



MODELAGEM E OTIMIZAÇÃO DE SISTEMAS MBBR PARA TRATAMENTO DE EFLUENTES

Hudson Bolsoni Carminati

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

João Paulo Bassin

Rio de Janeiro
Fevereiro de 2016

MODELAGEM E OTIMIZAÇÃO DE SISTEMAS MBBR PARA TRATAMENTO DE
EFLUENTES

Hudson Bolsoni Carminati

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.

Prof. João Paulo Bassin, D.Sc.

Prof. Amaro Gomes Barreto Júnior, D.Sc.

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

RIO DE JANEIRO, RJ – BRASIL
FEVEREIRO DE 2016

Carminati, Hudson Bolsoni

Modelagem e Otimização de Sistemas MBBR para Tratamento de Efluentes/ Hudson Bolsoni Carminati. – Rio de Janeiro: UFRJ/COPPE, 2016.

XIX, 128 p.: il.; 29,7 cm.

Orientadores: Argimiro Resende Secchi

João Paulo Bassin

Dissertação (mestrado) – UFRJ/ COPPE/ Programa de Engenharia Química, 2016.

Referências Bibliográficas: p. 115-123.

1. Modelagem matemática. 2. Otimização. 3. Sistemas MBBR. I. Secchi, Argimiro Resende *et al.* II. Universidade Federal do Rio de Janeiro, COPPE, Programa de Engenharia Química. III. Título.

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

MODELAGEM E OTIMIZAÇÃO DE SISTEMAS MBBR PARA TRATAMENTO DE EFLUENTES

Hudson Bolsoni Carminati

Fevereiro/2016

Orientadores: Argimiro Resende Secchi

João Paulo Bassin

Programa: Engenharia Química

Sistemas de tratamento de efluentes envolvendo reatores com biofilme se tornaram atrativos devido às suas inúmeras vantagens quando comparados aos processos com biomassa suspensa. A modelagem desses reatores é relativamente complexa, pois deve admitir a existência de diferentes fases, zonas distintas no biofilme, variações na espessura do biofilme, cinética microbiana, entre vários outros aspectos. Este trabalho trata da modelagem de sistemas MBBR na remoção de matéria orgânica e compostos nitrogenados de efluentes. A calibração do modelo proposto a partir de um sistema de bancada permitiu o estudo do comportamento dinâmico das espécies envolvidas no biorreator juntamente com a análise espacial desses componentes no biofilme. A otimização dos sistemas propostos foi abordada em dois aspectos: um operacional, buscando as condições ótimas de operação; e um econômico, determinando o menor custo envolvido na implantação de duas plantas distintas. As simulações e estudos de caso apresentaram resultados satisfatórios e coerentes com o comportamento esperado para o sistema. A otimização econômica permitiu identificar a grande influência dos suportes e reatores no custo total do projeto MBBR.

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

MODELING AND OPTMINIZATION OF MBBR SYSTEMS FOR WASTEWATER
TREATMENT

Hudson Bolsoni Carminati

February/2016

Advisors: Argimiro Resende Secchi

João Paulo Bassin

Department: Chemical Engineering

Wastewater treatment systems involving biofilm reactors have become attractive due to its numerous advantages when compared to processes relying on suspended biomass. The modeling of these reactors is relatively complex because it must admit the existence of different phases, different areas in the biofilm, variations in the thickness of the biofilm, microbial kinetics, and many other aspects. This work deals with the modeling MBBR systems designed for removing organic matter and nitrogen compounds from wastewater. The calibration of the model from a bench system allowed the study of the dynamic behavior of the species involved in the bioreactor along with the spatial analysis of the components in the biofilm. The optimization of the proposed systems was addressed on two aspects: operational one, searching for optimal operating conditions; and economic, determining the lowest cost involved in the implementation of two distinct plants. The simulations and case studies presented satisfactory results and consistent with the expected behavior for the system. The economic optimization identified the great influence of the media and reactors total cost of MBBR design.

SUMÁRIO

1. Introdução.....	1
2. Revisão Bibliográfica.....	4
2.1. Geração de Efluentes e seu Respectivo Controle.....	4
2.2. Tratamento Biológico de Efluentes.....	7
2.2.1. Remoção biológica de matéria orgânica.....	7
2.2.2. Remoção biológica de nitrogênio.....	8
2.2.3. Mecanismos e tecnologias associadas ao tratamento biológico de efluentes.....	13
2.3. Reator de Leito Móvel com Biofilme.....	15
2.3.1. Aspectos operacionais dos sistemas MBBR.....	15
2.3.2. Aplicações e configurações da tecnologia MBBR.....	22
2.3.2.1. Sistema em único estágio.....	23
2.3.2.2. Sistema de pré-desnitrificação.....	25
2.3.2.3. Sistema de pós-desnitrificação.....	26
2.4. Modelagem e Simulação de Processos Biológicos para Tratamento de Efluentes ..	27
2.4.1. O modelo de lodos ativados.....	28
2.4.2. Modelagem de sistemas MBBR.....	31
3. Metodologia Computacional.....	36
3.1. Modelagem do Sistema.....	36
3.1.1. Premissas adotadas.....	36
3.1.2. Equacionamento.....	40
3.1.2.1. Fase gasosa.....	40
3.1.2.2. Fase líquida.....	41
3.1.2.3. Fase biofilme.....	43
3.1.2.4. Modelo cinético.....	45
3.1.3. Adimensionamento do modelo.....	49

3.1.4. Técnicas numéricas utilizadas	50
3.1.4.1. Resolução do sistema algébrico e diferencial.....	51
3.1.4.2. Resolução do sistema distribuído	51
3.1.4.3. Resolução das integrais	52
3.1.5. Parâmetros do modelo	53
3.2. Convergência da Malha de Discretização	56
3.3. Calibração do Modelo	57
3.3.1. Configuração experimental proposta.....	58
3.3.2. Análise de sensibilidade	60
3.3.3. Estimação dos parâmetros	61
3.3.4. Técnicas numéricas utilizadas	62
3.3.4.1. Método DIRECT	63
3.3.4.2. Método Complex.....	65
3.4. Otimização.....	69
3.4.1. Restrições.....	69
3.4.2. Estudos de otimização	71
3.4.2.1. Otimização operacional: Caso 1	71
3.4.2.2. Otimização operacional: Caso 2.....	72
3.4.2.3. Otimização econômica	72
3.4.3. Implementação dos problemas de otimização	76
4. Resultados e Discussão	77
4.1. Convergência da Malha de Discretização	77
4.2. Calibração do Modelo	79
4.2.1. Análise de sensibilidade	80
4.2.2. Estimação dos parâmetros	85
4.3. Simulações.....	91

4.3.1. Simulações dinâmicas.....	91
4.3.2. Simulações estacionárias	95
4.4. Estudos de Caso.....	97
4.5. Estudos de Otimização	106
4.5.1. Otimização operacional: Caso 1	106
4.5.2. Otimização operacional: Caso 2	107
4.5.3. Otimização econômica.....	108
5. Considerações Finais.....	113
5.1. Conclusões.....	113
5.2. Sugestões para Trabalhos Futuros	114
Referências Bibliográficas.....	115
Apêndices	124
Apêndice A – Equações Adimensionadas	125
Apêndice B – Análises Estatísticas	127

LISTA DE FIGURAS

Figura 2.1: Demanda industrial de água por segmento no mundo (RESOURCEMATICS, 2012).	5
Figura 2.2: Esquema de macroprocessos envolvidos no tratamento de águas.	6
Figura 2.3: Principais etapas e formas envolvidas na conversão do nitrogênio.	11
Figura 2.4: Classificação dos reatores biológicos quanto ao tipo de biomassa empregada.	14
Figura 2.5: Classificação dos reatores MBBR quanto ao modo de agitação (adaptado de RUSTEN et al., 2006).	16
Figura 2.6: Suportes móveis empregados em sistemas MBBR (ANOXKALDNESS, 2015).	18
Figura 2.7: Principais efeitos que afetam a dinâmica dos sólidos no biofilme.	19
Figura 2.8: Difusão dos componentes dissolvidos no biofilme (adaptado de WIK, 1999).	21
Figura 2.9: Representação esquemática do sistema de pré-desnitrificação.	25
Figura 2.10: Representação esquemática do sistema de pós-desnitrificação.	26
Figura 3.1: Fases envolvidas no modelo matemático e seus respectivos fluxos (NOGUEIRA, 2013).	38
Figura 3.2: Fluxo dos substratos no modelo cinético (adaptado de HENZE <i>et al.</i> , 2008).	48
Figura 3.3: Diagrama esquemático da unidade experimental adotada.	58
Figura 3.4: Três etapas de divisão em um domínio bidimensional pelo DIRECT.	64
Figura 3.5: Exemplo de três iterações do DIRECT em um espaço bidimensional.	65
Figura 3.6: Exemplo de sucessão de buscas com o método Simplex.	66
Figura 3.7: Possíveis formas assumidas pelo poliedro na busca por meio do Complex.	67
Figura 3.8: Algoritmo simplificado do método Complex (adaptado de DANTZIG, 1963).	68

Figura 3.9: Variação do Índice CEPCI entre os anos de 1991 e 2006.	75
Figura 3.10: Integração entre as plataformas envolvidas na otimização.	76
Figura 4.1: Comparação entre a DQO removida teórica e observada no processo nitrificante.....	80
Figura 4.2: Coeficientes de sensibilidade obtidos pelas perturbações no MBBR ₁ para C _{DQO} ^L	81
Figura 4.3: Coeficientes de sensibilidade obtidos pelas perturbações no MBBR ₁ para C _{NH} ^L	81
Figura 4.4: Coeficientes de sensibilidade obtidos pelas perturbações no MBBR ₁ para X _T	82
Figura 4.5: Coeficientes de sensibilidade obtidos pelas perturbações no MBBR ₂ para C _{DQO} ^L	82
Figura 4.6: Coeficientes de sensibilidade obtidos pelas perturbações no MBBR ₂ para C _{NH} ^L	83
Figura 4.7: Coeficientes de sensibilidade obtidos pelas perturbações no MBBR ₂ para X _T	83
Figura 4.8: Metodologia iterativa empregada na estimação dos parâmetros.	84
Figura 4.9: Comparação da DQO experimental com a simulação para o MBBR ₁	87
Figura 4.10: Comparação da DQO experimental com a simulação para o MBBR ₂	87
Figura 4.11: Comparação do teor de amônio experimental com a simulação para o MBBR ₁	88
Figura 4.12: Comparação do teor de amônio experimental com a simulação para o MBBR ₂	89
Figura 4.13: Comparação do teor de nitrato experimental com a simulação para o MBBR ₂	89
Figura 4.14: Comparação do teor de SST experimental com a simulação para o MBBR ₁	90
Figura 4.15: Comparação do teor de SST experimental com a simulação para o MBBR ₂	90

Figura 4.16: Comportamento dinâmico da DQO no sistema.	92
Figura 4.17: Comportamento dinâmico do teor de amônio no sistema.....	92
Figura 4.18: Comportamento dinâmico do teor de nitrato no sistema.	93
Figura 4.19: Comportamento dinâmico do teor oxigênio no MBBR ₂	94
Figura 4.20: Comportamento dinâmico do teor de sólidos suspensos no sistema.	94
Figura 4.21: Comportamento dinâmico das espessuras dos biofilmes em ambos os reatores.....	95
Figura 4.22: Comportamento espacial da DQO e do nitrato no biofilme do MBBR ₁	96
Figura 4.23: Comportamento espacial da DQO, amônio e oxigênio no biofilme do MBBR ₂	96
Figura 4.24: Comportamento espacial do amônio e nitrato no biofilme do MBBR ₂	97
Figura 4.25: Eficiência de remoção de DQO como função da DQO e NH ₄ afluentes... 98	
Figura 4.26: Eficiência de remoção de amônio como função da DQO e NH ₄ afluentes.99	
Figura 4.27: Eficiência de remoção de DQO como função da DQO afluyente e O ₂ no MBBR ₂	100
Figura 4.28: Eficiência de remoção de amônio como função da NH ₄ afluyente e O ₂ no MBBR ₂	100
Figura 4.29: Eficiência de remoção de DQO em função das frações de enchimento. .	101
Figura 4.30: Eficiência de remoção de amônio em função das frações de enchimento.	102
Figura 4.31: Quantidades removidas de DQO por cada forma de biomassa em cada um dos reatores.	102
Figura 4.32: Quantidades removidas de amônio por cada forma de biomassa em cada um dos reatores.	103
Figura 4.33: Quantidade removida de NO no MBBR ₁ e gerada no MBBR ₂	104
Figura 4.34: Espessura do biofilme para cada um dos reatores.....	105
Figura 4.35: Composição da biomassa aderida nos suportes para ambos os reatores..	105
Figura 4.36: Composição da biomassa suspensa para ambos os reatores.	106

Figura 4.37: Pontos ótimos obtidos para o Caso 1 de otimização operacional.	107
Figura 4.38: Pontos ótimos obtidos para o Caso 2 de otimização operacional.	108
Figura 4.39: Custo relativo de cada item na equação de projeto dos sistemas MBBR.	110
Figura A.1: Matriz de covariância	127
Figura A.2: Matriz de correlação paramétrica	128

LISTA DE TABELAS

Tabela 2.1: Diferenças entre as condições dos processos nitrificante e desnitrificante.	12
Tabela 2.2: Alguns trabalhos experimentais que utilizaram reatores MBBR e suas características.....	24
Tabela 2.3: Representação simplificada da matriz estequiométrica do modelo ASM1 .	28
Tabela 2.4: Principais trabalhos envolvendo a modelagens de sistemas MBBR.	34
Tabela 3.1: Matriz estequiométrica utilizada no modelo proposto.	47
Tabela 3.2: Parâmetros cinéticos do modelo.	53
Tabela 3.3: Parâmetros estequiométricos do modelo.	54
Tabela 3.4: Parâmetros de transferência de massa do modelo.	54
Tabela 3.5: Demais parâmetros integrantes do modelo.....	55
Tabela 3.6: Condições operacionais fixas utilizados no experimento.....	59
Tabela 3.7: Condições de entrada fixas utilizados no experimento.	59
Tabela 3.8: Regimes operacionais investigados no experimento.	60
Tabela 3.9: Dados utilizados na equação de custo para os equipamentos da planta.	74
Tabela 3.10: Características das correntes investigadas na otimização econômica.	75
Tabela 4.1: Desvios observados para as variáveis espaciais no biofilme do MBBR ₁	77
Tabela 4.2: Desvios observados para as variáveis espaciais no biofilme do MBBR ₂	78
Tabela 4.3: Efeito dos métodos de discretização nas variáveis de saída do sistema.	79
Tabela 4.4: Estimativas para os parâmetros e respectivos dados da literatura.	85
Tabela 4.5: Informações estatísticas acerca dos parâmetros estimados.	86
Tabela 4.6: Análises estatísticas referentes às variáveis ajustadas na estimação de parâmetros.	91
Tabela 4.7: Valores obtidos para as variáveis ajustadas na otimização econômica.	109
Tabela 4.8: Valores ótimos e suas respectivas restrições.	109
Tabela 4.9: Custos envolvidos em cada fase do projeto para o ano de 2006.	111
Tabela 4.10: Valores obtidos para as concentrações de interesse.	111
Tabela 4.11: Valores totais de cada projeto na data estimada e atualizado.....	112

LISTA DE SÍMBOLOS

Símbolos utilizados no modelo

A	Área superficial entre o biofilme e fase líquida (L^2)
b_i	Taxa de decaimento da espécie bacteriana i (T^{-1})
b_s	Coefficiente de desprendimento do biofilme (T^{-1})
c_i	Concentração adimensional da espécie dissolvida i ($-$)
C_i	Concentração da espécie dissolvida i ($M.L^{-3}$)
C_m	Concentração de saturação de oxigênio na fase líquida ($M.L^{-3}$)
D_i	Coefficiente de difusão da espécie i no biofilme ($M^2.T^{-1}$)
f_i	Fração da biomassa i no biofilme ($-$)
f_p	Fração da biomassa inerte na parcela inativa do biofilme ($-$)
i_{xb}	Razão mássica nitrogênio/DQO envolvida no crescimento heterotrófico ($-$)
i_{xf}	Razão mássica nitrogênio/DQO envolvida no processo anaeróbico ($-$)
i_{xs}	Razão mássica nitrogênio/DQO envolvida no processo de hidrólise ($-$)
K_{EQ}	Coefficiente de equilíbrio de oxigênio entre as fases gás e líquida ($-$)
k_i	Coefficiente de transferência de massa externa da espécie i ($M^2.T^{-1}$)
K_i	Coefficiente de meia-saturação para a espécie i ($M.L^{-3}$)
k_L	Coefficiente de transferência de massa gás-líquido para o oxigênio (T^{-1})
K_X	Coefficiente de meia-saturação para hidrólise da biomassa particulada ($M.L^{-3}$)
L	Espessura do biofilme (L)
L_0	Espessura do biofilme no tempo inicial (L)
L_E	Espessura da camada limite (L)
m_i	Massa da biomassa i (M)
MM_i	Massa molar da espécie i ($M.N^{-1}$)

P	Pressão ambiente ($M.L^{-1}.T^{-2}$)
Q_i	Vazão de determinada corrente i ($L^3.T^{-1}$)
r_i	Taxa de conversão global para a espécie i ($M.L^{-3}.T^{-1}$)
r_i'	Taxa de conversão global adimensionada para a espécie i (—)
R	Constante universal dos gases ideais ($M.L^2.T^{-2}. \Theta.N$)
t	Variável independente temporal (T)
T	Temperatura (θ)
u_i	Concentração adimensional da particulada i (—)
V	Volume do reator (L^3)
x	Variável espacial adimensional (—)
X_i	Concentração da espécie particulada ou biomassa ($M.L^{-3}$)
x_{O_2}	Fração de oxigênio da fase gás (—)
Y_i	Coefficiente de rendimento da espécie microbiana i (—)
z	Variável independente espacial (L)
ε	Espessura adimensional (—)
θ	Tempo de retenção hidráulico (T)
\emptyset	Fração de enchimento do reator (—)
μ_i	Taxa máxima de crescimento específico da bactéria i (T^{-1})
$\hat{\mu}_i$	Taxa de crescimento específico da bactéria i (T^{-1})
ν_{ij}	Coefficiente estequiométrico para um componente i e processo j (—)
ρ	Massa específica do biofilme ($M.L^{-3}$)
σ_j	Taxa de conversão para um determinado processo j ($M.L^{-3}$)
σ_j'	Taxa de conversão adimensional para um determinado processo j (—)
τ	Variável tempo adimensional (—)

SUBSCRITOS

1	Relativo ao reator anóxico
2	Relativo ao reator aeróbio
<i>a</i>	Relativo à cinética anóxica
<i>A</i>	Relativo à biomassa autotrófica
<i>ar</i>	Relativo à corrente gasosa
<i>DQO</i>	Relativo à matéria orgânica
<i>ent</i>	Relativo à entrada no reator
<i>ef</i>	Relativo ao efluente
<i>eq</i>	Relativo à condição de equilíbrio
<i>f</i>	Relativo à cinética anaeróbia
<i>h</i>	Relativo à hidrólise
<i>H</i>	Relativo à biomassa heterotrófica
<i>I</i>	Relativo à biomassa inerte
<i>NH</i>	Relativo ao nitrogênio amoniacal
<i>NO</i>	Relativo às formas oxidadas de nitrogênio (nitrito e nitrato)
<i>o</i>	Relativo à cinética aeróbia
<i>O₂</i>	Relativo ao oxigênio
<i>ref</i>	Relativo aos valores de referência
<i>S</i>	Relativo à biomassa hidrolisável

SOBRE-ESCRITOS

<i>B</i>	Relativo à fase biofilme
<i>G</i>	Relativo à fase gás
<i>L</i>	Relativo à fase líquida

Símbolos utilizados nas análises e técnicas numéricas

c^{n+1}	Variável c aproximada por aproximação polinomial de grau $n + 1$
$C_{i,j}^B$	Variável C_i discretizada por diferenças finitas em um ponto de discretização j
$d_{i,n}$	Desvio obtido para uma variável i e um número n de pontos de discretização
F_{obj}	Função objetivo a ser minimizada
I	Valor numérico da integral obtido por quadratura gaussiana
$i_{ref,j}$	Valor de referência para uma variável i em um ponto de interpolação j
$i_{n,j}$	Valor de uma variável i para um número de pontos de discretização n em um ponto de interpolação j
l_j	Polinômio interpolador de Lagrange
NE	Número de experimentos envolvidos na estimação de parâmetros
NV	Número de variáveis envolvidas na estimação de parâmetros
$P_{i,j}$	Parâmetro i perturbado em um reator j na análise de sensibilidade paramétrica
R	Resíduo da aproximação polinomial
$S_{i,j,k}$	Coefficiente de sensibilidade paramétrica relativo a um parâmetro i , uma reator j e uma variável k
$s_{i,j,k}$	Coefficiente de sensibilidade paramétrica normalizado relativo a um parâmetro i , uma reator j e uma variável k
w	Peso da quadratura gaussiana
$y_{i,j}^S$	Valor simulado para a variável j num experimento i
$y_{i,j}^e$	Valor experimental para a variável j num experimento i
$y_{j,k}$	Variável k adotada para análise de sensibilidade paramétrica em um reator j
ΔL	Distância do intervalo discretizado por diferenças finitas
σ_i^2	Variância de i
ψ	Magnitude da perturbação inserida nos parâmetros analisados

Símbolos utilizados na otimização

C_A	Custo envolvido na compra do agitador mecânico
C_B	Custo envolvido na compra da bomba
C_E	Custo de equipamentos
C_K	Custo envolvido na compra de suportes plásticos
C_P	Custo energético do projeto
C_S	Custo envolvido na compra do soprador
C_T	Custo total do projeto
C_U	Custo de utilidades
G	Variável característica
g	Restrições de desigualdade
h	Restrições de igualdade
R_{REC}	Razão de reciclo
S	Função objetivo
V_T	Volume de efluente tratado
η_i	Eficiência de remoção

ABREVIACÕES

ASM	Modelo de Lodos Ativados – <i>Activated Sludge Model</i>
CEPCI	Índice CEPCI – <i>Chemical Engineering Plant Cost Index</i>
COT	Carbono Orgânico Total
DQO	Demanda Química de Oxigênio
INEA	Instituto Estadual do Ambiente do Estado do Rio de Janeiro
MBBR	Reator de Leito Móvel com Biofilme – <i>Moving Bed Biofilm Reactor</i>
MBBR ₁	MBBR operando em regime anóxico
MBBR ₂	MBBR operando em regime aeróbio
OD	Oxigênio Dissolvido
SSV	Sólidos Suspensos Voláteis
SST	Sólidos Suspensos Totais
TRH	Tempo de Retenção Hidráulico

1. INTRODUÇÃO

Confrontado cada vez com mais naturalidade, o crescimento populacional traz consigo uma constante necessidade do aumento da produção de bens de consumo, o que tem refletido, conseqüentemente, em um notável incremento do setor industrial nas últimas décadas. Indústrias dos mais diversos segmentos se multiplicam na tentativa de atender a essa demanda, trazendo consigo algumas problemáticas, das quais a geração de resíduos e efluentes é uma das mais críticas.

Atrelado a legislações ambientais e protocolos cada vez mais restritivos, o gradual aumento no volume de águas residuárias geradas impõe às indústrias a adoção de rigorosas políticas de tratamento dessas correntes para que possam ser devidamente despejadas no meio ambiente. Requisitos equivalentes ou ainda mais severos são adotados na possibilidade de reutilização do efluente tratado no processo.

Haja vista a infinidade de processos industriais e a peculiaridade existente até entre plantas de um mesmo segmento, é aceitável a inexistência de uma técnica global para tratamento desses efluentes, cuja composição pode variar substancialmente. Sabe-se, no entanto, que para a maioria dos efluentes, tanto os industriais como os domésticos a maior representatividade de sua composição está associada à matéria orgânica seguida de nutrientes como nitrogênio e fósforo.

A presença de cada agente poluidor tem conseqüências distintas e, por sua vez, indesejáveis no corpo hídrico receptor. A descarga de correntes com altos teores de matéria orgânica irá requerer do meio receptor uma demanda de oxigênio em sua decomposição, podendo levar esse sistema a um estado anaeróbio, cujas condições são fatais para grande parte das espécies aquáticas. No que diz respeito aos nutrientes, o seu excesso pode ocasionar eutrofização do corpo receptor, sendo ainda o amoníaco tóxico para a biota aquática.

Nesse contexto, a remoção de matéria orgânica e nutrientes (em especial o nitrogênio) se apresenta como uma operação essencial no tratamento de grande parte das correntes de águas residuárias existentes. Diversas são as tecnologias empregadas para remoção de matéria orgânica e nitrogênio de efluentes, as quais são majoritariamente fundamentadas em processos biológicos. A degradação de poluentes nos processos biológicos ocorre através do seu consumo como substratos pelos micro-

organismos presentes no meio, que por sua vez podem estar suspensos no meio líquido ou aderidos a alguma superfície.

Os sistemas com biomassa em suspensão incluem o processo de lodos ativados, que é tradicionalmente o sistema mais difundido em estações de tratamento. Os processos com biomassa imobilizada, por sua vez, estão ganhando cada vez mais espaço nas plantas de tratamento. Tais processos englobam os filtros de percolação, os biodiscos rotativos, os filtros aerados submersos e os reatores de leito móvel com biofilme (mais conhecidos pela sigla MBBR, do inglês *Moving Bed Biofilme Reactor*).

Devido às várias vantagens apresentadas pelos sistemas MBBR, estes tem despertado grande interesse no setor de pesquisa e desenvolvimento tanto no âmbito industrial como no meio acadêmico, onde estudos teóricos e experimentais buscam avaliar diversos aspectos inerentes a este processo.

A literatura apresenta um acervo bem amplo de trabalhos experimentais acerca de reatores MBBR em um único estágio. No entanto, quando etapas distintas de remoção são requeridas, é esperado que o desenvolvimento e controle do processo global em um mesmo meio sejam comprometidos, afetando a eficiência do processo. Buscando contornar este inconveniente, surgiram os sistemas de reatores em múltiplos estágios, cujos respectivos estudos demonstraram a autonomia dessas configurações nos processos em que foram aplicados.

No que diz respeito a estudos teóricos, especificamente computacionais, há satisfatória disponibilidade de trabalhos envolvendo a modelagem matemática de reatores MBBR. Embora haja abordagens bem distintas quanto à modelagem e simulação destes sistemas, os estudos se restringem, em sua maioria, a um único reator, seja de forma isolada ou acoplado a outros processos. A literatura carece de trabalhos envolvendo a modelagem matemática de sistemas MBBR em múltiplos estágios, o que também é verificado para estudos de otimização destes sistemas, impelindo, deste modo, o desenvolvimento do presente estudo.

Diante desse panorama, o objetivo geral deste estudo é modelar e otimizar sistemas de reatores de leito móvel com biofilme para tratamento de efluentes em múltiplos estágios. Simultaneamente, foram delineados objetivos específicos, os quais de forma sistemática permitiram alcançar o já definido objetivo global do trabalho. Estes objetivos consistem em:

- Desenvolver e calibrar um modelo matemático que descreva os principais fenômenos envolvidos em uma unidade de bancada;
- Empregar o modelo em estudos de casos para diferentes condições de operação;
- Realizar estudos de otimização admitindo aspectos operacionais e econômicos em sistemas MBBR.

2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

São abordados nesse tópico os princípios e as aplicações inerentes ao tratamento biológico de efluentes enfatizando a remoção de matéria orgânica e nitrogênio, fundamentos e particularidades da tecnologia MBBR incluindo aspectos operacionais, modelagem e otimização de tais sistemas.

2.1. GERAÇÃO DE EFLUENTES E SEU RESPECTIVO CONTROLE

A importância da água é incontestável diante do papel que esta desempenha tanto nos ecossistemas quanto no cotidiano doméstico e industrial. A relativa abundância e a disponibilidade deste recurso conduziram ao seu uso de modo desenfreado e inconsequente por anos. Contudo, a introdução da ideia de esgotabilidade atrelada à preocupação com a poluição ambiental em meados da década de 60 conduziu a uma nova filosofia de uso da água, enfatizando questões inerentes à economia, reuso e controle de recursos hídricos.

No âmbito industrial, a água assume função fundamental em inúmeras operações de processos dos mais variados segmentos. Sendo assim, o volume de água utilizado e sua respectiva composição podem variar substancialmente ao final de seu percurso na planta. Estima-se que em 2010, a demanda industrial de água ultrapassou os 752 bilhões de metros cúbicos (RESOURCEMATICS, 2012), cuja distribuição por setor é apresentada na Figura 2.1 entre os 10 segmentos industriais que mais consomem este recurso.

Embora parte da água utilizada nas plantas industriais esteja apta a retornar ao processo sem etapas físicas ou químicas de tratamento, a maioria das operações compromete severamente a qualidade da água utilizada, sendo necessário, deste modo, proceder com seu tratamento. A caracterização de uma corrente de efluente é imprescindível para avaliar seu grau de poluição e determinar as tecnologias aplicáveis ao seu respectivo tratamento.

A destinação de águas residuárias efluentes de processos industriais pode envolver o seu reuso na planta e/ou seu despejo em um corpo hídrico, onde cada possibilidade normalmente demanda qualidades distintas e, conseqüentemente, etapas específicas de tratamento. Embora cada vez mais o conceito de sustentabilidade seja

latente, induzindo o reuso de recursos, o despejo de efluentes é ainda a prática mais adotada nas indústrias (TCHOBANOGLOUS *et al.*, 2003).

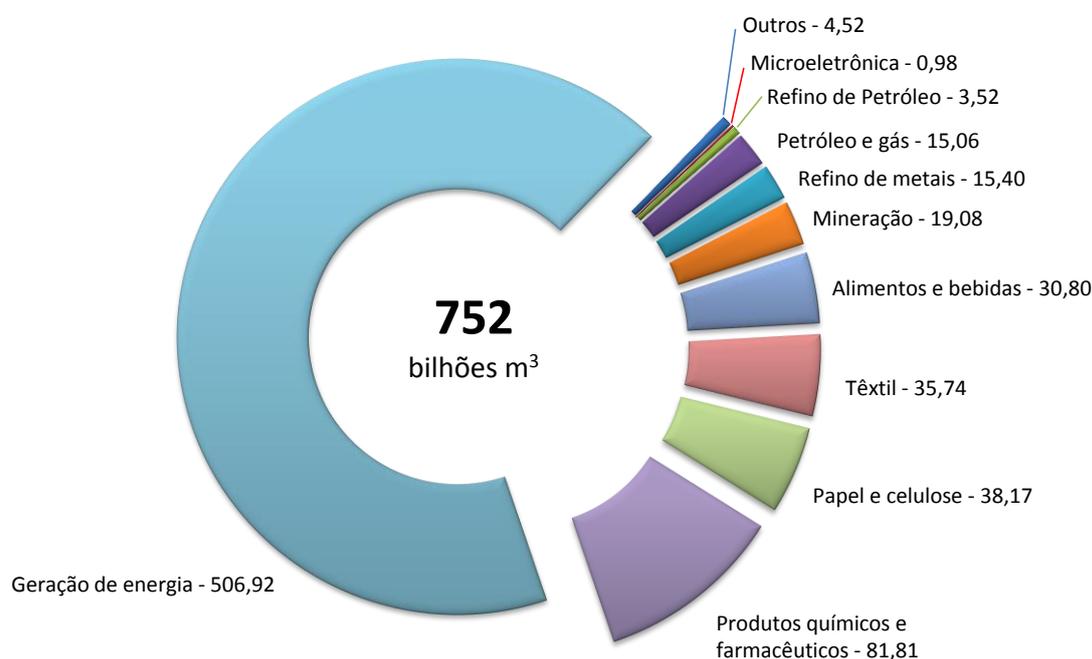


Figura 2.1: Demanda industrial de água por segmento no mundo (RESOURCEMATICS, 2012).

O lançamento de efluentes em corpos hídricos deve obedecer aos padrões determinados pelas legislações ambientais vigentes, as quais estabelecem limites de concentração para os diversos poluentes e demais parâmetros. As restrições impostas pelas normas ambientais tem o intuito de garantir a preservação da qualidade dos corpos receptores.

Vários são os poluentes presentes em efluentes industriais e inúmeras são as consequências geradas pelo despejo inadequado dos mesmos em corpos hídricos. Um efluente com alto teor de matéria orgânica, por exemplo, ao entrar em contato com um curso hídrico saudável, irá desencadear um crescimento acelerado de micro-organismos em uma extensão desse curso. A partir de então os processos metabólicos para consumo da matéria orgânica serão tão pronunciados, que levarão ao decréscimo da concentração de oxigênio dissolvido a ponto de extinguir a biota não adaptada às condições anaeróbias (BASSIN e DEZOTTI, 2008).

Compostos nitrogenados são igualmente indesejáveis em meios aquáticos. Em concentrações moderadamente elevadas, nitrogênio amoniacal, nitrito e nitrato podem criar condições favoráveis ao crescimento excessivo de algas, fenômeno este conhecido

como eutrofização. As consequências da eutrofização além de também estarem relacionadas com um elevado consumo de oxigênio dissolvido, incluem produção de toxinas, problemas com odor e impedimento de passagem de luz (vital para organismos fotossintetizantes) (LEU *et al.*, 1998).

Muitos outros poluentes possuem consequências equivalentes ou até mais severas do que as citadas acima, denotando assim, o quão indispensável é o tratamento dos efluentes para posterior despejo. De uma forma geral, o tratamento de águas, não somente as residuárias, mas também aquelas envolvidas na captação, passa sistematicamente pela sequência convencional de macroprocessos, conforme mostrado na Figura 2.2.



Figura 2.2: Esquema de macroprocessos envolvidos no tratamento de águas.

A corrente a ser tratada passa primeiramente por uma etapa de tratamento preliminar, que visa reter sólidos grosseiros existentes. O tratamento primário, por sua vez, tem por objetivo retirar partículas de dimensões menores, geralmente em suspensão por meio de processos físicos, químicos ou a combinação entre os mesmos.

O tratamento secundário consiste na principal etapa do processo, pois nele ocorrerá a degradação da matéria orgânica dissolvida através de sua oxidação em produtos de melhor aceitação ou manipulação. Esse estágio pode ainda ser associado à remoção de nutrientes. O tratamento terciário é aplicado quando se deseja alcançar níveis de pureza mais elevados ou então remover constituintes específicos da corrente, como compostos recalcitrantes, patogênicos, metais pesados ou até nutrientes (quando não removidos na etapa anterior) (TCHOBANOGLIOUS *et al.*, 2003).

As tecnologias empregadas no tratamento secundário podem ser enquadradas em dois tipos de processos, os biológicos e os oxidativos avançados. Embora os processos oxidativos avançados estejam sendo cada vez mais investigados e difundidos, os processos biológicos ainda são as alternativas de tratamento mais aplicadas, uma vez

que apresentam satisfatória relação custo-benefício, permitindo a obtenção de altas eficiências de remoção com custos relativamente baixos (BASSIN *et al.*, 2011).

As tecnologias associadas aos processos oxidativos avançados, tais como o processo Fenton, a ozonização e a fotocatalise tem se mostrado mais atraentes na especificidade do tratamento terciário de efluentes ou onde a remoção biológica não é aplicável.

2.2. TRATAMENTO BIOLÓGICO DE EFLUENTES

O tratamento biológico de efluentes envolve a ação de micro-organismos na degradação de poluentes, reproduzindo, de certa forma, os fenômenos que ocorrem naturalmente em corpos hídricos. O processo de tratamento, no entanto, ocorre em maior intensidade devido à concentração microbiana elevada e à maior disponibilidade de energia e substratos, condições estas que aceleram o processo de biodegradação, permitindo elevadas eficiências de remoção de poluentes em um tempo relativamente curto (GEBARA, 1999).

A degradação da matéria orgânica pelos micro-organismos é consequência dos processos metabólicos envolvidos em seus processos de crescimento (anabolismo) e obtenção de energia (catabolismo), os quais consomem estes compostos carbonáceos juntamente com os nutrientes e outros compostos essenciais. Deste modo, estes componentes indesejáveis, antes dissolvidos no meio, são convertidos em uma biomassa que além de incrementar o processo de remoção de poluentes, é mais facilmente removida por se apresentar na forma particulada.

Naturalmente, além da biomassa gerada pelo crescimento celular, ocorre a formação de produtos inorgânicos, como água, gás carbônico e nitrogênio gasoso, que são mais aceitáveis em um corpo hídrico (ou na atmosfera).

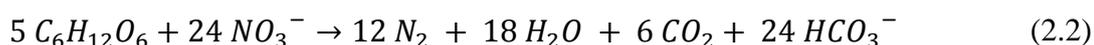
2.2.1. Remoção biológica de matéria orgânica

A maioria das correntes de águas residuárias, tanto industriais quanto municipais, possui quantidade significativa de matéria orgânica, cuja quantificação é geralmente realizada em termos de Demanda Química de Oxigênio (DQO), Demanda Bioquímica de Oxigênio (DBO) ou Carbono Orgânico Total (COT).

A remoção biológica de matéria carbonácea ocorre comumente por via oxidativa. Através deste mecanismo a matéria orgânica é degradada por um agente oxidante, também referido como aceptor de elétrons, tal como oxigênio, nitrito ou nitrato. Quando há disponibilidade de mais de um agente oxidante, aquele que produz maior quantidade de energia, ou seja, aquele que viabiliza maior rendimento celular é primeiramente utilizado. Deste modo, o oxigênio dissolvido é utilizado preferencialmente em um meio onde há concorrência com compostos nitrogenados e outros aceptores de elétrons (TCHOBANOGLIOUS *et al.*, 2003).

Devido à utilização seletiva de agentes oxidantes, convencionou-se caracterizar um meio onde há disponibilidade de oxigênio dissolvido como aeróbio. Em contrapartida, um meio onde há ausência de oxigênio condicionada à presença das formas oxidadas de nitrogênio (nitrito ou nitrato), é caracterizado como anóxico.

A conversão aeróbia de matéria orgânica pode ser representada pela forma simplificada da respiração aeróbia, conforme mostra a Equação (2.1). Em um meio anóxico, as formas oxidadas de nitrogênio atuarão como agente oxidante, como exemplificado na Equação (2.2), na qual o nitrato oxida a matéria orgânica a produtos inorgânicos (VON SPERLING, 1996).



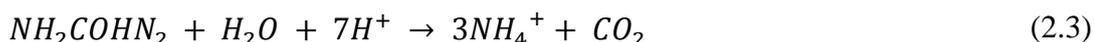
Em ambas as equações a matéria orgânica é representada de forma simplificada como glicose ($C_6H_{12}O_6$) e a formação de biomassa é omitida. A remoção anóxica de matéria orgânica é uma alternativa interessante, pois além de não requerer fornecimento de oxigênio, remove também compostos nitrogenados do meio. Mais detalhes da remoção de nitrogênio são apresentados no tópico a seguir.

2.2.2. Remoção biológica de nitrogênio

A remoção biológica de nitrogênio contempla as várias formas que este nutriente assume e a eficiência do processo está intimamente relacionada com os processos envolvidos na conversão desses diversos compostos. As principais rotas envolvidas na

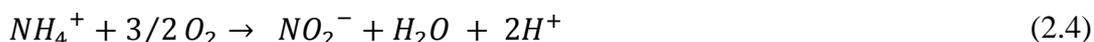
transformação do nitrogênio são os processos de assimilação, amonificação, nitrificação e desnitrificação (LEU *et al.*, 1998).

A amonificação consiste em uma sucessão de etapas que tem início na conversão do nitrogênio presente na forma orgânica particulada para a forma solúvel, sendo por fim hidrolisado a nitrogênio amoniacal. Globalmente, esse processo pode ser representado pela Equação (2.3).



Uma vez disponível, o nitrogênio na forma amoniacal pode ser utilizado na síntese celular ou convertido em suas respectivas formas oxidadas. O primeiro fenômeno denota a assimilação e demanda uma quantidade ínfima do substrato quando comparado à oxidação biológica do composto, processo conhecido como nitrificação.

A nitrificação é tida como a primeira etapa global na remoção de nitrogênio e abrange dois estágios sequenciais, que são caracterizados pela forma oxidada resultante. O primeiro estágio consiste na nitritação e envolve a conversão do nitrogênio amoniacal em nitrito por bactérias oxidadoras de amônia, cuja reação é descrita na Equação (2.4) (LIN, 2008).



Na segunda etapa da nitrificação, bactérias oxidadoras de nitrito convertem o composto a nitrato. Esse estágio é conhecido como nitratação e pode ser representado pela Equação (2.5).



De forma global a nitrificação pode ser representada pela Equação (2.6), pela qual é notável o caráter oxidativo e acidificador do processo.

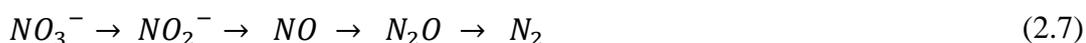


No processo nitrificante, o oxigênio é o aceptor final de elétrons, desta forma, condições aeróbias são imprescindíveis para as respectivas reações, que são viabilizadas por bactérias autotróficas, assim denominadas por utilizarem carbono inorgânico na

síntese celular. As bactérias nitrificantes também são quimiolitotróficas, pois oxidam compostos inorgânicos (nitrogenados) em suas rotas catabólicas.

A etapa final da remoção de nitrogênio é o processo de desnitrificação e consiste na redução do nitrato em nitrogênio molecular por bactérias facultativas. Tais bactérias utilizam preferencialmente o oxigênio como acceptor final de elétrons no processo desnitrificante, desfavorecendo o consumo de nitrato, que também tem este papel. Portanto, a manutenção de um meio anóxico, ou seja, com ausência de oxigênio e disponibilidade de nitrato, favorece o consumo deste, o que é desejável (GRADY *et al.*, 1999).

Os micro-organismos desnitrificantes também podem ser classificados como heterotróficos e quimiorganotróficos, por utilizarem carbono de fonte orgânica nos processos anabólicos e catabólicos, respectivamente. Os gêneros de micro-organismos envolvidos na desnitrificação são bem mais variados do que aqueles atuantes na nitrificação, consequência da maior complexidade do processo, que envolve mais etapas intermediárias de transformação (SHAH e COULMAN, 1978). A redução do nitrato ocorre em sucessivas etapas, as quais são simplificadas na Equação (2.7).



Na sequência de transformações, o nitrato é reduzido a nitrito, que por sua vez se reduz às formas gasosas de óxidos de nitrogênio (nítrico e nitroso, respectivamente), para serem convertidos, finalmente, a nitrogênio molecular. Embora muitas vezes não alcançada, a completa conversão é desejável, haja vista que o nitrogênio gasoso não incide em qualquer preocupação ambiental.

Utilizando a glicose como fonte de carbono orgânico, uma equação global para o processo de desnitrificação pode ser descrita como já mostrado na Equação (2.2). O esquema da Figura 2.3 apresenta as principais formas que o nitrogênio assume em efluentes e suas etapas de conversão.

Juntas, a nitrificação e a desnitrificação constituem as duas etapas fundamentais da remoção biológica de nitrogênio. Grande parte dos trabalhos realizados acerca da remoção de nitrogênio se limita apenas ao estudo da nitrificação, por ser a primeira etapa global da remoção de nitrogênio.

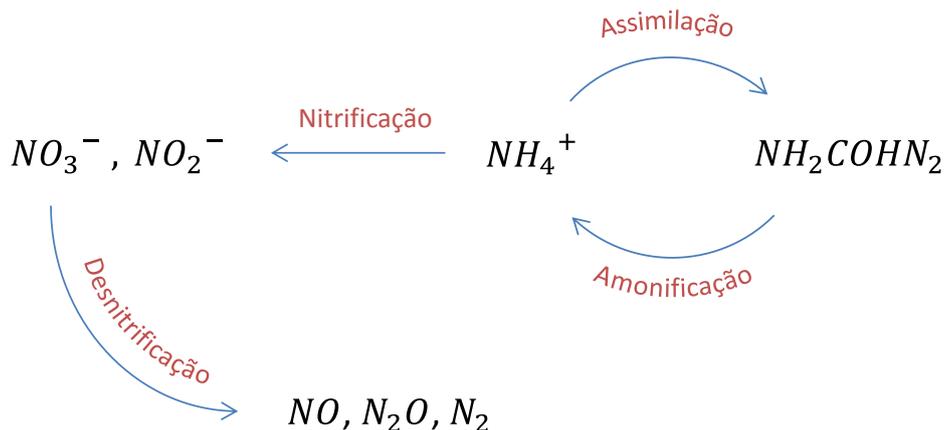


Figura 2.3: Principais etapas e formas envolvidas na conversão do nitrogênio.

Embora interligados, o desenvolvimento dos processos nitrificante e desnitrificante requer condições distintas e diversos são os fatores que interferem na eficiência de cada um deles, fatores estes que vem sendo amplamente investigados na literatura. Os principais fatores que afetam estes processos são a alcalinidade do meio, o teor de oxigênio dissolvido, a relação carbono/nitrogênio, a temperatura e presença de compostos inibidores.

No que diz respeito ao pH, a manutenção de um meio básico favorece a nitrificação, tendo em vista que o processo ocorre com liberação de H^+ , como visto na Equação (2.6). Além de garantir a estabilidade das bactérias nitrificantes, melhores taxas de nitrificação são obtidas numa faixa entre 7,5 e 8,6 (YOO *et al.*, 1999). Em valores inferiores a 7,0 e superiores a 9,0 já são observadas significativas quedas no desempenho do processo, como observado nos trabalhos de RUSTEN *et al.* (2006), ANTONIOU *et al.* (1990) e PAINTER e LOVELESS (1983).

Por sua vez, o processo desnitrificante é menos sensível quanto às mudanças no pH, embora seja favorecido em meios levemente ácidos. Nesta etapa ocorre a produção de alcalinidade, que pode ser vantajosa quando associada à nitrificação por devolver parte da alcalinidade perdida no processo nitrificante (TCHOBANOGLIOUS *et al.*, 2003).

Devido à natureza aeróbia do processo nitrificante, o teor de oxigênio dissolvido (OD) deve ser mantido em níveis aceitáveis, a fim de favorecer a cinética dessa etapa. Em geral, concentrações superiores a $2,0 \text{ mg.L}^{-1}$ de OD são recomendadas para que a taxa na qual a nitrificação se processa não seja limitada em sistemas com biomassa aderida. No entanto, quando o controle da aeração é ajustado com o intuito de diminuir

o custo de operação, concentrações levemente inferiores a este valor podem ser empregadas (WATER ENVIRONMENT FEDERATION, 2005).

SURAMPALLI (1997) observou que teores de OD inferiores a 0,5 mg/L podem comprometer severamente a etapa nitrificante em sistemas em suspensão. Em contrapartida, a presença de oxigênio é indesejável na desnitrificação. TCHOBANOGLIOUS *et al.* (2003) relatam que concentrações de OD superiores a 0,2 mg.L⁻¹ já são suficientes para inibir a atuação das bactérias desnitrificantes.

Mesmo em concentrações apreciáveis de oxigênio, a eficiência da nitrificação pode ser afetada em sistemas combinados de remoção de matéria orgânica e nitrificação devido à competição existente entre as espécies bacterianas. Por apresentarem taxa específica de crescimento inferior, as bactérias autotróficas que promovem a nitrificação são desfavorecidas diante das heterotróficas em um meio com disponibilidade equivalente de substrato. Um modo de favorecer o desempenho da nitrificação é manter uma baixa relação carbono/nitrogênio (C/N), beneficiando, deste modo, crescimento das bactérias nitrificantes (HANAKI *et al.*, 1990)

A temperatura ambiente pode afetar o sistema de diversas formas. Além de interferir no teor de oxigênio dissolvido, variações na temperatura afetam a atividade das bactérias nitrificantes, por serem notavelmente sensíveis. Embora os processos de nitrificação e desnitrificação ocorram em uma ampla faixa de temperatura, melhores taxas para ambas as etapas são verificadas entre 30 a 35°C (HENZE *et al.*, 1997). As principais peculiaridades existentes entre os processos de nitrificação e desnitrificação são relacionados na Tabela 2.1.

Tabela 2.1: Diferenças entre as condições dos processos nitrificante e desnitrificante.

Fator	Nitrificação	Desnitrificação
Regime de aeração	Aeróbio	Anóxico
Classificação bacteriana em função do catabolismo	Quimiolitrófica	Quimiorganotrófica
Classificação bacteriana bacteriana em função do anabolismo	Autotrófica	Heterotrófica
Relação carbono/nitrogênio ideal	Baixa	Alta
pH do meio	Moderadamente básico	Moderadamente ácido

Vários trabalhos estudaram a influência destes aspectos nas taxas de ambos os processos, nitrificante e desnitrificante. Entre eles, LEU *et al.* (1998) estudaram os efeitos da carga orgânica e do teor de O₂ em um reator de leito fixo. YOO *et al.* (1999) verificaram, além desses fatores, a influência do pH em um reator com aeração intermitente. Em um estudo mais recente, WALTERS *et al.* (2009) avaliaram a eficiência dos processos de nitrificação e desnitrificação na biomassa suspensa e biomassa fixa em um MBBR aerado.

As conclusões desses trabalhos convergem para a ideia que as condições distintas requeridas para cada etapa tornam de difícil desenvolvimento e controle ambos os processos em um mesmo meio, demonstrando a vantagem da realização da remoção de nitrogênio em múltiplos estágios.

2.2.3. Mecanismos e tecnologias associadas ao tratamento biológico de efluentes

Os mecanismos envolvidos no tratamento biológico de efluentes estão intimamente relacionados com a forma de agregação da biomassa no sistema. A formação de agregados microbianos pode ocorrer na forma de flocos, que ficam suspensos no seio líquido ou biofilmes, que crescem aderidos em uma superfície disponível. A forma de aglomeração depende principalmente das condições ambientais e nutricionais impostas no meio em que estes micro-organismos se encontram (BASSIN e DEZOTTI, 2008).

O tratamento biológico de efluentes pode ser promovido tanto pela biomassa suspensa quanto pela aderida, no entanto, por décadas, explorou-se amplamente as variações associadas somente aos processos envolvendo biomassa suspensa, em especial o difundido processo de lodos ativados.

Somente no início da década de 90, os processos com biofilme ganharam mais atenção, em especial nos países banhados pelo Mar do Norte, devido a um acordo político que visou uma significativa redução de nutrientes lançados neste ecossistema marinho. Muitas novas plantas de tratamento foram construídas, as demais plantas existentes foram incrementadas a fim de incluir uma etapa de remoção de nitrogênio, dando espaço aos promissores e compactos filtros biológicos (HEM *et al.*, 1994).

Embora mais eficientes que os difundidos processos de lodos ativados, os filtros biológicos estão sujeitos a constantes entupimentos e formação de caminhos

preferenciais. Buscando melhorar a efetividade desses processos, idealizou-se criar condições para a movimentação do leito desses processos, originando a ideia dos reatores de leito móvel com biofilme (ØDEGAARD *et al.*, 1994).

O interesse nos processos biológicos com biofilme é enfatizado ao oferecer soluções satisfatórias para a remoção de componentes orgânicos e nitrogênio de águas residuárias, contornando alguns dos problemas associados aos processos com biomassa suspensa, como reatores e tanques de decantação de grandes dimensões, e reciclo de biomassa (CALDERÓN *et al.*, 2012).

As principais tecnologias utilizadas no tratamento biológico de efluentes podem ser agrupadas conforme mostra a Figura 2.4.

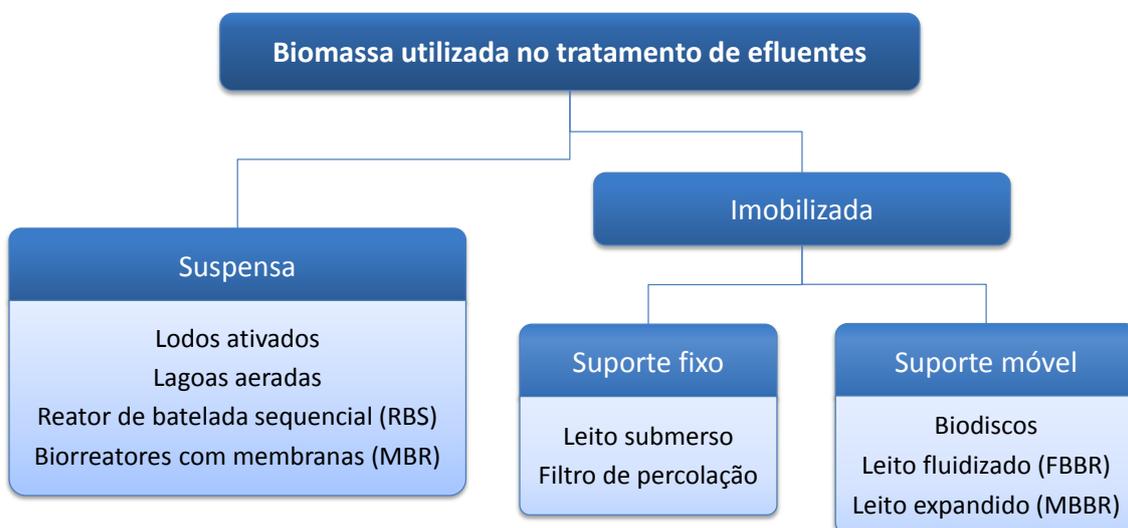


Figura 2.4: Classificação dos reatores biológicos quanto ao tipo de biomassa empregada.

Reatores dos tipos FBBR e MBBR podem operar de forma híbrida, ou seja, com a combinação de biomassa suspensa e aderida. Tal conformação tem se mostrado vantajosa na melhoria da eficiência e/ou capacidade de estações de tratamento existentes. No entanto, quando comparado aos sistemas puros, o controle e operação desse sistema combinado são mais complexos devido à dificuldade em diferenciar o comportamento de cada espécie de agregado biológico (FOUAD e BHARGAVA, 2005).

2.3. REATOR DE LEITO MÓVEL COM BIOFILME

Amplamente conhecidos como MBBR, os reatores de leito móvel com biofilme consistem em tanques agitados operando de forma contínua, onde são imersos pequenos suportes de composição polimérica, nos quais cresce, em condições adequadas, um consórcio microbiano. Essa biomassa concentrada favorecerá a degradação de poluentes mais pronunciadamente quando comparada à biomassa existente em sistemas suspensos (FERRAI *et al.*, 2010)

A tecnologia MBBR foi desenvolvida buscando incorporar em um único sistema, as melhores características que permeiam as tecnologias de lodos ativados e dos processos com biofilme, dispensando as características indesejáveis de cada processo (RUSTEN *et al.*, 2006).

Além das vantagens inerentes aos sistemas de tratamento que utilizam biofilmes, vários autores, entre eles SALVETTI *et al.* (2006), CHEN *et al.* (2008) e GAPES e KELLER (2009) enunciaram diversas vantagens atribuídas aos reatores MBBR, dentre as quais pode-se destacar:

- Alta eficiência na remoção de poluentes mesmo com reatores de menor volume;
- Alta resistência a choques na carga de alimentação;
- Baixa perda de carga quando comparado aos reatores de leito fixo;
- Grande área superficial para crescimento microbiano;
- Possibilidade de utilização de biomassa suspensa e aderida na remoção de poluentes;
- Capacidade de adaptação a sistemas já existentes.

Essas e outras vantagens conferem uma ampla flexibilidade e satisfatória estabilidade operacional a estes reatores, tornando-os alternativas atraentes no tratamento biológico de efluentes.

2.3.1. Aspectos operacionais dos sistemas MBBR

O bom desempenho de um sistema de tratamento requer o domínio das variáveis que exercem influência sobre ele. O conhecimento dessas variáveis permite sua manipulação de forma eficiente a fim de se obter o melhor aproveitamento destes

sistemas. As variáveis mais relevantes para os sistemas MBBR são apresentadas nos itens subsequentes.

- *Agitação e aeração*

Uma característica intrínseca do MBBR é a movimentação contínua dos suportes em seu interior, cujos mecanismos empregados estão intimamente relacionados com o regime de aeração do sistema. Em reatores aeróbios, nos quais a injeção de ar ou oxigênio é requerida, pode-se distribuir os dispositivos aeradores de forma a favorecer a agitação do meio através de uma vazão adequada. Alternativamente, em sistemas anóxicos/anaeróbios pode-se utilizar impelidores no tanque, os quais proverão a energia necessária para manter os suportes suspensos e em movimento. A Figura 2.5 representa ambas as formas de agitação em reatores MBBR.

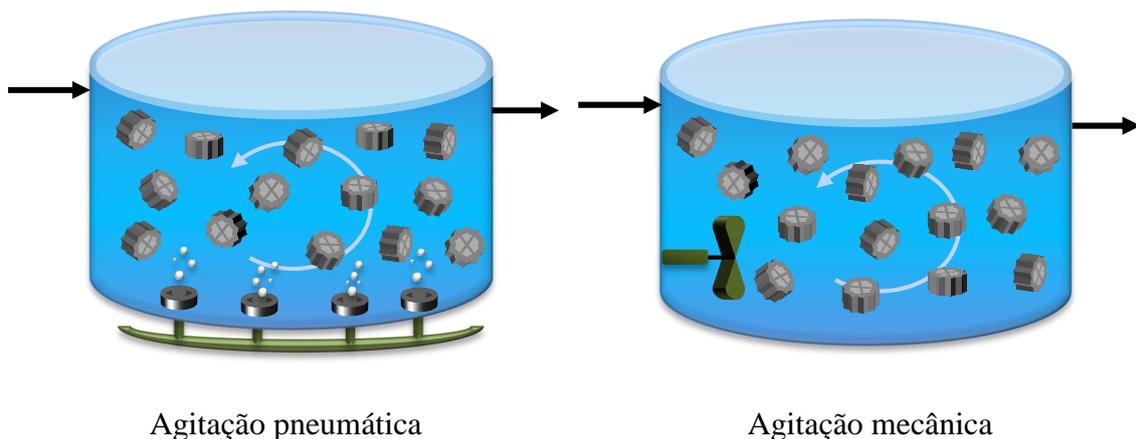


Figura 2.5: Classificação dos reatores MBBR quanto ao modo de agitação (adaptado de RUSTEN et al., 2006).

Juntamente com a agitação do meio, o regime de oxigenação deve ser bem controlado, pois a presença do agente oxidante em teores apropriados está diretamente relacionada com a eficiência do processo.

Em reatores aeróbios, a concentração de oxigênio dissolvido pode ser controlada através da vazão de ar ou oxigênio injetado no tanque. Uma vazão ótima é aquela que não exceda sobremaneira a demanda necessária do substrato para degradação dos poluentes, de modo a não consumir energia e utilidades de forma demasiada. Vazões elevadas, além de elevar o custo do processo, proporcionam um excessivo

desprendimento do biofilme, resultando em um maior teor de sólidos suspensos no efluente tratado (SCHNEIDER, 2010).

Tendo em vista o múltiplo objetivo da aeração no processo, não somente o controle da vazão de gás, mas também a distribuição dos aeradores no tanque deve ocorrer de forma equilibrada, buscando fornecer a quantidade adequada de substrato aos micro-organismos e prover uma aeração uniforme em todo o reator, evitando assim a formação de zonas estagnadas.

A literatura reporta uma concentração mínima de $2,0 \text{ mg.L}^{-1}$ de oxigênio dissolvido para promover a remoção de matéria orgânica em sistemas aeróbios em suspensão. Entretanto, em sistemas com biofilmes, concentrações superiores podem ser necessárias, levando em consideração a presença das resistências difusionais no filme (GRADY *et al.*, 1999; BASSIN e DEZOTTI, 2008).

Analogamente, quando se deseja favorecer um processo anóxico ou anaeróbio, deve-se controlar o teor de oxigênio no meio para que este não venha a inibir as reações desejáveis. Uma técnica utilizada em sistemas de porte reduzido, como os laboratoriais, é a injeção de um gás inerte como o nitrogênio no meio, que além de dispersar o oxigênio dissolvido, provê agitação ao meio.

- *Suportes e fração de enchimento*

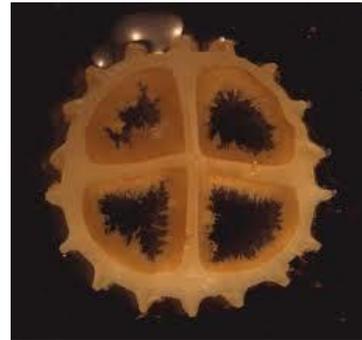
A manutenção dos suportes em suspensão e em constante movimento não depende somente dos mecanismos de agitação, mas também das características desses dispositivos. Estes suportes são fabricados em plástico, geralmente polietileno, cuja massa específica é adequada para favorecer sua suspensão no seio líquido.

Esses dispositivos são construídos no formato de pequenos cilindros (aproximadamente 10 mm de diâmetro e altura) com uma forma de cruz em seu interior, configuração esta que busca aumentar a área superficial e a conseqüente área disponível para o crescimento de biofilme ativo no reator. Para fins práticos, apenas a superfície interna dos dispositivos é apta para o crescimento do biofilme. A adesão na superfície externa é normalmente negligenciada devido à abrasão causada pela frequente colisão entre os suportes (HEM *et al.*, 1994).

Dentre as diversas opções de suportes disponíveis no mercado, o modelo K1 da AnoxKaldnes tem se mostrado um dos mais utilizados, o que é evidente pela quantidade de trabalhos desenvolvidos com este exemplar. Segundo SCHNEIDER (2010), a grande aplicação do suporte K1 se dá provavelmente devido ao seu formato, que permite uma boa hidrodinâmica dentro do reator. A Figura 2.6 apresenta alguns exemplares de suportes utilizados em sistemas MBBR (A) e o suporte K1 com formação de biofilme (B).



(A) Suportes AnoxKaldnes



(B) Suporte K1 colonizado

Figura 2.6: Suportes móveis empregados em sistemas MBBR (ANOXKALDNESS, 2015).

Visando reter os suportes no interior do tanque, são utilizadas redes com abertura ligeiramente inferior ao diâmetro dos mesmos à jusante do tanque. A abertura da rede deve ser apropriada também no sentido de garantir que a biomassa existente em suspensão possa escoar livremente para fora do reator (ØDEGAARD *et al.*, 1994).

A quantidade de suportes a ser utilizada em um reator é dada em termos de fração de enchimento (\emptyset), que consiste na razão entre o volume ocupado pelos suportes (V_E) e o volume ocupado pelo líquido no sistema (V). Matematicamente, a fração de enchimento pode ser representada pela Equação (2.8).

$$\emptyset = \frac{V_E}{V} \quad (2.8)$$

Esse parâmetro é específico de cada projeto e pode variar em uma faixa ampla. No Brasil, a norma técnica NBR 12209 (ABNT, 2011) determina que para ser admitido como um sistema MBBR a fração de enchimento deve estar em uma faixa que vai de 0,3 até 0,7.

- *Cinética dos sólidos no biofilme*

A formação de comunidades microbianas aderidas aos suportes móveis do reator é um fenômeno vantajoso para os micro-organismos envolvidos, pois essa forma de agregação favorece um meio mais resistente a variações bruscas nas condições ambientais como temperatura, pH, concentração de nutrientes e substâncias tóxicas quando comparados às formas microbianas suspensas (LAZAROVA e MANEM, 1995).

Segundo XAVIER *et al.* (2003), o crescimento e acúmulo de biofilmes em superfícies resultam de uma série de processos de natureza física e biológica, que incluem além da cinética inerente ao processo, fenômenos de adesão e desprendimento. De uma forma simplificada, estes fenômenos podem ser esquematizados como mostra a Figura 2.7.

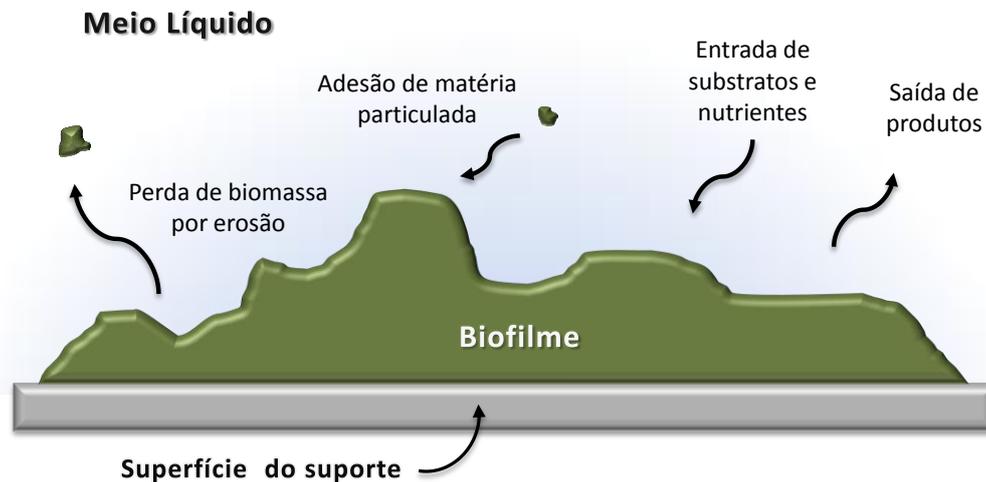


Figura 2.7: Principais efeitos que afetam a dinâmica dos sólidos no biofilme.

O principal mecanismo de crescimento do biofilme é a cinética microbiana, que é viabilizada pelo fornecimento de substratos e nutrientes do meio líquido para o seu interior, favorecendo deste modo, a reprodução celular. Simultaneamente, o material particulado suspenso da fase líquida pode aderir ao biofilme, incrementando sua massa (WIK, 1999).

A cinética microbiana envolve o crescimento e o decaimento de micro-organismos. No entanto, o seu decaimento não representa necessariamente na perda de massa para o biofilme, pois esta parcela contribui na composição do biofilme, assumindo uma forma inativa até que seja hidrolisada ou se desprenda efetivamente.

A perda de massa nos biofilmes pode ocorrer principalmente por mecanismos erosivos, que são resultantes de fatores mecânicos como a hidrodinâmica do sistema e choque entre os suportes móveis. A desagregação inclui tanto a porção inativa quanto a ativa de micro-organismos, as quais podem se desprender em partículas menores ou agregados, a depender dos fatores ambientais.

- *Transferência de massa no biofilme*

A cinética dos sistemas biológicos de tratamento é diretamente dependente da concentração de substratos e micronutrientes no meio. Em geral, nos sistemas envolvendo biofilmes, esses componentes se encontram em menor disponibilidade quando comparados aos sistemas suspensos devido às limitações impostas à difusão no biofilme, afetando por consequência, a taxa de reação global (GAPES e KELLER, 2009).

Normalmente, os solutos presentes no meio líquido se difundem através de uma camada de estagnação existente entre o biofilme e a fase líquida, adsorvendo-se posteriormente na superfície do biofilme. Por fim, estes compostos se difundem pelo interior do biofilme, dando origem a um perfil de concentração de substrato (EBERL *et al.*, 2006; PICIOREANU *et al.*, 2000). A Figura 2.8 apresenta de forma simplificada o fluxo de substratos e produtos em um sistema com biofilme.

Como já mencionado, os processos metabólicos ocorridos no biofilme conduzem à síntese de novas células no meio, resultando no crescimento do biofilme. Quando esse fenômeno é pronunciado a ponto de aumentar significativamente a espessura do filme, acarretará em uma maior resistência no meio, a qual pode impedir, por exemplo, a penetração de oxigênio nas camadas mais profundas do biofilme, ocasionando uma estratificação no mesmo com o estabelecimento de possíveis zonas anóxicas ou anaeróbias nas proximidades da superfície do suporte.

Em processos onde há coexistência de diversas comunidades microbianas, a tendência é que as bactérias que possuem o crescimento mais acelerado, como as heterotróficas, se distribuam nas camadas mais externas, onde a concentração de substratos é maior. As bactérias autotróficas, por apresentarem menores taxas de crescimento, permanecem no interior do biofilme (BOTROUS *et al.*, 2004).

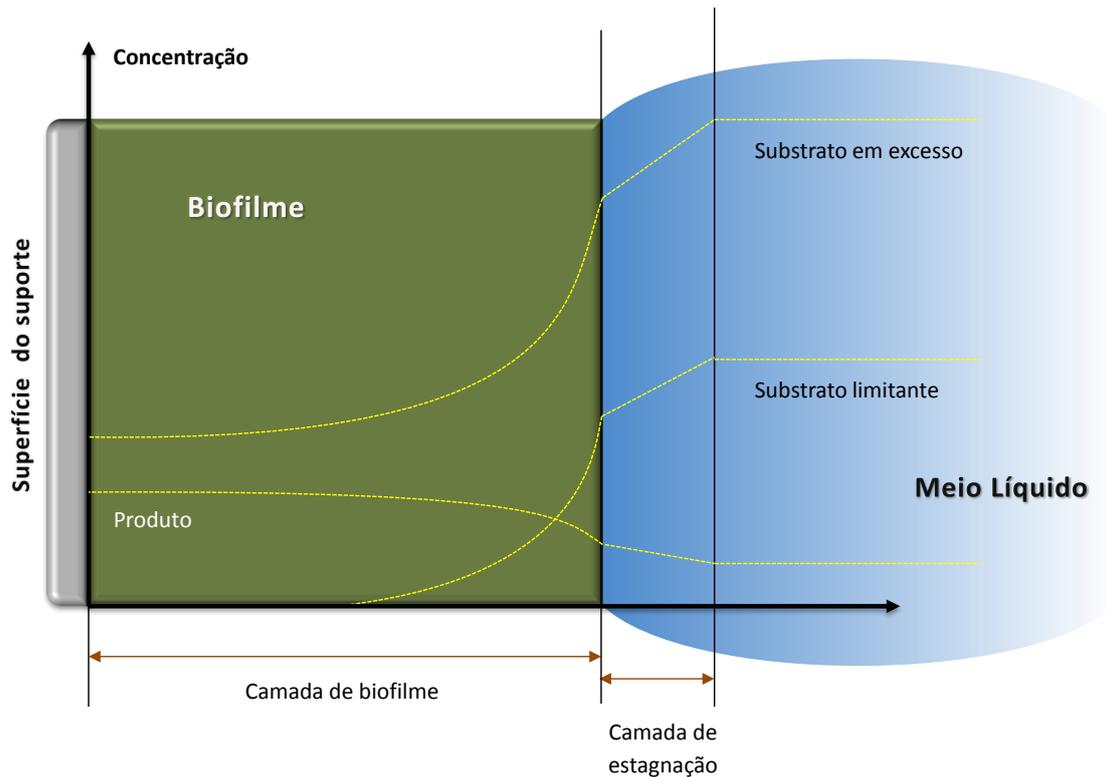


Figura 2.8: Difusão dos componentes dissolvidos no biofilme (adaptado de WIK, 1999).

Quanto maior a espessura do biofilme mais notável é sua estratificação, favorecendo a competição por substrato e espaço entre as espécies presentes. A atividade heterotrófica na camada externa do biofilme poderá reduzir a concentração de oxigênio disponível, comprometendo a taxa de nitrificação (BEG *et al.*, 1997; RUSTEN *et al.*, 2006).

- *Tempo de retenção hidráulica (TRH)*

O TRH é um importante aspecto a ser levado em consideração em sistemas biológicos de tratamento devido às diferentes taxas de crescimento das espécies microbianas, o que afeta diretamente a cinética do tratamento. Esse parâmetro é definido como a razão entre o volume do reator (V) e a vazão da corrente que passa pelo sistema (Q_{ef}), conforme descrito na Equação (2.9).

$$\theta = \frac{V}{Q_{ef}} \quad (2.9)$$

Devido à alta concentração de biomassa, os sistemas MBBR podem ser operados com tempos de retenção hidráulica inferiores aos sistemas com biomassa suspensa, o que é vantajoso principalmente em sistemas com alto fluxo de efluentes e pouco espaço disponível. Em sistemas de múltiplos estágios em fluxo contínuo, onde há necessidade de utilização de tempos de residência distintos, esse parâmetro pode ser ajustado pelo emprego de reatores com diferentes volumes.

Reatores que atuam somente com remoção de matéria orgânica geralmente podem operar com tempos de retenção hidráulica relativamente baixos, pois a alta velocidade de crescimento das bactérias e, conseqüentemente, o consumo de matéria carbonácea são rápidos quando comparados, por exemplo, com a velocidade das bactérias nitrificantes.

Segundo RUSTEN *et al.* (2006), em reatores onde a nitrificação é desejável, devem ser adotados tempos de residência longos (3 a 5 h), haja vista a cinética microbiana lenta dos micro-organismos nitrificantes. O mesmo raciocínio é válido quando a nitrificação é realizada simultaneamente à remoção de matéria orgânica, ou seja, por ser limitante, o TRH da nitrificação deve ser adotado para o processo global.

2.3.2. Aplicações e configurações da tecnologia MBBR

Por se tratarem de sistemas biológicos, a principal aplicação dos reatores MBBR está relacionada à remoção de matéria orgânica e nutrientes de efluentes municipais e industriais de várias origens. Embora as comunidades microbianas envolvidas nesses sistemas sejam relativamente sensíveis, a aplicação direta da tecnologia em efluentes contendo compostos de natureza mais severa, como cloretos, cianetos, anilina e corantes, se mostrou eficiente como observado nos trabalhos de BASSIN *et al.* (2011), DVORŤÁK *et al.* (2014) e LI *et al.* (2015).

Muitas vezes, no entanto, a natureza recalcitrante ou inibidora de certos poluentes requer um pré-tratamento da corrente residuária, cujo objetivo é converter esses compostos a formas biodegradáveis. Comumente essa etapa é realizada por meio de um processo oxidativo avançado.

Diversas são as configurações que os sistemas MBBR podem assumir no tratamento de efluentes, a depender, principalmente, das características do efluente a ser tratado e do objetivo final do tratamento. A associação destes reatores no processo global pode envolver reatores em simples ou múltiplos estágios, associados, ou não, a outras tecnologias de tratamento.

2.3.2.1. Sistema em único estágio

O sistema MBBR simples pode ser empregado no tratamento secundário de efluentes visando a remoção de matéria orgânica, a qual pode ocorrer de forma simultânea à nitrificação. Quando o objetivo principal do tratamento é a remoção de nitrogênio, este sistema pode ser utilizado na etapa terciária do tratamento.

Alguns dos trabalhos realizados na literatura empregando sistemas MBBR em um estágio são sumarizados na Tabela 2.2.

A aplicação de apenas um reator pode se mostrar insuficiente para correntes com alta carga orgânica e teor elevado de nutrientes. Nestes casos, melhores eficiências de remoção podem ser obtidas pela associação de reatores em múltiplos estágios. Estes sistemas também são muito úteis quando a remoção completa de nitrogênio é desejável através da nitrificação e desnitrificação, tendo em vista as características distintas dessas etapas.

Duas configurações muito difundidas são os sistemas de pré-desnitrificação e pós-desnitrificação. Diferentes estudos de caso demonstraram que a remoção de nitrogênio total pode ser alcançada em escala completa com ambas as configurações de processo (RUSTEN *et al.*, 1995; ØDEGAARD, 2006)

Tabela 2.2: Alguns trabalhos experimentais que utilizaram reatores MBBR e suas características.

Tipo de efluente	Escala do sistema	Objetivo	Condições operacionais			Eficiência de remoção (%)	Referência
			θ (h)	Tipo de suporte	\emptyset		
Indústria de papel	Bancada	Remoção de DQO	13 – 22	K1	0,5	60 - 65	JAHREN <i>et al.</i> (2002)
Secundário de tratamento de esgoto	Piloto	Nitrificação	0,33 – 0,67	K1	0,5	63 - 92	SALVETTI <i>et al.</i> (2006)
Indústria de borracha sintética	Bancada	Nitrificação	12 – 24	AMB	0,4	90	VENDRAMEL (2009)
Indústria de defensivos agrícolas	Bancada	Nitrificação	48	K3	0,5	90	BASSIN <i>et al.</i> (2011)
Refinaria de petróleo	Bancada	Remoção de DQO Nitrificação	9	K1	0,6	98 75	DIAS (2011)
Indústria têxtil	Industrial	Remoção de cianeto, anilina e DQO	48-96	K3	0,3	75 - 90 85 87	DVOŘÁK <i>et al.</i> (2014)
Lixiviado da extração de betume	Bancada	Remoção de frações extraíveis por ácidos e de ácidos naftênicos	48	Bioflow 9	0,6	41,0 78,8	SHI <i>et al.</i> (2015)

2.3.2.2. Sistema de pré-desnitrificação

Também chamado de sistema Ludzack-Ettinger modificado, o sistema de pré-desnitrificação foi a primeira associação de reatores em múltiplos estágios visando a remoção de nitrogênio por meio de nitrificação e desnitrificação e ainda é a mais utilizada (WATER ENVIRONMENT FEDERATION, 2007). A configuração desse sistema é apresentada na Figura 2.9.

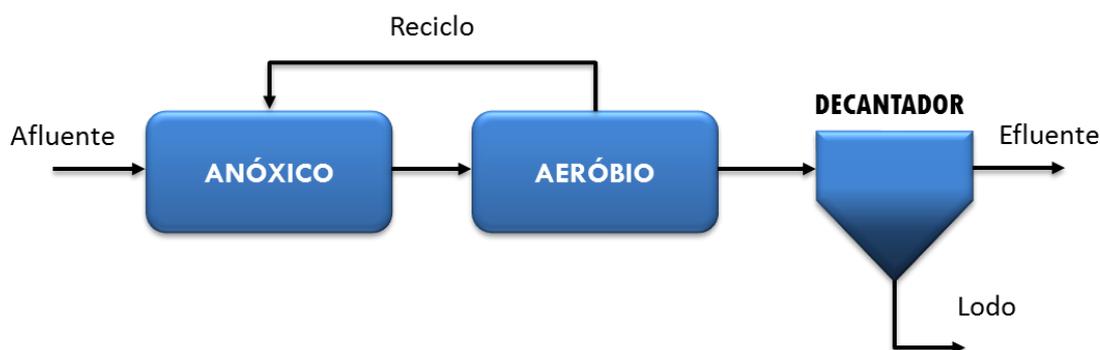


Figura 2.9: Representação esquemática do sistema de pré-desnitrificação.

Nessa associação, a corrente a ser tratada alimenta um primeiro reator operando em regime anóxico. Deste reator, a corrente segue para um segundo estágio, que opera de forma aeróbia. O regime aerado do segundo reator viabiliza o processo nitrificante, cujo nitrato formado é recirculado em parte para o primeiro reator, proporcionando condições favoráveis para a desnitrificação neste primeiro estágio.

A matéria orgânica pode ser removida em ambos os tanques, a depender de sua disponibilidade. A remoção anóxica confere uma vantagem a esse sistema, que é a menor demanda de oxigênio para remoção da matéria orgânica na zona aeróbia. Outra vantagem está associada às maiores taxas de desnitrificação nesse sistema, que são favorecidas pela recirculação interna de nitrato (VON SPERLING, 1996).

O emprego de altas vazões de reciclo, embora pareça vantajoso por fornecer nitrato à etapa nitrificante, é responsável por introduzir oxigênio nesse estágio, podendo inibir o processo, além de ocasionar maiores custos energéticos.

CAO (2014) empregou um sistema MBBR na configuração de pré-desnitrificação para o tratamento de um efluente industrial visando o reuso. No estudo foram alcançadas altas eficiências de remoção de DQO e nitrogênio amoniacal (acima

de 90%). Pode-se constatar ainda, que aumento da razão de reciclo foi diretamente proporcional à remoção de nitrogênio, chegando à 78% para uma recirculação de 4 vezes à vazão de entrada.

Outro estudo envolvendo o sistema de pré-desnitrificação foi proposto por LIMA (2015), no qual foram avaliadas as capacidades de remoção de matéria orgânica e nitrogênio de um efluente de composição sintética. Neste estudo, o MBBR aeróbio foi mantido em baixas concentrações de oxigênio ($1-2 \text{ mg L}^{-1}$) ao passo que algumas condições operacionais foram variadas. O sistema se apresentou bem robusto com o aumento gradual da DQO em sua alimentação, apresentando altas remoções tanto de matéria orgânica quanto de nitrogênio.

2.3.2.3. Sistema de pós-desnitrificação

Neste sistema a ordem dos reatores é invertida, ou seja, a nitrificação ocorre no primeiro estágio de forma simultânea à remoção de matéria orgânica. A desnitrificação é realizada no segundo estágio, conferindo assim o nome característico do processo, cuja representação esquemática é feita na Figura 2.10.

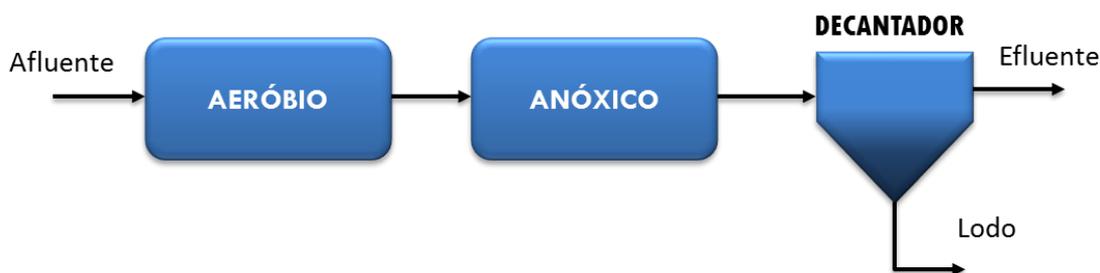


Figura 2.10: Representação esquemática do sistema de pós-desnitrificação.

Devido à disponibilidade imediata da matéria orgânica, é esperado que esse substrato seja consumido totalmente no primeiro tanque, de modo que o processo desnitrificante ocorra através da respiração endógena. Essa consequência confere uma desvantagem à configuração de pós-desnitrificação, pois a degradação via respiração endógena é mais lenta. Para contornar esse problema, uma fonte externa de matéria orgânica pode ser empregada, gerando, no entanto, custos adicionais (TCHOBANOGLIOUS *et al.*, 2003).

2.4. MODELAGEM E SIMULAÇÃO DE PROCESSOS BIOLÓGICOS PARA TRATAMENTO DE EFLUENTES

Ferramentas como a modelagem e a simulação de processos podem ser muito úteis na concepção de novas plantas de tratamento de efluentes ou ainda na melhoria ou adaptação de plantas já existentes. O objetivo dessas ferramentas é criar uma abstração matemática do processo real, que permita descrevê-lo com determinado grau de fidelidade.

De um modo geral, os sistemas biológicos são muito peculiares, apresentando particularidades que são inerentes ao processo em que estão envolvidos. Essa característica confere aos sistemas biológicos uma difícil reprodutibilidade, o que pode dificultar sobremaneira a sua modelagem. Uma forma de minimizar esse entrave é conhecer os fenômenos envolvidos no processo em que se deseja modelar para avaliar as possíveis simplificações com fidelidade e escolher um modelo apropriado. Os fenômenos mais comumente descritos por modelos de reatores biológicos incluem:

- Fluxo advectivo dos constituintes do efluente;
- Consumo de substrato pela biomassa suspensa e/ou aderida;
- Crescimento e decaimento microbianos;
- Transferência de massa entre as fases presentes (gás, líquido e sólido);
- Difusão ao longo do biofilme;
- Hidrólise de material particulado.

O nível de complexidade do modelo está diretamente relacionado com o seu objetivo e com as hipóteses simplificadoras adotadas. Um modelo não deve ser tão simples de modo que não ofereça uma boa descrição do processo real, nem tão complexo a ponto de tornar seu equacionamento impraticável ou que demande um custo computacional alto, tornando-o inviável (MANNINA *et al.*, 2011).

A combinação de modelos de natureza fenomenológica e empírica, tais como balanços de massa acoplados a modelos cinéticos baseados nos modelos de Monod tem se mostrado eficiente na modelagem matemática de processos biológicos.

2.4.1. O modelo de lodos ativados

Devido à grande difusão do sistema de lodos ativados, este processo foi o primeiro a apresentar uma modelagem sistemática, que é conhecida mundialmente como ASM (do inglês *Activated Sludge Models*). O primeiro modelo, o ASM1, foi desenvolvido em 1982 pela *International Association on Water Pollution Research and Control* (IAWPRC), e ainda hoje é amplamente utilizado não somente nos referidos processos, mas também extrapolado para diversos outros processos biológicos (HENZE *et al.*, 2000).

A representação dos modelos ASM é feita através de uma matriz conhecida como Matriz de Petersen. Uma forma simplificada do modelo ASM1 é apresentada na Tabela 2.3, na qual as linhas da matriz representam os processos cinéticos em um sistema e suas taxas (j), respectivamente. As colunas, por sua vez apresentam os componentes envolvidos nesses processos (i).

Tabela 2.3: Representação simplificada da matriz estequiométrica do modelo ASM1

Componente →		i	1	2	3	Taxa de processo [M.L ⁻³ .T ⁻¹]
j	Processo ↓		C_{DQO}	C_{NH_4}	C_{O_2}	
1	Crescimento anóxico de heterotróficos		$-\frac{1}{Y_H}$	$-i_{xb}$		σ_1
2	Crescimento aeróbio de heterotróficos		$-\frac{1}{Y_H}$	$-i_{xb}$	$-\frac{1-Y_H}{Y_H}$	σ_2
3	Crescimento aeróbio de autotróficos			$-i_{xb}-\frac{1}{Y_A}$	$-\frac{4,57-Y_A}{Y_A}$	σ_3
			Substrato orgânico biodegradável [M(DQO) L ⁻³]	Nitrogênio amoniacal [M(N) L ⁻³]	Oxigênio [M(-DQO) L ⁻³]	

Com exceção do substrato orgânico, a quantificação dos componentes dissolvidos tende a ser promovida mais facilmente, tendo em vista, a possibilidade de métodos diretos de análise como é o caso do oxigênio dissolvido e das formas nitrogenadas inorgânicas: amônio, nitrito e nitrato.

Devido à sua quantificação indireta e divergências quanto ao método analítico adotado, a determinação da matéria orgânica no sistema é mais divergente. Geralmente, em modelos matemáticos, a matéria orgânica é representada em termos de demanda química de oxigênio (DQO), ou então em termos de carbono orgânico total (COT).

A quantificação individual dos componentes particulados é comumente impraticável. Em geral, o método adotado é a determinação da totalidade dessa biomassa em termos de sólidos suspensos totais (SST), sólidos suspensos voláteis (SSV) ou até em DQO, os quais podem ser relacionados entre si por correlações empíricas. A Equação (2.10) apresenta as relações comumente utilizadas entre essas medidas, embora muitas vezes avaliações experimentais possam fornecer correlações mais adequadas ao sistema biológico avaliado (NOGUEIRA, 2013).

$$1g\ SSV = 1,1g\ SST = 1,42g\ DQO \quad (2.10)$$

As taxas inerentes aos processos dados na Tabela 2.3 são dadas por:

$$\sigma_1 = \mu_{H,a} \left(\frac{C_{DQO}}{C_{DQO} + K_{DQO}} \right) \left(\frac{C_{NO}}{C_{NO} + K_{NO}} \right) \left(\frac{K_{O_2,H}}{C_{O_2} + K_{O_2,H}} \right) X_H \quad (2.11)$$

$$\sigma_2 = \mu_{H,o} \left(\frac{C_{DQO}}{C_{DQO} + K_{DQO}} \right) \left(\frac{C_{O_2}}{C_{O_2} + K_{O_2,H}} \right) X_H \quad (2.12)$$

$$\sigma_3 = \mu_A \left(\frac{C_{NH_4}}{C_{NH_4} + K_{NH_4}} \right) \left(\frac{C_{O_2}}{C_{O_2} + K_{O_2,A}} \right) X_A \quad (2.13)$$

A formulação do modelo cinético em um determinado reator envolve a escolha dos componentes envolvidos (i) nos processos que ocorrem neste meio (j), cujas respectivas taxas (σ_j) devem ser multiplicadas pelos coeficientes que compõem o corpo da matriz (v_{ij}). A taxa global para este componente (r_i) é dada pelo somatório de todas as taxas envolvidas nos processos individuais, conforme mostrado na Equação (2.14):

$$r_i = \sum_j v_{ij} \sigma_j \quad (2.14)$$

Tomando como exemplo um reator aeróbio operando com coexistência de bactérias heterotróficas e autotróficas, com disponibilidade de amônio e matéria orgânica, o consumo de oxigênio é dado pela contribuição de ambas as taxas, como descrito na Equação (2.15):

$$r_{O_2} = - \left(\frac{1 - Y_H}{Y_H} \right) \mu_H \left(\frac{C_{DQO}}{C_{DQO} + K_{DQO}} \right) \left(\frac{C_{O_2}}{C_{O_2} + K_{O_2,H}} \right) X_H - \left(\frac{4,57 - Y_A}{Y_A} \right) \mu_A \left(\frac{C_{NH_4}}{C_{NH_4} + K_{NH_4}} \right) \left(\frac{C_{O_2}}{C_{O_2} + K_{O_2,A}} \right) X_A \quad (2.15)$$

As taxas cinéticas presentes nas equações (2.11), (2.12) e (2.13) seguem a estrutura da Equação (2.16), que é baseada no modelo de Monod. Essa cinética modificada considera a limitação por dois substratos, em geral, um doador (1) e um acceptor (2) de elétrons para a síntese bacteriana (JIANG *et al.*, 2009; HENZE *et al.*, 2000).

$$\hat{\mu}_k = \mu_k \left(\frac{C_1}{C_1 + K_1} \right) \left(\frac{C_2}{C_2 + K_2} \right) \quad (2.16)$$

Quando o efeito inibitório de um ou mais componentes é considerado, um termo de inibição para cada composto é inserido na equação, como observado na cinética anóxica pela presença de oxigênio.

A extensão do padrão ASM a processos com biofilme tem mostrado boa adaptabilidade dos modelos, desde que as respectivas particularidades entre as formas de agregação de biomassa sejam admitidas. Características como a limitação difusional associada ao consumo de substrato no interior do biofilme conferem a estes sistemas maior complexidade quanto ao desenvolvimento do modelo (GHEEWALA *et al.*, 2004).

Devido à resistência difusiva, pode ser inapropriado admitir que o espaço físico representado pelo biofilme seja perfeitamente misturado, como é considerado em muitos casos para a fase líquida. Essa peculiaridade conduz, além de variações

temporais dos compostos dissolvidos, à variações espaciais, cujo equacionamento é comumente descrito através da Lei de Fick.

A difusão no biofilme é acompanhada, naturalmente, pela cinética microbiana, gerando um perfil de concentração. Para fins práticos, a cinética para ambos os agregados microbianos, suspenso e aderido, pode ser assumida a mesma (GEBARA, 1999; FOUAD e BHARGAVA, 2005).

SIN *et al.* (2008) empregaram o modelo ASM1 na modelagem dinâmica de um processo de nitrificação terciária em um biofiltro de areia. A validação do modelo em uma planta piloto obteve sucesso ao prever a eficiência na remoção de amônia do efluente, avaliando ainda efeitos da temperatura e da carga de alimentação.

Visando estudar o comportamento de uma planta piloto dedicada ao tratamento de lixiviado de aterro sanitário (chorume), ELDYASTI *et al.* (2011) aplicaram os modelos ASM integrados a simuladores comerciais na modelagem de um biorreator de leiteo fluidizado circulante. As simulações apresentaram boa correlação, predizendo com conformidade vários parâmetros inerentes ao processo, como teor de matéria orgânica, sólidos e nutrientes.

PÉREZ *et al.* (2005) buscaram apresentar uma modelagem simplificada para nitrificação em um sistema com biofilmes comparando com simulações realizadas em plataformas comerciais. O modelo em estado estacionário apresentou boa correlação quando comparado a modelos mais complexos.

2.4.2. Modelagem de sistemas MBBR

Aliada a estudos preliminares em plantas de escala reduzida, a modelagem de sistemas MBBR é uma ferramenta extremamente útil na aplicação dessa tecnologia. Todavia, fatores como a existência e interação entre múltiplas fases, formas de biomassa e resistências difusionais, tornam a modelagem de sistemas MBBR um trabalho desafiador para os engenheiros de processo (LEYVA-DÍAZ *et al.*, 2013).

Quando comparados aos trabalhos experimentais, os estudos teóricos envolvendo sistemas MBBR, em especial os de caráter computacional, são mais restritos. Em geral estes trabalhos tratam da modelagem matemática destes reatores,

diferindo quanto aos aspectos analisados, às hipóteses adotadas e suas equações fundamentais, o que afeta, conseqüentemente, a complexidade do modelo.

HVALA *et al.* (2002) utilizaram o modelo ASM2 para avaliar o comportamento de um MBBR em escala piloto a fim de aplicá-lo posteriormente em um processo de lodos ativados já existente em uma planta industrial. O modelo foi calibrado com os dados experimentais para parâmetros cinéticos, estequiométricos e difusivos, cujas simulações apresentaram um elevado grau de conformidade em termos de eficiência de nitrificação.

PLATTES *et al.* (2006) estudaram o comportamento dinâmico de um MBBR através do modelo ASM1 para os processos de remoção de matéria orgânica e nitrificação. Embora a validação do modelo não tenha se mostrado suficientemente satisfatória, o estudo permitiu descrever a tendência dos compostos nitrogenados, demonstrando a boa adaptabilidade de modelos empregados para lodos ativados em sistemas com biofilme.

O estudo proposto anteriormente foi aprimorado no trabalho de PLATTES *et al.* (2008) cujo modelo passou a contemplar também a atuação da biomassa suspensa na degradação dos poluentes. Embora o estudo continue considerando o consumo de poluentes pela biomassa imobilizada, ele negligencia a estrutura do biofilme. Ambos os estudos admitiram os fenômenos de adesão e desprendimento, cujos respectivos parâmetros foram estimados com dados experimentais de sólidos no biofilme e concentrações de amônio e nitrato no efluente de uma planta piloto.

LIN (2008) propôs um modelo para o processo composto por dois reatores com biofilme em série operando na remoção de nitrogênio e matéria orgânica. Em um primeiro reator, de leito fixo, o regime anóxico adotado favorece simultaneamente a desnitrificação e remoção de matéria orgânica. Em seqüência, num segundo reator, um MBBR aerado, ocorre a nitrificação. A modelagem levou em consideração aspectos cinéticos no líquido e no biofilme, sendo este de espessura variável e sujeito ao fenômeno difusional. Os resultados foram comparados com dados experimentais de uma planta piloto mostrando boa conformidade e potencial para aplicação em um processo de maior escala.

MANNINA *et al.* (2011) apresentaram uma proposta de modelo dinâmico de um reator MBBR para tratamento de efluentes, onde a parcela suspensa também é

considerada nas reações. O estudo apresenta um interesse prático, que gira em torno da adaptação de sistemas híbridos em plantas de lodos ativados já existentes. A cinética do modelo é baseada no modelo ASM1 completo, para ambas as frações de biomassa, suspensa e aderida, sendo que nesta foram admitidas reações de ordem zero para o consumo de substratos. Essa simplificação, somada à consideração de estado estacionário para o perfil difusivo, permitiu a obtenção de soluções analíticas para aos perfis de substratos. O desprendimento do biofilme é quantificado proporcionalmente à variação temporal da espessura, cuja composição é uniforme para as diferentes espécies de bactérias.

NOGUEIRA (2013) propôs um modelo dinâmico abrangendo simultaneamente a remoção de matéria orgânica e a nitrificação em um MBBR aeróbio. Foram consideradas reações somente na fase biofilme, cujos poluentes eram alimentados através da fase líquida e o oxigênio através da aeração. Efeitos difusivos ao longo do biofilme foram considerados, gerando um perfil espacial das espécies no mesmo. Foi admitida ainda a existência de frações de bactérias ativas (autotróficas e heterotróficas) e inertes. A dinâmica desses grupos de micro-organismos implica em uma variação temporal na espessura do biofilme.

A Tabela 2.4 relaciona alguns destes trabalhos envolvendo a modelagem e simulação de reatores MBBR e a natureza das abordagens utilizadas em cada estudo.

Tabela 2.4: Principais trabalhos envolvendo a modelagens de sistemas MBBR.

Aspecto	Hvala <i>et al.</i> (2002)	Plattes <i>et al.</i> (2008)	Lin (2008)	Mannina <i>et al.</i> (2011)	Nogueira (2013)
Dinâmica do processo	Dinâmico	Dinâmico	Dinâmico	Dinâmico	Dinâmico
Reação somente no biofilme	Sim	Não	Não	Não	Sim
Transferência de massa externa	Considerada	Negligenciada	Considerada	Negligenciada	Considerada
Remoção de matéria orgânica	Sim	Sim	Sim	Sim	Sim
Nitrificação	Sim	Sim	Sim	Sim	Sim
Desnitrificação	Sim	Sim	Não	Sim	Não
Espessura do biofilme	Variável	Negligenciada	Variável	Variável	Variável
Abordagem do equacionamento no biofilme	Numérica	Numérica	Numérica	Analítica	Numérica
Existência da fase gasosa	Negligenciada	Negligenciada	Negligenciada	Considerada	Considerada
Validação de dados	Planta piloto	Planta piloto	Planta piloto	Planta piloto	Planta de bancada

No que diz respeito à otimização de sistemas MBBR, a literatura ainda carece bastante de trabalhos específicos neste campo.

Um estudo desenvolvido por ZINATIZADEH e GHAYTOOLI (2015) propôs a modelagem e a otimização de um sistema MBBR operando com dois reatores posicionados em paralelo a fim de investigar a influência do suporte utilizado em cada um, entre outros fatores.

O estudo de otimização buscou avaliar como o teor de oxigênio dissolvido e o TRH afetam a turbidez, a concentração de biomassa, a eficiência de remoção de DQO e de nitrogênio total e de fósforo total. O estudo de otimização se deu pela análise gráfica das superfícies geradas como resposta e das curvas de nível, permitindo encontrar faixas ótimas para operação do sistema estudado.

Um estudo envolvendo análise econômica de sistemas MBBR foi desenvolvido por OLIVEIRA *et al.* (2013). O estudo não envolve propriamente a otimização, ele propõe, no entanto, uma avaliação comparativa para implantação de um sistema MBBR e de um sistema de lodos ativados. Os autores concluem que o processo de lodos ativados é a alternativa mais econômica em locais onde há disponibilidade de área para sua implantação.

Como verificado, embora a literatura apresente um acervo bem amplo de trabalhos envolvendo sistemas MBBR, os estudos que abordam a modelagem de sistemas em múltiplos estágios ainda são bem restritos, o que ainda é mais evidente no que tange a otimização destes sistemas. Diante desta lacuna, o presente trabalho busca oferecer uma contribuição para este campo de estudo, propondo a modelagem matemática e a otimização de sistemas MBBR em múltiplos estágios.

3. METODOLOGIA COMPUTACIONAL

Neste capítulo serão apresentadas as técnicas e hipóteses envolvidas na metodologia aplicada à modelagem e otimização dos sistemas MBBR propostos. Estes sistemas são constituídos unicamente de reatores, ou seja, não serão abordados aspectos relativos a outras tecnologias de tratamento, como decantadores, filtros, etc. Tais reatores podem operar em regime aeróbio, anóxico ou anaeróbio, cujos fenômenos envolvidos em cada regime podem ser tratados de forma bem distinta.

3.1. MODELAGEM DO SISTEMA

Uma vez definido o sistema a ser modelado, é necessário definir quais fenômenos exercem influência significativa neste sistema a ponto de serem admitidos no modelo. A experiência, atrelada à observação experimental de processos com potencial aplicação para validação dos dados, pode ser útil na escolha destes fenômenos. De uma forma mais abrangente, os fenômenos a serem considerados pelo modelo são aqueles já apresentados no item 2.4, que englobam:

- Fluxo advectivo dos constituintes do efluente;
- Consumo de substrato pela biomassa suspensa e aderida;
- Crescimento e decaimento das espécies microbianas;
- Transferência de massa entre as fases presentes (gás, líquido, sólido, etc);
- Difusão ao longo do biofilme;
- Hidrólise de material particulado.

Mais detalhadamente estes e outros fenômenos são apresentados no item a seguir, que relaciona algumas premissas do modelo, cuja finalidade é tornar a etapa de modelagem praticável, permitindo ainda descrever com certa fidelidade os fenômenos envolvidos no processo proposto.

3.1.1. Premissas adotadas

O desenvolvimento de qualquer modelo matemático requer o levantamento de hipóteses que fundamentarão a escolha dos modelos mais apropriados para descrever os fenômenos admitidos. As principais hipóteses adotadas para a modelagem são elencadas a seguir:

Quanto à natureza do modelo foram consideradas as seguintes hipóteses:

- Hipótese 1:** O modelo se comporta de forma dinâmica;
- Hipótese 2:** Existência de três fases: gás (ar), líquido (efluente) e sólido (biofilme);
- Hipótese 3:** Tanto a fase líquida quanto a fase gás são perfeitamente misturadas;
- Hipótese 4:** A entrada dos compostos dissolvidos no sistema ocorre pelo fluxo advectivo do efluente e da aeração (quando existente);
- Hipótese 5:** As reações ocorrem nas fases líquida e biofilme;
- Hipótese 6:** Existência de uma camada limite na superfície do biofilme;
- Hipótese 7:** A geometria do biofilme é tratada como plana;
- Hipótese 8:** A concentração das espécies varia somente na direção normal ao suporte, tanto no biofilme, como na camada limite;
- Hipótese 9:** Coexistência de múltiplas classes de biomassa no biofilme;
- Hipótese 10:** A estrutura do biofilme é tratada como homogênea;
- Hipótese 11:** A difusão dos compostos dissolvidos no biofilme é representada pela lei de Fick;
- Hipótese 12:** A cinética das reações é representada por modelos baseado nas estruturas de Monod;
- Hipótese 13:** Etapa de nitrificação ocorre em apenas uma etapa (oxidação direta do amônio a nitrato);
- Hipótese 14:** Etapa de desnitrificação ocorre em apenas uma etapa (redução direta do nitrato a nitrogênio gasoso);
- Hipótese 15:** A quantificação da matéria orgânica é dada em termos de DQO;
- Hipótese 16:** O crescimento da biomassa aderida conduz ao aumento da espessura do biofilme, ao passo que a sua redução ocorre pela contribuição da hidrólise e de um processo erosivo. Sendo assim, a espessura da camada de biofilme é tratada como variável;
- Hipótese 17:** Existência de um processo de inativação de bactérias no biofilme e na fase líquida, que contribui para o crescimento de duas parcelas de biomassa: uma inativa e uma lentamente biodegradável (hidrolisável);
- Hipótese 18:** A hidrólise da matéria lentamente biodegradável contribui para o decaimento desta parcela da biomassa e crescimento de DQO solúvel e amônio no sistema;
- Hipótese 19:** Não há acúmulo na fase gás;

Hipótese 20: Efeitos de pH e temperatura desprezíveis.

A natureza transiente resultante da primeira hipótese é útil na previsão do comportamento dinâmico dos fenômenos envolvidos no modelo, como o tempo necessário para alcançar um nível satisfatório de remoção ou de reestabelecimento do processo diante de alguma perturbação.

A Hipótese 2 contempla a existência de três seções: ar, efluente e biofilme, desconsiderando a presença do suporte e material particulado nos fenômenos envolvidos. Os volumes da fase gasosa e da fase sólida são insignificantes quando comparados ao volume de líquido. A Figura 3.1 apresenta uma esquematização das três fases e o caminho percorrido pelos fluxos mássicos em cada uma das fases do sistema.

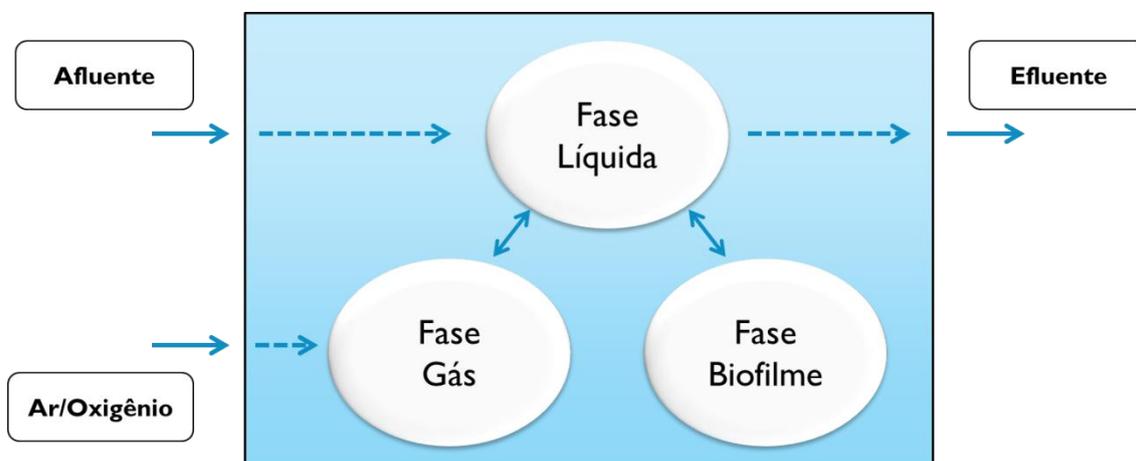


Figura 3.1: Fases envolvidas no modelo matemático e seus respectivos fluxos (NOGUEIRA, 2013).

Dado o grau de agitação intenso no interior do reator, a hipótese de mistura perfeita é razoável para ambas as fases fluidas, como previsto na Hipótese 3. Tal suposição não pode ser admitida para a fase biofilme, cuja variação espacial é considerada para os compostos dissolvidos.

A Hipótese 4 limita a entrada de componentes dissolvidos no sistema apenas pela entrada de efluente ou pela aeração. Contudo, a formação desses componentes pode ocorrer no interior no reator, como é o caso do nitrato pelo processo nitrificante ou ainda da DQO e amônio pela hidrólise de material particulado (Hipótese 18).

A ocorrência de reações metabólicas é admitida tanto na fase líquida, pela matéria particulada suspensa, quanto no biofilme pela biomassa que o compõe. Essa

premissa, descrita pela Hipótese 5 confere uma característica híbrida ao sistema MBBR modelado

Embora se considere um alto grau de agitação no sistema, a resistência à transferência de massa surgida entre o biofilme e a fase líquida é comum nesses tipos de sistema, sendo razoável a suposição de uma camada limite, como previsto na Hipótese 6. As simplificações admitidas para retratar um comportamento unidimensional, conforme visto na Hipótese 8 são razoáveis diante da premissa da Hipótese 7, a qual é adotada devido à complexidade de descrever matematicamente as reais geometrias dos suportes. O esquema da Figura 2.8 relaciona estas hipóteses.

O conhecimento acerca de fenômenos ocorridos em geometrias pré-estabelecidas juntamente com a área superficial disponível para crescimento da biomassa nos suportes torna viável essa consideração, a qual foi aplicada com sucesso nos trabalhos de LIN (2008) e NOGUEIRA (2013).

A Hipótese 9 admite a existência de espécies distintas de biomassa na fase biofilme, desde parcelas ativas contendo bactérias heterotróficas e autotróficas até parcelas inativas de bactérias hidrolisáveis e inertes. No entanto, diferentemente do considerado para as espécies dissolvidas, a quantidade de biomassa não varia espacialmente no filme, ou seja, não há estratificação do mesmo, como admitido na Hipótese 10.

A variação espacial admitida no biofilme conduz a dois fenômenos simultâneos para os compostos dissolvidos nesta fase, um difusivo e um reativo. A utilização da lei de Fick é plausível para representar os fenômenos difusivos mássicos, como adotado na Hipótese 11, ao passo que a cinética das reações, retratada na Hipótese 12, se baseia na estrutura de Monod, cujas taxas admitem limitações de dois substratos (e termo inibitório, quando pertinente). A mesma cinética é adotada para a fase líquida.

As simplificações feitas nas hipóteses 13 e 14 viabilizam o estudo das espécies através da cinética adotada, admitindo as conversões em uma única etapa, ignorando a formação de intermediários. A quantificação da matéria orgânica no reator em termos de DQO provê uma assimilação aceitável deste substrato, como previsto na Hipótese 15.

A Hipótese 16 contempla a variação na espessura do biofilme devido ao processo de crescimento microbiano e de um processo de desprendimento. A inativação

de bactérias, prevista na Hipótese 17, não afeta a espessura do biofilme, contribuindo apenas na composição das parcelas inativas (inerte e hidrolisável). A existência da porção hidrolisável requer, por sua vez, uma relação adequada para sua conversão em componentes solúveis, conforme presumido na Hipótese 18.

Pela Hipótese 20, os efeitos de alterações no pH ou temperatura no sistema não interferem em quaisquer dos fenômenos considerados, haja vista que a variação de temperatura ocorre em uma faixa bem restrita e o pH nos reatores é bem controlado. A partir desta e das demais premissas, o equacionamento do sistema é viabilizado, o qual é facilitado sobremaneira com as simplificações adotadas.

3.1.2. Equacionamento

Baseando-se na premissa adotada para a existência de três fases no sistema, o equacionamento do modelo é apresentado para cada uma dessas fases (gasosa, líquida e biofilme) como segue. É também apresentado o modelo cinético utilizado nas taxas que ocorrem tanto na fase líquida quanto na fase biofilme.

3.1.2.1. Fase gasosa

A fase gasosa é alimentada pela injeção de ar no reator e contempla apenas o oxigênio. Como o acúmulo dessa fase no sistema não é considerado, o modelo, de natureza algébrica, é representado pela Equação (3.1).

$$Q_{ar} (C_{O_2,ent}^G - C_{O_2}^G) = k_L V (C_{O_2,eq}^L - C_{O_2}^L) \quad (3.1)$$

A premissa de não-acúmulo na fase gasosa torna a igualdade da Equação (3.1) válida, onde o termo à esquerda representa o balanço mássico entre a entrada e saída de oxigênio nesta fase, e o da direita, a transferência de massa para a fase líquida. O termo k_L incorpora a área superficial de transferência entre as fases gás e líquido.

A concentração de oxigênio na fase gás pode ser obtida pelo rearranjo da (3.1), fornecendo a Equação (3.2).

$$C_{O_2}^G = C_{O_2,ent}^G - \frac{k_L V (C_{O_2,eq}^L - C_{O_2}^L)}{Q_{ar}} \quad (3.2)$$

Considerando que a fase gasosa se comporta de forma ideal, a concentração de oxigênio à entrada pode ser calculada conforme representado na Equação (3.3).

$$C_{O_2,ent}^G = \frac{P M M_{O_2} x_{O_2}}{R T} \quad (3.3)$$

A concentração de equilíbrio entre a fase líquida e gás ($C_{O_2,eq}^L$) é dada pela Equação (3.4), cujo coeficiente de equilíbrio (K_{EQ}) pode ser calculado através da Equação (3.5). A concentração de saturação de oxigênio na fase líquida (C_m) é descrita pela Equação (3.6), a qual considera um meio aquoso diluído, sendo função somente da temperatura ambiente e uma corrente de alimentação de ar, $x_{O_2} = 0,21$ (LONGHI *et al.*, 2004).

$$C_{O_2,eq}^L = K_{EQ} C_{O_2}^G \quad (3.4)$$

$$K_{eq} = \frac{C_m}{C_{O_2,ent}^G} \quad (3.5)$$

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

Como já comentado anteriormente e corroborado pelo equacionamento, não há transferência de massa direta de oxigênio da fase gasosa para a fase biofilme. A transferência ocorre da fase gasosa para a fase líquida e posteriormente para a fase biofilme, cujos respectivos modelos são apresentados nos itens subsequentes.

3.1.2.2. Fase líquida

A fase líquida contempla duas classes de componentes, os dissolvidos e os particulados. A alimentação desses compostos ocorre através da entrada de efluente no reator e da transferência a partir da fase gasosa ou da fase biofilme.

Os compostos dissolvidos integrantes da fase líquida são oxigênio, DQO, amônio e nitrato, ao passo que os compostos particulados são representados pelas classes de biomassa ativa (heterotrófica e autotrófica) e inativa (inerte e hidrolisável). O acúmulo de oxigênio no sistema é dado pela Equação (3.7).

$$\begin{aligned} \frac{dC_{O_2}^L}{dt} = & \frac{Q_{ef}}{V} (C_{O_2,ent}^L - C_{O_2}^L) - k_{O_2} \frac{A}{V} (C_{O_2}^L - C_{O_2}^B|_{z=L}) \\ & + k_L (C_{O_2,eq}^L - C_{O_2}^L) - r_{O_2}^L \end{aligned} \quad (3.7)$$

Na equação, o primeiro termo descreve o fenômeno advectivo de efluente no reator. O segundo e terceiro termos equivalem à transferência de massa de oxigênio, um para a fase biofilme e outro proveniente da fase gasosa, respectivamente. O último termo representa a taxa global de consumo de oxigênio no meio líquido, que dependerá do regime operacional de cada reator. Para os demais componentes dissolvidos, o balanço é representado pela Equação (3.8):

$$\frac{dC_i^L}{dt} = \frac{Q_{ef}}{V} (C_{i,ent}^L - C_i^L) - k_i \frac{A}{V} (C_i^L - C_i^B|_{z=L}) - r_i^L \quad (3.8)$$

De forma similar à Equação (3.7), a equação apresenta a contribuição dos termos relativos à advecção, transferência de massa e reação, respectivamente, sendo a transferência de massa apenas entre as fases líquida e biofilme.

O balanço para os compostos particulados na fase líquida é apresentado na Equação (3.9), cujo acúmulo de uma determinada classe de biomassa corresponde a três parcelas distintas, conforme segue.

$$\frac{dX_i^L}{dt} = \frac{Q_{ef}}{V} (X_{i,ent}^L - X_i^L) + \frac{A}{V} b_s L X_i^B f_i + r_i^L \quad (3.9)$$

O primeiro termo trata do balanço advectivo na fase líquida, o segundo corresponde ao incremento de material particulado pelo desprendimento de sua respectiva espécie da parcela aderida e o último consiste no crescimento de biomassa suspensa pelas respectivas equações de taxa.

O somatório de todas as espécies suspensas (X_T) corresponde ao teor de SST e pode ser escrito matematicamente pela Equação (3.10).

$$X_T = X_H^L + X_A^L + X_S^L + X_I^L \quad (3.10)$$

3.1.2.3. Fase biofilme

O equacionamento inerente ao biofilme contempla maior complexidade quando comparado às demais fases. Esse agravante surge principalmente devido à distribuição espacial existente no biofilme e à variação da espessura do mesmo ao longo do tempo, que conduzem a um modelo mais rigoroso.

Quanto aos compostos dissolvidos, uma vez na interface líquido-biofilme, eles penetram no biofilme sujeitos a dois fenômenos simultâneos: difusão e reação. O balanço para as espécies dissolvidas no biofilme é descrito na Equação (3.11).

$$\frac{\partial C_i^B}{\partial t} = D_i \frac{\partial^2 C_i^B}{\partial z^2} - r_i^B \quad (3.11)$$

Na equação, o acúmulo do substrato i , é equivalente a dois termos distintos. O primeiro referente ao fenômeno difusivo é descrito pela Lei de Fick na forma unidimensional. O segundo termo diz respeito aos fenômenos reativos inerentes ao consumo de substratos e formação de produtos.

As condições de contorno necessárias para a resolução do sistema de equações diferenciais são apresentadas nas Equações (3.12) e (3.13), que tratam, respectivamente, das condições na fronteira entre o biofilme e o suporte ($z = 0$) e na interface líquido-biofilme ($z = L$).

$$\left(\frac{dC_i^B}{dz} \right)_{z=0} = 0 \quad (3.12)$$

$$\left(\frac{dC_i^B}{dz} \right)_{z=L} = \frac{k_i}{D_i} (C_i^L - C_i^B|_{z=L}) \quad (3.13)$$

A primeira condição é obtida ao se considerar que não há fluxo dos componentes através do suporte, enquanto a segunda condição corresponde ao fluxo do componente na fronteira do biofilme dado pela transferência de massa através da camada limite.

No que diz respeito ao material particulado, o equacionamento na fase biofilme é tratado com mais rigor, pois o crescimento da biomassa está diretamente relacionado com a variação da espessura do biofilme. O balanço de massa para uma determinada classe de bactérias no biofilme é dado pela Equação (3.14).

$$\frac{dm_i^B}{dt} = A \int_0^L r_i^B dz - A b_S L X_i^B f_i \quad (3.14)$$

O acúmulo da espécie bacteriana é dado pela contribuição de um termo cinético, que corresponde à integral de crescimento dessa espécie e um termo que descreve o desprendimento de micro-organismos do biofilme.

Partindo da premissa de um crescimento em geometria planar para o biofilme, a concentração média de determinada fração de biomassa pode ser representada pela Equação (3.15).

$$X_i^B = \frac{m_i^B}{V^B} = \frac{m_i^B}{A L} \quad (3.15)$$

A partir da premissa admitida de uma estrutura homogênea para o biofilme, é razoável considerar sua massa específica constante. Desta forma, essa grandeza pode ser definida como o somatório das parcelas de bactérias existentes no biofilme, conforme mostrado na Equação (3.16). Alternativamente, cada parcela da biomassa pode ser representada pela sua fração no biofilme, como relaciona a Equação (3.17).

$$\rho = \sum_i X_i^B \quad (3.16)$$

$$f_i = \frac{X_i^B}{\rho} \quad (3.17)$$

Ao substituir a Equação (3.15) na Equação (3.17) e posteriormente na Equação (3.14), se obtém a Equação (3.18), cuja derivação em ambas as variáveis e manipulação apropriada conduz à Equação (3.19). Essa equação corresponde ao balanço para cada fração da biomassa.

$$\rho A \frac{d(L f_i)}{dt} = A \int_0^L r_i^B dz - \rho A b_S L f_i^2 \quad (3.18)$$

$$\frac{df_i}{dt} = \frac{1}{\rho L} \int_0^L r_i^B dz - b_S f_i^2 - \frac{f_i}{L} \frac{dL}{dt} \quad (3.19)$$

Haja vista que o acúmulo de biomassa influencia diretamente a espessura do biofilme, essas variáveis podem ser relacionadas a partir do somatório das taxas mássicas, cuja ideia inicial é apresentada na Equação (3.20).

$$\frac{d}{dt} \sum_i m_i = A \int_0^L \sum_i r_i^B dz - A b_S L \sum_i f_i X_i^B \quad (3.20)$$

Ao substituir as Equações (3.15) e (3.17) na Equação (3.20), a mesma pode ser reescrita sob a forma da Equação (3.21). A respectiva manipulação desta equação permite chegar à Equação (3.22), que descreve o comportamento dinâmico da espessura do biofilme.

$$\rho A \frac{d}{dt} \left(L \sum_i f_i \right) = A \int_0^L \sum_i r_i^B dz - \rho A b_S L \sum_i f_i^2 \quad (3.21)$$

$$\frac{dL}{dt} = \frac{1}{\rho} \int_0^L \sum_i r_i^B dz - b_S L \sum_i f_i^2 \quad (3.22)$$

Tendo em vista que a contribuição das taxas de inativação das bactérias ativas é equivalente à contribuição das taxas de crescimento das bactérias inativas, o termo cinético no somatório da Equação (3.22) pode ser simplificado para admitir somente as taxas de crescimento de bactérias ativas e de hidrólise ($\hat{\mu}_i$), que são as únicas cinéticas que influenciam efetivamente na espessura do biofilme. Essa simplificação é observada na Equação (3.23).

$$\frac{dL}{dt} = \int_0^L \sum_i \hat{\mu}_i^B f_i dz - b_S L \sum_i f_i^2 \quad (3.23)$$

3.1.2.4. Modelo cinético

O modelo cinético adotado é baseado na estrutura do modelo ASM1 com algumas particularidades. A representação completa do modelo é apresentada na matriz estequiométrica da Tabela 3.1, cujas linhas relacionam os processos cinéticos (j) e as colunas, os componentes envolvidos nesses processos (i), os quais podem ser divididos em duas classes principais:

- Componentes dissolvidos (1, 2, 3 e 4);
- Componentes particulados (5, 6, 7 e 8);

No que diz respeito aos processos (j) apresentados no quadro, os seis fenômenos podem ser divididos em:

- Quatro processos de crescimento microbiano (1, 2, 3 e 4), que diferem quanto à espécie de bactérias e ao regime de aeração;
- Dois processos de decaimento microbiano (5 e 6), que diferem quanto à espécie de bactérias;
- Dois processos de hidrólise de material particulado, cuja taxa difere quanto ao regime de aeração (7).

As taxas inerentes a esses processos são apresentadas nas equações abaixo:

$$\sigma_1 = \mu_{H,f} \left(\frac{C_{DQO}}{C_{DQO} + K_{DQO}} \right) \left(\frac{K_{NO}}{C_{NO} + K_{NO}} \right) \left(\frac{K_{O_2,H}}{C_{O_2} + K_{O_2,H}} \right) X_H \quad (3.24)$$

$$\sigma_2 = \mu_{H,a} \left(\frac{C_{DQO}}{C_{DQO} + K_{DQO}} \right) \left(\frac{C_{NO}}{C_{NO} + K_{NO}} \right) \left(\frac{K_{O_2,H}}{C_{O_2} + K_{O_2,H}} \right) X_H \quad (3.25)$$

$$\sigma_3 = \mu_{H,o} \left(\frac{C_{DQO}}{C_{DQO} + K_{DQO}} \right) \left(\frac{C_{O_2}}{C_{O_2} + K_{O_2,H}} \right) X_H \quad (3.26)$$

$$\sigma_4 = \mu_A \left(\frac{C_{NH}}{C_{NH} + K_{NH}} \right) \left(\frac{C_{O_2}}{C_{O_2} + K_{O_2,A}} \right) X_A \quad (3.27)$$

$$\sigma_5 = b_H X_H \quad (3.28)$$

$$\sigma_6 = b_A X_A \quad (3.29)$$

$$\sigma_7 = k_{h,o} \left(\frac{X_S / X_H}{K_X + X_S / X_H} \right) \left(\frac{C_{O_2}}{C_{O_2} + K_{O_2,H}} \right) X_H \quad (3.30)$$

$$\sigma_8 = k_{h,a} \left(\frac{X_S / X_H}{K_X + X_S / X_H} \right) \left(\frac{K_{O_2,H}}{C_{O_2} + K_{O_2,H}} \right) \left(\frac{C_{NO}}{C_{NO} + K_{NO}} \right) X_H \quad (3.31)$$

As taxas de crescimento de heterotróficos nos regimes anaeróbico e anóxico levam em consideração o efeito inibitório causado pela presença de oxigênio e/ou nitrato, pela inserção de um termo correspondente para cada composto.

Tabela 3.1: Matriz estequiométrica utilizada no modelo proposto.

Componente →		<i>i</i>	1	2	3	4	5	6	7	8	Taxa de processo [M.L ⁻³ .T ⁻¹]
<i>j</i>	Processo ↓		C_{DQO}	C_{NH}	C_{NO}	C_{O_2}	X_H	X_A	X_S	X_I	
1	Crescimento anaeróbio de heterotróficos		$-\frac{1}{Y_H}$	$-i_{xf}$			1				σ_1
2	Crescimento anóxico de heterotróficos		$-\frac{1}{Y_H}$	$-i_{xb}$	$-\frac{1-Y_H}{2.86 Y_H}$		1				σ_2
3	Crescimento aeróbio de heterotróficos		$-\frac{1}{Y_H}$	$-i_{xb}$		$-\frac{1-Y_H}{Y_H}$	1				σ_3
4	Crescimento aeróbio de autotróficos			$-i_{xb} - \frac{1}{Y_A}$	$\frac{1}{Y_A}$	$-\frac{4,57-Y_A}{Y_A}$		1			σ_4
5	Decaimento de heterotróficos						-1		$1-f_p$	f_p	σ_5
6	Decaimento de autotróficos							-1	$1-f_p$	f_p	σ_6
7	Hidrólise de matéria particulada		1	i_{xp}					-1		σ_7, σ_8
			Substrato orgânico biodegradável [M(DQO) L ⁻³]	Nitrogênio amoniacal [M(N) L ⁻³]	Nitrato e Nitrito [M(N) L ⁻³]	Oxigênio [M(-DQO) L ⁻³]	Biomassa ativa heterotrófica [M(DQO) L ⁻³]	Biomassa ativa autotrófica [M(DQO) L ⁻³]	Biomassa hidrolisável [M(DQO) L ⁻³]	Biomassa inerte [M(DQO) L ⁻³]	

Apesar da formulação da taxa de hidrólise de material particulado ser global, ela se difere na taxa de processo quanto ao regime operacional em hidrólise aeróbia (σ_7) e anóxica (σ_8).

O somatório de cada taxa de processo multiplicada com seu respectivo coeficiente estequiométrico da matriz irá compor a taxa global para cada componente (r_i), como já mostrado na Equação (2.14). A Figura 3.2 apresenta o fluxo de substratos a partir do modelo cinético adotado, na qual, os fluxos dos substratos nos processos anóxicos e anaeróbios são representados pelas setas pontilhadas e tracejadas, respectivamente.

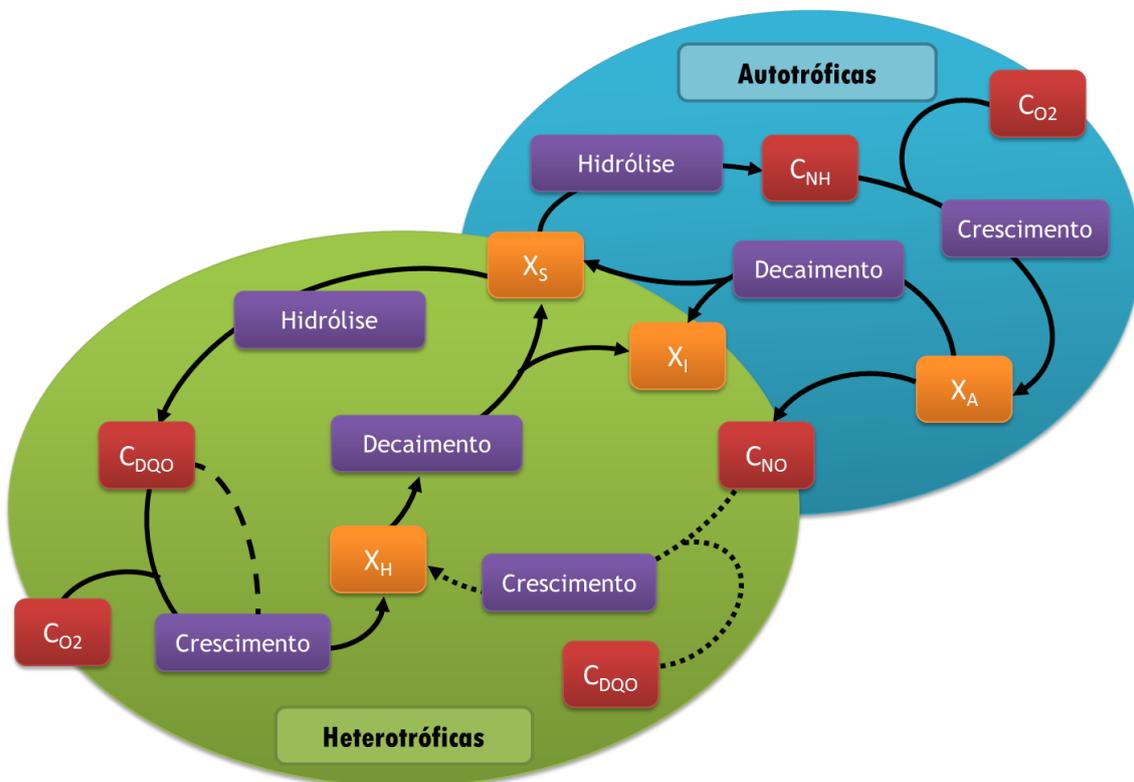


Figura 3.2: Fluxo dos substratos no modelo cinético (adaptado de HENZE *et al.*, 2008).

As principais diferenças entre o modelo aqui apresentado e aquele proposto por NOGUEIRA (2013) dizem respeito à complexidade do modelo cinético e a divisão entre os estágios. Enquanto o modelo de NOGUEIRA (2013) apresenta a modelagem para um MBBR aeróbio, o presente modelo propôs adotar um MBBR anóxico antecedendo a etapa aeróbia, admitindo neste estágio as taxas anóxica e anaeróbia. O modelo aqui proposto admite ainda a existência da fração de biomassa hidrolisável e sua respectiva taxa de hidrólise, além da atuação da matéria suspensa na degradação de poluentes.

3.1.3. Adimensionamento do modelo

A existência de variáveis de diferentes naturezas no modelo acarreta na possibilidade de variações de ordens de grandeza bem distintas, podendo comprometer a eficiência e até a eficácia dos métodos numéricos envolvidos. Visando dirimir esse percalço, um adimensionamento das variáveis de estado é proposto. Este procedimento impõe que tais variáveis fiquem restritas a uma faixa aproximada entre zero e um, facilitando sobremaneira a aplicação das técnicas numéricas no sistema de equações algébricas, diferenciais e integrais.

A primeira variável a ser normalizada é a concentração dos compostos dissolvidos. A concentração destas espécies foi adimensionada em relação às concentrações de referência ($C_{i,ref}$), de acordo com a Equação (3.32).

$$c_i = \frac{C_i}{C_{i,ref}} \quad (3.32)$$

As concentrações de referência foram admitidas como as concentrações na alimentação para oxigênio, matéria orgânica e nitrogênio amoniacal. No caso especial do nitrato, que é formado no meio, foi utilizada como referência a concentração de amônio na alimentação. Analogamente, a concentração de compostos particulados pode ser reescrita na forma adimensional:

$$u_i = \frac{X_i}{X_{i,ref}} \quad (3.33)$$

Outra variável proposta para normalização é a espessura do biofilme, cujo adimensionamento é feito em relação à espessura inicial do filme, como mostrado na Equação (3.34).

$$\varepsilon = \frac{L}{L_0} \quad (3.34)$$

A variável independente espacial foi também adimensionada, tomando como referência a espessura do biofilme, de acordo com a Equação (3.35).

$$x = \frac{z}{L(t)} \quad (3.35)$$

As mudanças aplicadas às variáveis requerem, portanto, que as igualdades representadas pelas Equações (3.36) e (3.37) sejam satisfeitas.

$$\frac{\partial \bullet}{\partial z} = \frac{1}{L} \frac{\partial \bullet}{\partial x} \quad (3.36)$$

$$\frac{\partial^2 \bullet}{\partial z^2} = \frac{1}{L^2} \frac{\partial^2 \bullet}{\partial x^2} \quad (3.37)$$

A mudança na variável independente temporal também é descrita na Equação (3.38), que conduz à condição de igualdade apresentada pela Equação (3.39).

$$t = \tau \quad (3.38)$$

$$\frac{\partial \bullet}{\partial t} = \frac{\partial \bullet}{\partial \tau} - \frac{x}{L} \frac{dL}{d\tau} \frac{\partial \bullet}{\partial x} \quad (3.39)$$

As equações do modelo adimensionado para as concentrações, espessura e variável espacial no biofilme são apresentadas no Apêndice A – Equações Adimensionadas.

3.1.4. Técnicas numéricas utilizadas

A resolução dos modelos apresentados é viabilizada pela simulação computacional e requer, naturalmente, técnicas numéricas apropriadas para lidar com o sistema de equações que descrevem o modelo. O modelo é composto por equações de diversas naturezas, entre elas:

- Equações algébricas;
- Equações diferenciais ordinárias;
- Equações diferenciais parciais;
- Equações íntegro-diferenciais.

O modelo descrito foi implementado no *software* EMSO (sigla em inglês de *Environment for Modeling, Simulation, and Optimization*) (SOARES e SECCHI, 2013), software de caráter acadêmico que disponibiliza técnicas e ferramentas para modelagem, simulação, otimização, entre outras utilidades.

3.1.4.1. Resolução do sistema algébrico e diferencial

Para a integração numérica das equações diferenciais do modelo foi utilizado o algoritmo DASSLC (SECCHI, 2014), voltado para a resolução de sistemas de equações algébrico-diferenciais (DAE) de índice elevado.

Para a resolução de sistemas de equações algébricas não lineares (NLA), foi utilizado o pacote SUNDIALS (abreviação em inglês para *SU*ite of *Nonlinear and Differential/ALgebraic equation Solvers*) (HINDMARSH *et al.*, 2005), que agrupa os algoritmos CVODE, IDA, KINSOL e suas variantes.

3.1.4.2. Resolução do sistema distribuído

A variação espacial ao longo do biofilme é descrita por equações diferenciais parciais, as quais devem ser discretizadas para permitir a implementação no software sob a forma de um conjunto de equações diferenciais ordinárias no tempo. A técnica escolhida para discretização foi o método de aproximação polinomial.

A aplicação do método consiste em aproximar o perfil da concentração dos compostos (variável dependente) ao longo do biofilme por um polinômio de grau $n + 1$, representado pelos interpoladores de Lagrange $l_j(x)$, através da Equação (3.40).

$$c(x, \tau) \cong c^{n+1}(x, \tau) = \sum_{j=0}^{n+1} l_j(x) c_j(\tau) \quad (3.40)$$

O método requer a determinação de pontos no intervalo da variável espacial, também chamados de pontos nodais, a partir dos quais a concentração é aproximada, através da interpolação polinomial. Esse procedimento permite obter matrizes que representam a primeira e segunda derivadas da concentração em todos os pontos nodais, as quais permitirão determinar a equação do resíduo da aproximação.

Ao efetuar a substituição da aproximação descrita na Equação (3.40) e suas respectivas derivadas nas equações a serem resolvidas, se obtém a expressão do resíduo da aproximação para ser resolvido de forma ponderada com um método apropriado. A Equação (3.41) apresenta a forma assumida pelo resíduo para a equação das concentrações.

$$R(x, \tau) = \frac{\partial c^{n+1}}{\partial \tau} - \frac{x}{\varepsilon} \frac{d\varepsilon}{d\tau} \frac{\partial c^{n+1}}{\partial x} + \frac{D_i}{(\varepsilon L)^2} \frac{\partial^2 c^{n+1}}{\partial x^2} + \frac{r_i(c^{n+1})}{C_{ref}} \quad (3.41)$$

Estes resíduos podem ser quantificados de forma global fazendo uso do método dos momentos, gerando integrais da forma descrita na Equação (3.42). Essa equação deve ser anulada para os n primeiros momentos $j = 1, 2, \dots, n$.

$$R_j(x, \tau) = \int_0^1 x^{j-1} R(x, \tau) dx \equiv 0 \quad (3.42)$$

O método, como descrito, gera um sistema de equações algébrico-diferenciais, cujas incógnitas são os valores concentração nos pontos nodais escolhidos (valores da variável espacial). Desse modo, a solução do sistema fica por conta do algoritmo integrador.

A aplicação do método no EMSO foi viabilizada pelo *plugin* OCFEM, o qual requer o fornecimento da quantidade de pontos internos, quais extremidades são usadas como pontos nodais e os valores de α e β para a obtenção do polinômio de Jacobi (VILLADSEN, 1978). A quantidade de pontos internos foi determinada através da análise da convergência da malha de discretização e os valores adotados para os parâmetros α e β são igualmente zero.

Como se deseja obter dados das concentrações não somente nos pontos nodais, mas também em pontos intermediários, foi utilizada uma interpolação com o polinômio de Lagrange, pelo qual foi possível obter informações em 20 pontos internos do biofilme.

3.1.4.3. Resolução das integrais

A resolução das integrais, tanto as de crescimento bacteriano presentes no modelo, como aquelas resultantes do método de aproximação polinomial (Equação (3.42)), podem ser aproximadas numericamente por um método da quadratura adequado. O método adotado foi o de quadratura de Gauss, que busca obter uma aproximação da integral definida de $y(x)$ ao longo do domínio normalizado do problema por um número finito e arbitrário de avaliações de $f(x)$.

$$I = \int_0^1 y(x)dx \cong \sum_{i=ni}^{nf} w_i y(x_i) \quad (3.43)$$

Na Equação (3.43), x_i e w_i representam as abscissas e os pesos da quadratura, respectivamente. Para as integrais deste trabalho são consideradas as duas extremidades do intervalo normalizado, sendo assim, a variante do método de quadratura correspondente é o de Gauss-Lobatto (VILLADSEN, 1978), conforme descrito na Equação (3.44).

$$I = \int_0^1 y(x)dx \approx w_0 y(0) + \sum_{i=1}^N w_i y(x_i) + w_{n+1} y(1) \quad (3.44)$$

3.1.5. Parâmetros do modelo

A maior parte dos parâmetros utilizados no modelo foi obtida inicialmente em trabalhos da literatura envolvendo modelagem de reatores MBBR para tratamento de efluentes. Os parâmetros estão agrupados em quatro seções conforme suas características em: parâmetros cinéticos, estequiométricos, difusivos e demais parâmetros. Os parâmetros relacionados à cinética dos processos estão relacionados na Tabela 3.2.

Tabela 3.2: Parâmetros cinéticos do modelo.

Parâmetro	Unidade	Valor	Referência
μ_f	d^{-1}	3,0	[1]
$\mu_{H,a}$	d^{-1}	3,0	[2]
$\mu_{H,o}$	d^{-1}	3,0	[2]
μ_A	d^{-1}	0,8	[2]
b_H	d^{-1}	0,3	[2]
b_A	d^{-1}	0,2	[2]
$k_{h,a}$	$g X_s (g X_H \cdot d)^{-1}$	3,0	[2]
$k_{h,o}$	$g X_s (g X_H \cdot d)^{-1}$	3,0	[2]
K_{DQO}	$g DQO m^{-3}$	15	[2]
K_{NH}	$g NH_4-N m^{-3}$	1	[2]
K_{NO}	$g NO_3-N m^{-3}$	0,5	[2]

Tabela 3.2: Parâmetros cinéticos do modelo (continuação).

Parâmetro	Unidade	Valor	Referência
$K_{O_2,H}$	$g O_2 m^{-3}$	0,2	[2]
$K_{O_2,A}$	$g O_2 m^{-3}$	0,4	[2]
K_X	$g X_S (g X_H)^{-1}$	0,03	[2]

[1] ABU-ALHAIL e LU (2014); [2] MANNINA *et al.* (2011).

A Tabela 3.3 relaciona os parâmetros estequiométricos do modelo. Todos estes parâmetros são integrantes do modelo cinético.

Tabela 3.3: Parâmetros estequiométricos do modelo.

Parâmetro	Unidade	Valor	Referência
Y_H	$g X_H (g NH_4-N)^{-1}$	0,67	[2]
Y_A	$g X_H (g DQO)^{-1}$	0,24	[2]
i_{xb}	$g N (g DQO)^{-1}$	0,08	[2]
i_{xf}	$g N (g DQO)^{-1}$	0,08	[1]
i_{xs}	$g N (g DQO)^{-1}$	0,06	[2]
f_p	-	0,08	[2]

[1] ABU-ALHAIL e LU (2014); [2] MANNINA *et al.* (2011).

Devido à indisponibilidade dos parâmetros de transferência de massa para todas as espécies, ou ainda às discrepâncias indesejáveis entre valores encontrados, o cálculo para estes parâmetros é proposto a fim de se obter valores com maior conformidade entre si. Com exceção do coeficiente de transferência de massa gás/líquido para o oxigênio (k_L), todos os demais parâmetros foram calculados, cujos valores são apresentados na Tabela 3.4.

Tabela 3.4: Parâmetros de transferência de massa do modelo.

Parâmetro	Unidade	Valor
k_L	d^{-1}	100,0
D_{DQO}	$cm^2 d^{-1}$	0,75
D_{NH}	$cm^2 d^{-1}$	1,275
D_{NO}	$cm^2 d^{-1}$	1,95
D_{O_2}	$cm^2 d^{-1}$	1,65
k_{DQO}	$cm d^{-1}$	75,0

Tabela 3.4: Parâmetros de transferência de massa do modelo (continuação).

Parâmetro	Unidade	Valor
k_{NH}	$cm\ d^{-1}$	170,0
k_{NO}	$cm\ d^{-1}$	260,0
k_{O2}	$cm\ d^{-1}$	220,0

Os coeficientes de transferência de massa interna foram calculados a partir da razão entre a difusividade dos compostos dissolvidos no biofilme (D_i) pela difusividade destes mesmos compostos em água ($D_{i,H2O}$) (GREEN e PERRY, 1997), como proposto no trabalho de (VANGSGAARD, 2013) e apresentado na Equação (3.45).

$$D_i = 0,75 D_{i,H2O} \quad (3.45)$$

A partir dos valores calculados para os coeficientes de transferência de massa interna, os coeficientes de transferência de massa externa foram calculados pela fórmula apresentada na Equação (3.46), que relaciona a difusão interna com a espessura da camada limite (L_E) (HENZE *et al.*, 2008).

$$k_i = \frac{D_i}{L_E} \quad (3.46)$$

A valor adotado para a espessura da camada limite é de 100 μm , valor intermediário à faixa de 20 a 150 μm , sugerida por HENZE *et al.* (2008) para reatores de leito fluidizado. Embora se espera que em reatores agitados mecanicamente a espessura da camada limite seja superior quando comparada a reatores aerados, a princípio se admitiu a mesma espessura para ambos os casos.

O valor descrito para o k_L foi arbitrado em um valor admitido como condizente, bem como os demais parâmetros utilizados no modelo, os quais são agrupados na Tabela 3.5.

Tabela 3.5: Demais parâmetros integrantes do modelo.

Parâmetro	Unidade	Valor
b_S	d^{-1}	0,22
ρ	$kg\ DQO\ m^{-3}$	20,0
L_E	μm	100,0

3.2. CONVERGÊNCIA DA MALHA DE DISCRETIZAÇÃO

Através de uma análise da convergência da malha de discretização é possível verificar o número de pontos de colocação mais adequado para a distribuição espacial no modelo do biofilme. Este número não deve ser tão baixo a ponto de descrever o comportamento espacial de forma inadequada ou tão alto que exija um alto custo computacional.

A convergência foi verificada por meio da simulação do modelo com diferentes números de pontos internos, partindo de 1 (um) ponto até um número de pontos cujo critério convergência fosse atendido. A análise foi realizada comparando-se a resposta de cada simulação com a resposta em uma malha de referência, na qual a convergência do modelo estivesse garantida.

A métrica adotada para comparar as simulações foi a média euclidiana, que avalia a distância entre dois pontos, conforme mostra a Equação (3.47). Neste caso, a medição é feita sobre o desvio entre o valor simulado para o número de pontos ($i_{n,j}$) e o valor de referência ($i_{ref,j}$), onde i representa a variável analisada, n o número de pontos e j os pontos obtidos pela interpolação de Lagrange ao longo do biofilme.

$$d_{i,n} = \sqrt{\sum_{j=1}^{nj} (i_{ref,j} - i_{n,j})^2} \quad (3.47)$$

As variáveis tomadas como referência para a análise de convergência foram as concentrações espaciais dos compostos dissolvidos, ou seja, DQO, amônio, nitrato e oxigênio.

A fim de comparar o efeito da discretização por aproximação polinomial nas variáveis de saída, optou-se por discretizar alternativamente as diferenciais parciais do modelo pelo método de diferenças finitas centrais, cujas diferenciais parciais no interior do biofilme podem ser reescritas através das aproximações das Equações (3.48), (3.49) e (3.50).

$$\left. \frac{\partial C_i^B}{\partial t} \right|_{z=z_j} \approx \frac{dC_{i,j}^B}{dt} \quad (3.48)$$

$$\left. \frac{\partial C_i^B}{\partial z} \right|_{z=z_j} \approx \frac{C_{i,j+1}^B - C_{i,j-1}^B}{2 \Delta L} \quad (3.49)$$

$$\left. \frac{\partial^2 C_i^B}{\partial z^2} \right|_{z=z_j} \approx \frac{C_{i,j+1}^B - 2 C_{i,j}^B + C_{i,j-1}^B}{\Delta L^2} \quad (3.50)$$

Reescrevendo a diferencial parcial na forma ordinária, obtém-se a Equação (3.51):

$$\frac{dC_{i,j}^B}{dt} = D_i \frac{C_{i,j+1}^B - 2 C_{i,j}^B + C_{i,j-1}^B}{\Delta L^2} - r_i^B \quad (3.51)$$

As formas diferenciais nas fronteiras do biofilme para $z = 0$ e $z = L$ são descritas pelas Equações (3.52) e (3.53), respectivamente.

$$\left(\frac{dC_i^B}{dz} \right)_{z=0} \approx \frac{C_{i,1} - C_{i,0}}{\Delta L} \quad (3.52)$$

$$\left(\frac{dC_i^B}{dz} \right)_{z=L} \approx \frac{C_{i,N+1} - C_{i,N}}{\Delta L} \quad (3.53)$$

Reescrevendo tais equações com base nas condições de contorno adotadas, chega-se às Equações (3.54) e (3.55).

$$C_{i,1} = C_{i,0} \quad (3.54)$$

$$\frac{C_{i,N+1} - C_{i,N}}{\Delta L} = \frac{k_i}{D_i} (C_i^L - C_{i,z=L}^B) \quad (3.55)$$

3.3. CALIBRAÇÃO DO MODELO

A calibração do modelo envolve a estimação dos parâmetros utilizados no mesmo, cujo ajuste é feito através de um determinado conjunto de dados experimentais obtidos de um processo real. A confiabilidade do modelo depende do objetivo a que ele se propõe. Para fins teóricos, um ajuste moderado pode ser suficiente, a fim de que os

fenômenos envolvidos no processo possam ser descritos de forma satisfatória, pelo menos qualitativamente.

No entanto, quando o objetivo da calibração do modelo é a implementação ou otimização de um processo real, uma descrição mais acurada dos processos é necessária. O rigor dessa aproximação deve ocorrer desde a fase experimental com a coleta de dados até a etapa de ajuste do modelo (PETERSEN, 2000).

A calibração do modelo proposto abrange três etapas. A primeira etapa consiste na escolha de um conjunto de dados experimentais que seja satisfatório para a calibração do modelo. O segundo passo envolve identificar os parâmetros que exercem mais influência sobre o modelo através de uma análise de sensibilidade, os quais serão ajustados na etapa final, que é a estimativa destes parâmetros.

3.3.1. Configuração experimental proposta

Devido à similaridade com o processo em que se deseja modelar, o estudo adotado para a validação dos dados foi aquele proposto por LIMA (2015). A planta consiste em uma unidade de bancada na configuração de pré-desnitrificação, cujo arranjo experimental é representado no diagrama da Figura 3.3.

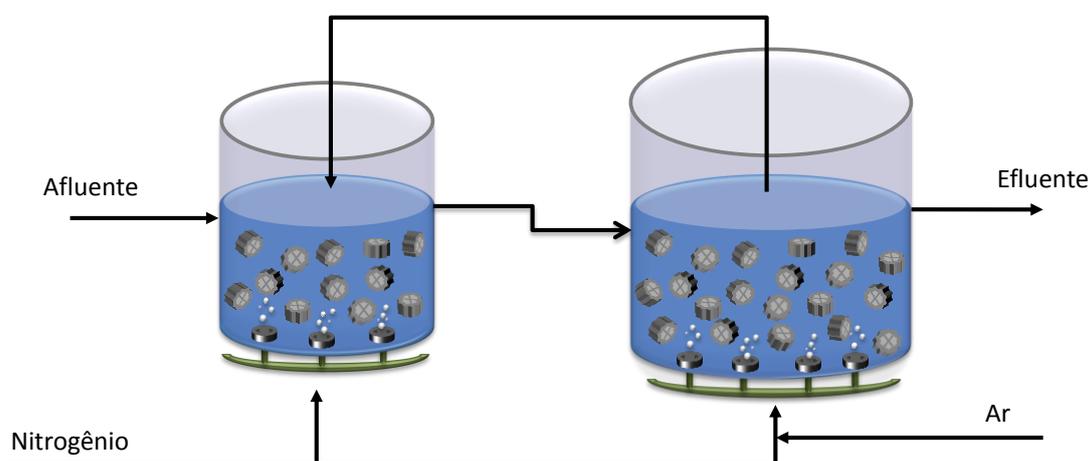


Figura 3.3: Diagrama esquemático da unidade experimental adotada.

No experimento, o afluente composto por uma corrente de efluente sintético alimenta o primeiro reator com volume útil de 1 litro, aqui chamado de $MBBR_1$. Deste compartimento, a corrente segue para o segundo reator ($MBBR_2$), com volume útil de 2 litros.

A injeção de ar no MBBR₂ provê condições aeróbias para este tanque, enquanto o MBBR₁ opera em regime anóxico. Obedecendo à característica do sistema de pré-desnitrificação, um reciclo interno proporciona a recirculação de nitrato para o primeiro reator, sendo que a outra parte da corrente sai do sistema como efluente tratado.

Para este experimento foi utilizada uma razão de reciclo fixa de 400% em relação à vazão de entrada. Os suportes utilizados foram os do tipo K1 com uma área superficial de 500 m².m⁻³, cuja movimentação é provida pela injeção de nitrogênio em ambos os reatores. As características operacionais que foram mantidas fixas no experimento são descritas na Tabela 3.6.

Tabela 3.6: Condições operacionais fixas utilizados no experimento.

Condições do sistema	Unidade	Valor
Volume MBBR ₁	<i>L</i>	1
Volume MBBR ₂	<i>L</i>	2
Fração de enchimento (\emptyset)	-	0,4
Área específica do suporte (K1)	<i>m² m⁻³</i>	500
Concentração de O ₂ – MBBR ₁	<i>mg L⁻¹</i>	~ 0,0
Concentração de O ₂ – MBBR ₂	<i>mg L⁻¹</i>	1,0 - 2,0

Embora a concentração de oxigênio não tenha se mantido fixa no MBBR₂, o desejável é que ela se mantivesse entre 1,0 e 2,0 mg.L⁻¹. Esse controle foi realizado ajustando-se a vazão de ar à entrada do reator, cujos valores não foram documentados. As condições da corrente de entrada mantidas fixas durante os três regimes operacionais adotados são listados na Tabela 3.7.

Tabela 3.7: Condições de entrada fixas utilizados no experimento.

Condições de entrada	Unidade	Valor
Concentração de NH ₄	<i>mgN L⁻¹</i>	80,0
Concentração de NO ₃	<i>mgN L⁻¹</i>	0,0
Concentração de O ₂	<i>mg L⁻¹</i>	0,0
Concentração de X _H	<i>mg L⁻¹</i>	0,0
Concentração de X _A	<i>mg L⁻¹</i>	0,0
Concentração de X _S	<i>mg L⁻¹</i>	0,0
Concentração de X _I	<i>mg L⁻¹</i>	0,0

A Tabela 3.8 apresenta as condições variáveis referentes a três regimes operacionais investigados no estudo.

Tabela 3.8: Regimes operacionais investigados no experimento.

Regimes	DQO ($mg L^{-1}$)	Carga Orgânica Volumétrica ($kgDQO m^{-3} d^{-1}$)	Carga Orgânica Superficial ($gDQO m^{-2} d^{-1}$)
Regime 1	400	0,5	8
Regime 2	800	1,0	16
Regime 3	1200	1,5	24

3.3.2. Análise de sensibilidade

Para viabilizar a etapa de estimação dos parâmetros, é preciso identificar, dentre os diversos parâmetros do modelo, quais exercem mais influência nas variáveis medidas de interesse. A análise de sensibilidade paramétrica consiste em provocar uma perturbação nos parâmetros do modelo a fim de identificar quão influentes e relevantes eles são para o modelo.

A técnica escolhida foi a de perturbação numérica, pela qual um coeficiente de sensibilidade é obtido ($S_{i,j,k}$) através da aplicação de uma perturbação de magnitude conhecida (ψ) em cada um dos parâmetros a ser analisado ($P_{i,j}$). A resposta desta perturbação é avaliada em variáveis de estado consideradas relevantes para o modelo ($y_{j,k}$).

Conceitualmente, o coeficiente de sensibilidade é a derivada da variável (k) em relação ao parâmetro (i), conforme mostrado na Equação (3.56). Como o sistema é avaliado em dois estágios, foram obtidos coeficientes distintos para cada um dos reatores (j).

$$S_{i,j,k} = \frac{\partial y_{k,j}}{\partial P_{i,j}} \quad (3.56)$$

As variáveis de estado selecionadas para a análise foram DQO, concentração de NH_4 e SST na saída de ambos os reatores. Como a diferencial da Equação (3.56) não está imediatamente disponível no modelo, ela pode ser aproximada por diferenças finitas, permitindo chegar à Equação (3.57).

$$\frac{\Delta y_j}{\Delta p_{i,j}} = \frac{y_{k,j}(P_{i,j} + \psi) - y_{k,j}(P_{i,j} - \psi)}{2 \psi} \quad (3.57)$$

Levando em consideração as diferentes magnitudes que os parâmetros podem assumir, uma alternativa normalizada do coeficiente de sensibilidade ($s_{i,j,k}$) pode ser reescrita na forma da Equação (3.58), cujos valores tendem a possuir ordens de grandeza aproximadas.

$$s_{i,j,k} = \frac{\partial \ln y_{k,j}}{\partial \ln P_{i,j}} \cong \frac{P_{i,j}}{y_{k,j}(P_{i,j})} \frac{y_{k,j}(P_{i,j} + \psi) - y_{k,j}(P_{i,j} - \psi)}{2 \psi} \quad (3.58)$$

O procedimento adotado para a obtenção dos coeficientes de sensibilidade se deu através da perturbação de um parâmetro local por vez, a fim de identificar a influência associada a este parâmetro na saída de cada um dos dois estágios. Os parâmetros do modelo adotados inicialmente para a análise de sensibilidade são aqueles descritos no item 3.1.5 ao passo que os parâmetros operacionais adotados foram os utilizados no experimento de LIMA (2015).

A magnitude da perturbação foi de 10% do valor do parâmetro. Valor este suficiente para obter respostas de sensibilidade passíveis de comparação.

3.3.3. Estimação dos parâmetros

Comumente, os parâmetros relativos a sistemas biológicos de tratamento podem ser obtidos por meio de testes em batelada ou estimados em regime contínuo. Devido à disponibilidade de dados de operação em regime contínuo para estimar os parâmetros desejados, esta foi a metodologia adotada para o presente trabalho.

A estimação tem por objetivo a minimização de uma função que possa relacionar os erros existentes entre a resposta do modelo e os valores experimentais obtidos em condições equivalentes. A função adotada foi a de máxima verossimilhança, como relacionado na Equação (3.59).

$$F_{obj} = \sum_i^{NV} \frac{\sum_j^{NE} (y_{i,j}^s - y_{i,j}^e)^2}{\sigma_i^2} \quad (3.59)$$

A função consiste no somatório dos resíduos quadráticos entre valores simulados ($y_{i,j}^s$) e valores experimentais ($y_{i,j}^e$) para um número de experimentos NE e um número de variáveis NV . A ponderação é o inverso da variância do erro de medida. O ajuste paramétrico pelo método da máxima verossimilhança considera erros experimentais normalmente distribuídos, uma premissa de experimentos bem feitos e modelo bem representativo (SCHWAAB e PINTO, 2007).

A estimação de parâmetros de processos biológicos é, frequentemente, uma etapa crítica, pois seu bom desempenho é afetado por diversos fatores. A natureza não linear, típica do modelo biológico, associada à sensibilidade do processo frente a diversos aspectos ambientais confere grande complexidade ao processo de otimização.

Um grande problema encontrado na calibração de modelos como este é a falta de identificabilidade dos parâmetros do modelo: mais do que uma combinação de características do afluente podem fornecer estimações similares para os parâmetros do modelo. Deste modo, obtenção de um conjunto de dados experimentais satisfatório é imprescindível, de modo que seja possível obter aproximações dentro de limites reais (GERNAEY *et al.*, 2004).

A fim de obter estimativas em valores razoáveis descritos na literatura, os limites empregados na otimização dos parâmetros foram fixados conforme descrevem HENZE *et al.* (2000) e MANNINA *et al.* (2011).

3.3.4. Técnicas numéricas utilizadas

Além das técnicas numéricas utilizadas para resolução do sistema íntegro-algébrico-diferencial-parcial, o problema de otimização empregado na estimação dos

parâmetros requer técnicas apropriadas para determinar o mínimo da função objetivo proposta.

A minimização da função objetivo foi realizada por duas etapas de busca. Primeiramente, a utilização de um método de busca global possibilitou encontrar um mínimo no domínio delimitado para o problema, mínimo este que foi utilizado como ponto de partida na etapa posterior para a busca refinada de um mínimo local.

3.3.4.1. Método *DIRECT*

O método utilizado na busca global foi o *DIRECT* (Abreviação do inglês para *D*ividing *R*ECTangles) cujo respectivo algoritmo foi desenvolvido por JONES *et al.* (1993). O método de caráter determinístico e multivariável executa a busca em um espaço normalizado através da divisão do domínio em sucessivos hiperretângulos, cujos centroides serão os pontos locais avaliados (LIU *et al.*, 2015).

O primeiro passo do método é a normalização do domínio, convertendo-o em um hipercubo unitário n-dimensional. O centroide desse espaço será o primeiro ponto de avaliação da função objetivo. A próxima etapa consiste na divisão desse espaço em três hiperretângulos, cujos pontos centrais serão os novos pontos de amostragem. Sistemáticamente, o processo sucessivo de divisão do domínio segue os seguintes passos:

1. Identificar o conjunto I de dimensões com o comprimento lateral máximo, fazendo δ igual a um terço desse valor;
2. Verificar a função nos pontos $c \pm \delta e_i$ para todo $i \in I$, onde c é o centro do retângulo, e_i é o i -ésimo vetor unitário;
3. Dividir o retângulo que contem c ao longo das dimensões I , começando pela dimensão com o menor valor de:

$$w_i = \min\{f(\mathbf{c} + \delta \mathbf{e}_i), f(\mathbf{c} - \delta \mathbf{e}_i)\},$$

dando continuidade à dimensão com o maior valor de w_i .

A Figura 3.4 exemplifica a divisão de um domínio bidimensional hipotético em três etapas a partir do ponto central. Os valores da função para cada ponto analisado são juntamente mostrados.

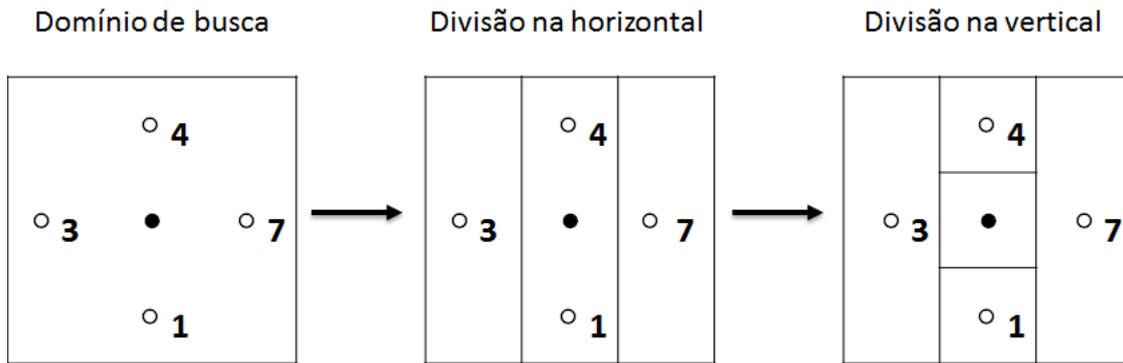


Figura 3.4: Três etapas de divisão em um domínio bidimensional pelo DIRECT.

Por padrão, o algoritmo utiliza uma divisão sucessiva do hipercubo em três partes. Identificado um ponto ótimo, esse espaço que o engloba é dividido e uma nova avaliação é realizada entre os pontos existentes. Segundo JONES *et al.* (1993), para um problema multivariável, o algoritmo adota os seguintes passos:

1. Normalização do espaço de busca para um hipercubo, tornando C_1 o centro deste hipercubo, avaliando a função $f(C_1)$ e atribuindo:
 - a. Mínimo da função: $fmin = f(C_1)$;
 - b. Número de hiperretângulos: $m = 1$;
 - c. Contador de iterações: $t = 0$;
2. Identificar o conjunto S dos hiperretângulos potencialmente ótimos;
3. Selecionar qualquer hiperretângulo $j \in S$;
4. Dividir o hiperretângulo j conforme o procedimento apresentado. Atribuindo:
 - a. O novo valor de $fmin$;
 - b. $m = m + \Delta m$, sendo Δm o número de novos pontos avaliados;
5. Fazer $S = S - \{j\}$, se $S \neq \{\}$ ir para o passo 3.
6. Atribuir $t = t + 1$. Se t for igual a T , parar o algoritmo. Caso contrário, retornar ao passo 2.

A Figura 3.5 mostra esquematicamente como ocorrem as três primeiras iterações do método para um espaço bidimensional.

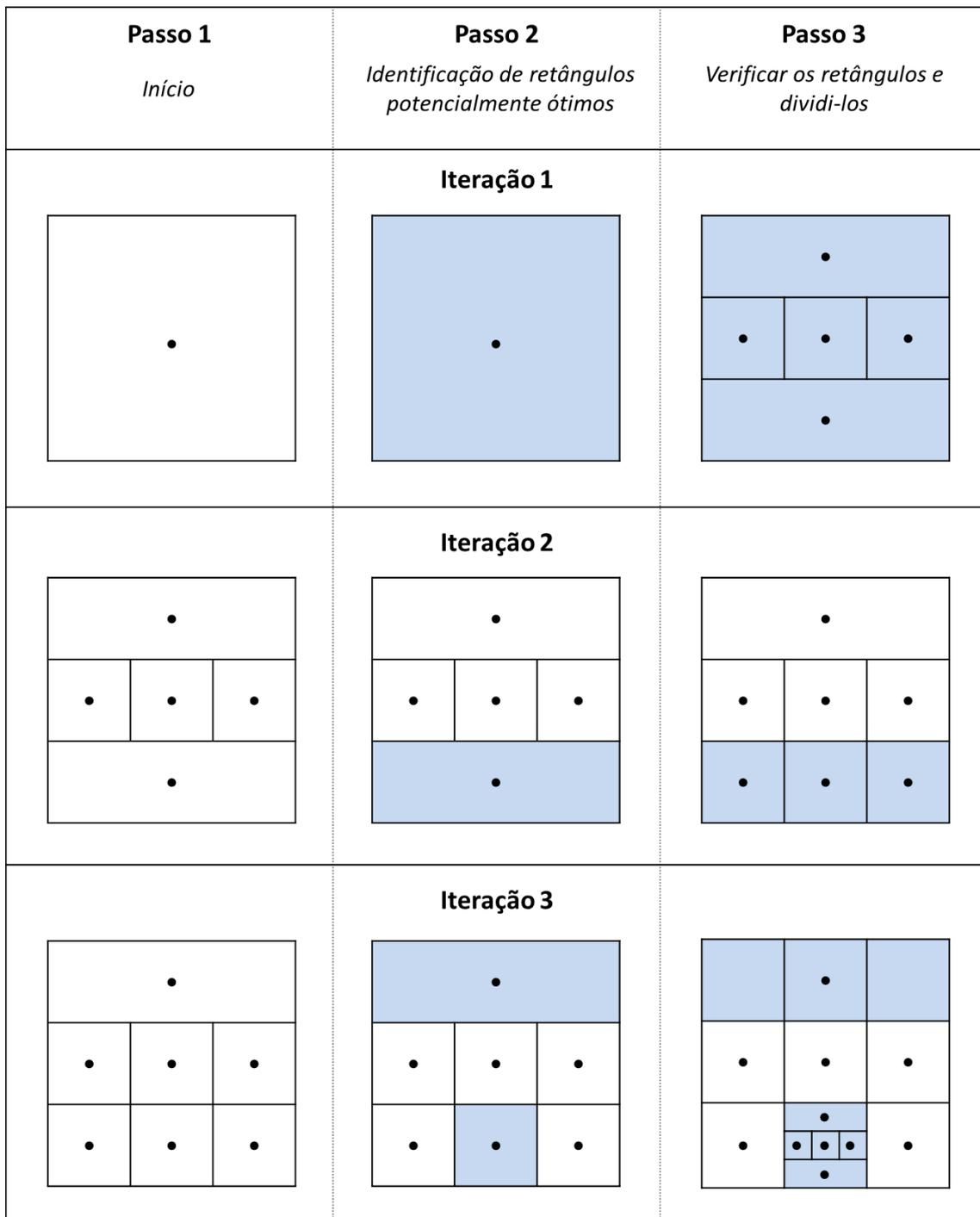


Figura 3.5: Exemplo de três iterações do DIRECT em um espaço bidimensional.

3.3.4.2. Método Complex

O método empregado na etapa de busca local foi o Complex (abreviação do inglês para *Constrained Simplex*), que consiste em um método de busca multivariável baseado na estrutura do método Simplex (BOX, 1965). A estratégia do Simplex para encontrar o mínimo de uma função de dimensão n , é partir de um ponto inicial (x_0)

gerando um poliedro de $n+1$ vértices e avaliando o valor da função objetivo nestes vértices.

O progresso da busca ocorrerá na direção colinear àquela que é definida pelo pior ponto e pelo centroide do poliedro, no sentido oposto. Cada repetição deste passo permite rejeitar o pior ponto avaliado na etapa anterior, permitindo o avanço da busca na direção do ótimo. A Figura 3.6 exemplifica os passos para uma busca em um espaço bidimensional.

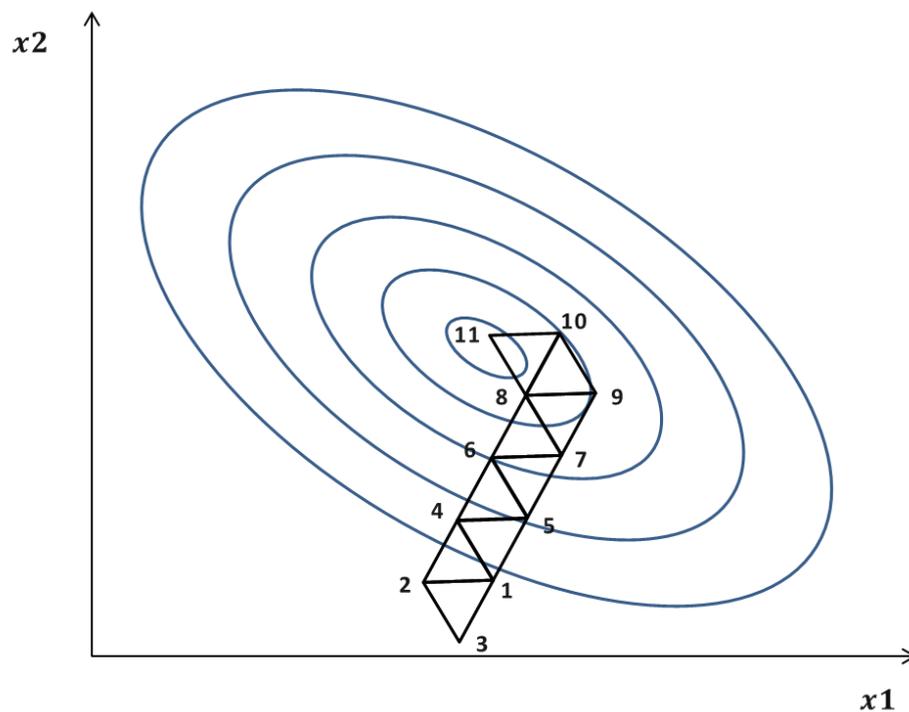


Figura 3.6: Exemplo de sucessão de buscas com o método Simplex.

Apesar da simplicidade do método, uma de suas desvantagens é o baixo grau de refinamento do resultado obtido, haja vista o tamanho fixo dos poliedros criados. Tal problema é contornado no Complex, cujo aperfeiçoamento do método permite gerar poliedros de tamanhos irregulares na busca pelo mínimo de uma função, em contrapartida à regra de avanço rígida do Simplex.

Outra vantagem conferida ao Complex é a possibilidade de obtenção de $p - 1$ vértices para o poliedro a partir do ponto inicial. Esses pontos são obtidos de forma aleatória conforme a fórmula da Equação (3.60).

$$x_i = L + \psi_i[U - L], \quad i = 2, 3, \dots, p \quad (3.60)$$

Em que L e U são vetores que limitam a região de busca, conferindo o caráter restrito do método e ψ_i é uma matriz diagonal de números aleatórios, distribuídos uniformemente no intervalo $[0,1]$. A utilização da matriz caracteriza este método como um método de busca aleatória, que, embora possam ser menos eficientes em algumas aplicações, são alternativas atrativas por sua robustez.

A adição de vértices extras somada à flexibilidade dos poliedros atribuí ao método uma boa acurácia e maior velocidade na busca de direções ótimas. Essa busca pode ocorrer por meio da manipulação do poliedro em quatro possibilidades: Reflexão (típica do Simplex), expansão, contração negativa e contração positiva, conforme exemplifica a Figura 3.7.

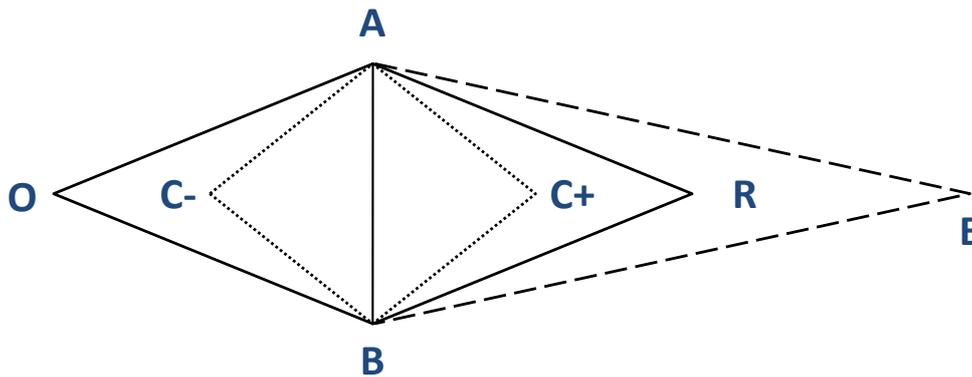


Figura 3.7: Possíveis formas assumidas pelo poliedro na busca por meio do Complex.

Os passos envolvidos no algoritmo Complex são esquematizados de forma simplificada na Figura 3.8.

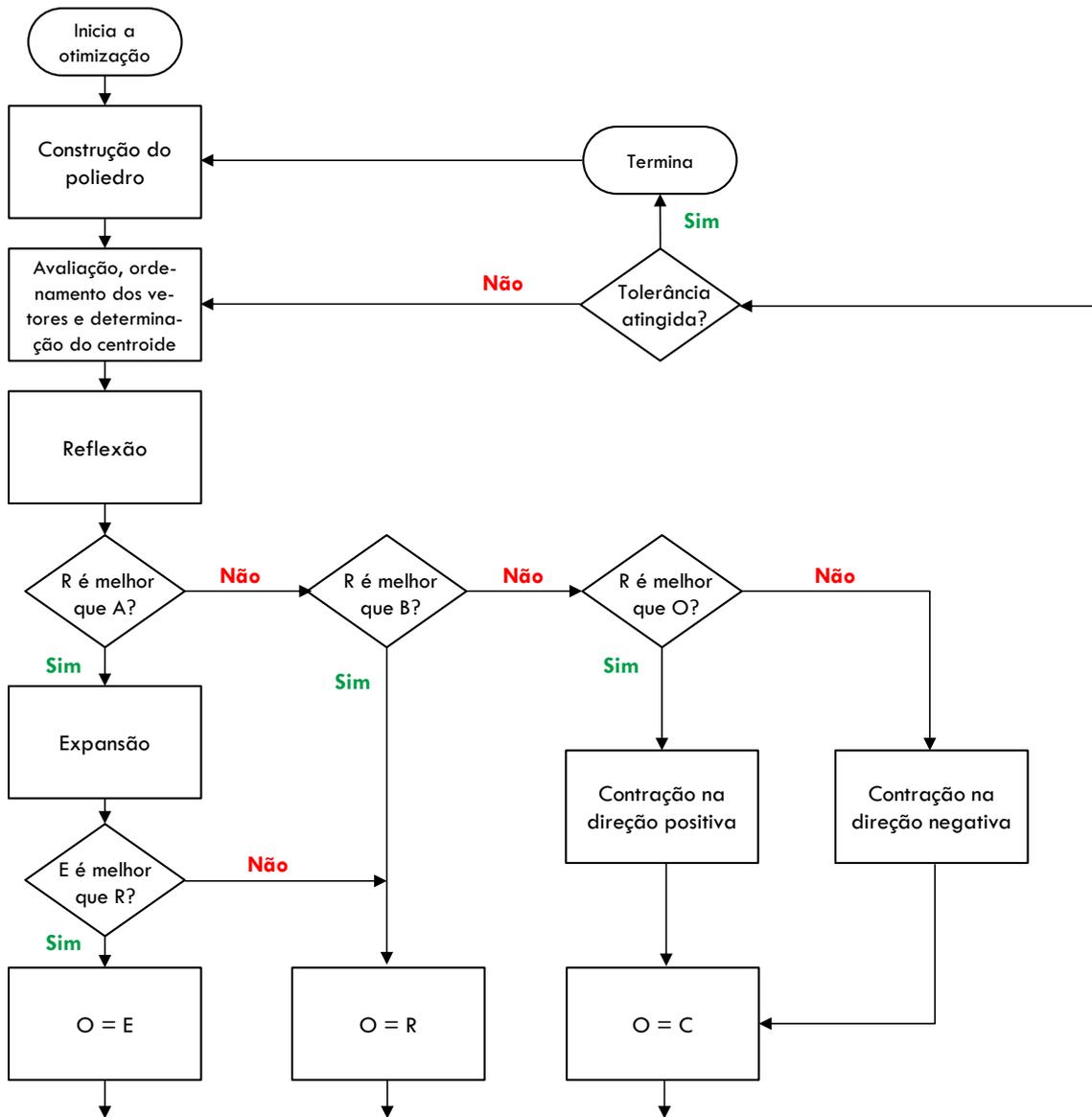


Figura 3.8: Algoritmo simplificado do método Complex (adaptado de DANTZIG, 1963).

3.4. OTIMIZAÇÃO

Com o modelo implementado e validado, uma etapa de otimização foi proposta com o intuito de investigar as condições ótimas de operação do sistema e avaliar como algumas variáveis influenciam seu desempenho.

Uma formulação genérica de um problema de otimização sujeito a restrições de igualdade $h_i(x(u), u)$ e desigualdade $g_j(x(u), u)$ é dada pela Equação (3.61):

$$\begin{aligned} \min_u S(u) \\ \text{sujeito a: } h_i(x(u), u) = 0, j = 1, 2, \dots, m \\ g_j(x(u), u) \leq 0, j = 1, 2, \dots, p \end{aligned} \quad (3.61)$$

Em que S é a função a ser minimizada, m o número de restrições de igualdade e p o número de restrições de desigualdade.

3.4.1. Restrições

Antes de introduzir os casos de otimização propostos, são apresentadas algumas restrições, as quais podem ser admitidas para mais de um dos casos. As restrições limitam a região de busca no processo de otimização, tornando qualquer ponto além de sua fronteira, inviável para o problema.

As restrições adotadas podem ser de caráter operacional, ou seja, governam o funcionamento da planta por alguma limitação de equipamento ou processo. Outro caráter restritivo está associado à legislação inerente ao processo, sendo ditado por normas e diretrizes, predominantemente em aspectos ambientais.

Algumas restrições legais estão relacionadas com as normas ambientais que preveem a especificação dos componentes para despejo. Estas restrições limitam os seus teores na corrente efluente ao processo. O padrão adotado para os teores dos componentes foi aquele estabelecido pelo Instituto Estadual do Ambiente do Estado do Rio de Janeiro (INEA). O teor de amônio é estabelecido na norma técnica NT-202.R-10, que prevê critérios e padrões para lançamento de efluentes líquidos de quaisquer atividades poluidoras. A restrição imposta pela norma é dada na Equação (3.62).

$$C_{NH,ef} \leq 5 \text{ mg N L}^{-1} \quad (3.62)$$

A limitação para a DQO é prevista pela diretriz DZ-205.R-6, que normatiza o controle de carga orgânica em efluentes líquidos de indústrias químicas. O teor limitado pela diretriz é dado pela Equação (3.63).

$$C_{DQO,ef} \leq 250 \text{ mg L}^{-1} \quad (3.63)$$

Especificação para a concentração de nitrato e nitrito no efluente não são previstas por legislação, contudo uma concentração máxima foi admitida, como descreve a Equação (3.64):

$$C_{NO,ef} \leq 10 \text{ mg N L}^{-1} \quad (3.64)$$

Uma última restrição legal, que também possui cunho operacional são os limites para fração de enchimento de reatores MBBR, conforme apresentado na Equação (3.65).

$$0,3 \leq \phi \leq 0,7 \quad (3.65)$$

Este parâmetro restringe a fração de enchimento para reatores MBBR no item 6.7.6 da NBR 12209:2011, que regulamenta a elaboração de projetos hidráulicos-sanitários de estações de tratamento de esgotos sanitários (ABNT, 2011).

Visando operar o sistema com baixo consumo de oxigênio, como conduzido no experimento de LIMA (2015), foi adotada uma restrição operacional para a concentração de oxigênio no tanque aeróbio mantendo-a entre 1 e 2 mg.L⁻¹, como relacionado na Equação (3.66).

$$1 \text{ mg L}^{-1} \leq C_{O_2,2} \leq 2 \text{ mg L}^{-1} \quad (3.66)$$

As demais restrições, que são específicas a cada caso estudado, são apresentadas no decorrer dos respectivos problemas.

3.4.2. Estudos de otimização

Essa etapa buscou realizar estudos de otimização em dois aspectos: um operacional e um econômico. A otimização operacional teve por objetivo avaliar dois parâmetros cruciais no desempenho de sistemas de pré-desnitrificação para a remoção de nitrogênio: o volume das seções anóxica/aeróbia e a razão de reciclo, aspectos abordados nos Casos 1 e 2, respectivamente.

A otimização econômica partiu da ideia da implantação de duas novas plantas MBBR para tratamento de efluentes, uma para corrente de efluente municipal e outra para corrente de efluente industrial. No estudo, a otimização visou encontrar o custo mínimo para implantação destes projetos, cuja função objetivo admitiu equações características de custo para os equipamentos e utilidades envolvidas no processo.

3.4.2.1. Otimização operacional: Caso 1

Adotando condições de operação idênticas àquelas empregadas no experimento de LIMA (2015), este primeiro caso supõe a existência de um reator de volume total de 3 L, no qual se deseja projetar um sistema de pré-desnitrificação, requerendo, deste modo, determinar qual a divisão deste tanque entre as respectivas seções.

O estudo busca maximizar a eficiência global de remoção de nitrogênio amoniacal do sistema através da manipulação do volume da seção aeróbia, sendo o volume da seção anóxica determinado pela diferença com o volume total. O problema de otimização unidimensional pode ser escrito na seguinte forma:

$$\max \eta_{NH} (V_2) \quad (3.67)$$

Para avaliar a influência da concentração de DQO na carga do sistema, foram feitas avaliações para diferentes condições de carga variando de 200 a 1200 mg/L em intervalos de 200 mg/L.

As restrições adotadas para este caso foram aquelas das Equações (3.62), (3.63) e (3.64) além da restrição descrita na Equação (3.68) que limita o volume da seção aeróbia. Neste estudo, o teor de oxigênio na seção aeróbia foi mantido fixo em $1,5 \text{ mg L}^{-1}$.

$$1,5 L \leq V_2 \leq 2,5 L \quad (3.68)$$

3.4.2.2. *Otimização operacional: Caso 2*

Nas mesmas condições operacionais do estudo anterior, este caso também busca a maximização da eficiência global de remoção de nitrogênio amoniacal através do ajuste da razão de reciclo com relação à vazão afluyente ao sistema. O problema a ser otimizado é apresentado na Equação (3.69).

$$\max \eta_{NH} (R_{REC}) \quad (3.69)$$

De acordo com BASSIN e DEZOTTI (2008), as taxas de reciclo empregadas em sistemas de pré-desnitrificação estão comumente entre uma faixa que vai de 1 a 4 vezes a vazão de entrada. Estes valores elevados garantem uma boa eficiência do processo desnitrificante, cujos limites foram adotados como uma restrição para este estudo, como mostrado na Equação (3.70).

$$1 \leq R_{REC} \leq 4 \quad (3.70)$$

As demais restrições admitidas neste segundo caso foram aquelas descritas nas Equações (3.62), (3.63) e (3.64). Analogamente ao estudo anterior, a concentração de oxigênio na seção aeróbia foi mantida fixa em $1,5 \text{ mg.L}^{-1}$.

3.4.2.3. *Otimização econômica*

Para o estudo econômico de otimização, a função objetivo foi definida como o custo de implantação e operação do sistema MBBR. Para tal foram considerados os custos relativos aos equipamentos (C_E) e às utilidades (C_U), que podem ser correlacionados com as variáveis do modelo.

$$C_T = C_E + C_U \quad (3.71)$$

Os equipamentos adotados para compor a equação de custo foram os reatores (C_R), a bomba empregada na recirculação interna (C_B), o agitador mecânico (C_A) para o reator anóxico, o soprador para o reator aeróbio (C_S) e os suportes móveis (C_K), conforme mostrado na Equação (3.72).

$$C_E = C_R + C_B + C_A + C_S + C_K \quad (3.72)$$

A equação de projeto para os equipamentos foi baseada no modelo proposto por TOWLER e SINNOTT (2008), como descrito na Equação (3.73). Os equipamentos foram enquadrados na categoria em que mais se assemelhavam.

$$C_i = a + b G^n \quad (3.73)$$

Em que C_i representa o custo unitário do equipamento, G a variável característica de projeto e a , b e n coeficientes específicos para o equipamento. Os coeficientes relacionados na obra são referentes ao ano de 2006, cujos valores e faixa de operação para cada equipamento estão descritos na Tabela 3.9. Na mesma tabela estão relacionados os coeficientes ajustados para o custo dos suportes, cujo valor foi obtido diretamente com o fabricante AnoxKaldnes.

A única utilidade considerada no projeto é a energia consumida nos equipamentos elétricos, ou seja, na bomba, no agitador e no soprador. O custo de energia elétrica em 0,06 \$ por kW.h foi obtido em SEIDER *et al.* (2009). Em seu estudo, RUSTEN e PAULSRUD (2012) estimam um consumo de 0,245 kW.h por metro cúbico de efluente tratado num sistema MBBR operando com os mesmos equipamentos. Relacionando estes valores, obtém-se o custo energético por volume de efluente tratado na Equação (3.74).

$$C_P = 0,0147 V_T \quad (3.74)$$

Vale ressaltar que o valor relacionado na Equação (3.74) não leva em consideração o consumo energético individual para cada equipamento, tendo em vista a ausência de relações apropriadas entre os mesmos. Sendo assim, a relação foi obtida de forma indireta como função do volume de efluente tratado pela planta.

Para normalizar o valor da utilidade no padrão de custo, o referido valor foi anualizado. Considerando 320 dias de operação em um ano, pode-se obter a relação da Equação (3.75), em que Q_{ef} é a vazão de efluente tratado em $m^3 \cdot d^{-1}$.

$$C_U = 4,704 Q_{ef} \quad (3.75)$$

Tabela 3.9: Dados utilizados na equação de custo para os equipamentos da planta.

Equipamento	Categoria	<i>D</i>	<i>a</i>	<i>b</i>	<i>n</i>	<i>D</i> mínimo	<i>D</i> máximo
Reatores	Tanques	Volume [m^3]	5.700	700	0,7	10	4.000
Bomba	Bomba centrífuga (1 estágio)	Vazão [$L s^{-1}$]	3.300	48	1.2	0,2	500
Soprador	Compressor (Soprador)	Vazão de ar [$m^3 h^{-1}$]	4.200	27	0.8	200	5.000
Agitador	Agitador (Hélice)	Volume do reator anóxico [m^3]	4.300	28,8	0,8	5	500
Suportes	K1 AnoxKaldnes	Volume do reator <i>i</i> x fração de enchimento [m^3]	0	355	1	$0,3 V_i$	$0,7 V_i$

Fonte: TOWLER e SINNOTT (2008) (Adaptado).

Tendo em vista as variações monetárias existentes entre os valores obtidos em diferentes anos, uma normalização destes custos se fez necessária. Para esse ajuste foi utilizado o índice CEPCI (*Chemical Engineering Plant Cost Index*), o qual permite equalizar valores em anos distintos através da relação apresentada na Equação (3.76) (TOWLER e SINNOTT, 2008).

$$\text{Custo no ano A} = \text{Custo no ano B} \frac{\text{Índice de custo no ano A}}{\text{Índice de custo no ano B}} \quad (3.76)$$

O gráfico da Figura 3.9 relaciona os valores do índice CEPCI entre os anos de 1991 e 2006 conforme apresentado em TURTON *et al.* (2009).

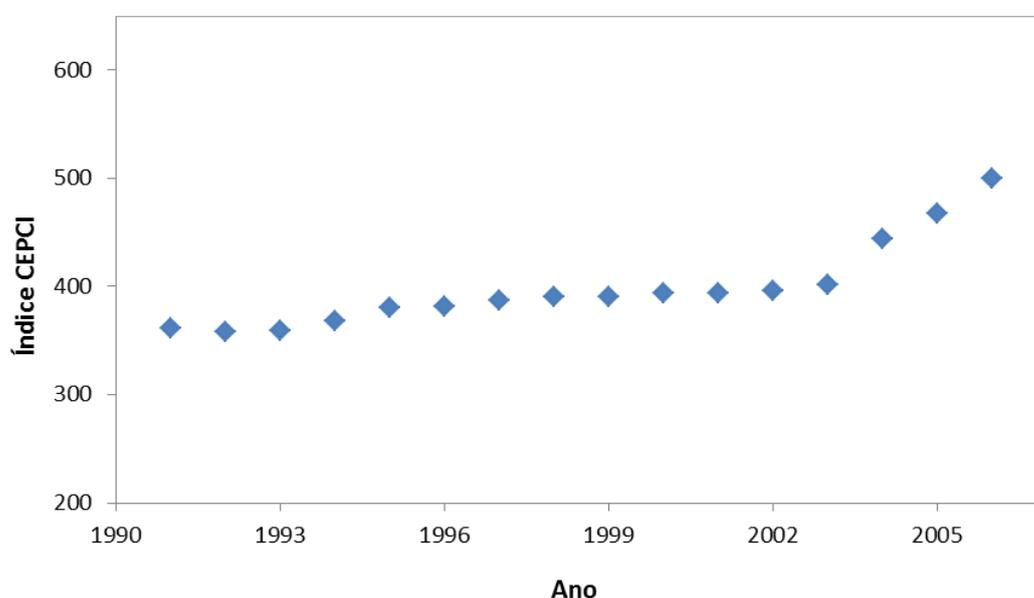


Figura 3.9: Variação do Índice CEPCI entre os anos de 1991 e 2006.

Foram avaliados dois casos para a otimização econômica. No primeiro caso foram adotadas condições típicas de uma estação de tratamento municipal de efluentes, enquanto o segundo caso teve caráter de um sistema industrial. As condições adotadas para cada estudo estão listadas na Tabela 3.10, sendo que os demais componentes foram considerados ausentes na corrente de entrada.

Tabela 3.10: Características das correntes investigadas na otimização econômica.

Característica do efluente	Vazão ($m^3 d^{-1}$)	DQO solúvel ($mg L^{-1}$)	NH_4^+ ($mg N L^{-1}$)
Efluente municipal	10.000	400,0	40,0
Efluente industrial	500	800,0	80,0

3.4.3. Implementação dos problemas de otimização

Os problemas de otimização foram implementados no software Matlab em integração com o EMSO através da ferramenta Simulink, conforme o esquema mostrado na Figura 3.10.

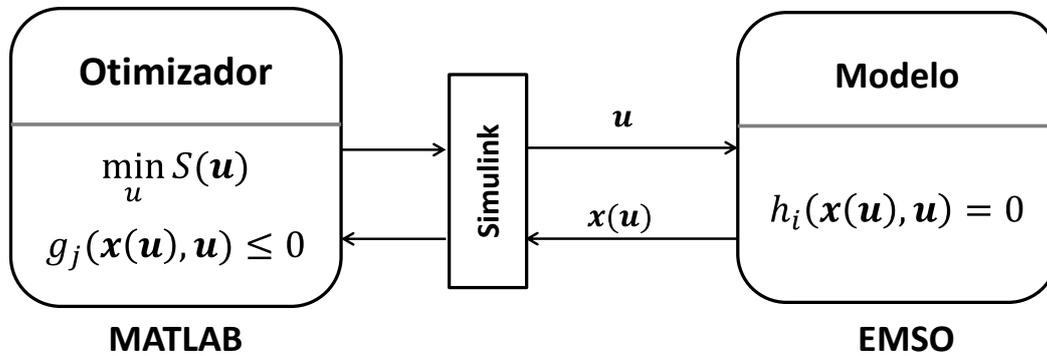


Figura 3.10: Integração entre as plataformas envolvidas na otimização.

No processo de otimização, os algoritmos implementados no Matlab executam suas rotinas utilizando o modelo do processo, já implementado no EMSO. A integração das duas plataformas foi viabilizada pelo Simulink, onde variáveis de entrada, variáveis de saída e o ponto temporal correspondente ao estado estacionário são declarados.

Os otimizadores empregados nesta etapa são os mesmos utilizados na estimação dos parâmetros, ou seja, o DIRECT e o Complex.

4. RESULTADOS E DISCUSSÃO

Os resultados obtidos das análises e simulações são apresentados e discutidos neste tópico. São percorridos sistematicamente aspectos inerentes à análise de convergência da malha de discretização, à validação do modelo proposto seguidos das simulações dinâmicas e espaciais do modelo já validado, estudos de caso e estudos de otimização envolvendo o modelo proposto.

4.1. CONVERGÊNCIA DA MALHA DE DISCRETIZAÇÃO

A convergência da malha de discretização pode ser verificada por meio dos desvios entre os valores das variáveis espaciais nos pontos avaliados e os valores de referência. A referência adotada foi a discretização em uma malha com oito pontos de colocação, na qual a convergência estivesse assegurada.

Os valores das variáveis foram obtidos com as simulações em cada ponto de interpolação. A análise foi realizada somente no perfil espacial em estado estacionário. Para que essa exigência fosse atendida, os valores simulados foram obtidos em um ponto temporal onde o estado estacionário estivesse evidente. Os desvios médios quadráticos obtidos para cada ponto de interpolação no biofilme do MBBR₁ estão relacionados na Tabela 4.1, cujas unidades são dadas em mg L⁻¹ para todos os valores.

Tabela 4.1: Desvios observados para as variáveis espaciais no biofilme do MBBR₁.

Variável (<i>i</i>)	$d_{i,1}$	$d_{i,2}$	$d_{i,3}$	$d_{i,4}$	$d_{i,5}$	$d_{i,6}$	$d_{i,7}$
C_{DQO}^B	3,6342	0,3686	0,0300	0,0015	0,0007	0,0001	0,0000
C_{NH}^B	0,1890	0,0160	0,0012	0,0002	0,0000	0,0000	0,0000
C_{NO}^B	0,2170	0,0167	0,0012	0,0001	0,0000	0,0000	0,0000

Por operar em regime anóxico, a concentração de oxigênio não foi avaliada no primeiro reator. De acordo com os desvios obtidos para as demais variáveis, é evidente que à medida que o número de pontos de colocação se aproxima do número de referência o desvio é reduzido até ser nulo para o sétimo ponto.

O critério adotado para convergência é a obtenção de um desvio inferior a 1 mg L⁻¹, o qual já é alcançado no segundo ponto de colocação. Os desvios médios

quadráticos calculados para o MBBR₂ são mostrados na Tabela 4.2, cujas unidades são dadas em mg L⁻¹.

Tabela 4.2: Desvios observados para as variáveis espaciais no biofilme do MBBR₂.

Variável (<i>i</i>)	$d_{i,1}$	$d_{i,2}$	$d_{i,3}$	$d_{i,4}$	$d_{i,5}$	$d_{i,6}$	$d_{i,7}$
C_{DQO}^B	0,6032	0,0122	0,0028	0,0006	0,0000	0,0000	0,0000
C_{NH}^B	2,2035	0,0407	0,0006	0,0005	0,0000	0,0000	0,0000
C_{NO}^B	0,2304	0,0442	0,0007	0,0002	0,0000	0,0000	0,0000
$C_{O_2}^B$	0,2618	0,0218	0,0018	0,0004	0,0000	0,0000	0,0000

A partir dos dados da Tabela 4.2, é notável o anulamento dos desvios para C_{DQO}^B em números de pontos mais baixos quando comparados ao caso anterior. Este resultado pode ser justificado pelos menores valores absolutos desta variável no segundo reator, conduzindo a desvios menos significativos. Atendendo ao mesmo critério adotado para o MBBR₁, a convergência é verificada igualmente com dois pontos de colocação, cujos desvios para as quatro variáveis analisadas é inferior a 1 mg L⁻¹.

Para comparar a influência da discretização entre o método de aproximação polinomial e o método de diferenças finitas, o modelo foi simulado para os dois casos. Para a aproximação polinomial foram adotados dois pontos de colocação para cada um dos reatores, cuja convergência fora verificada na análise anterior. Quanto ao método de diferenças finitas, foram empregados 1000 pontos de discretização, necessários para obter desvios inferiores a 1 mg L⁻¹ em relação à solução de referência.

As variáveis adotadas para esta análise são aquelas relevantes para a especificação do efluente para despejo, ou seja, C_{DQO}^L , C_{NH}^L , C_{NO}^L e X_T . A Tabela 4.3 relaciona tais variáveis, cujos desvios encontrados se mostraram muito pequenos entre os métodos de discretização testados, mostrando a baixa influência do método adotado na magnitude das variáveis de saída.

Tabela 4.3: Efeito dos métodos de discretização nas variáveis de saída do sistema.

Variável	Aproximação Polinomial	Diferenças finitas	Desvio
$C_{DQO,ef} (mg L^{-1})$	7,446	7,424	0,30%
$C_{NH,ef} (mg L^{-1})$	1,060	1,070	0,93%
$C_{NO,ef} (mg L^{-1})$	9,680	9,667	0,13%
$X_{T,ef} (mg L^{-1})$	0,272	0,272	0%
Tempo médio de simulação (s)	3,43	30,27	782,5 %

Com relação ao tempo demandado para simular os modelos com cada um dos métodos, verifica-se o maior tempo requerido para simular o modelo com o método de diferenças finitas. Naturalmente, o alto número de pontos de discretização aumenta de forma considerável a dimensão do problema. Optou-se, portanto, por manter o método de aproximação polinomial, tendo em vista que várias simulações são necessárias no processo de otimização, o que demandaria um tempo extremamente maior nas respectivas simulações com o método de diferenças finitas.

4.2. CALIBRAÇÃO DO MODELO

A etapa de calibração do modelo foi precedida da análise dos dados experimentais, os quais poderiam fornecer alguma informação prévia a acerca das hipóteses admitidas no modelo.

Um primeiro aspecto observado foi a ausência de nitrito ou nitrato em quantidades significativas na saída do MBBR₁ para todos os regimes. Este fenômeno denota a desnitrificação em níveis bem significativos desde o primeiro regime. Tendo em vista que no primeiro regime, que consiste na melhor condição para nitrificação (menor relação C/N), o consumo de nitrato já é acentuado, em condições decrescentes de nitrificação (e conseqüentemente de formação de nitrato), a desnitrificação será, no mínimo, tão eficiente quanto no primeiro regime.

Essa conclusão sustenta o levantamento de uma hipótese que na ausência de aceptores de elétrons na forma de nitrito ou nitrato uma degradação anaeróbia poderá

ocorrer. Essa hipótese é corroborada pela relação teórica entre DQO e N-NO_3 necessárias para a desnitrificação que é de aproximadamente 5:1. O gráfico da Figura 4.1 relaciona o teor de nitrato com as remoções teórica e observada de DQO no MBBR_1 .

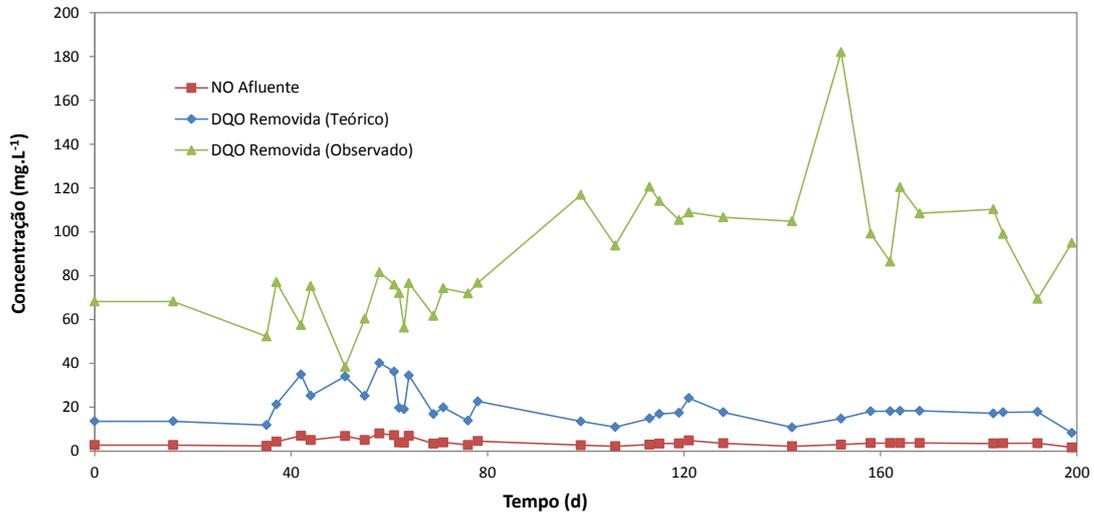


Figura 4.1: Comparação entre a DQO removida teórica e observada no processo nitrificante.

4.2.1. Análise de sensibilidade

A análise de sensibilidade paramétrica permitiu identificar os parâmetros mais influentes nas variáveis de interesse do modelo. As variáveis adotadas para a análise foram C_{DQO}^L , C_{NH}^L e X_T na saída de cada um dos reatores. Os coeficientes de sensibilidade normalizados foram obtidos por meio da Equação (3.58) e relacionados em gráficos de colunas, as quais estão dispostas em duplas (cada coluna representando a resposta em um reator). Vale ressaltar que os valores dispostos nos gráficos são os valores absolutos dos coeficientes a fim de facilitar a comparação entre os mesmos.

Ao realizar as devidas perturbações nos parâmetros do MBBR_1 foram obtidos os gráficos das Figuras 4.2, 4.3 e 4.4, que representam as respostas nas variáveis C_{DQO}^L , C_{NH}^L e X_T , respectivamente.

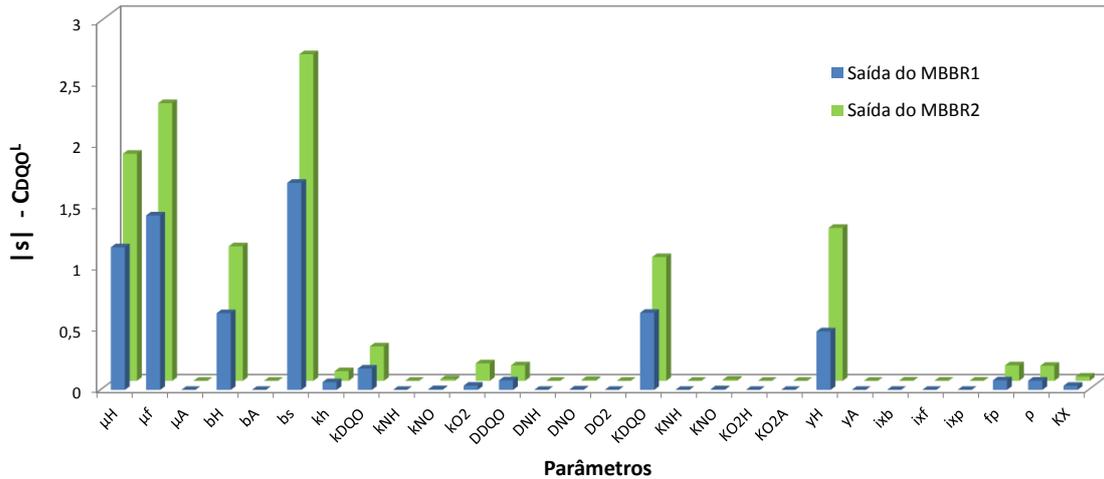


Figura 4.2: Coeficientes de sensibilidade obtidos pelas perturbações no MBBR₁ para C_{DQO}^L .

Ao observar as magnitudes das barras na Figura 4.2, verifica-se a tendência que os parâmetros tem de influenciar de forma similar a C_{DQO}^L em ambos os reatores, sendo um pouco mais relevante na saída global do sistema (barras em segundo plano). É notável ainda a influência mais significativa de alguns parâmetros, entre eles, o coeficiente de desprendimento (b_S) e as taxas de crescimento heterotróficas: aeróbia (μ_H) e anaeróbia (μ_f).

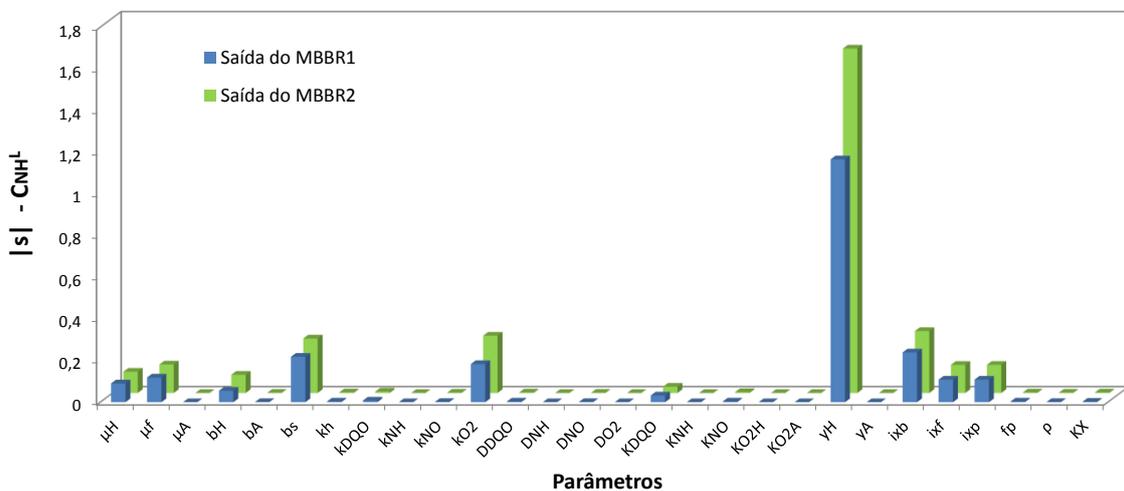


Figura 4.3: Coeficientes de sensibilidade obtidos pelas perturbações no MBBR₁ para C_{NH}^L .

Avaliando a influência na variável C_{NH}^L , nota-se que o parâmetro Y_H (coeficiente de rendimento) exerce elevada influência sobre a variável. Embora o amônio não seja consumido no processo desnitrificante, ele está diretamente relacionado com o crescimento celular, que, por sua vez, admite o coeficiente de rendimento em seu equacionamento.

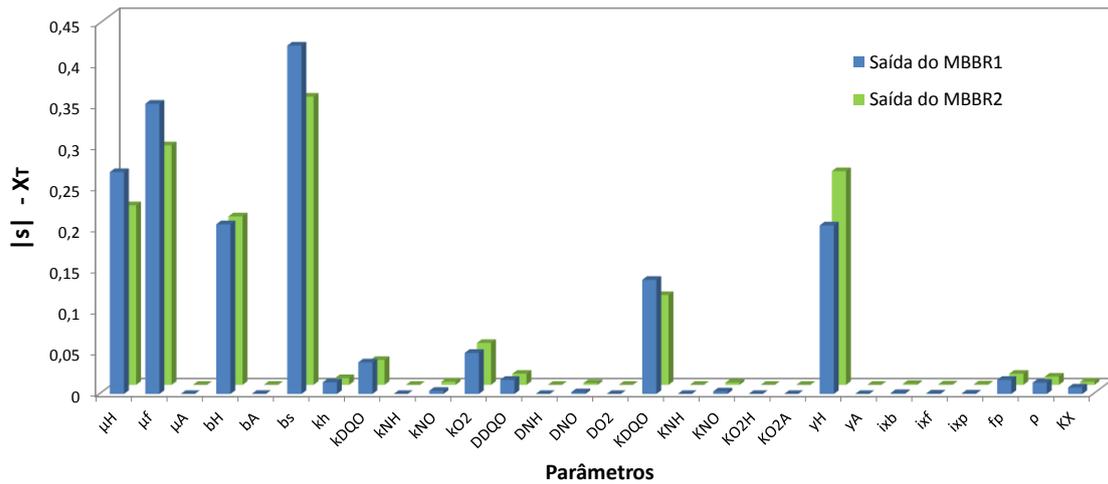


Figura 4.4: Coeficientes de sensibilidade obtidos pelas perturbações no MBBR₁ para X_T .

A concentração de sólidos suspensos totais, por sua vez, é influenciada predominantemente por fatores similares àqueles relevantes para a DQO, ressaltando o coeficiente de desprendimento, que é determinante no incremento de matéria suspensa no sistema.

Como visto nos gráficos para as perturbações no MBBR₁, os coeficientes de transferência de massa externa se mostraram pouco influentes, corroborando, deste modo, com a hipótese admitida para a mesma espessura da camada limite entre os dois tanques.

Seguindo a mesma metodologia adotada no primeiro reator, procedeu-se com a perturbação dos parâmetros do MBBR₂, que são os mesmos do MBBR₁ acrescidos do coeficiente de transferência de massa gás-líquido (k_L). Os coeficientes de sensibilidade obtidos para as variáveis C_{DQO}^L , C_{NH}^L e X_T foram relacionados, respectivamente, nos gráficos das Figuras 4.5, 4.6 e 4.7.

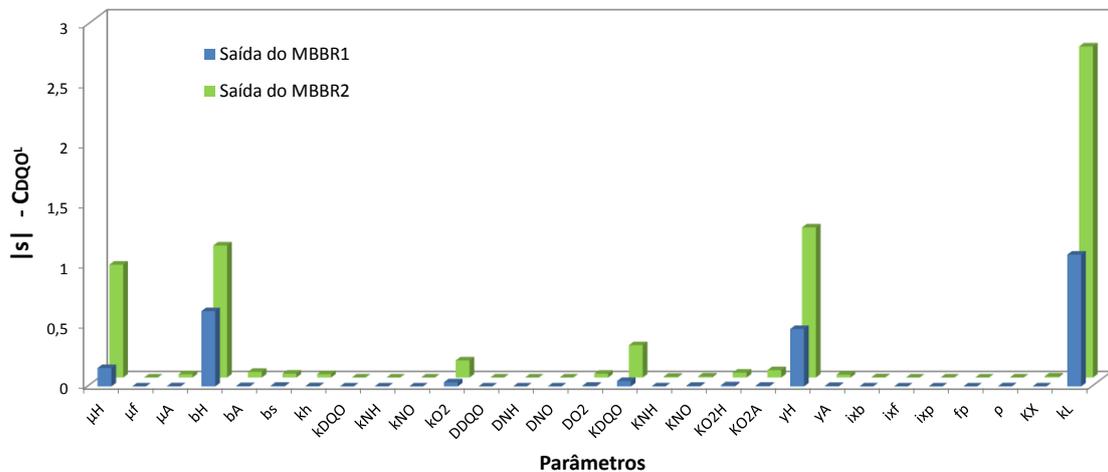


Figura 4.5: Coeficientes de sensibilidade obtidos pelas perturbações no MBBR₂ para C_{DQO}^L .

Diante das análises efetuadas a partir dos coeficientes obtidos, foi possível estabelecer um protocolo para a estimação dos parâmetros do modelo proposto em três estágios, como esquematizado na Figura 4.8.

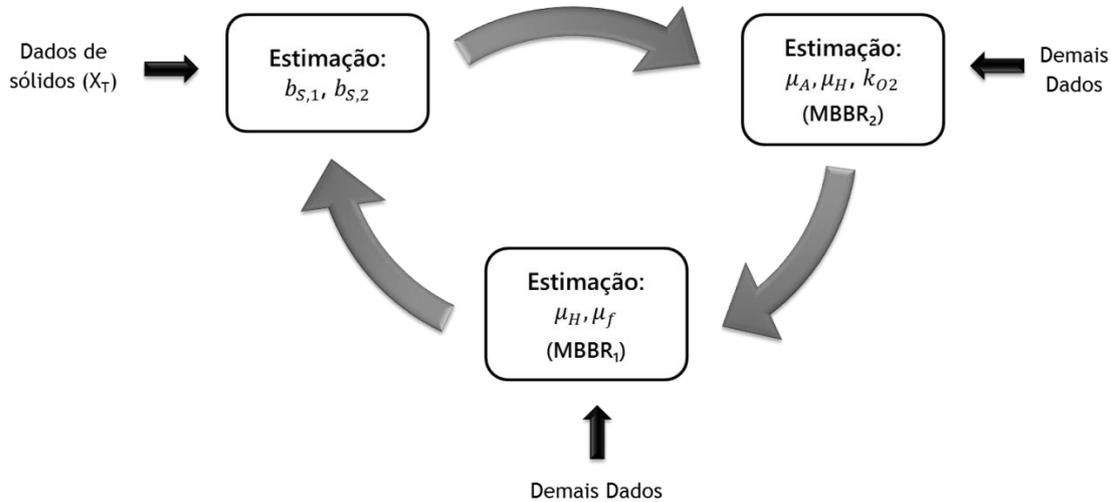


Figura 4.8: Metodologia iterativa empregada na estimação dos parâmetros.

A metodologia consiste em um processo iterativo, cujo primeiro passo emprega os dados de sólidos na estimação das taxas de desprendimento de biofilme para ambos os reatores ($b_{S,1}$ e $b_{S,2}$). Em um segundo estágio, os dados de DQO, NH_4 e NO permitiram a estimação das taxas de crescimento (μ_A e $\mu_{H,o}$) e do coeficiente de transferência de massa externa para o oxigênio (k_{O_2}) para o MBBR₂. O terceiro passo trata do uso dos mesmos dados do segundo estágio, todavia, para a estimação das taxas de crescimento no MBBR₁ (μ_f e $\mu_{H,a}$).

A metodologia adotada não se sustenta absolutamente na análise de sensibilidade, mas também em algumas conclusões paralelas. Embora o valor da taxa de decaimento heterotrófico tenha apresentado relevância na análise, ele não foi incluído na estimação. Optou-se por manter as taxas de decaimento fixas nos valores da literatura e permitir que a estimação ajustasse os valores das taxas de crescimento, tendo em vista a elevada correlação entre as taxas de crescimento e decaimento.

ANTONIOU *et al.* (1990) enfatizaram que as taxas de crescimento são parâmetros cruciais em um modelo biológico de tratamento de efluentes e devem ser o mais descritivas quanto possível. A importância destes parâmetros também é verificada nos trabalhos de MANNINA *et al.* (2011) e NOGUEIRA (2013).

Foi incluída ainda no processo de estimação a taxa de crescimento autotrófica (μ_A). Mesmo não sendo tão proeminente na análise, espera-se que este parâmetro seja bem representativo para proporcionar uma nitrificação em conformidade com o processo real, tendo em vista a importância dessa etapa em ambos os estágios (diretamente na nitrificação e indiretamente na desnitrificação).

Dois parâmetros detectados relevantes na análise foram omitidos da estimação, a saber: Y_H e k_L . O Y_H foi desconsiderado, pois em estimativas realizadas preliminarmente, este parâmetro tendeu a valores sempre aproximados do valor já adotado da literatura, o qual foi fixado em 0,7. Já o k_L não foi incluído por não haver informações suficientes acerca da vazão de ar injetada no tanque aeróbio.

4.2.2. Estimação dos parâmetros

Definidos os parâmetros a serem estimados e em posse dos dados experimentais, a estimação foi realizada conforme a referente metodologia e conclusões obtidas na análise de sensibilidade.

O emprego do método global de busca facilitou sobremaneira o procedimento de estimação, evitando enfadonhas buscas com estimativas iniciais distintas. Os valores obtidos para os parâmetros estimados são relacionados na Tabela 4.4, juntamente com o as respectivas informações da literatura.

Tabela 4.4: Estimativas para os parâmetros e respectivos dados da literatura.

	Parâmetro	Estimação	Valor típico	Faixa da Literatura
MBBR ₁	$\mu_{H,a} (d^{-1})$	4,233	3,0	0,6 – 8,0
	$\mu_f (d^{-1})$	0,9333	3,0	1,5 – 3,3
	$b_S (d^{-1})$	0,5133	0,54	0,31 – 0,73
MBBR ₂	$\mu_{H,o} (d^{-1})$	1,300	3,0	0,6 – 8,0
	$\mu_A (d^{-1})$	0,9500	0,8	0,2 – 1,0
	$b_S (d^{-1})$	0,1767	0,20	0,07 – 0,26
	$k_{O_2} (cm d^{-1})$	130,0	220,0	-

Por meio dos valores obtidos nas estimações, pode-se verificar que os mesmos estão em conformidade com as faixas obtidas na literatura. Isso demonstra que as estimativas foram satisfatórias ao fornecer valores condizentes com processos reais, em especial para os coeficientes de desprendimento, cujas faixas representam os valores verificados no trabalho de LIMA (2015).

O parâmetro referente ao coeficiente de transferência de massa externa para o oxigênio apresentou um valor inferior ao calculado previamente. Este resultado pode estar relacionado com a superestimação da camada limite, cujo valor teórico forneceu resistências maiores do que as reais.

Tabela 4.5: Informações estatísticas acerca dos parâmetros estimados.

	Parâmetro	Estimação	Intervalo de confiança	Significância
MBBR1	$\mu_{H,a} (d^{-1})$	4,233	3,249	0,9875
	$\mu_f (d^{-1})$	0,9333	0,2159	1,000
	$b_{S,1} (d^{-1})$	0,5133	0,2605	0,9996
MBBR ₂	$\mu_{H,o} (d^{-1})$	1,300	0,2237	1,000
	$\mu_A (d^{-1})$	0,9500	0,3411	1,000
	$b_{S,2} (d^{-1})$	0,1767	0,1071	0,9979
	$k_{O_2} (cm d^{-1})$	130,0	27,01	1,000

Embora os valores de intervalo de confiança apresentados na Tabela 4.5 tenham se mostrado elevados para alguns parâmetros, as estimativas foram satisfatórias em geral. FOUAD e BHARGAVA (2005) ressaltam que a estimação de parâmetros para sistemas biológicos em múltiplos estágios, frequentemente, não fornecem resultados precisos e conseqüentemente uma estimativa de parâmetros razoável já é aceitável.

O grau de significância dos parâmetros quantifica a relevância estatística do parâmetro para o modelo matemático. Os valores obtidos para os parâmetros estimados se apresentaram altos para todos os parâmetros, denotando sua importância no modelo e confirmando a escolha dos mesmos para a estimação.

Na Figura 4.9 são comparados os valores simulados e experimentais para a DQO (somente parcela solúvel) na saída do MBBR₁, os quais possuem boa conformidade, com tendências similares ao longo de todo o período experimental.

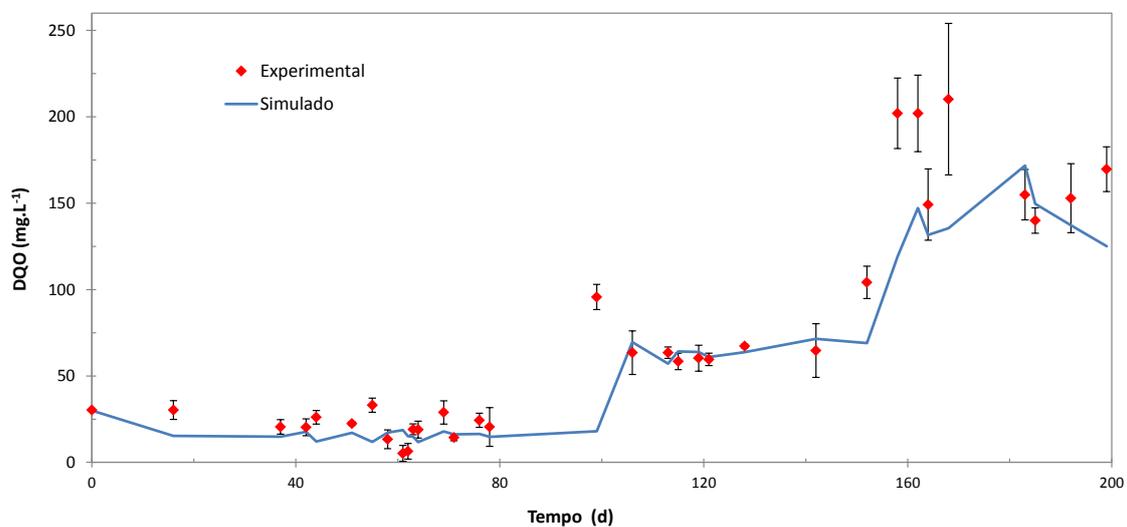


Figura 4.9: Comparação da DQO experimental com a simulação para o MBBR₁.

Os comportamentos mais discordantes são observados nas mudanças entre os regimes e podem ser justificados pela aclimação da biomassa às novas condições de disponibilidade de matéria orgânica e/ou pela necessidade de maior aeração.

Na Figura 4.10 são comparados os dados relativos à DQO solúvel no MBBR₂. Embora a tendência de crescimento do teor de matéria orgânica seja previsto pelo modelo, sua capacidade de reprodução foi inferior àquela observada para o MBBR₁.

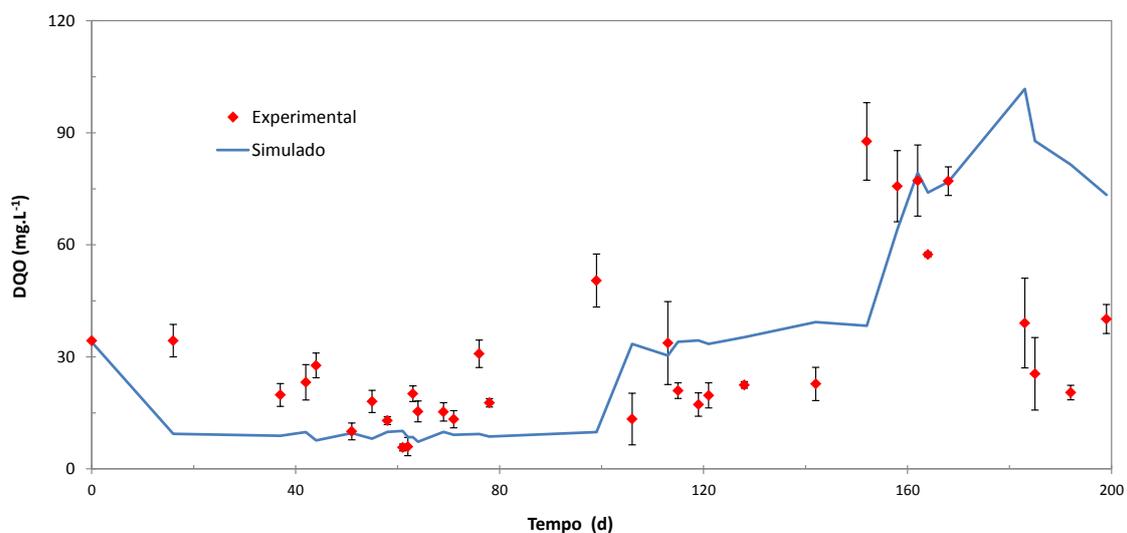


Figura 4.10: Comparação da DQO experimental com a simulação para o MBBR₂.

Os maiores desvios entre o modelo simulado e os dados experimentais são observados ao final do período avaliado, onde o modelo não acompanhou a tendência decrescente da matéria orgânica no tanque.

Os valores experimentais e simulados para a concentração de amônio no primeiro reator são relacionados na Figura 4.11.

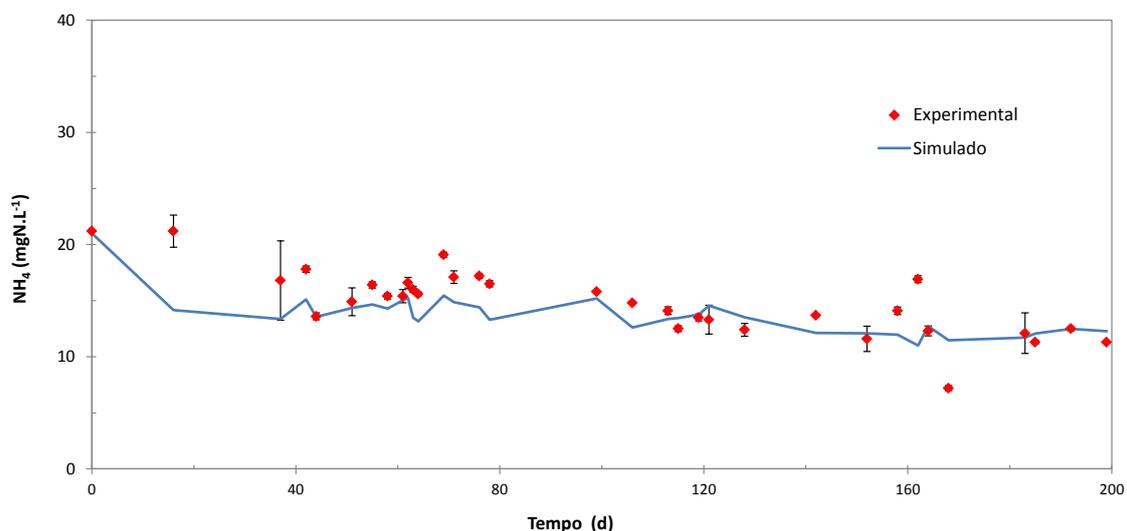


Figura 4.11: Comparação do teor de amônio experimental com a simulação para o MBBR₁.

Pelo gráfico, verifica-se a estabilidade dos valores de amônio no primeiro tanque e a boa capacidade de reprodução do modelo, que foi capaz de acompanhar a tendência desse componente durante todo o período avaliado.

A comparação entre o teor de amônio simulado com os dados obtidos no experimento para o MBBR₂ é realizada na Figura 4.12, na qual é observável a boa resposta do modelo em acompanhar a tendência desse componente mesmo diante de uma distribuição relativamente dispersa dos dados experimentais.

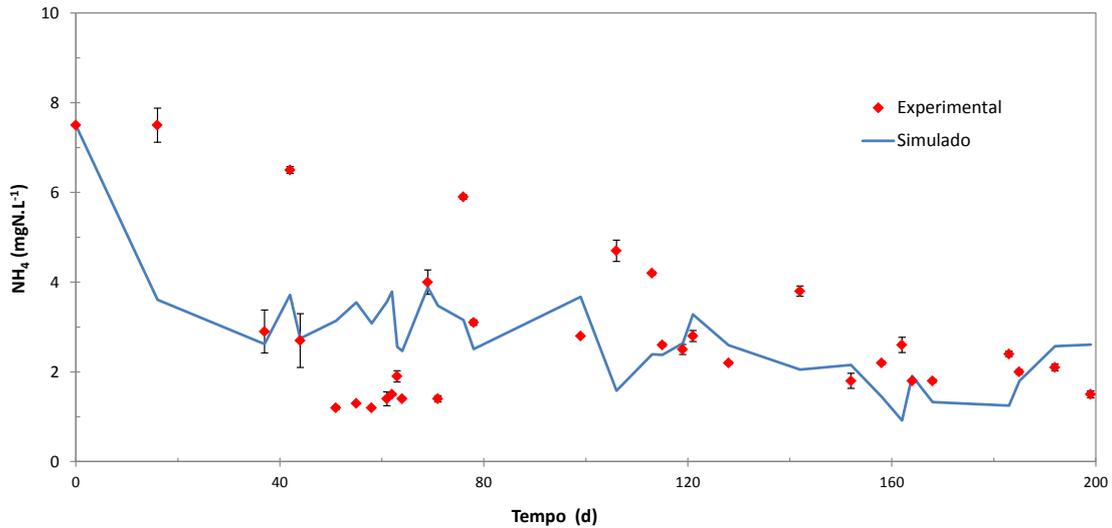


Figura 4.12: Comparação do teor de amônio experimental com a simulação para o MBBR₂.

Na Figura 4.13 são comparados os dados de NO no MBBR₂, cuja tendência do modelo simulado é bem similar aos dados obtidos para esta variável.

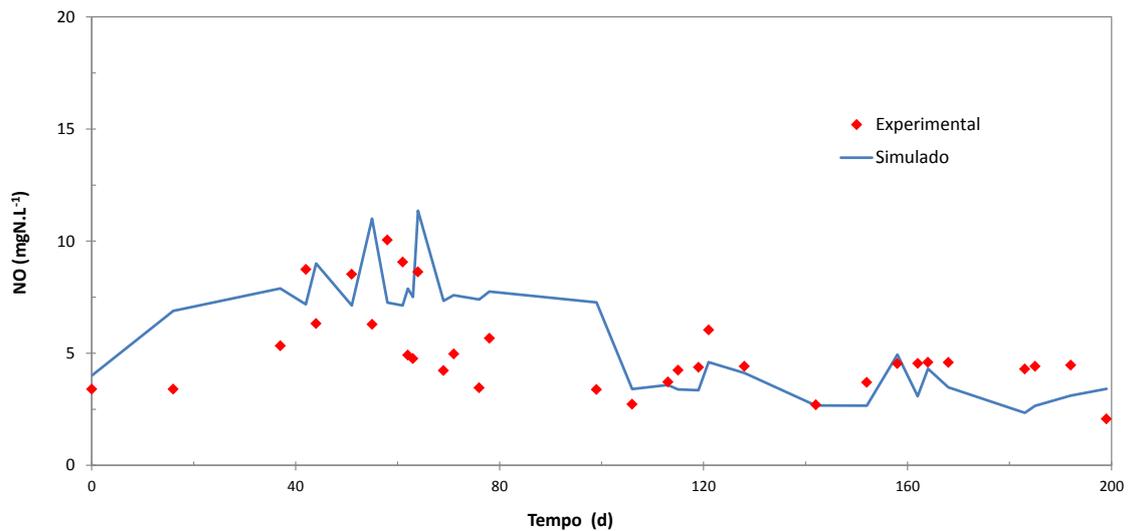


Figura 4.13: Comparação do teor de nitrato experimental com a simulação para o MBBR₂.

As Figuras 4.14 e 4.15 relacionam a curva simulada com os valores experimentais para o teor de sólidos no MBBR₁ e MBBR₂, respectivamente.

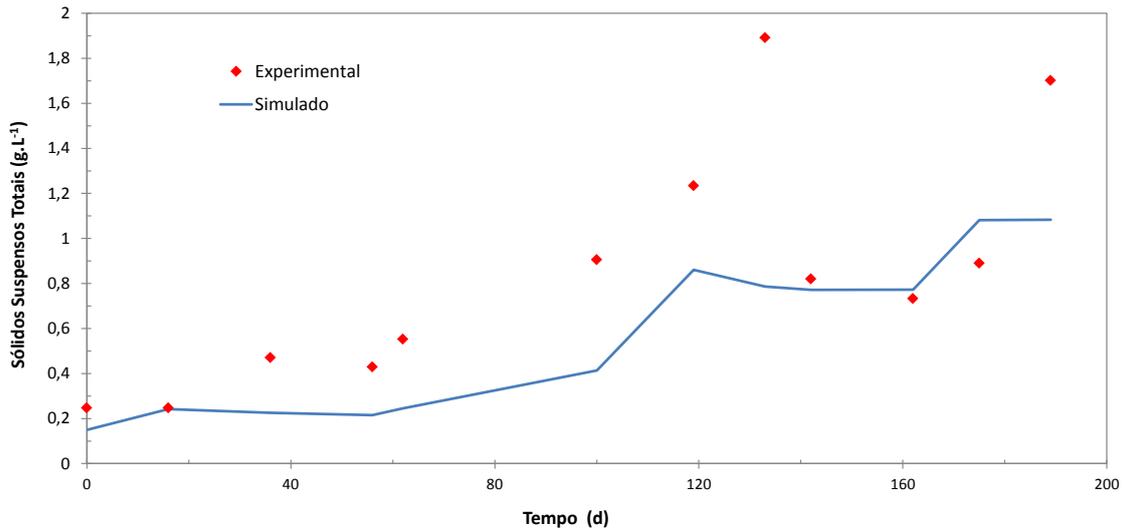


Figura 4.14: Comparação do teor de SST experimental com a simulação para o MBBR₁.

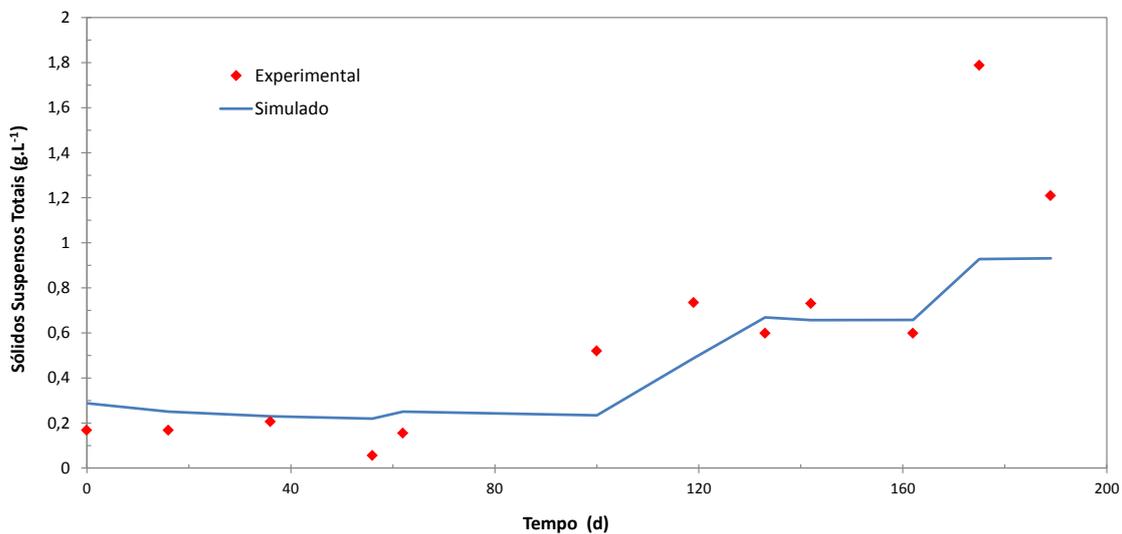


Figura 4.15: Comparação do teor de SST experimental com a simulação para o MBBR₂.

O incremento da biomassa suspensa a cada regime em resposta ao aumento gradual da carga orgânica é evidente ao longo do período experimental. Essa tendência é descrita com relativa fidelidade pelo modelo, denotando um crescente potencial de degradação pela biomassa suspensa nas reações metabólicas em ambos os reatores.

A Tabela 4.6 relaciona as análises estatísticas referentes às variáveis ajustadas, pelas quais é possível observar que a capacidade de reprodução do modelo foi melhor para os dados do MBBR₁ (verificado pelo coeficiente de determinação). As significâncias das variáveis foram relativamente altas, mostrando sua relevância no processo de otimização e conseqüentemente no ajuste dos parâmetros.

Tabela 4.6: Análises estatísticas referentes às variáveis ajustadas na estimação de parâmetros.

	Variável ajustada	Coefficiente de determinação	Significância
MBBR ₁	<i>DQO (mg L⁻¹)</i>	0,853	0,995
	<i>NH (mgN L⁻¹)</i>	0,644	0,992
MBBR ₂	<i>DQO (mg L⁻¹)</i>	0,279	0,976
	<i>NH (mgN L⁻¹)</i>	0,127	0,937
	<i>NO (mgN L⁻¹)</i>	0,162	0,987

As demais análises estatísticas são apresentadas no Apêndice B – Análises Estatísticas.

4.3. SIMULAÇÕES

Concluída a calibração do modelo, algumas simulações foram realizadas com o intuito de analisar o comportamento dinâmico e espacial das variáveis de interesse. As simulações são apresentadas e discutidas nos itens a seguir.

4.3.1. Simulações dinâmicas

A dinâmica de algumas variáveis consideradas relevantes para análise é apresentada nos gráficos que seguem. O comportamento da concentração de componentes dissolvidos possui uma dinâmica mais rápida, alcançando o estado estacionário antes dos 10 dias iniciais. As Figuras 4.16, 4.17 e 4.18 descrevem o comportamento dinâmico das espécies DQO, NH₄ e NO na entrada do MBBR₁ e saída de ambos os tanques.

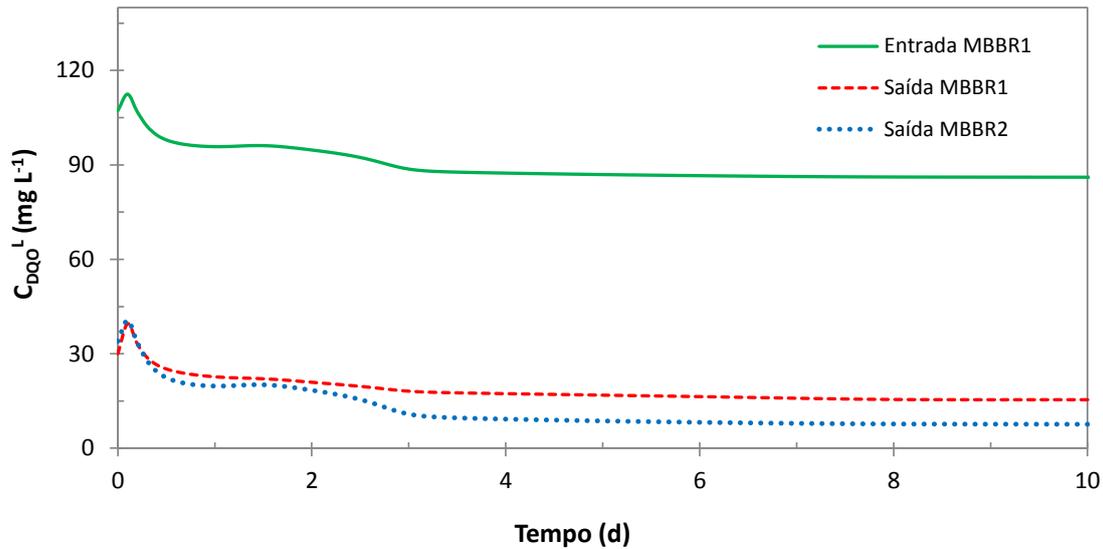


Figura 4.16: Comportamento dinâmico da DQO no sistema.

Ao analisar a Figura 4.16 é notável a grande diferença entre o teor de DQO removido no MBBR₁ e no MBBR₂ para as condições adotadas, mostrando que, para baixas concentrações afluentes de matéria orgânica, a remoção ocorrerá preferencialmente no tanque anóxico, restando pouco substrato orgânico para a remoção aeróbia. É observado ainda um pico no período inicial para as três curvas, mostrando a influência da corrente recirculada na dinâmica do processo.

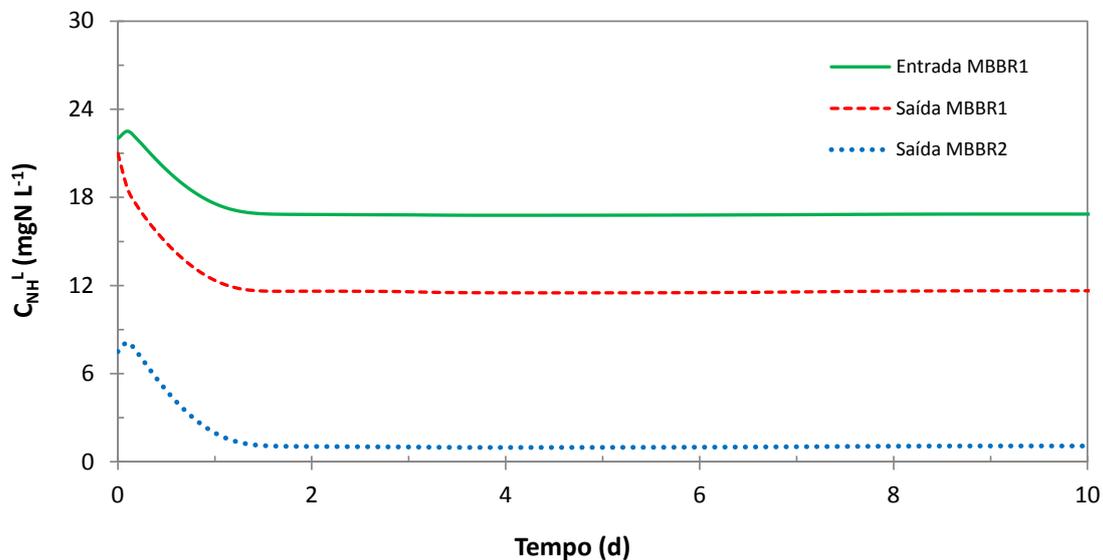


Figura 4.17: Comportamento dinâmico do teor de amônio no sistema.

O comportamento para o amônio, verificado na Figura 4.17 demonstra maior remoção do poluente ocorrendo no tanque aeróbio. Como esperado, a nitrificação contribui mais para a remoção nitrogênio amoniacal do que o crescimento celular, que é o único processo admitido neste sentido no MBBR₁.

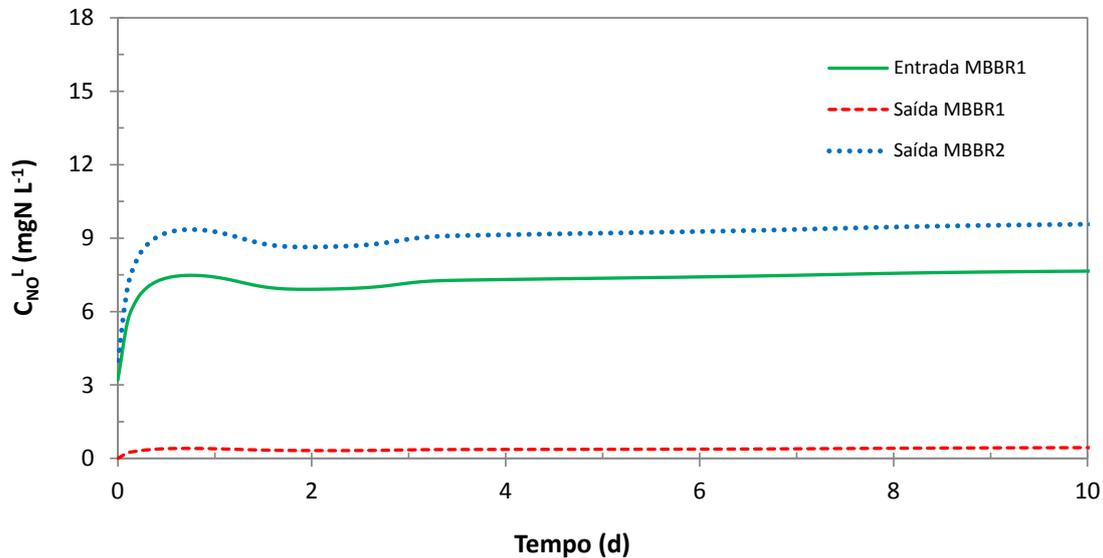


Figura 4.18: Comportamento dinâmico do teor de nitrato no sistema.

A espécie nitrificada, por sua vez, tem sua dinâmica verificada na Figura 4.18, cujas curvas evidenciam seu maior teor na corrente de saída do MBBR₂, como resultado da nitrificação. A diluição realizada no reciclo faz com que a concentração seja ligeiramente menor à entrada do MBBR₁, onde a desnitrificação é realizada, resultando em uma corrente com baixíssimo teor de nitrato.

O comportamento do oxigênio no MBBR₂ é apresentado na Figura 4.19, cuja queda inicial pode estar associada ao maior consumo dos substratos nas reações aeróbias neste período.

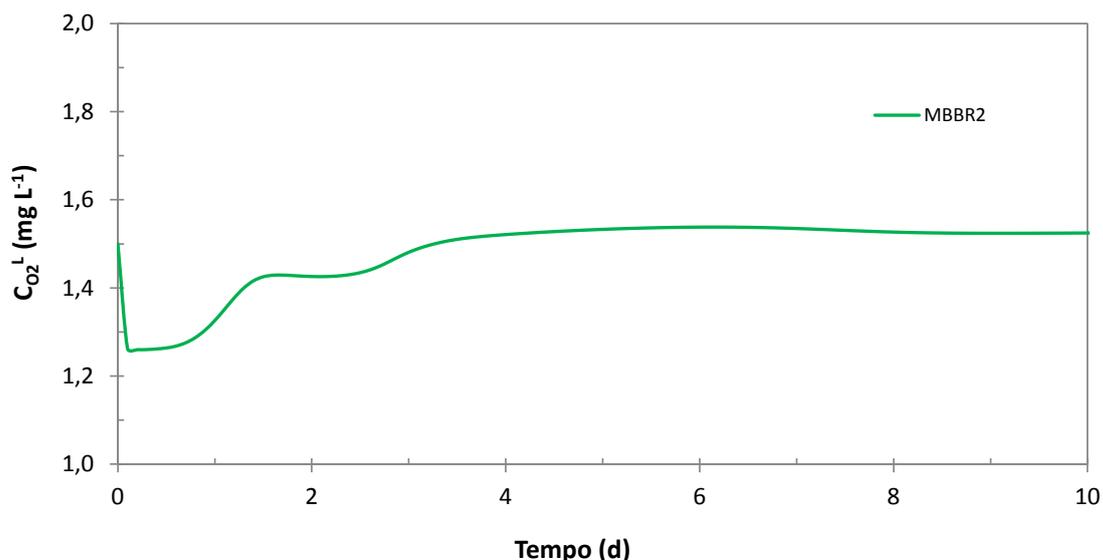


Figura 4.19: Comportamento dinâmico do teor oxigênio no MBBR₂.

A dinâmica da matéria particulada é mais lenta quando comparada àquela da matéria dissolvida, devido à maior complexidade dos processos metabólicos envolvendo essa fração. Este fenômeno é observado nos gráficos das Figuras 4.20 e 4.21, que apresentam a dinâmica dos sólidos suspensos totais e da espessura dos biofilmes, respectivamente.

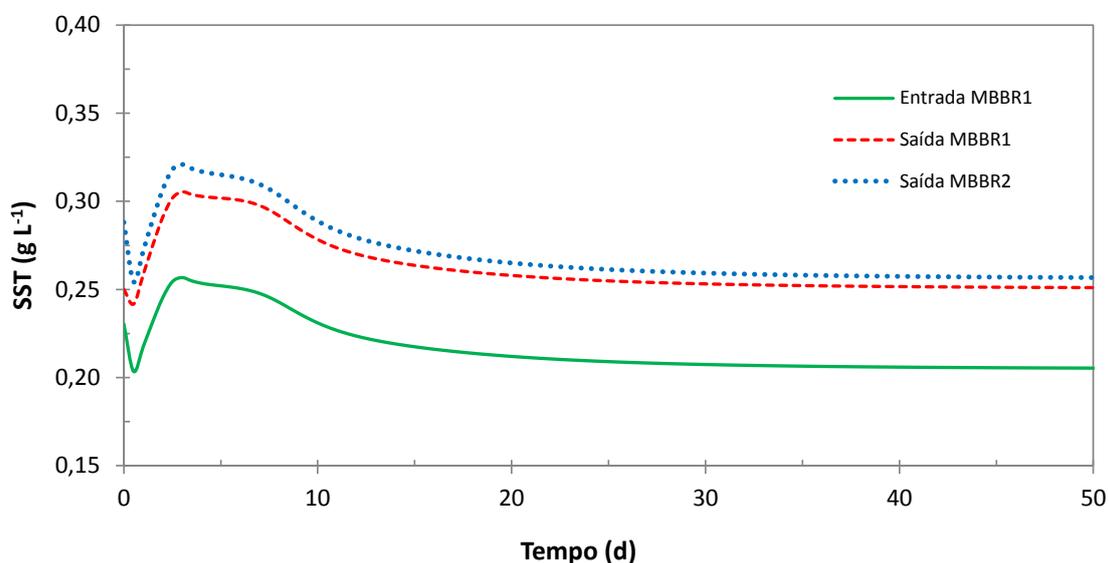


Figura 4.20: Comportamento dinâmico do teor de sólidos suspensos no sistema.

Pela Figura 4.20, pode-se constatar uma significativa formação de biomassa suspensa no MBBR₁, não sendo este fenômeno tão significativo no MBBR₂. Como observado no gráfico referente à dinâmica de DQO, grande parte deste substrato é consumido no primeiro tanque, fazendo com que a biomassa ali formada seja mais

expressiva quando comparada ao MBBR₂. Um comportamento semelhante é retratado para a biomassa aderida, cuja dinâmica pode ser verificada na Figura 4.21.

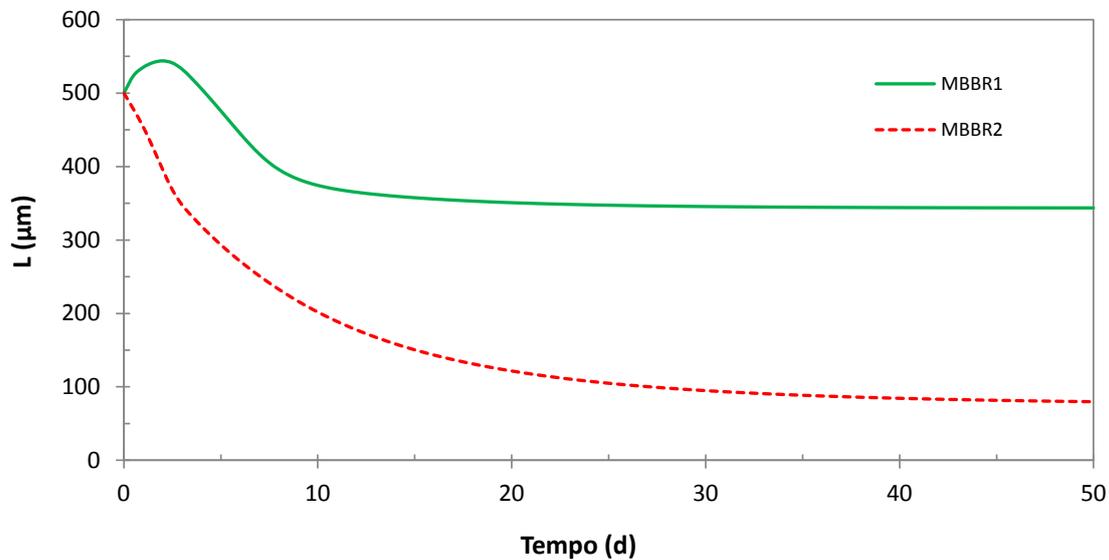


Figura 4.21: Comportamento dinâmico das espessuras dos biofilmes em ambos os reatores.

Partindo do valor inicial adotado de 500 µm, a espessura do biofilme no MBBR₁ cresce, a princípio, como resposta ao fornecimento constante de DQO. Contudo, a partir do momento em que a corrente afluenta do tanque é afetada pelo reciclo, os reduzidos teores do componente proporcionarão uma singela queda neste valor, estabilizando por volta 400 µm. A espessura do biofilme no MBBR₂, por sua vez, diminui continuamente até estabilizar em aproximadamente 100 µm.

4.3.2. Simulações estacionárias

Os resultados das variáveis analisadas foram viabilizados por meio da interpolação de Lagrange nos pontos de interesse. Para avaliar somente o perfil espacial, as simulações foram obtidas no regime estacionário verificado nas simulações dinâmicas, ou seja, a partir do décimo dia.

Os perfis dos substratos DQO e NO ao longo do biofilme no MBBR₁ são apresentados na Figura 4.22, nos quais o eixo vertical apresenta a distância normalizada do biofilme (x) de 0 (adjacente ao suporte) até 1 (interface biofilme/líquido).

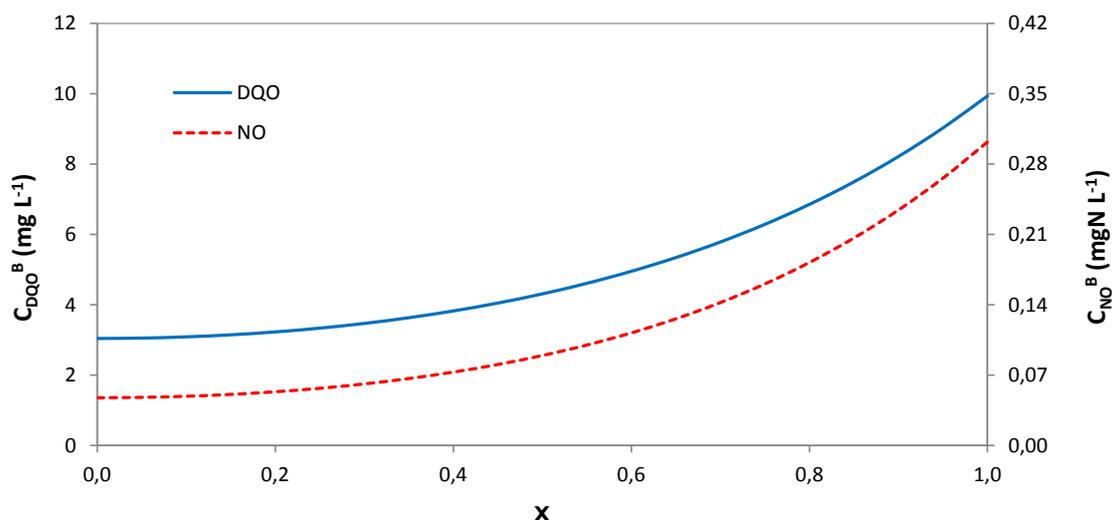


Figura 4.22: Comportamento espacial da DQO e do nitrato no biofilme do MBBR₁.

Pelo gráfico, é notável o comportamento similar para os perfis dos substratos, os quais tendem a diminuir à medida que se aprofundam pelo biofilme. O comportamento observado é decorrente do efeito difusivo ao longo do biofilme associado ao consumo dos substratos nos processos metabólicos.

Os perfis dos componentes de interesse para os processos no MBBR₂ são relacionados na Figura 4.23.

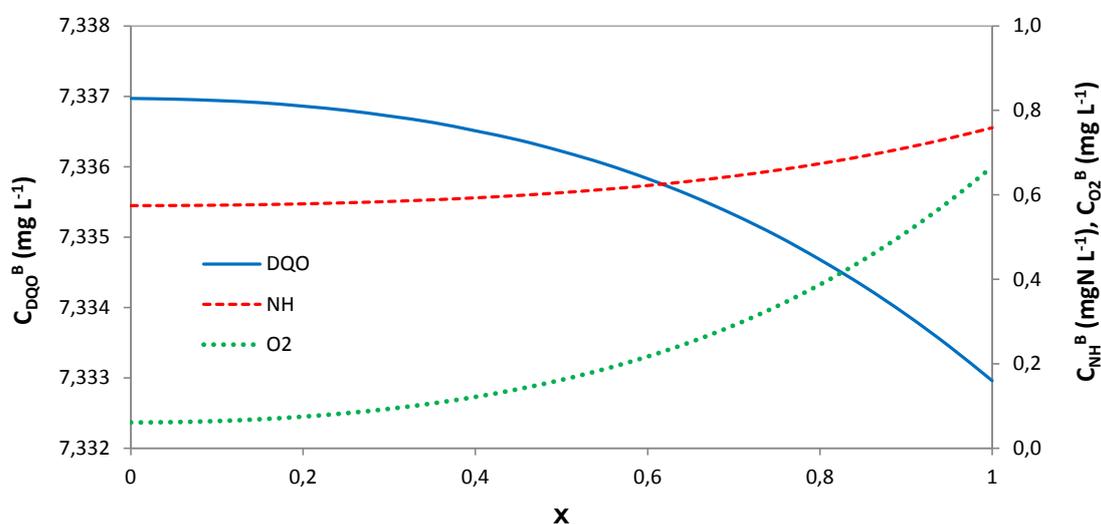


Figura 4.23: Comportamento espacial da DQO, amônio e oxigênio no biofilme do MBBR₂.

Na figura observa-se o comportamento típico para consumo de amônio e oxigênio, demonstrando o desenvolvimento do processo nitrificante no biofilme. No entanto, o comportamento do perfil da DQO é inverso ao que se espera para o consumo, demonstrando deste modo, a formação de DQO no biofilme. A formação de DQO se

sobrepõe ao seu consumo devido à significância da taxa de hidrólise, que passa a ser proeminente para as condições estudadas, haja vista a pequena concentração de DQO à entrada do MBBR₂.

Os perfis para as espécies NH e NO no biofilme são relacionadas na Figura 4.24, cujas respectivas curvas são condizentes com o consumo de amônio e formação de nitrato no biofilme.

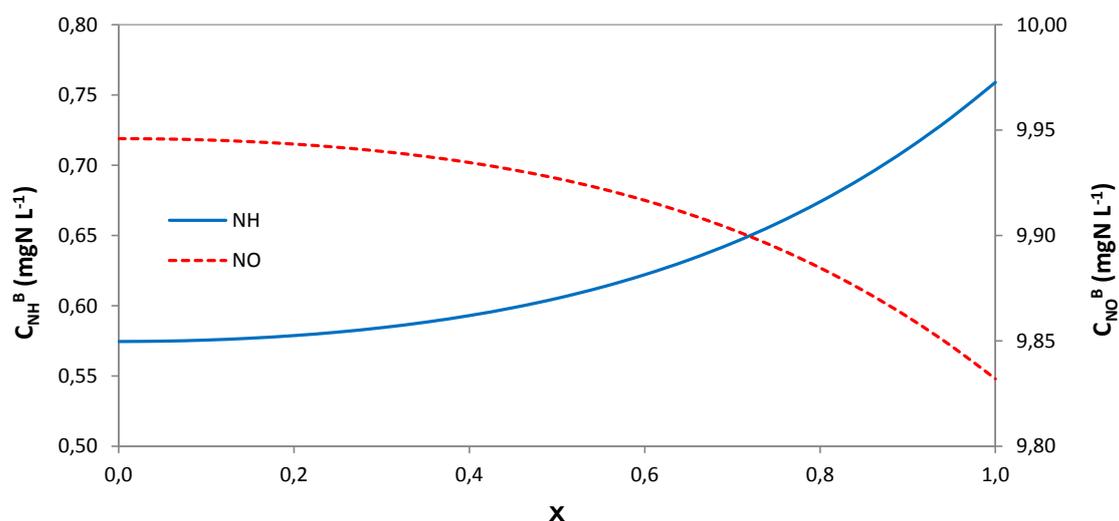


Figura 4.24: Comportamento espacial do amônio e nitrato no biofilme do MBBR₂.

4.4. ESTUDOS DE CASO

Visando estudar a influência de alguns parâmetros e condições operacionais nas principais variáveis do processo, alguns estudos de caso são apresentados.

A obtenção das séries de dados utilizadas nas análises foi viabilizada com a ferramenta de Estudos de Caso do EMSO. Para facilitar a visualização, e consequente interpretação, os resultados foram plotados na forma de gráficos de superfície, cujos eixos verticais representam as variáveis de resposta como uma função das variáveis que estão nos eixos horizontais.

Na Figura 4.25 é apresentada a superfície correspondente à eficiência de remoção global de DQO solúvel como uma resposta das concentrações de DQO e NH₄ na corrente de entrada. Tanto para esta análise como para as demais envolvendo estas condições, a variação da DQO ocorreu num intervalo de 400 a 1200 mg L⁻¹ e o amônio entre 40 e 100 mgN L⁻¹.

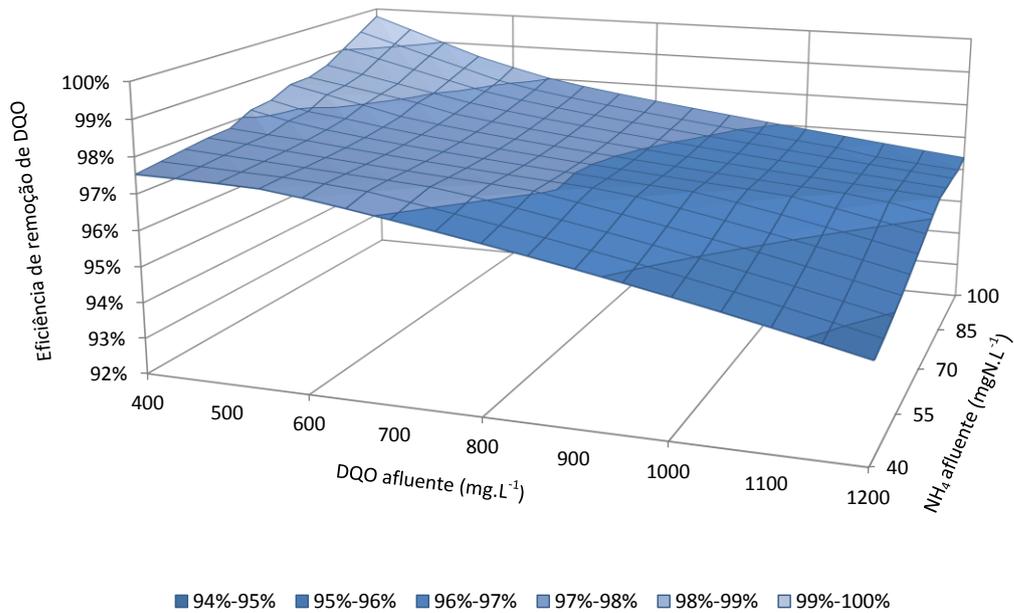


Figura 4.25: Eficiência de remoção de DQO como função da DQO e NH₄ afluentes.

Pelo comportamento observado na figura, é notável o decréscimo da eficiência de remoção de DQO com o aumento da carga orgânica, como esperado. Para as mesmas condições operacionais, menores concentrações de DQO serão mais facilmente degradadas pelas comunidades microbianas, tendo em vista a menor concorrência por substrato. Em contrapartida, teores crescentes de amônio favorecerão a remoção de DQO no tanque anóxico devido ao aumento na disponibilidade de nitrato pela etapa nitrificante.

Dentro dos intervalos analisados, pode-se afirmar que menores relações C/N são favoráveis para a remoção global de DQO no sistema, cuja eficiência pode chegar a valores superiores a 99%.

Avaliando a eficiência da remoção de amônio para as mesmas condições operacionais do caso anterior, obtém-se o gráfico mostrado da Figura 4.26.

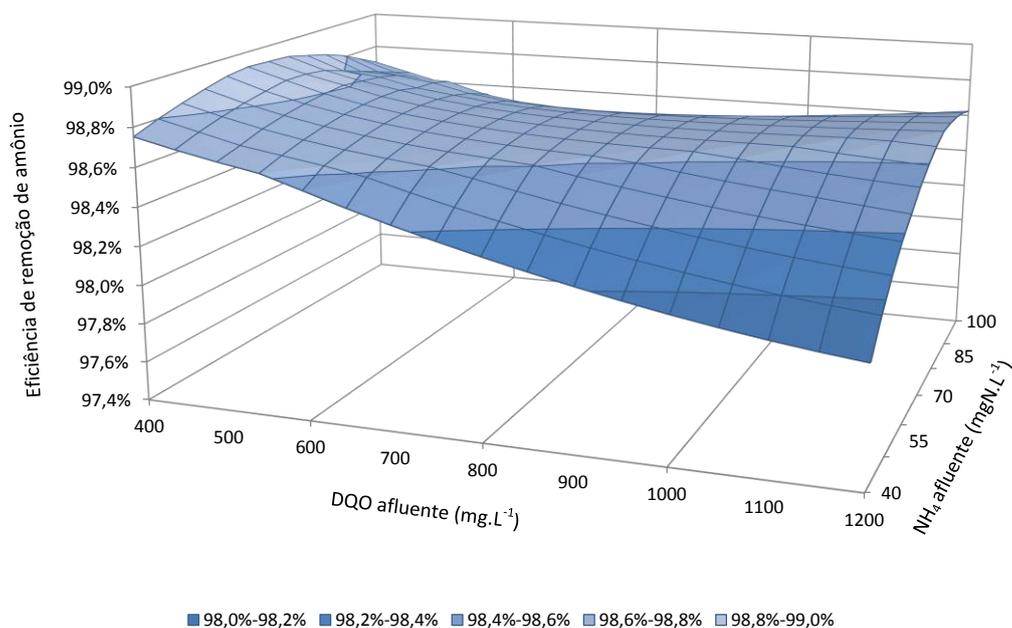


Figura 4.26: Eficiência de remoção de amônio como função da DQO e NH_4 afluentes.

A resposta para este estudo tem uma tendência distinta daquela observada na eficiência de remoção de DQO. Valores máximos de eficiência na remoção de amônio são verificados em uma faixa intermediária de teores de amônio afluente. É possível que este comportamento possa ocorrer em resposta à formação de nitrato no sistema.

Partindo de valores baixos de amônio na carga afluente, a eficiência de remoção desse composto tende a aumentar, pois o incremento da formação de nitrato favorece a degradação anóxica de DQO. Este fenômeno faz com que a concorrência do amônio com a DQO diminua no tanque aeróbio, favorecendo assim, a nitrificação. No entanto, a formação de nitrato pode chegar a um patamar em que se torne substrato em excesso na desnitrificação, sendo que o aumento de sua concentração não seja significativo na remoção anóxica. A partir daí, o crescente teor de amônio na carga acompanhará a tendência natural de decréscimo na eficiência.

Ao variar a concentração de oxigênio no tanque aeróbio juntamente com o teor de DQO na carga, a superfície da Figura 4.27 é obtida, pela qual é observado o aumento proporcional da remoção de DQO com o aumento do teor de oxigênio.

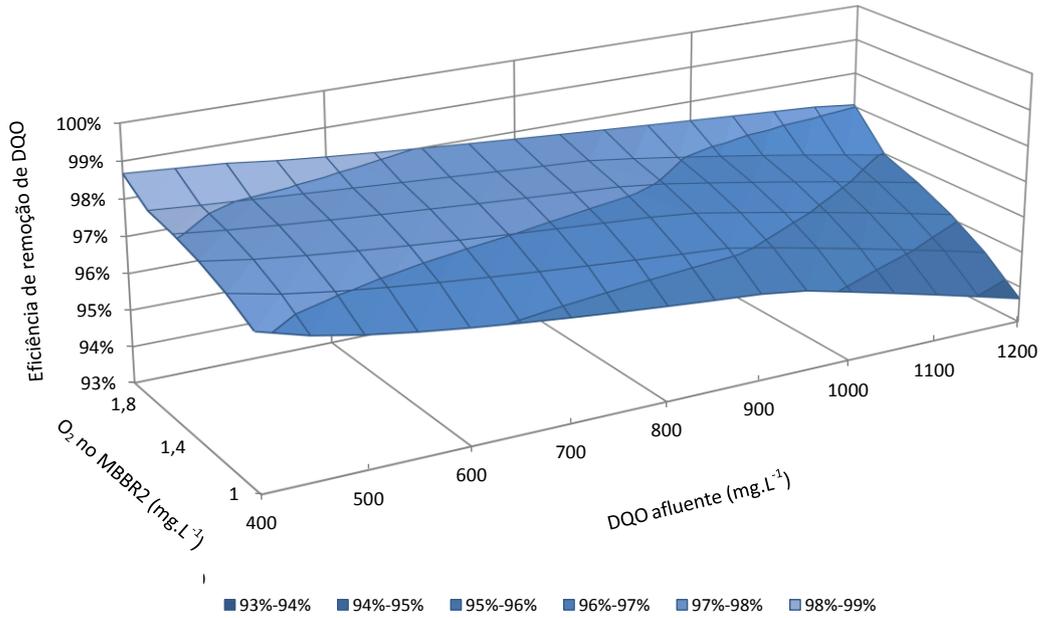


Figura 4.27: Eficiência de remoção de DQO como função da DQO afluyente e O_2 no MBBR₂.

Mesmo sendo variado numa faixa bem restrita (desejável do sistema), verifica-se uma grande influência do teor de oxigênio sobre a remoção global de DQO. Esta influência é justificada devido à possibilidade de ocorrer remoção por via aeróbia (diretamente no MBBR₂) e anóxica (de forma indireta pela formação de nitrato).

A eficiência da remoção de amônio como uma função da carga de nitrogênio amoniacal no sistema e do teor de oxigênio no MBBR₂ é mostrada na Figura 4.28

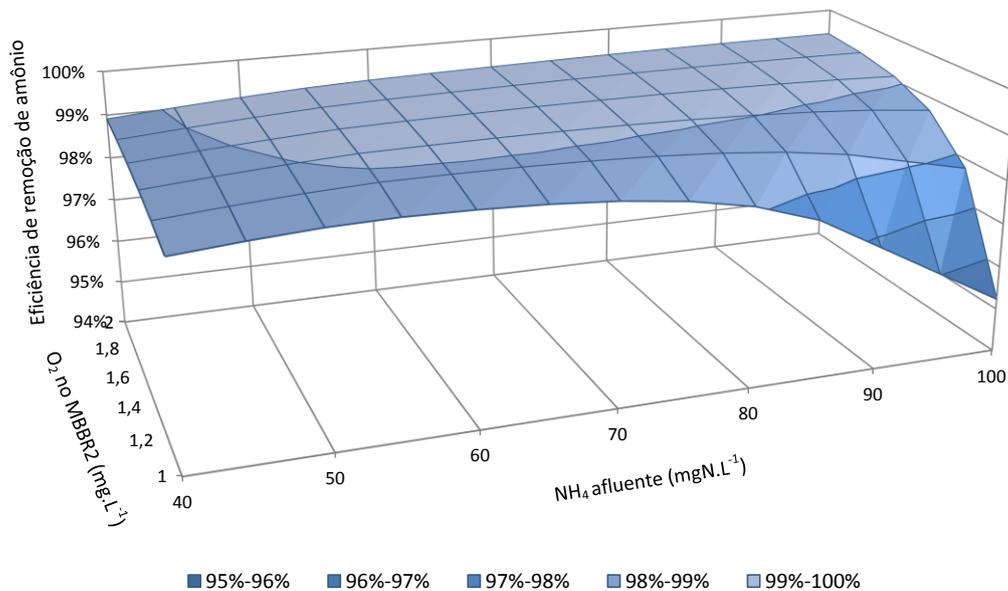


Figura 4.28: Eficiência de remoção de amônio como função da NH_4 afluyente e O_2 no MBBR₂.

Verifica-se pela figura, a crescente remoção de amônio no sentido do aumento da concentração de oxigênio, chegando à eficiências superiores a 99%. Para os valores máximos de amônio na carga e mínimos de oxigênio disponível, simultaneamente, é observada uma queda mais significativa na eficiência, demonstrando uma faixa de operação a partir da qual remoções satisfatórias podem não ser alcançadas.

As Figuras 4.29 e 4.30 relacionam as eficiências de remoção de DQO e de amônio, respectivamente com as frações de enchimento em ambos os reatores. De fato, maiores frações de enchimento favorecem maior superfície para o crescimento da biomassa, e, por conseguinte, observa-se uma tendência de crescimento da resposta.

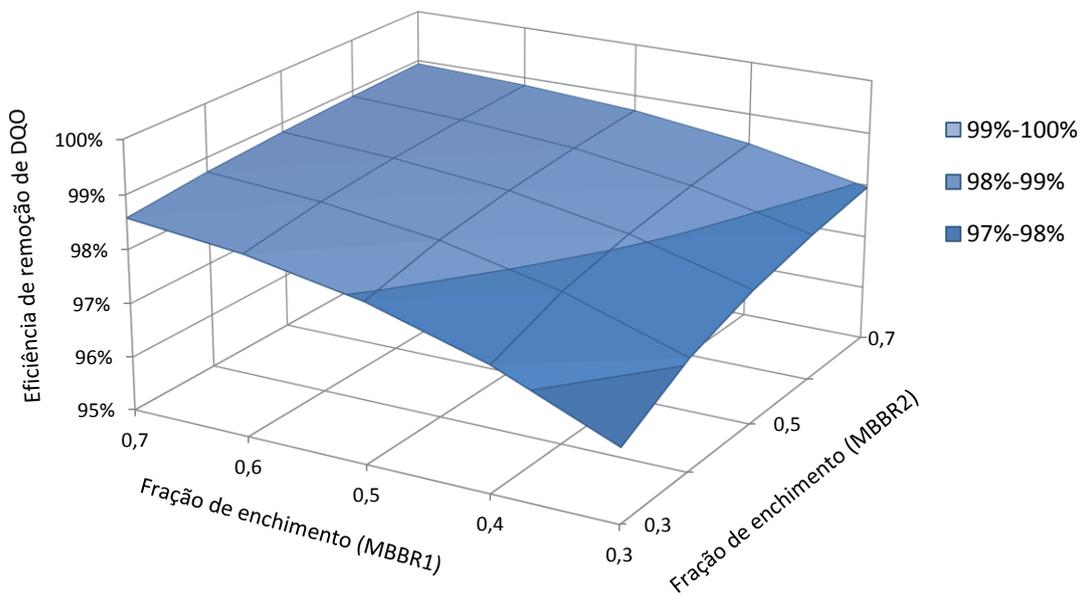


Figura 4.29: Eficiência de remoção de DQO em função das frações de enchimento.

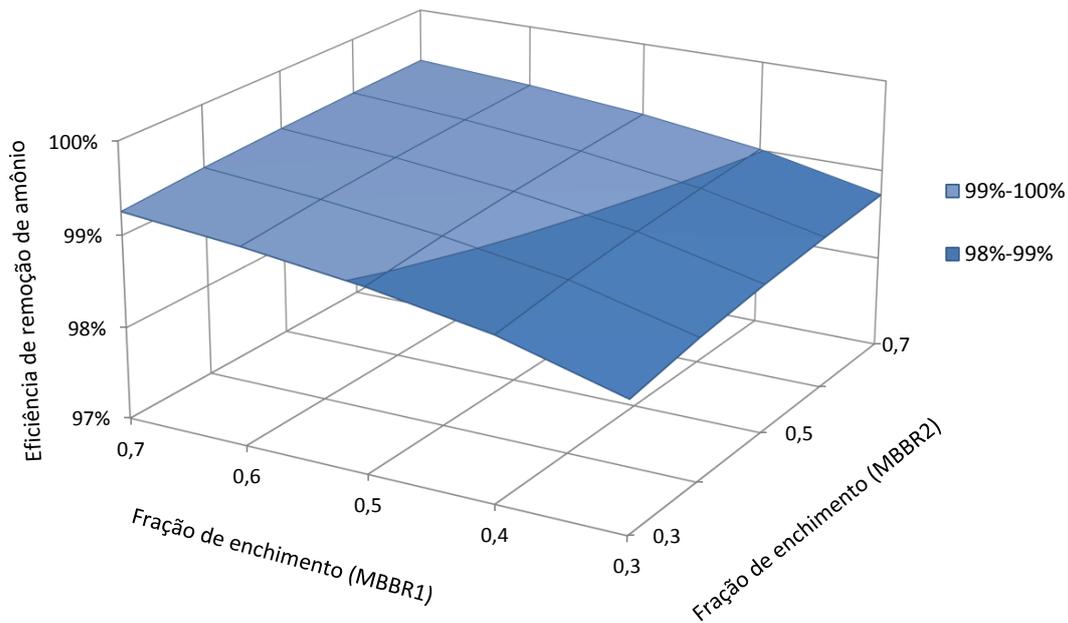


Figura 4.30: Eficiência de remoção de amônio em função das frações de enchimento.

Os próximos casos estudados apresentam as parcelas removidas/geradas de cada um dos poluentes por cada classe de biomassa (suspensa e aderida). Os estudos foram feitos em três regimes distintos de DQO afluente, mantendo-se fixa a concentração de amônio afluente em 80 mg.L^{-1} e de oxigênio no tanque aeróbio em $1,5 \text{ mg.L}^{-1}$. O primeiro caso, descrito na Figura 4.31 trata da remoção de DQO em ambos os tanques.

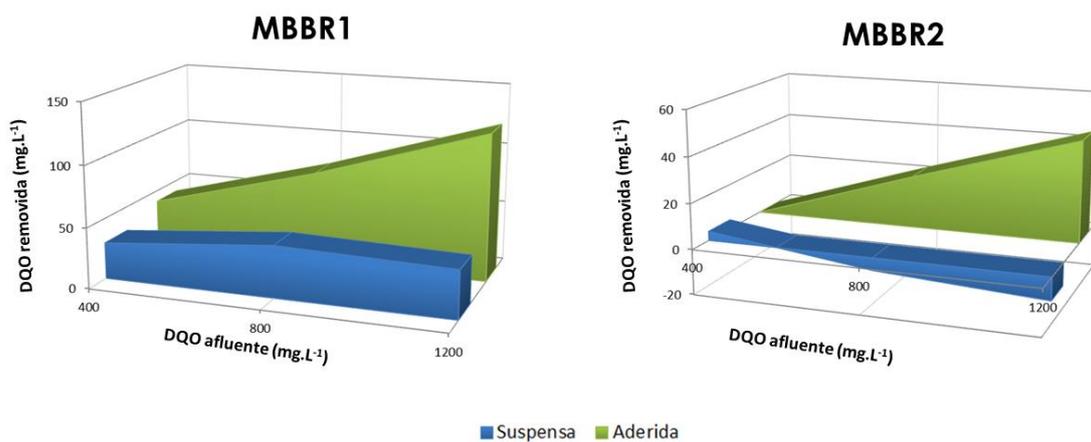


Figura 4.31: Quantidades removidas de DQO por cada forma de biomassa em cada um dos reatores.

Para ambos os tanques, é visível a maior participação da biomassa aderida na remoção de matéria orgânica. No MBBR₁ a remoção pela parcela suspensa se mostra praticamente constante a partir de uma concentração afluente de 800 mg.L^{-1} ,

demonstrando que a remoção na fase suspensa alcança um patamar máximo nesse ponto. Sendo elevado o consumo de DQO no MBBR₁, a partir de certo ponto, a degradação de DQO deixa de ser predominante na fase suspensa do MBBR₂ e este componente passa a ser formado. A formação de DQO é explicada pelo aumento significativo da taxa de hidrólise favorecida pelos altos teores de biomassa suspensa no seio líquido.

A remoção de amônio pelas parcelas de biomassa suspensa e aderida para o MBBR₁ e o MBBR₂ é apresentada nos gráficos da Figura 4.32.

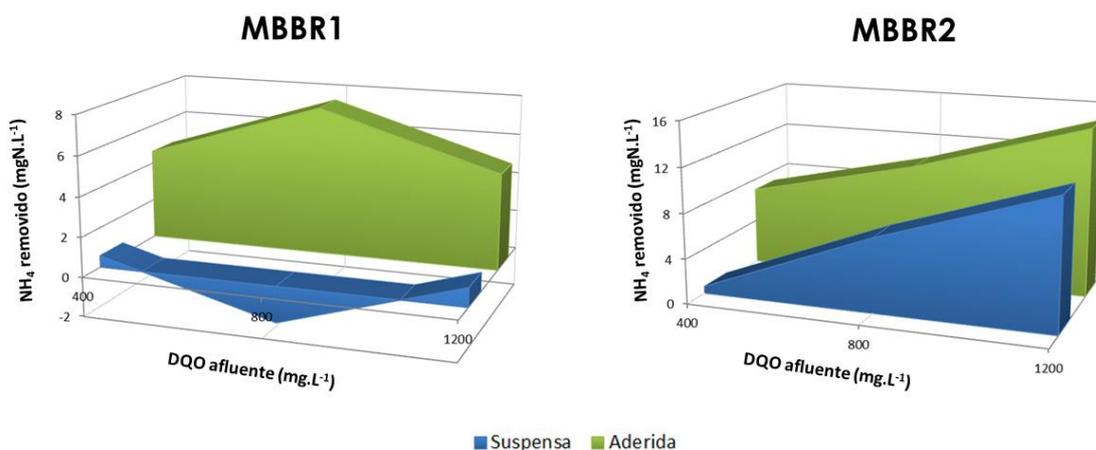


Figura 4.32: Quantidades removidas de amônio por cada forma de biomassa em cada um dos reatores.

Uma remoção máxima na parcela aderida é verificada no regime intermediário para o MBBR₁. Diante do aumento da biomassa no reator como resposta do aumento da carga orgânica, é provável que, a partir do regime intermediário, a parcela de amônio formada na hidrólise seja mais significativa que a parcela removida, haja vista que sua degradação só ocorre por crescimento celular. O inverso é observado para a fase suspensa, ou seja, a remoção de amônio tende a aumentar a partir do regime intermediário. A tendência para a remoção de amônio no MBBR₂ é crescente para ambas as formas de biomassa.

A Figura 4.33 apresenta as quantidades de NO removida no MBBR₁ e formada no MBBR₂.

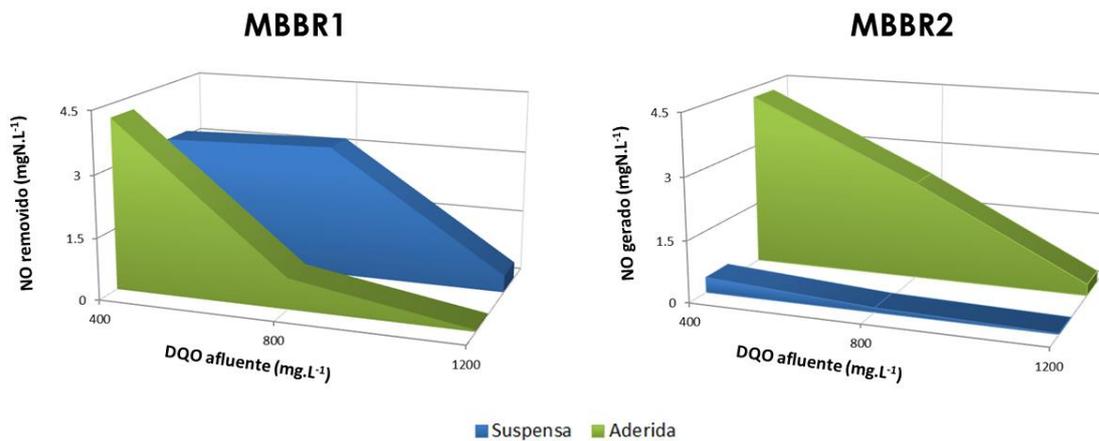


Figura 4.33: Quantidade removida de NO no MBBR₁ e gerada no MBBR₂.

Observando o gráfico que representa a formação de nitrato no MBBR₂ nota-se constante queda da formação deste composto com o aumento da carga orgânica. Tal resultado está ligado maior uso de amônio para crescimento celular, estando menos disponível para ser nitrificado e oxidado a nitrato. Como consequência, a disponibilidade de nitrato enviada ao MBBR₁ pelo reciclo é reduzida gradativamente, afetando, conseqüentemente, a remoção de NO no reator anóxico.

Durante a primeira transição de regimes, a biomassa suspensa mantém a quantidade removida de nitrato, comprometendo, contudo, a remoção da biomassa aderida, que apresenta uma queda significativa. A partir do regime intermediário, a disponibilidade de nitrato já se torna insuficiente para manter a mesma remoção na fase suspensa, a qual apresenta uma expressiva queda.

O aumento da espessura do biofilme ao longo dos regimes é apresentado na Figura 4.34 para ambos os reatores. O crescimento microbiano aderido é esperado, uma vez que o aumento da disponibilidade de matéria orgânica favorece as taxas de crescimento heterotróficas.

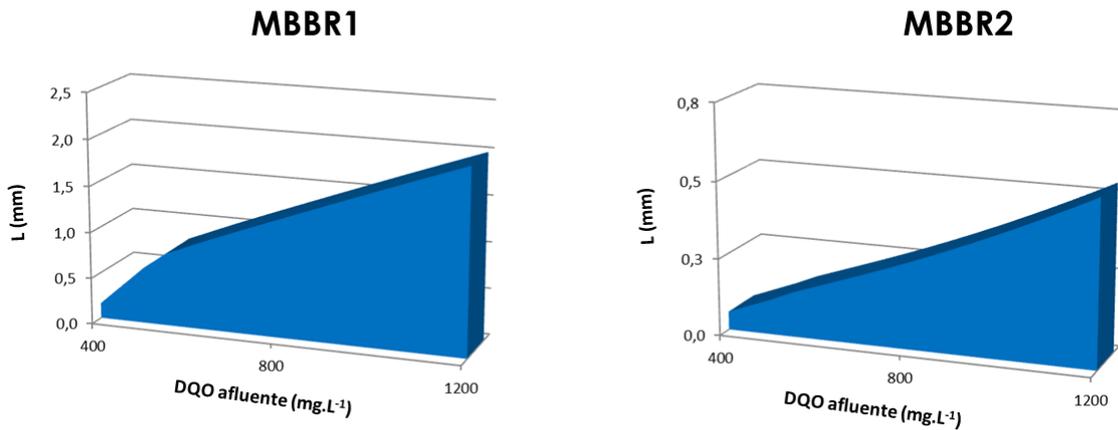


Figura 4.34: Espessura do biofilme para cada um dos reatores.

Tendo em vista que o MBBR₁, além de contar com o crescimento de duas taxas heterotróficas, recebe cargas orgânicas mais expressivas, o que justifica a maior espessura atingida para o seu biofilme. A composição do biofilme em ambos os reatores é apresentada na Figura 4.35.

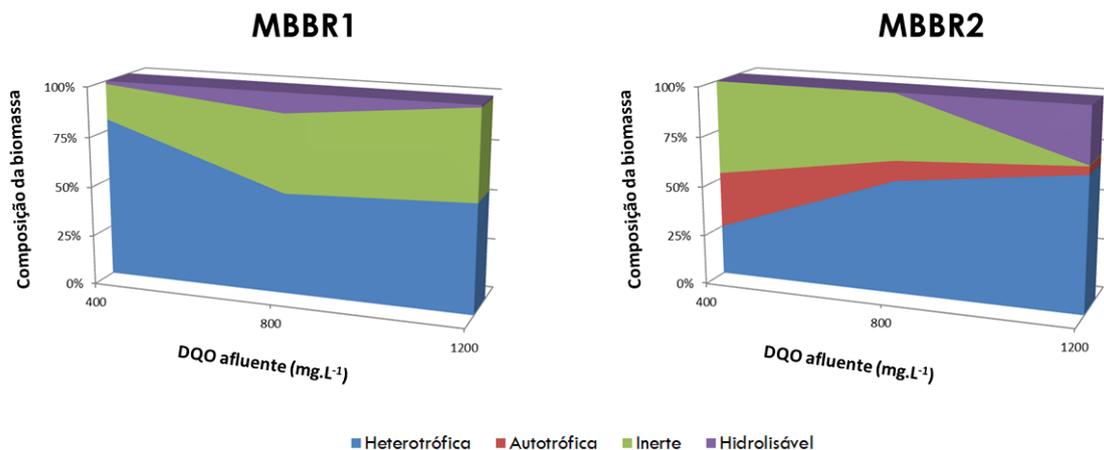


Figura 4.35: Composição da biomassa aderida nos suportes para ambos os reatores.

Ao analisar a composição da biomassa aderida para o MBBR₁, verifica-se um aumento da porção hidrolisável no regime intermediário, seguido de sua redução no último regime. Este resultado sustenta a hipótese levantada para a maior amonificação entre os dois últimos regimes.

As composições no biofilme no MBBR₂ apresentam comportamentos antagônicos àqueles verificados no MBBR₁. A porção autotrófica, existente apenas no MBBR₂, tende a diminuir com o aumento da carga orgânica. Tendo e em vista o aumento da relação C/N, este comportamento é esperado.

As composições da biomassa suspensa são relacionadas nos gráficos da Figura 4.36. A composição da biomassa suspensa é predominantemente heterotrófica, chegando a 90% em ambos os reatores. Para melhor observação das frações menos significativas, a escala dos gráficos inicia em 80%.

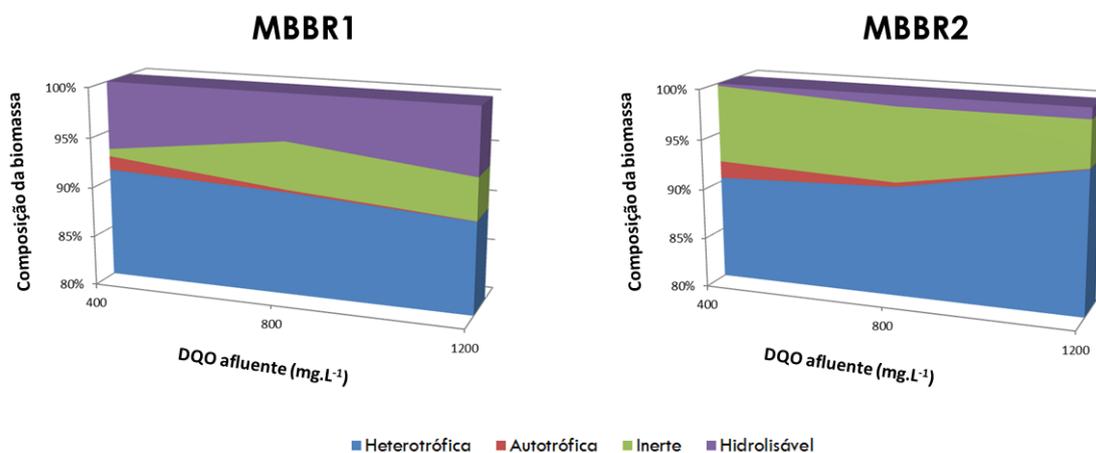


Figura 4.36: Composição da biomassa suspensa para ambos os reatores.

A composição da biomassa suspensa é predominantemente heterotrófica, chegando a 90% em ambos os reatores.

O comportamento da biomassa hidrolisável no MBBR₁ explica o comportamento do amônio na fase suspensa. A tendência inicial de redução da fração hidrolisável denota a formação de amônio pela hidrólise. Na etapa seguinte, o aumento da fração hidrolisável não fornece amônio em quantidades apreciáveis, que por sua vez é consumido no crescimento celular.

4.5. ESTUDOS DE OTIMIZAÇÃO

Os resultados obtidos para cada um dos estudos de otimização são apresentados e discutidos nos itens seguintes.

4.5.1. Otimização operacional: Caso 1

O primeiro estudo de otimização operacional visou a maximização da eficiência global de remoção de amônio por meio do ajuste da divisão entre as seções do sistema de pré-desnitrificação.

A otimização foi realizada para vários casos de DQO afluente no sistema, a fim de investigar a influência da carga orgânica na demanda de nitrificação da corrente a ser tratada. Os valores encontrados para o volume da seção aeróbia em função de cada concentração DQO na entrada do sistema são ilustrados na Figura 4.37, cujos valores percentuais que acompanham cada ponto se referem à respectiva eficiência de remoção de amônio.

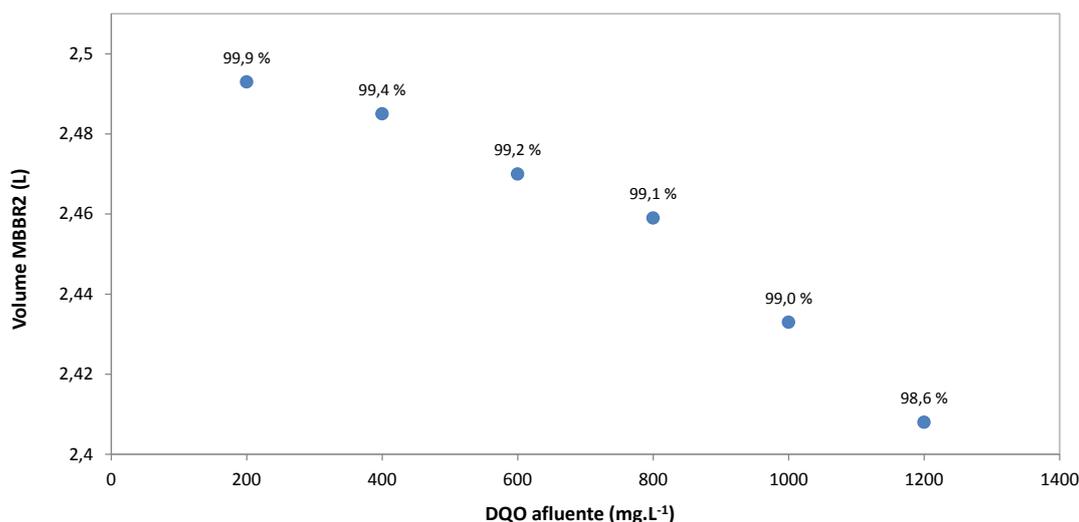


Figura 4.37: Pontos ótimos obtidos para o Caso 1 de otimização operacional.

Observa-se uma tendência decrescente na capacidade da seção aeróbia. Este comportamento é esperado, tendo em vista que o aumento da carga orgânica aumenta a relação C/N e, por conseguinte, a remoção de amônio por crescimento celular, o que acarreta em volumes cada vez menores para o tanque aeróbio (única seção nitrificante).

Mesmo obedecendo à restrição imposta para um máximo de 2,5 L para o MBBR₂, os valores encontrados foram bem próximos a este limite, demonstrando a baixa influência do tanque anóxico na remoção de amônio.

4.5.2. Otimização operacional: Caso 2

De forma similar ao estudo anterior, este caso busca a maximização da eficiência de remoção de amônio, contudo, ajustando a razão de reciclo. Foram realizadas avaliações para vários casos de amônio afluente ao sistema. Os pontos ótimos obtidos são apresentados na Figura 4.38, juntamente com as eficiências encontradas para cada ponto.

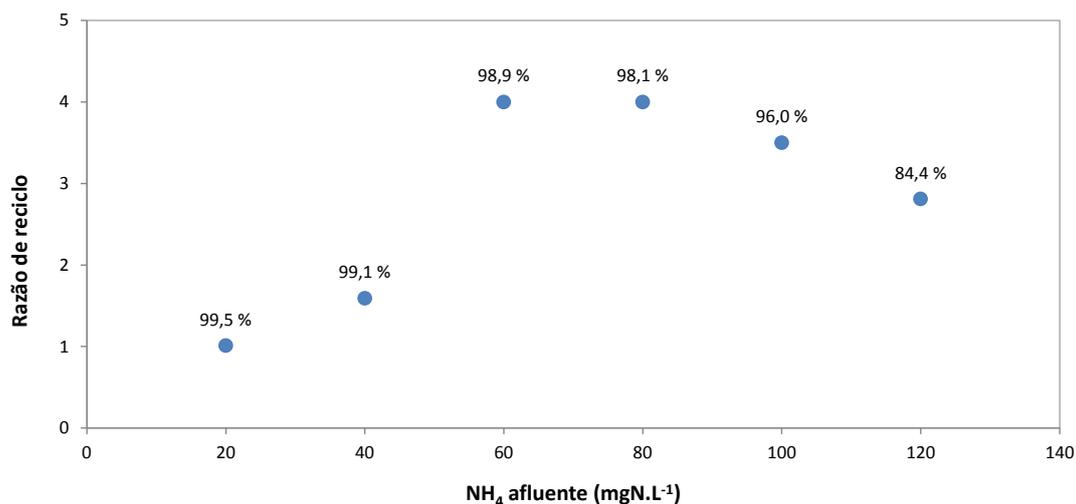


Figura 4.38: Pontos ótimos obtidos para o Caso 2 de otimização operacional.

A partir da distribuição da Figura 4.38 é notável uma tendência máxima por volta dos valores intermediários de amônio na carga. Esta resposta pode estar associada ao mesmo fenômeno discutido no primeiro estudo de caso.

À medida que a carga de nitrogênio amoniacal afluente aumenta, mais nitrato vai sendo formado, requerendo maiores taxas de recirculação para promover a remoção anóxica da DQO, o que melhora o desempenho da nitrificação no MBBR₂. Todavia, a partir de certo ponto o nitrato passa a estar em excesso, não sendo mais relevante na desnitrificação.

A tendência de decaimento da eficiência é esperada, diante do crescente fornecimento de amônio na entrada, chegando um valor relativamente baixo para o último ponto avaliado.

4.5.3. Otimização econômica

Os valores para as variáveis manipuladas nos dois casos de otimização econômica são relacionados na Tabela 4.7.

Tabela 4.7: Valores obtidos para as variáveis ajustadas na otimização econômica.

Equipamento / Utilidade	Variável ajustada	Efluente industrial	Efluente municipal
Reatores	Volumes (m^3)	39,4 / 255,0	417,0 / 3.018,5
Bomba	Razão de reciclo	3,30	2,25
Soprador	Vazão de ar ($m^3 s^{-1}$)	0,1035	0,2028
Agitador	Volume MBBR ₁ (m^3)	39,4	417,0
Suportes	Frações de enchimento	0,33 / 0,31	0,32 / 0,30
Energia	Volume de efluente tratado (m^3)	$1,6 \times 10^5$	$3,2 \times 10^6$

Os valores encontrados para o ajuste dos equipamentos são relacionados na Tabela 4.8 juntamente com os limites impostos para suas equações de dimensionamento.

Tabela 4.8: Valores ótimos e suas respectivas restrições.

Equipamento / Utilidade	Efluente industrial	Efluente municipal	Limites
Reatores (m^3)	39,4 / 255,0	417,0 / 3.018,5	10 - 4.000
Bomba ($L s^{-1}$)	19,1	260,4	0,2 - 500
Soprador ($m^3 h^{-1}$)	372,6	730,1	200 - 5.000
Agitador (m^3)	39,4	417,0	5 - 500
Suportes	0,33 / 0,31	0,32 / 0,30	0,3 – 0,7

Verifica-se que todas as variáveis ajustadas estão em valores intermediários às restrições impostas, exceto a fração de enchimento, cujos valores se aproximaram do limite inferior. Esta tendência segue para todos os valores de fração de enchimento manipulados, e é explicada pela sua representatividade no custo total do projeto, como visto nos gráficos da Figura 4.39.

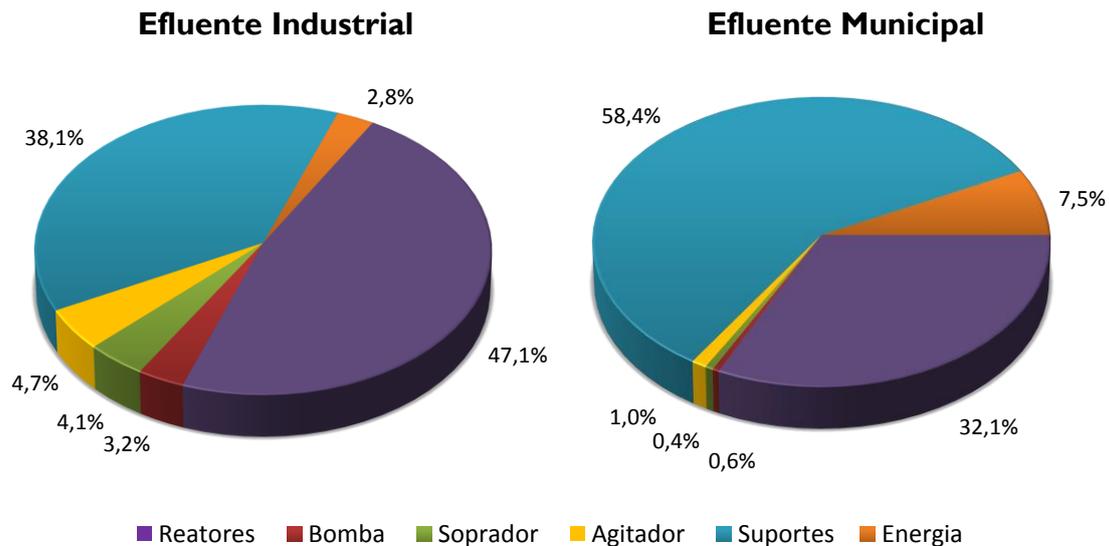


Figura 4.39: Custo relativo de cada item na equação de projeto dos sistemas MBBR.

Como observado, o custo relativo aos suportes no projeto equivale a 38,1 % no projeto de instalação da unidade para tratamento de efluente industrial e 58,4% no projeto da planta de tratamento de efluente municipal. Diante desta representatividade no custo total, a tendência do processo de otimização é reduzir estes valores para obter os menores custos de projeto possíveis.

Em seu estudo OLIVEIRA *et al.* (2013) constataram o alto custo inerente aos suportes na implantação de um planta MBBR para tratamento de efluente municipal, demonstrando a relevância que este componente tem na análise econômica de projetos MBBR.

Outro item bem expressivo no custo de ambos os projetos é o volume dos reatores. No projeto industrial este componente chega próximo à metade do custo do projeto, ao passo que no projeto municipal, sua representação é menor. Essa inversão na participação do custo dos projetos observada para ambos os casos é explicada pela relação existente entre os volumes e a fração de enchimento.

Embora a relação dimensional entre os dois componentes seja direta, o custo é totalmente afetado pelas respectivas equações. Sendo o coeficiente n equivalente a 0,7 para os reatores e 1,0 para os suportes, é aceitável que a partir de um determinado valor para o volume dos tanques, o custo para os suportes supere o custo dos reatores.

A participação da energia no custo dos projetos cresce do industrial para o municipal. Este incremento é plausível, uma vez que a vazão do efluente municipal é superior, acumulando maior volume a ser tratado no período considerado, consumindo deste modo mais energia. Esta relação pode ser verificada na Tabela 4.9, a qual relaciona, além do volume de efluente tratado no período de operação avaliado, os custos distintos entre ambas as fases do projeto, implantação e operação

Tabela 4.9: Custos envolvidos em cada fase do projeto para o ano de 2006.

Etapa	Efluente industrial	Efluente municipal
Custo de implantação (US\$)	100.482,23	704.450,17
Custo de operação (US\$/ano)	2.859,17	57035,47
Volume de efluente tratado (m^3 /ano)	160.000	3.200.000

Ainda quanto ao resultado da otimização, os valores relacionados às concentrações de interesse são listados na Tabela 4.10, juntamente com seus respectivos limites.

Tabela 4.10: Valores obtidos para as concentrações de interesse.

Parâmetro avaliado	Limite	Efluente industrial	Efluente municipal
$C_{DQO,ef} (mg L^{-1})$	≤ 250	167,9	182,3
$C_{NH,ef} (mg N L^{-1})$	≤ 5	3,56	4,98
$C_{NO,ef} (mg N L^{-1})$	≤ 10	7,77	7,21
$C_{O_2,2}^L (mg L^{-1})$	1 - 2	1,18	1,25

Pode-se constatar que todas as restrições foram satisfeitas, demonstrando que para ambos os casos estudados, os efluentes gerados estão aptos a serem descartados. Além disso, o teor de oxigênio no tanque aeróbio se manteve em valores conformes às faixas de baixo consumo de oxigênio pré-estabelecidas.

O custo total de cada projeto é apresentado na Tabela 4.11. Como o valor foi determinado para o ano de 2006, um valor atual corrigido pelo índice CEPCI para o ano de 2015 também é apresentado.

Tabela 4.11: Valores totais de cada projeto na data estimada e atualizado.

Ano	Custo anual (US\$)	
	Efluente industrial	Efluente municipal
2006	103.341,40	761.485,64
2015	114.915,64	846.772,03

Pelos valores obtidos para os projetos em cada ano, pode-se verificar um aumento de 11,2% no custo total de implantação e operação para cada planta.

5. CONSIDERAÇÕES FINAIS

O presente trabalho propôs a modelagem matemática e a otimização de sistemas MBBR em múltiplos estágios, cujo desenvolvimento permitiu alcançar algumas conclusões, as quais são sumarizadas a seguir.

5.1. CONCLUSÕES

As técnicas numéricas adotadas se mostraram eficazes na resolução do sistema de equações íntegro-algébrico-diferenciais-parciais. Tendo em vista a dimensão do problema, o simulador foi capaz de realizar as simulações em um tempo satisfatório.

O método de aproximação polinomial, adotado para a discretização da coordenada espacial, apresentou-se como uma opção atrativa ao descrever o comportamento das respectivas variáveis no biofilme. A análise de convergência da malha de discretização permitiu detectar que o uso de apenas dois pontos internos de discretização já fora suficiente para assegurar a convergência da malha.

Quando comparado ao método de diferenças finitas, o método de aproximação polinomial se mostrou bastante equivalente em termos de acurácia, sendo, no entanto, enormemente mais vantajoso em termos de tempo computacional. Desta forma, optou-se em manter o método de aproximação polinomial, tendo em vista sua potencial vantagem nas simulações sucessivas requeridas na posterior etapa de otimização.

A calibração do modelo por meio da estimação dos parâmetros foi viabilizada por uma etapa preliminar de análise de sensibilidade, pela qual foi possível determinar quais os parâmetros mais influentes no modelo e relevantes para a estimação. Detectados estes parâmetros, sua estimação foi processada pelo ajuste do modelo a um conjunto de dados experimentais empregando técnicas numéricas de busca local e global. O ajuste do modelo aos dados experimentais mostrou-se satisfatório, em especial para as variáveis no MBBR₁. As estimações obtidas para os referidos parâmetros também se mostraram satisfatórias, cujos valores se enquadraram nos intervalos previstos pela literatura.

A partir das simulações realizadas, o modelo proposto se mostrou apto a descrever os principais fenômenos envolvidos em um sistema MBBR. As simulações dinâmicas e estacionárias dos componentes apresentaram comportamentos coerentes com aqueles esperados para o sistema avaliado.

Os estudos de caso realizados permitiram compreender como as variáveis de entrada do sistema afetam algumas variáveis-resposta, como as eficiências de remoção de DQO e de remoção de amônio. Também foi possível verificar a participação de cada fração de biomassa (suspensa e aderida) na remoção de cada componente, demonstrando a importância de cada uma delas na operação do sistema.

A etapa de otimização mostrou-se importante ao manipular variáveis operacionais típicas de sistemas MBBR no intuito de alcançar condições ótimas de operação para tais sistemas. Os estudos operacionais visaram determinar os volumes dos tanques e a razão de reciclo ótimos para se obter a máxima eficiência de remoção de amônio.

A partir do estudo econômico de otimização foi possível determinar as condições ótimas de operação para a implantação e operação de duas plantas, uma para tratamento de efluente municipal e outra para tratamento de efluente industrial. Os estudos demonstraram que o custo envolvido na compra de suportes e dos reatores são os mais representativos em ambos os casos avaliados.

5.2. SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

Como sugestões para trabalhos futuros que possam complementar este estudo, pode-se mencionar:

- Validação do modelo em conjuntos de dados adicionais, de fontes industriais e municipais, por exemplo;
- Admitir no modelo a influência do pH e temperatura nas taxas de remoção dos poluentes;
- Considerar diferentes formas nitrogenadas no modelo, como a forma orgânica, nitrito e nitrato. Admitindo também estes últimos como espécies distintas;
- Extrapolar o modelo para outras configurações de operação, como a de pós-desnitrificação;
- Realizar um estudo comparativo entre o modelo desenvolvido e um modelo alternativo, no qual a estrutura do biofilme seja abordada de uma forma simplificada (não admitindo variações espaciais).

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- ABNT (Associação Brasileira de Normas Técnicas), 2011, NBR 12209 - Elaboração de projetos hidráulicos-sanitários de estações de tratamento de esgotos sanitários. 2. ed. Disponível em <www.abnt.org.br>. Acesso em ago. 2015.
- ABU-ALHAIL, S., LU, X. W., 2014, "Experimental investigation and modeling of innovative five-tank anaerobic-anoxic/oxic process, *Applied Mathematical Modelling*, v. 38, pp. 278–290.
- ANOXKALDNES, 2015, *Water Treatment Technologies*. Disponível em <technomaps.veoliawatertechnologies.com/mbbr/em>. Acesso em abr. 2015.
- ANTONIOU, P., HAMILTON, J., KOOPMAN, B., JAIN, R., HOLLOWAY, B., LYBERATOS, G., SVORONOS, S. A., 1990, "Effect of temperature and pH on the effective maximum specific growth rate of nitrifying bacteria", *Water Research*, v. 24, pp. 97–101.
- BASSIN, J.P., DEZOTTI, M., 2008, *Tratamento primário, secundário e terciário de efluentes*. In: DEZOTTI M., Processos e Técnicas para o Controle Ambiental de Efluentes Líquidos, Rio de Janeiro: E-papers.
- BASSIN, J. P., DEZOTTI, M., SANT'ANNA, 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, n. 1, pp. 242–248.
- BEG, S. A., HASSAN, M. M., CHAUDHRY, M. A. S., 1997, "Effect of sinusoidal perturbations of feed concentration on multi-substrate carbon oxidation and nitrification process in an upflow packed-bed biofilm reactor", *Chemical Engineering Journal*, v. 65, pp. 165–174.
- BOTROUS, A. E. F., DAHAB, M. F., MIHÁLTZ, P., 2004, "Nitrification of high-strength ammonium wastewater by a fluidized-bed reactor", *Water Science and Technology*, v. 49, pp. 65–71.
- BOX, M. J. A., 1965, "New Method of Constrained Optimization and a Comparison With Other Methods" *The Computer Journal*, v. 8, pp. 42–52.

- CALDERÓN, K., MARTÍN-PASCUAL, J., POYATOS, J. M., RODELAS, B., GONZÁLEZ-MARTÍNEZ, A., GONZÁLEZ-LÓPEZ, J. , 2012, “Comparative analysis of the bacterial diversity in a lab-scale moving bed biofilm reactor (MBBR) applied to treat urban wastewater under different operational conditions”, *Bioresource Technology*, v. 121, pp. 119–126.
- CAO, S.M.de S., 2014, *Remoção Biológica de matéria orgânica e nitrogênio de um efluente industrial em sistema de leito móvel com biofilme de dois estágios*. Dissertação de M.Sc., PEQ/COPPE/UFRJ, Rio de Janeiro, RJ, Brasil.
- CHEN, S., SUN, D., CHUNG, J. S., 2008, “Simultaneous removal of COD and ammonium from landfill leachate using an anaerobic-aerobic moving-bed biofilm reactor system” *Waste Management*, v. 28, pp. 339–346.
- DANTZIG, G. B., 1963, *Linear Programming and Extensions*. Princeton: Princeton University Press.
- DIAS, I. do N., 2011, *MBBR acoplado filtro lento de areia e a osmose inversa para tratamento de fluente da indústria de petróleo visando reuso*. Dissertação de M.Sc., COPPE/UFRJ, Rio de Janeiro, RJ, Brasil.
- DVOŘÁK, L., LEDERERA, T., JIRKUC, V., MASÁKC, J., NOVÁK, L., 2013, “Removal of aniline, cyanides and diphenylguanidine from industrialwastewater using a full-scale moving bed biofilm reactor”, *Process Biochemistry*, v. 49, pp. 102–109.
- 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: 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.

FOUAD, M., BHARGAVA, R. A simplified model for the steady-state biofilm-activated sludge reactor. *Journal of Environmental Management*, v. 74, pp. 245–253, 2005.

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

GEBARA, F., “Activated sludge biofilm wastewater treatment system”, *Water Research*, v. 33, pp. 230–238, 1999.

GERNAEY, K. V., VAN LOOSDRECHT, M. C. M., HENZE, M., LIND, M., JØRGENSEN, S. B., 2004 “Activated sludge wastewater treatment plant modelling and simulation: state of the art”. *Environmental Modelling & Software*, v. 19, pp. 763–783.

GREEN, D., PERRY R. H., 1997, *Perry's Chemical Engineers' Handbook*. 7. ed., Nova York: McGraw-Hill.

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

GRADY JR., C. P. L., DAIGGER, G. T., LIM, H. C., 1999, *Biological Wastewater Treatment: Theory and Applications*. Nova York: Marcel Dekker.

HANAKI, K., WANTAWIN, C., OHGAKI, S., 1990 “Nitrification at low levels of dissolved oxygen with and without organic loading in a suspended-growth reactor”, *Water Research*, v. 24, pp. 297–302.

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

HENZE, M., HARRE, P., JANSEN, J.C., ARQIN, E., 1997, *Wastewater Treatment: Biological and Chemical Process*. 2. ed., Berlin: Springer Verlag.

- 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*. Londres: IWA Publishing.
- HENZE, M., VAN LOOSDRECHT, M. C. M., EKAMA, G. A., BRDJANIVIC, D., 2008, *Biological wastewater treatment: principles, modelling and design*. Londres: IWA Publishing.
- HINDMARSH, A. C., BROWN, P. N., GRANT, K. E., LEE, S. L., SERBAN, R., SHUMAKER, D. E., WOODWARD, C. S, 2005, “SUNDIALS: Suite of Nonlinear and Differential/Algebraic Equation Solvers”. *ACM Transactions on Mathematical Software*, v. 31, pp. 363–396.
- HVALA, N, VREČKO, D., BURICA, O., STRAŽAR, M., LEVSTEK, M., 2002, “Simulation study supporting wastewater treatment plant upgrading”, *Water Science and Technology*, v. 46, pp. 325–332.
- INEA (Instituto Estadual do Ambiente do Estado do Rio de Janeiro), 2007, DZ-205.R-6 - Diretriz de controle de carga orgânica em efluentes líquidos de origem industrial. Disponível em < www.inea.rj.gov.br>. Acesso em set. 2015.
- INEA (Instituto Estadual do Ambiente do Estado do Rio de Janeiro), 1986, NT-202.R-10 - Critérios e padrões para lançamento de efluentes líquidos. Disponível em < www.inea.rj.gov.br>. Acesso em set. 2015.
- 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.
- JONES, D. R., PERTTUNEN, C. D., STUCKMAN, B. E. , 1993 “Lipschitzian optimization without the Lipschitz constant” *Journal of Optimization Theory and Applications*, v. 79, pp. 157–181.

- LAZAROVA, V., MANEM, J., 1995, “Biofilm Characterization and Activity Analysis in water and wastewater Treatment”, *Water Research*, v. 29, pp. 2227-2245.
- LEU, H., LEE, C., OUYANG, C. F. , 1998 “Effects of Organic Matter on the Conversion Rates of Nitrogenous Compounds in a Channel”, *Water Research*, v. 32, pp. 0–8.
- LEYVA-DÍAZ, J.C., CALDERÓN, K., RODRÍGUEZ, F.A., GONZÁLEZ-LÓPEZ, J., HONTORIA, E., POYATOS, J.M., 2013, “Comparative kinetic study between moving bed biofilm reactor-membrane bioreactor and membrane bioreactor systems and their influence on organic matter and nutrients removal”, *Biochemical Engineering Journal*, v.77, pp. 28– 40.
- LI, C., ZHANG, Z., LI, Y., CAO, J., 2015, “Study on dyeing wastewater treatment at high temperature by MBBR and the thermotolerant mechanism based on its microbial analysis” *Process Biochemistry*, v. 50, pp 1934–1941.
- LIMA, P. E S., 2015, *Avaliação do efeito da carga orgânica na operação de um sistema MBBR de dois estágios visando a remoção de matéria orgânica e nitrogênio*. Dissertação de M.Sc., PEQ/COPPE/UFRJ, Rio de Janeiro, RJ, Brasil.
- 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.
- LIU, Q., ZHANG, J., CHEN, F. , 2015, “Modified DIRECT Algorithm for Scaled Global Optimization Problems”. In: GAO, D., RUAN, N., XING, W. (Eds.). Springer Proceedings in Mathematics & Statistics. Cham: *Springer International Publishing*. v. 95, pp. 407–415.
- 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.
- 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.

- NOGUEIRA, B. L., 2013, *Modelagem matemática de reatores de leito móvel com biofilme para tratamento de efluentes*. Dissertação de M.Sc., PEQ/COPPE/UFRJ, Rio de Janeiro, RJ, Brasil.
- ØDEGAARD, H., 2006, “Innovations in wastewater treatment: the moving bed biofilm process”, *Water Science Technology*, v. 53, pp. 17–33.
- ØDEGAARD, H., RUSTEN, B., WESTRUM, T., 1994, “A New Moving Bed Biofilm Reactor – Application and Results”, *Water Science Technology*, v. 29, pp. 157-165.
- OLIVEIRA, D. V. M., VOLCHAN JR, I., PIVELI, R. P., 2013, “Avaliação comparativa entre custos dos processos MBBR/IFAS e lodo ativado para o tratamento de esgoto sanitário”, *Revista DAE*, v. 193, pp. 43-55.
- PAINTER, H. A., LOVELESS, J. E., 1983, “Effect of temperature and pH value on the growth-rate constants of nitrifying bacteria in the activated-sludge process, *Water Research*, v. 17, pp. 237-248.
- 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.
- PETERSEN, B., 2000, *Calibration, Identifiability and Optimal Experimental Design of Activated Sludge Models*. Tese de Ph.D, Faculdade de Agricultura e Ciências Biológicas Aplicadas / Universidade de Gante, Gante, Bélgica.
- 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, 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., 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.

RESOURCEMATICS, 2012, *Industrial Water*. Disponível em: <<http://www.resourcematics.com/industrial-water/>>. Acesso em 10 out. 2014

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

RUSTEN, B., HEM, L. J., ØDEGAARD, H., 1995, “Nitrogen removal from dilute wastewater in cold climate using moving-bed biofilm reactors”, *Water Environment Research*, v. 67, pp. 65–74.

RUSTEN, B., PAULSRUD, B., 2012, “Improved nutrient removal with biofilm reactors”, *European Environmental Technology Verification*. Disponível em <www.eu-etv-strategy.eu>. Acesso em out. 2015.

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

SCHNEIDER, E.E., 2010, *Avaliação de um Reator de Leito Móvel com Biofilme para Tratamento de efluente da Indústria do Petróleo, com posterior Ozonização acoplada a Carvão Ativado Granular com Biofilme*. Dissertação de M.Sc., PEQ/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.

SECCHI, A. R., 2014, *DASSLC: user’s manual - v3.9 (Differential-Algebraic System Solver in C)*. Disponível em: <www.enq.ufrgs.br/englib/numeric>. Acesso em out. 2014

SEIDER, W. D., SEADER, J. D., LEWIN, D. R., WIDAGDO S., 2009, *Product & Process Design Principles: Synthesis, Analysis & Evaluation chemistry*. 3. ed., Danver: Wiley.

- SHAH, D. B., COULMAN, G. A., 1978, "Kinetics of nitrification and denitrification reactions", *Biotechnology and Bioengineering*, v. 20, pp. 43–72.
- SHI, Y., HUANG, C., ROCHA, K. C., EL-DIN, M. G., LIU, Y. , 2015, "Treatment of oil sands process-affected water using moving bed biofilm reactors: With and without ozone pretreatment", *Bioresource Technology*, v. 192, pp. 219–227.
- 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, pp. 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.
- SURAMPALLI, R.Y., TYAGI, R.D., SCHEIBLE, O.K., HEIDMAN, J.A., 1997, "Nitrification, denitrification and phosphorus removal in sequential batch reactors", *Bioresource Technology*, v. 61, pp. 151-157.
- TCHOBANOGLIOUS, G., BURTON, L. F., STENSEL, H. D., 2003, *Wastewater engineering: treatment, disposal and reuse*. 4. ed., Nova York: McGraw Hill.
- TOWLER, G., SINNOTT, R., 2008, *Chemical Engineering Design: Principles, Practice and Economics of Plant and Process Design*. Londres: Butterworth-Heinemann.
- TURTON, R., BAILE, R. C., WHITING, W. B., SHAEIWITZ, J. A., 2009, *Analysis, Synthesis, and Design of Chemical Processes*. 3. ed., Boston: Prentice-Hall.
- VANGSGAARD, A. K. , 2013, *Modeling, Experimentation , and Control of Autotrophic Nitrogen Removal in Granular Sludge Systems*. Tese de Ph.D, Departamento de Química e Engenharia Bioquímica / Universidade Técnica da Dinamarca, Kongens Lyngby, Dinamarca.
- VENDRAMEL, S.M.R., 2009, *Nitrificação de efluente industrial em Reator de leito móvel com biofilme: efeito da salinidade*. Tese de D.Sc., PEQ/COPPE/UFRJ, Rio de Janeiro, RJ, Brasil.

- VILLADSEN, J., MICHELSEN, M. L., 1978, *Solution of differential equation models by polynomial approximation*. Englewood Cliffs: Prentice-Hall.
- VON SPERLING, M., 1996, “Introdução à Qualidade das Águas e ao Tratamento de Esgotos”, *Princípios do Tratamento Biológico de Águas Residuárias*, 2. ed., Belo Horizonte: UFMG.
- WALTERS, E., HILLE, A., HE, M., OCHMANN, C., HORN, H., 2009, “Simultaneous nitrification/denitrification in a biofilm airlift suspension (BAS) reactor with biodegradable carrier material”, *Water Research*, v. 43, pp. 4461–4468.
- WATER ENVIRONMENT FEDERATION, 2005, *Biological Nutrient Removal Operation in Wastewater Treatment Plants*. Nova York: McGraw-Hill.
- WATER ENVIRONMENT FEDERATION, 2007, *Operation of Municipal Wastewater Treatment Plants*. Nova York: McGraw-Hill.
- WIK, T. *On modeling the dynamics of fixed biofilm reactors with focus on nitrifying trickling filters*. Tese de Ph.D. Departamento de Sinais e Sistemas / Universidade Técnica Chalmers, Gotemburgo, Suíça.
- XAVIER, J. B., PICIOREANU, C., ALMEIDA, J. S., VAN LOOSDRECHT, M. C. M., 2003, “Monitorização e modelação da estrutura de biofilmes”, *Biomatemática-Modelação da estrutura de Biofilmes, Boletim de Biotecnologia*, v. 76, pp. 2-13.
- YOO, H., AHN, K. H., LEE, H. J., LEE, K. H., KWAK, Y. J., SONG, K. G., 1999, “Nitrogen removal from synthetic wastewater by simultaneous nitrification and denitrification (SND) via nitrite in an intermittently-aerated reactor”, *Water Research*, v. 33, pp. 145–154.
- ZINATIZADEH, A. A. L., GHAYTOOLI, E., 2015, “Simultaneous nitrogen and carbon removal from wastewater at different operating conditions in a moving bed biofilm reactor (MBBR): Process modeling and optimization”, *Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers*, v. 53, pp. 98-111.

APÊNDICES

APÊNDICE A – EQUAÇÕES ADIMENSIONADAS

As formas adimensionadas das equações de balanço para a fase líquida são apresentadas nas equações a seguir:

$$\begin{aligned} \frac{dc_{O_2}^L}{dt} = & \frac{Q_{ef}}{V} (c_{O_2,ent}^L - c_{O_2}^L) - k_{O_2} \frac{A}{V} (c_{O_2}^L - c_{O_2}^B|_{x=1}) \\ & + k_L (c_{O_2,eq}^L - c_{O_2}^L) - \frac{r_{O_2}^L}{C_{O_2,ref}} \end{aligned} \quad (A.1)$$

$$\frac{dc_i^B}{dt} = \frac{Q_{ef}}{V} (c_{i,ent}^L - c_i^L) - k_i \frac{A}{V} (c_i^L - c_i^B|_{x=1}) - \frac{r_i^L}{C_{i,ref}} \quad (A.2)$$

$$\frac{du_i^L}{dt} = \frac{Q_{ef}}{V} (u_{i,ent}^L - u_i^L) + \frac{A}{V} b_s \varepsilon L_0 \rho f_i + \frac{r_i^L}{X_{i,ref}} \quad (A.3)$$

Para a fase biofilme, a equação para as espécies dissolvidas assume a forma apresentada:

$$\frac{\partial c_i^B}{\partial \tau} = \frac{x}{\varepsilon} \frac{d\varepsilon}{dt} \frac{\partial c_i^B}{\partial x} + \frac{D_i}{(\varepsilon L)^2} \frac{\partial^2 c_i^B}{\partial x^2} + \frac{r_i^B}{C_{i,ref}} \quad (A.4)$$

Sujeita às condições de contorno:

$$\left(\frac{\partial c_i^B}{\partial x} \right)_{x=0} = 0 \quad (A.5)$$

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

O balanço da biomassa no filme e a variação da espessura do mesmo são representados, respectivamente, pelas formas adimensionadas:

$$\frac{df_i}{d\tau} = \int_0^1 r_i^B dx - b_s f_i^2 - \frac{f_i}{\varepsilon} \frac{d\varepsilon}{d\tau} \quad (A.7)$$

$$\frac{\partial \varepsilon}{\partial x} = \varepsilon \left(\int_0^1 \sum_i \hat{\mu}_i f_i dx - b_s \sum_i f_i^2 \right) \quad (\text{A.8})$$

As taxas para os processos cinéticos envolvidos no modelo podem ser reescritas em termos de variáveis adimensionais de acordo com as equações abaixo:

$$\sigma'_1 = \mu_{H,f} \left(\frac{c_{DQO}}{c_{DQO} + \frac{K_{DQO}}{C_{DQO,ref}}} \right) \left(\frac{\frac{K_{NO}}{C_{NO,ref}}}{c_{NO} + \frac{K_{NO}}{C_{NO,ref}}} \right) \left(\frac{\frac{K_{O2,H}}{C_{O2,ref}}}{c_{O2} + \frac{K_{O2,H}}{C_{O2,ref}}} \right) f_H \quad (\text{A.9})$$

$$\sigma'_2 = \mu_{H,a} \left(\frac{c_{DQO}}{c_{DQO} + \frac{K_{DQO}}{C_{DQO,ref}}} \right) \left(\frac{c_{NO}}{c_{NO} + \frac{K_{NO}}{C_{NO,ref}}} \right) \left(\frac{\frac{K_{O2,H}}{C_{O2,ref}}}{c_{O2} + \frac{K_{O2,H}}{C_{O2,ref}}} \right) f_H \quad (\text{A.10})$$

$$\sigma'_3 = \mu_{H,o} \left(\frac{c_{DQO}}{c_{DQO} + \frac{K_{DQO}}{C_{DQO,ref}}} \right) \left(\frac{c_{O2}}{c_{O2} + \frac{K_{O2,H}}{C_{O2,ref}}} \right) f_H \quad (\text{A.11})$$

$$\sigma'_4 = \mu_A \left(\frac{c_{NH}}{c_{NH} + \frac{K_{NH}}{C_{NH,ref}}} \right) \left(\frac{c_{O2}}{c_{O2} + \frac{K_{O2,H}}{C_{O2,ref}}} \right) f_A \quad (\text{A.12})$$

$$\sigma'_5 = b_H f_H \quad (\text{A.13})$$

$$\sigma'_6 = b_A f_A \quad (\text{A.14})$$

$$\sigma'_7 = k_{h,o} \left(\frac{\frac{f_S}{f_H}}{K_X + \frac{f_S}{f_H}} \right) \left(\frac{c_{O2}}{c_{O2} + \frac{K_{O2,H}}{C_{O2,ref}}} \right) f_H \quad (\text{A.15})$$

$$\sigma'_8 = k_{h,a} \left(\frac{\frac{f_S}{f_H}}{K_X + \frac{f_S}{f_H}} \right) \left(\frac{\frac{K_{O2,H}}{C_{O2,ref}}}{c_{O2} + \frac{K_{O2,H}}{C_{O2,ref}}} \right) \left(\frac{c_{NO}}{c_{NO} + \frac{K_{NO}}{C_{NO,ref}}} \right) f_H \quad (\text{A.16})$$

APÊNDICE B – ANÁLISES ESTATÍSTICAS

A matriz de covariância obtida por meio da estimação dos parâmetros é apresentada na Figura A.1.

	$\mu_{H,a}$	$\mu_{H,f}$	$b_{S,1}$	$\mu_{H,O}$	μ_A	$b_{S,2}$	k_{O2}
$\mu_{H,a}$	$3,38 \cdot 10^{-10}$	$-3,34 \cdot 10^{-12}$	$2,99 \cdot 10^{-12}$	$-8,35 \cdot 10^{-12}$	$-1,45 \cdot 10^{-11}$	$4,20 \cdot 10^{-12}$	$1,01 \cdot 10^{-11}$
$\mu_{H,f}$		$1,49 \cdot 10^{-12}$	$-9,98 \cdot 10^{-13}$	$2,58 \cdot 10^{-13}$	$-3,69 \cdot 10^{-13}$	$-2,88 \cdot 10^{-13}$	$3,41 \cdot 10^{-13}$
$b_{S,1}$			$2,17 \cdot 10^{-12}$	$-1,40 \cdot 10^{-12}$	$-1,29 \cdot 10^{-12}$	$-1,50 \cdot 10^{-13}$	$1,06 \cdot 10^{-12}$
$\mu_{H,O}$				$1,60 \cdot 10^{-12}$	$1,82 \cdot 10^{-12}$	$1,49 \cdot 10^{-13}$	$-1,40 \cdot 10^{-12}$
μ_A					$3,73 \cdot 10^{-12}$	$5,30 \cdot 10^{-13}$	$-2,83 \cdot 10^{-12}$
$b_{S,2}$						$3,68 \cdot 10^{-13}$	$-5,53 \cdot 10^{-13}$
k_{O2}							$2,34 \cdot 10^{-12}$

Figura A.1: Matriz de covariância

A matriz de correlação obtida na estimação dos parâmetros é apresentada na Figura A.2.

	$\mu_{H,a}$	$\mu_{H,f}$	$b_{S,1}$	$\mu_{H,o}$	μ_A	$b_{S,2}$	k_{O_2}
$\mu_{H,a}$	1	-0.148807	0.110188	-0.358808	-0.409348	0.376497	0.360797
$\mu_{H,f}$		1	-0.55377	0.166775	-0.156647	-0.389382	0.182613
$b_{S,1}$			1	-0.752399	-0.454431	-0.167464	0.47024
$\mu_{H,o}$				1	0.745327	0.193544	-0.724245
μ_A					1	0.453004	-0.960484
$b_{S,2}$						1	-0.596693
k_{O_2}							1

Figura A.2: Matriz de correlação paramétrica