G., ØDEGAARD, H., 2011, “Modelling and dynamic simulation of hybrid moving bed biofilm reactors: Model concepts and application to a pilot plant”, *Biochemical Engineering Journal*, v. 56, pp. 23 -36.

MAŠIĆ, A., BENGTSSON, J., CHRISTENSSON, M., 2010, “Measuring and modeling the oxygen profile in a nitrifying Moving Bed Biofilm Reactor”, *Mathematical Biosciences*, v. 227, pp. 1–11.

MELO, L.F., 2005, “Biofilm physical structure, internal diffusivity and tortuosity”. *Water Science and Technology*, v. 52, n. 7, pp. 77–84.

METCALF e EDDY, 2003, *Wastewater Engineering: treatment, disposal and reuse*. 4 ed. New York, McGraw-Hill.

MOUSSA, M.S., HOOIJMANS, C.M., LUBBERDING, H.J., GIJZEN, H.J., VAN LOOSDRECHT, M.C.M., 2005, “Modelling nitrification, heterotrophic growth and predation in activated sludge”, *Water Research*, v. 39, pp. 5080–5098.

MUHAMMAD, B., CHAUDHRY, A.S., BEG, S.A., 1998. “A Review on the Mathematical Modeling of Biofilm Processes: Advances in Fundamentals of Biofilm Modeling”, *Chemical Engineering & Technology*, v. 21, pp. 701–710.

NOGUEIRA, R., MELO, L.F., PURKHOLD, U., WUERTZ, S., WAGNER, M., 2002, “Nitrifying and heterotrophic population dynamics in biofilm reactors: effects of hydraulic retention time and the presence of organic carbon”, *Water Research*, v. 36, pp. 469–481.

ØDEGAARD, H., “The moving bed biofilm reactor”. In: IGARASHI, T., WATANABE, Y., ASANO, T., *et al.*, *Water Environmental Engineering and Reuse of Water*, pp. 250-305, Hokkaido Press, 1999.

OLLER, I., MALATO, S., SÁNCHEZ-PÉREZ, J.A., 2011, “Combination of Advanced Oxidation Processes and biological treatments for wastewater decontamination - A review”. *The Science of the Total Environment*, v. 409, n. 20, pp. 4141–66.

PÉREZ, J., PICIOREANU, C., VAN LOOSDRECHT, M.C.M., 2005, “Modeling biofilm and floc diffusion processes based on analytical solution of reaction-diffusion equations”, *Water Research*, v. 39, pp. 1311-1323.

PICIOREANU, C., VAN LOOSDRECHT, M.C.M., HEIJNEN, J.J., 2000, “Effect of diffusive and convective substrate transport on biofilm structure formation: A two-dimensional modeling study”, *Biotechnology and Bioengineering*, v. 69, n. 5, pp. 504-515.

PLATTES, M., HENRY, E., SCHOSSELER, P.M., WEIDENHAUPT, A., 2006, “Modelling and dynamic simulation of a moving bed bioreactor for the treatment of municipal wastewater”, *Biochemical Engineering Journal*, v. 32, pp. 61–68.

PLATTES, M., FIORELLI, D., GILLÉ, S., GIRARD, C., HENRY, E., MINETTE, F., O’NAGY, O., SCHOSSELER, P.M., 2007, “Modelling and dynamic simulation of a moving bed bioreactor using respirometry for the estimation of kinetic parameters”, *Biochemical Engineering Journal*, v. 33, pp. 253–259.

PLATTES, M., HENRY, E., SCHOSSELER, P.M., 2008, “A zero-dimensional biofilm model for dynamic simulation of moving bed bioreactor systems: Model concepts, Peterson matrix, and application to a pilot-scale plant”, *Biochemical Engineering Journal*, v. 40, pp. 392–398.

RAUCH, W., VANHOOREN, H., VANROLLEGHEM, P. A., 1999, “A simplified mixed-culture biofilm model”, *Water Research*, v. 33, n. 9, pp. 2148–2162.

RUSTEN, B., EIKEBROKK, B., ULGENES, Y., LYGREN, E., 2006, “Design and operations of the Kaldnes moving bed biofilm reactors”, *Aquacultural Engineering*, v. 34, n. 3, pp. 322-331.

SALVETTI, R., AZZELLINO, A., CANZIANI, R., BONOMO, L., 2006, “Effects of temperature on tertiary nitrification in moving-bed biofilm reactors”, *Water Research*, v. 40, n. 15, pp. 2981-2993.

SCHNEIDER, E.E., 2010, *Avaliação de um reator de leito móvel com biofilme para tratamento de efluente da indústria de petróleo, com posterior ozonização acoplada a carvão ativado granular com biofilme*. Dissertação de M.Sc., COPPE/UFRJ, Rio de Janeiro, RJ, Brasil.

SCHWAAB, M., PINTO, J. C., 2007, *Análise de Dados Experimentais I – Fundamentos de Estatística e Estimação de Parâmetros*. 1 Ed. Rio de Janeiro, E-papers Serviços Editoriais.

SEIXO, J., VARELA, M.H., COUTINHO, J.A.P., COELHO, M.A.Z., 2004, “Influence of C/N ratio on autotrophic biomass development in a sequencing batch reactor”, *Biochemical Engineering Journal*, v. 21, pp. 131–139.

SIN, G., WEIJMA, J., SPANJERS, H., NOPENS, I., 2008, “Dynamic model development and validation for a nitrifying moving bed biofilter: Effect of temperature and influent load on the performance”, *Process Biochemistry*, v. 43, n. 4, p. 384-397.

SOARES, R. P., SECCHI, A.R., 2003, "EMSO: A new environment for modelling, simulation and optimisation", *Computer Aided Chemical Engineering*, v. 14, pp. 947 - 952.

SOUZA, S.M., ARAÚJO, O.Q.F., COELHO, M.A.Z., 2008, “Model-based optimization of a sequencing batch reactor for biological nitrogen removal”, *Bioresource Technology*, v. 99, pp. 3213–3223.

WANG, R. C., WEN, X. H., QIAN, Y., 2005, “Influence of carrier concentration on the performance and microbial characteristics of a suspended carrier biofilm reactor”, *Process Biochemistry*, v. 40, pp. 2992–3001.

Apêndice

Apêndice 1. Equações da fase biofilme do modelo após o adimensionamento

A.1.1. Utilizando a variável x

Após a mudança para a coordenada espacial x , as equações resultantes na fase biofilme estão conforme abaixo. O perfil de Oxigênio, matéria orgânica e nitrogênio amoniacal estão nas Equações A.1 à A.3 respectivamente. Os termos cinéticos estão nas Equações A.4 e A.5.

$$\frac{\partial c_{O_2}^{(b)}}{\partial \tau} = \frac{x}{\varepsilon} \frac{d\varepsilon}{dt} \frac{\partial c_{O_2}^{(b)}}{\partial x} + \frac{D_{O_2}}{(\varepsilon L_0)^2} \frac{\partial^2 c_{O_2}^{(b)}}{\partial x^2} - \frac{1-Y_H}{Y_H} \frac{\mu'_H X_H}{C_{O_2,ref}} - \frac{4,57-Y_A}{Y_A} \frac{\mu'_A X_A}{C_{O_2,ref}} \quad (A.1)$$

$$\frac{\partial c_{DQO}^{(b)}}{\partial \tau} = \frac{x}{\varepsilon} \frac{d\varepsilon}{dt} \frac{\partial c_{DQO}^{(b)}}{\partial x} + \frac{D_{DQO}}{(\varepsilon L_0)^2} \frac{\partial^2 c_{DQO}^{(b)}}{\partial x^2} - \frac{\mu'_H}{Y_H} \frac{X_H}{C_{DQO,ref}} \quad (A.2)$$

$$\frac{\partial c_{NH}^{(b)}}{\partial \tau} = \frac{x}{\varepsilon} \frac{d\varepsilon}{dt} \frac{\partial c_{NH}^{(b)}}{\partial x} + \frac{D_{NH}}{(\varepsilon L_0)^2} \frac{\partial^2 c_{NH}^{(b)}}{\partial x^2} - \frac{\mu'_A}{Y_A} \frac{X_A}{C_{NH,ref}} \quad (A.3)$$

$$\mu'_H = \mu_{H,max} \left(\frac{c_{DQO}^{(b)}}{K_{DQO}/C_{DQO,ref} + c_{DQO}^{(b)}} \right) \left(\frac{c_{O_2}^{(b)}}{K_{O_2,H}/C_{O_2,ref} + c_{O_2}^{(b)}} \right) \quad (A.4)$$

$$\mu'_A = \mu_{A,max} \left(\frac{c_{NH}^{(b)}}{K_{NH}/C_{NH,ref} + c_{NH}^{(b)}} \right) \left(\frac{c_{O_2}^{(b)}}{K_{O_2,A}/C_{O_2,ref} + c_{O_2}^{(b)}} \right) \quad (A.5)$$

Sujeitas às seguintes condições de contorno.

$$\frac{D_i}{\varepsilon L_0} \frac{\partial c_i^{(b)}}{\partial x} \Big|_{x=1} = k_i \left(c_i^{(l)} - c_i^{(b)} \Big|_{x=1} \right) \quad (A.6)$$

$$\frac{\partial c_i^{(b)}}{\partial x} \Big|_{x=0} = 0 \quad (A.7)$$

A variação da espessura é calculada pela Equação A.8.

$$\frac{d\varepsilon}{d\tau} = \varepsilon \left[\int_0^1 \sum_i \mu_i' f_i dx - b_s \sum_j f_{c_j} f_j \right] \quad (\text{A.8})$$

As equações médias que estão definidas na Equação A.9, estão apresentadas nas Equações A.10 à A.12.

$$\bar{c}_i^{-(b)}(\tau) = \int_0^1 c_i^{(b)}(x, \tau) dx \quad (\text{A.9})$$

$$\begin{aligned} \frac{d\bar{c}_{O_2}^{-(b)}(\tau)}{d\tau} = \frac{1}{\varepsilon} \frac{d\varepsilon}{d\tau} \left(c_{O_2}^{(b)} \Big|_{x=1} - \bar{c}_{O_2}^{-(b)} \right) + \frac{k_{O_2}}{\varepsilon L_0} \left(c_{O_2}^{(l)} - c_{O_2}^{(b)} \Big|_{x=1} \right) \\ - \frac{1-Y_H}{Y_H} \frac{X_H}{C_{O_2,ref}} \int_0^1 \mu_H' dx - \frac{4,57-Y_A}{Y_A} \frac{X_A}{C_{O_2,ref}} \int_0^1 \mu_A' dx \quad (\text{A.10}) \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \frac{d\bar{c}_{DQO}^{-(b)}(\tau)}{d\tau} = \frac{1}{\varepsilon} \frac{d\varepsilon}{d\tau} \left(c_{DQO}^{(b)} \Big|_{x=1} - \bar{c}_{DQO}^{-(b)} \right) + \frac{k_{DQO}}{\varepsilon L_0} \left(c_{DQO}^{(l)} - c_{DQO}^{(b)} \Big|_{x=1} \right) \\ - \frac{1}{Y_H} \frac{X_H}{C_{DQO,ref}} \int_0^1 \mu_H' dx \quad (\text{A.11}) \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \frac{d\bar{c}_{NH}^{-(b)}(\tau)}{d\tau} = \frac{1}{\varepsilon} \frac{d\varepsilon}{d\tau} \left(c_{NH}^{(b)} \Big|_{x=1} - \bar{c}_{NH}^{-(b)} \right) + \frac{k_{NH}}{\varepsilon L_0} \left(c_{NH}^{(l)} - c_{NH}^{(b)} \Big|_{x=1} \right) \\ - \frac{1}{Y_A} \frac{X_A}{C_{NH,ref}} \int_0^1 \mu_A' dx \quad (\text{A.12}) \end{aligned}$$

A.1.2. Utilizando a variável u

Após a mudança para a variável u , as equações resultantes na fase biofilme estão abaixo. O perfil de Oxigênio, matéria orgânica e nitrogênio amoniacal estão nas Equações A.13 à A.15 respectivamente. Os termos cinéticos estão nas Equações A.16 e A.17.

$$\frac{\partial c_{O_2}^{(b)}}{\partial \tau} = \frac{2u}{\varepsilon} \frac{d\varepsilon}{d\tau} \frac{\partial c_{O_2}^{(b)}}{\partial u} + \frac{D_{O_2}}{(\varepsilon L_0)^2} \left(2 \frac{\partial c_{O_2}^{(b)}}{\partial u} + 4u \frac{\partial^2 c_{O_2}^{(b)}}{\partial u^2} \right) - \frac{1-Y_H}{Y_H} \frac{X_H}{C_{O_2,ref}} \dot{\mu}_H - \frac{4,57-Y_A}{Y_A} \frac{X_A}{C_{O_2,ref}} \dot{\mu}_A \quad (\text{A.13})$$

$$\frac{\partial c_{DQO}^{(b)}}{\partial \tau} = \frac{2u}{\varepsilon} \frac{d\varepsilon}{d\tau} \frac{\partial c_{DQO}^{(b)}}{\partial u} + \frac{D_{DQO}}{(\varepsilon L_0)^2} \left(2 \frac{\partial c_{DQO}^{(b)}}{\partial u} + 4u \frac{\partial^2 c_{DQO}^{(b)}}{\partial u^2} \right) - \frac{1}{Y_H} \frac{X_H}{C_{DQO,ref}} \dot{\mu}_H \quad (\text{A.14})$$

$$\frac{\partial c_{NH}^{(b)}}{\partial \tau} = \frac{2u}{\varepsilon} \frac{d\varepsilon}{d\tau} \frac{\partial c_{NH}^{(b)}}{\partial u} + \frac{D_{NH}}{(\varepsilon L_0)^2} \left(2 \frac{\partial c_{NH}^{(b)}}{\partial u} + 4u \frac{\partial^2 c_{NH}^{(b)}}{\partial u^2} \right) - \frac{1}{Y_A} \frac{X_A}{C_{NH,ref}} \dot{\mu}_A \quad (\text{A.15})$$

$$\dot{\mu}_H = \mu_{H,max} \left(\frac{c_{DQO}^{(b)}}{K_{DQO}/C_{DQO,ref} + c_{DQO}^{(b)}} \right) \left(\frac{c_{O_2}^{(b)}}{K_{O_2,H}/C_{O_2,ref} + c_{O_2}^{(b)}} \right) \quad (\text{A.16})$$

$$\dot{\mu}_A = \mu_{A,max} \left(\frac{c_{NH}^{(b)}}{K_{NH}/C_{NH,ref} + c_{NH}^{(b)}} \right) \left(\frac{c_{O_2}^{(b)}}{K_{O_2,A}/C_{O_2,ref} + c_{O_2}^{(b)}} \right) \quad (\text{A.17})$$

Sujeitos às seguintes condições de contorno.

$$\frac{2D_i}{\varepsilon L_0} \frac{\partial c_i^{(b)}}{\partial u} \Big|_{u=1} = k_i \cdot (c_i^{(l)} - c_i^{(b)}) \Big|_{u=1} \quad (\text{A.18})$$

$$\frac{\partial c_i^{(b)}}{\partial u} \Big|_{u=0} = \textit{Finita} \quad (\text{A.19})$$

A variação da espessura é calculada pela Equação A.20.

$$\frac{d\varepsilon}{d\tau} = \varepsilon \left[\int_0^1 \frac{1}{2\sqrt{u}} \sum_i \dot{\mu}_i f_i du - b_s \sum_j f_{c_j} f_j \right] \quad (\text{A.20})$$

As equações médias que estão definidas na Equação A.21, estão apresentadas nas Equações A.22 à A.24.

$$\bar{c}_i^{-(b)}(\tau) = \int_0^1 c_i^{(b)}(u, \tau) du \quad (\text{A.21})$$

$$\begin{aligned} \frac{d\bar{c}_{O_2}^{-(b)}(\tau)}{d\tau} = & \frac{2}{\varepsilon} \frac{d\varepsilon}{d\tau} \left(c_{O_2}^{(b)} \Big|_{u=1} - \bar{c}_{O_2}^{-(b)} \right) + \frac{2k_{O_2}}{\varepsilon L_0} \left(c_{O_2}^{(l)} - c_{O_2}^{(b)} \Big|_{u=1} \right) - \frac{2D_{O_2}}{(\varepsilon L_0)^2} \left(c_{O_2}^{(b)} \Big|_{u=1} - c_{O_2}^{(b)} \Big|_{u=0} \right) \\ & - \frac{1-Y_H}{Y_H} \frac{X_H}{C_{O_2,ref}} \int_0^1 \mu_H' du - \frac{4,57-Y_A}{Y_A} \frac{X_A}{C_{O_2,ref}} \int_0^1 \mu_A' du \quad (\text{A.22}) \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \frac{d\bar{c}_{DQO}^{-(b)}(\tau)}{d\tau} = & \frac{2}{\varepsilon} \frac{d\varepsilon}{dt} \left(c_{DQO}^{(b)} \Big|_{u=1} - \bar{c}_{DQO}^{-(b)} \right) + \frac{2k_{DQO}}{\varepsilon L_0} \left(c_{DQO}^{(l)} - c_{DQO}^{(b)} \Big|_{u=1} \right) \\ & - \frac{2D_{DQO}}{(\varepsilon L_0)^2} \left(c_{DQO}^{(b)} \Big|_{u=1} - c_{DQO}^{(b)} \Big|_{u=0} \right) - \frac{1}{Y_H} \frac{X_H}{C_{DQO,ref}} \int_0^1 \mu_H' du \quad (\text{A.23}) \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \frac{d\bar{c}_{NH}^{-(b)}(\tau)}{d\tau} = & \frac{2}{\varepsilon} \frac{d\varepsilon}{d\tau} \left(c_{NH}^{(b)} \Big|_{u=1} - \bar{c}_{NH}^{-(b)} \right) + \frac{2k_{NH}}{\varepsilon L_0} \left(c_{NH}^{(l)} - c_{NH}^{(b)} \Big|_{u=1} \right) \\ & - \frac{2D_{NH}}{(\varepsilon L_0)^2} \left(c_{NH}^{(b)} \Big|_{u=1} - c_{NH}^{(b)} \Big|_{u=0} \right) - \frac{1}{Y_A} \frac{X_A}{C_{NH,ref}} \int_0^1 \mu_A' du \quad (\text{A.24}) \end{aligned}$$

Apêndice 2. Dados experimentais utilizados no trabalho (SCHNEIDER, 2010)

Tabela A.1 - Valores de DQO de entrada e saída do processo (SCHNEIDER,2010)

TEMPO DE OPERAÇÃO (dias)	ENTRADA DO PROCESSO		SAÍDA DO PROCESSO	TEMPO DE OPERAÇÃO (dias)	ENTRADA DO PROCESSO		SAÍDA DO PROCESSO
	DQO BRUTA (mg/L)	DQO FILTRADA (mg/L)	DQO FILTRADA (mg/L)		DQO BRUTA (mg/L)	DQO FILTRADA (mg/L)	DQO FILTRADA (mg/L)
107	650	92	48	207	348	161	47
112	326	82	59	210	419	198	45
114	311	216	62	212	374	134	42
119	243	81	64	214	420	132	45
126	215	92	24	217	428	238	51
128	124	89	55	219	352	235	49
130	316	154	85	221	193	108	50
133	427	169	79	224	580	280	58
135	248	153	82	226	616	326	58
140	207	86	64	228	611	308	56
144	234	120	42	231	370	278	59
147	242	125	35	233	344	261	52
151	424	80	50	235	361	340	61
154	285	120	53	238	323	264	55
156	261	145	64	240	368	239	61
161	227	137	64	242	280	208	60
165	228	143	40	245	368	180	60
168	190	71	51	247	356	176	65
170	195	94	54	249	283	171	61
172	329	112	48	252	523	169	57
177	368	322	59	254	396	216	57
182	263	175	45	256	332	162	48
184	230	144	45	259	352	145	46
186	288	211	48	261	278	151	44
189	436	262	42	263	309	222	51
191	250	121	50	266	522	165	56
193	229	133	53	268	414	214	54
203	350	200	41	270	456	224	53

Tabela A.2 - Valores de N-NH3 de entrada e saída do processo (SCHNEIDER,2010)

TEMPO DE OPERAÇÃO (dias)	ENTRADA DO PROCESSO	SAÍDA DO PROCESSO	TEMPO DE OPERAÇÃO (dias)	ENTRADA DO PROCESSO	SAÍDA DO PROCESSO
	N-NH3 (mg/L)	N-NH3 (mg/L)		N-NH3 (mg/L)	N-NH3 (mg/L)
107	16,4	2,6	207	11,8	3
112	17,1	3,1	210	17,7	5,8
114	20,6	3,2	212	16,6	4,6
119	11,6	4,1	214	17,5	11,5
126	17,6	3,4	217	15,6	12
128	19,8	5,1	219	18	5,2
130	27,5	4,9	221	8	3
133	29,9	5	224	13,5	4,4
135	30,4	4,9	226	17	5,5
140	31,6	6,5	228	16,8	10,1
144	17	2,2	231	18	11,9
147	19,5	3,2	233	18,4	12,4
151	17,2	3,3	235	31,1	21
154	18,1	3,6	238	21,5	14,3
156	13,2	4,1	240	19	11
161	9,9	4,4	242	17,9	13,8
165	16,2	3,4	245	20,9	15,5
168	12,9	3,1	247	25,6	20,8
170	9,5	2,3	249	29	22,5
172	9,5	3,2	252	28	24,6
177	23,8	4,7	254	25,9	23,7
182	12	4	256	29,3	25,9
184	7,4	3,2	259	28,6	27,5
186	10,4	2,9	261	29,3	24,4
189	19,2	3,3	263	25,1	25
191	10	3,4	266	26,1	25
193	13,3	3,3	268	25,1	22,3
203	9,8	3	270	25,4	23,4

Tabela A.3 - Valores de SSV dentro do MBBR. (SCHNEIDER,2010)

TEMPO DE OPERAÇÃO (dias)	SSV _{MBBR} (mg/L)
120	108
126	38
134	105
141	13
148	101
155	51
162	20
169	43
176	49
184	188
190	264
204	45
211	232
218	156
225	301
232	99
239	153
246	36
253	341
260	241
267	114