



REATORES DE LEITO MÓVEL COM BIOFILME - MODELAGEM
MATEMÁTICA E ESTUDOS DE TRANSFERÊNCIA DE MASSA EM SISTEMAS
COM CULTURAS MISTAS

Bruno Lemos Nogueira

Tese de Doutorado 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 Doutor em Engenharia Química.

Orientadores: Argimiro Resende Secchi

Márcia Walquíria de Carvalho

Dezotti

Rio de Janeiro

Março de 2016

REATORES DE LEITO MÓVEL COM BIOFILME - MODELAGEM
MATEMÁTICA E ESTUDOS DE TRANSFERÊNCIA DE MASSA EM SISTEMAS
COM CULTURAS MISTAS

Bruno Lemos Nogueira

TESE 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 DOUTOR EM
CIÊNCIAS EM ENGENHARIA QUÍMICA.

Examinada por:

Prof. Argimiro Resende Secchi, D.Sc.

Profa. Márcia Walquíria de Carvalho Dezotti, D.Sc.

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

Prof. João Paulo Bassin, D.Sc.

Prof. Claudio Augusto Oller do Nascimento, D.Sc.

RIO DE JANEIRO, RJ - BRASIL

MARÇO DE 2016

Nogueira, Bruno Lemos

Reatores de leito móvel com biofilme - Modelagem matemática e estudos de transferência de massa em sistemas com culturas mistas/ Bruno Lemos Nogueira. – Rio de Janeiro: UFRJ/COPPE, 2016.

XX, 157 p.: il.; 29,7 cm.

Orientadores: Argimiro Resende Secchi

Márcia Walquíria de Carvalho Dezotti

Tese (doutorado) – UFRJ/ COPPE/ Programa de Engenharia Química, 2016.

Referências Bibliográficas: p. 146-157.

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

*À minha mãe pelo exemplo de vida e
pelo apoio incondicional!*

AGRADECIMENTOS

Tenho muitos a quem agradecer ao longo desta longa caminhada chamada doutorado. Muitos pela troca de ideias e conhecimentos, outros pelo apoio e incentivo e ainda outros por tornar este período mais agradável e divertido.

Em primeiro lugar, agradeço minha querida mãe por estar sempre ao meu lado, batalhando e incentivando os meus estudos. Ao meu irmão e meus tios por estarem sempre presentes.

Aos meus queridos orientadores Argimiro Secchi e Márcia Dezotti pelo conhecimento passado, pela paciência, pelas conversas amigas. São pessoas e profissionais que admiro profundamente.

Outros professores que não constam oficialmente como orientadores, mas que considero como tais e que tive grande honra em conhecer e conviver, são o Evaristo Biscaia Jr. e Mark van Loosdrecht. A paixão e o trabalho duro de ambos servem como inspiração para todos nós.

Além destes, agradeço aos colegas, o pesquisador Julio Pérez e o prof. João Bassin, pela troca de conhecimento, pelas conversas amigáveis e pelos conselhos sempre bastante certos.

Aos demais professores com quem tanto aprendi durante toda a minha vida acadêmica, tanto na graduação quanto na pós-graduação, fica o meu muito obrigado!

Agradeço também aos colegas e amigos do LMSCP que tive o prazer de conhecer e trabalhar lado a lado! O mesmo em relação ao povo e amigos do LabPol, que sempre que precisei estavam lá disponíveis para uma conversa, um conselho ou uma ajuda. Aqui, estaria sendo injusto se não citar a Sandra que tanto me auxiliou. Agradeço aos meus queridos amigos do EBT e demais amigos de Delft que tanto me auxiliaram com o trabalho e tornaram minha estadia lá muito mais alegre! Também agradeço à todos os outros colegas e amigos que fiz na pós-graduação, que fizeram deste período muito mais agradável.

Aos amigos de longa data e aos amigos que não são parte da minha vida profissional, agradeço muito também! Afinal, não só de trabalho vive o homem!

Destaco aqui algumas pessoas. Marcelo, pelo apoio e paciência durante todo esse período. Mirella e Carla que além de companheiras PEQanas são grandes amigas!

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

REATORES DE LEITO MÓVEL COM BIOFILME - MODELAGEM
MATEMÁTICA E ESTUDOS DE TRANSFERÊNCIA DE MASSA EM SISTEMAS
COM CULTURAS MISTAS

Bruno Lemos Nogueira

Março/2016

Orientadores: Argimiro Resende Secchi

Márcia Walquíria de Carvalho Dezotti

Programa: Engenharia Química

Neste trabalho foi proposto um modelo matemático dinâmico para reatores de leito móvel com biofilme, que são sistemas utilizados para o tratamento biológico de efluentes. O modelo foi aplicado para um sistema heterotrófico/autotrófico aeróbio, considerando os processos de nitrificação e oxidação aeróbia da matéria orgânica. Foram considerados os processos bioquímicos de crescimento e decaimento celular e hidrólise. O processo de decaimento celular foi inserido de acordo com o conceito de “morte/regeneração”. Dois experimentos de longa duração foram utilizados para a calibração do modelo, sendo obtido um ajuste razoável do modelo em relação aos dados experimentais. Além disso, uma metodologia para a determinação do coeficiente de transferência de massa externa foi proposta e aplicada em um sistema também heterotrófico/autotrófico. Valores menores do coeficiente de transferência de massa externa foram encontrados para a oxidação de nitrogênio amoniacal quando comparada com a oxidação de matéria orgânica. Alta influência da intensidade de mistura foi observada para os coeficientes de transferência de massa externa e, conseqüentemente, para as taxas de conversão dos substratos.

Abstract of Thesis presented to COPPE/UFRJ as a partial fulfillment of the requirements for the degree of Doctor of Science (D.Sc.)

MOVING BED BIOFILM REACTORS – MATHEMATICAL MODELING AND
MASS TRANSFER STUDIES IN MIXED CULTURE SYSTEMS

Bruno Lemos Nogueira

March/2016

Advisors: Argimiro Resende Secchi

Márcia Walquíria de Carvalho Dezotti

Department: Chemical Engineering

This study proposes a dynamic mathematical model for moving bed biofilm reactors, systems used for biological wastewater treatment. The model was applied for a heterotrophic/autotrophic aerobic system, considering nitrification and aerobic oxidation of organic matter. It was considered the biochemical processes of microbial growth and decay and hydrolysis. Decay was included using the “death/regeneration” concept. Two long-term experiments were used for the calibration of the model. It was obtained a reasonable fit of the model comparing to the experimental data. Moreover, a methodology for determining the external mass transfer coefficient was proposed and applied to a heterotrophic/autotrophic system as well. Smaller values of the external mass transfer coefficient were found for the nitrification compared with the organic matter oxidation. High influence of mixing intensity was observed for the external mass transfer coefficient and consequently to the substrate conversion rates.

SUMÁRIO

| | |
|---|----------|
| 1- Introdução | 1 |
| 1.1 - <i>Objetivos</i> | 3 |
| 1.2 – <i>Organização da tese</i> | 3 |
| 2- Fundamentos Teóricos e Revisão da Literatura..... | 5 |
| 2.1 – <i>O tratamento de efluentes.....</i> | 5 |
| 2.2 - <i>Processos biológicos para tratamento de efluentes.....</i> | 8 |
| 2.3 – <i>Reatores de leito móvel com biofilme (MBBR)</i> | 11 |
| 2.3.1 - <i>Características gerais de sistemas MBBR.....</i> | 12 |
| 2.3.2 - <i>Influência da carga aplicada.....</i> | 13 |
| 2.3.3 - <i>Suportes móveis</i> | 15 |
| 2.3.4 - <i>Transferência de massa</i> | 17 |
| 2.4 - <i>A modelagem matemática de processos biológicos para o tratamento de efluentes.....</i> | 20 |
| 2.4.1 – <i>Diversidade microbiana.....</i> | 20 |
| 2.4.2 - <i>Caracterização do efluente</i> | 22 |
| 2.4.3 - <i>Remoção aeróbia de matéria orgânica e nitrogênio amoniacal.....</i> | 24 |
| 2.4.3.1 – <i>Oxidação da matéria orgânica</i> | 24 |
| 2.4.3.2 – <i>Nitrificação</i> | 25 |
| 2.4.4 – <i>Processos bioquímicos.....</i> | 27 |
| 2.4.4.1 – <i>Crescimento bacteriano</i> | 27 |
| 2.4.4.2 – <i>Decaimento.....</i> | 29 |
| 2.4.4.3 – <i>Hidrólise</i> | 31 |
| 2.4.4.4 – <i>Amonificação.....</i> | 33 |
| 2.4.5 – <i>Família de modelos para lodos ativados - ASM.....</i> | 34 |
| 2.4.6. <i>Modelagem matemática de processos com biofilme.....</i> | 36 |
| 2.4.6.1 – <i>Componentes Solúveis</i> | 41 |
| 2.4.6.2 – <i>Componentes Particulados</i> | 44 |
| 2.4.7 - <i>Modelagem matemática de MBBR.....</i> | 48 |
| 2.5 - <i>Transferência de massa externa em processos biológicos com biofilme.....</i> | 53 |

| | |
|---|-----------|
| 2.6 - Considerações finais | 56 |
| 3- Modelagem Matemática de Reatores de Leito Móvel com Biofilme..... | 58 |
| 3.1 – Introdução | 58 |
| 3.2 - Material e Métodos | 61 |
| 3.2.1 – Modelo de MBBR | 61 |
| 3.2.1.1 - Fase gasosa..... | 61 |
| 3.2.1.2 - Fase líquida | 63 |
| 3.2.1.3 - Fase biofilme | 66 |
| 3.2.1.4 - Simplificações, processos biocinéticos e de transporte de massa | 70 |
| 3.2.1.5 - Parâmetros do Modelo | 74 |
| 3.2.1.6 - Adimensionamento do modelo | 76 |
| 3.2.2 – Técnicas numéricas e análise de convergência..... | 77 |
| 3.2.2.1 – Técnicas numéricas..... | 77 |
| 3.2.2.2 – Análise de convergência..... | 79 |
| 3.2.3 - Estudos de caso | 81 |
| 3.2.3.1 – Sistemas estudados | 81 |
| 3.2.3.2 - Análise de sensibilidade..... | 82 |
| 3.2.3.3 – Estimação de parâmetros e técnica numérica..... | 83 |
| 3.2.3.4 - Análises Estatísticas | 84 |
| 3.3 - Resultados e Discussão | 85 |
| 3.3.1 - Convergência da malha de discretização | 85 |
| 3.3.1.1 – Caso 1 | 85 |
| 3.3.1.2 – Caso 2 | 87 |
| 3.3.1.3 – Caso 3 | 90 |
| 3.3.2 – Avaliações do modelo | 92 |
| 3.3.2.1 – Vazão do afluente | 92 |
| 3.3.2.2 – Concentração de matéria orgânica e nitrogênio amoniacal no afluente | 93 |
| 3.3.2.3 – Concentração de oxigênio dissolvido..... | 95 |
| 3.3.2.4 – Fração de enchimento de suportes no reator | 96 |
| 3.3.2.5 – Espessura da camada de resistência à transferência de massa externa | 97 |
| 3.3.3 – Sensibilidade paramétrica..... | 98 |

| | |
|--|------------|
| 3.3.4 – Estudos de caso..... | 101 |
| 3.3.4.1 - Reator 1 | 101 |
| 3.3.4.2 - Reator 2 | 107 |
| 3.4 – <i>Conclusões Parciais</i> | 114 |
| 4- Influência da Transferência de Massa Externa e da Intensidade de Mistura..... | 115 |
| 4.1 - <i>Introdução</i> | 115 |
| 4.2 - <i>Material e Métodos</i> | 118 |
| 4.2.1 - Sistema Reacional | 118 |
| 4.2.2 - Experimentos para análise de transferência de massa externa..... | 119 |
| 4.2.3 - Influência da relação estequiométrica para a determinação do coeficiente de transferência de massa externa | 124 |
| 4.3 - <i>Resultados e Discussão</i> | 125 |
| 4.3.1 - Operação do reator em condições normais | 125 |
| 4.3.2 - Experimentos para a avaliação da transferência de massa externa | 126 |
| 4.3.2.1 - Remoção de nitrogênio amoniacal | 126 |
| 4.3.2.2 - Remoção de matéria orgânica | 128 |
| 4.3.3 - Influência da intensidade de mistura..... | 132 |
| 4.3.4 - Comparação da simulação com os resultados experimentais..... | 135 |
| 4.3.5 - Influência da relação estequiométrica para a determinação do coeficiente de transferência de massa externa | 137 |
| 4.4 – <i>Conclusões Parciais</i> | 142 |
| 5- Conclusões..... | 143 |
| 5.1 – <i>Sugestões para trabalhos futuros</i> | 145 |
| Referências Bibliográficas | 146 |

LISTA DE FIGURAS

| | |
|---|----|
| Figura 2.1 - Esquema do funcionamento de MBBR operando de forma aeróbia (esquerda), anóxica ou anaeróbia (direita). | 13 |
| Figura 2.2 - Influência da carga orgânica superficial na taxa de remoção para diferentes tempos de residência e suportes móveis. FONTE: ØDEGAARD <i>et al.</i> (2000). | 14 |
| Figura 2.3 - Crescimento do biofilme majoritariamente na porção protegida em suportes utilizados em MBBR. FONTE: VEOLIA (2015). | 16 |
| Figura 2.4 - Taxa de nitrificação para diferentes concentrações de oxigênio. FONTE: GAPES e KELLER (2009). | 19 |
| Figura 2.5 - Segregação da Matéria Orgânica em termos de DQO (Adaptado de MELCER <i>et al.</i> , 2003). | 23 |
| Figura 2.6 - Segregação do Nitrogênio (Adaptado de MELCER <i>et al.</i> , 2003). | 24 |
| Figura 2.7 – Esquema do processo de decaimento utilizando o conceito de morte/regeneração. | 31 |
| Figura 2.8 - Representação das diferentes fases incluídas em modelagem de reatores com biofilme e os fluxos de componentes solúveis. | 40 |
| Figura 2.9 - Representação dos processos para os componentes particulados. | 45 |
| Figura 3.1 - Figura esquemática da modelagem matemática de reatores MBBR distribuída em submodelos. | 61 |
| Figura 3.2 – Esquema simplificado dos processos descritos na fase gasosa. | 62 |
| Figura 3.3 - Esquema simplificado dos processos descritos na fase líquida. | 65 |
| Figura 3.4 – Esquema simplificado dos processos descritos na fase biofilme. | 67 |
| Figura 3.5 – Figura ilustrativa da discretização em seis elementos finitos para as três abordagens utilizadas. | 78 |
| Figura 3.6 – Perfil de concentração (adimensionada) de substratos dentro do biofilme para o caso 1 usando diferenças finitas com 1024 pontos de discretização. | 86 |
| Figura 3.7 – Perfil de concentração (adimensionada) de substratos dentro do biofilme para o caso 2 usando diferenças finitas com 1024 pontos de discretização. | 88 |
| Figura 3.8 – Perfil de (a) DQO, (b) N-NH ₃ e (c) O ₂ no biofilme, para o caso 2 usando diferentes estratégias de discretização: Diferenças Finitas com 1024 pontos de discretização (DF1024), Aproximação Polinomial com 8 pontos de colocação (AP8), | |

| | |
|--|-----|
| Aproximação Polinomial em Elementos Finitos com 8 elementos para a abordagem 1 (APEF8*), abordagem 2 (APEF8**) e abordagem 3 (APEF8***)..... | 89 |
| Figura 3.9 – Perfil de DQO, N-NH ₃ e O ₂ no biofilme para o caso 3 usando duas diferentes estratégias de discretização..... | 90 |
| Figura 3.10 - Influência da vazão de efluente para a remoção de (a) matéria orgânica e (b) nitrogênio amoniacal em um reator de 5L..... | 93 |
| Figura 3.11 - Influência da concentração de matéria orgânica no afluente para a remoção de (a) matéria orgânica e (b) nitrogênio amoniacal..... | 94 |
| Figura 3.12 - Influência da concentração de nitrogênio amoniacal no afluente para a remoção de (a) matéria orgânica e (b) nitrogênio amoniacal..... | 94 |
| Figura 3.13 – Concentração de oxigênio dissolvido no reator como função da vazão de ar..... | 95 |
| Figura 3.14 - Influência da concentração de oxigênio dissolvido para a remoção de (a) matéria orgânica e (b) nitrogênio amoniacal..... | 96 |
| Figura 3.15 – Variação da espessura do biofilme como função da fração de enchimento..... | 96 |
| Figura 3.16 - Influência da fração de enchimento para a remoção de (a) matéria orgânica e (b) nitrogênio amoniacal..... | 97 |
| Figura 3.17 - Influência da espessura da camada de resistência à transferência de massa externa para a remoção de (a) matéria orgânica e (b) nitrogênio amoniacal..... | 97 |
| Figura 3.18 - Sensibilidade paramétrica para a concentração de matéria orgânica no efluente..... | 98 |
| Figura 3.19 - Sensibilidade paramétrica para a concentração de nitrogênio amoniacal no efluente..... | 99 |
| Figura 3.20 - Sensibilidade paramétrica para a concentração de oxigênio dissolvido no reator..... | 100 |
| Figura 3.21 - Sensibilidade paramétrica para a concentração de sólidos voláteis no efluente..... | 100 |
| Figura 3.22 - Sensibilidade paramétrica para a concentração de sólidos aderidos no reator..... | 101 |
| Figura 3.23 – Concentração de nitrogênio amoniacal experimental e simulada para o experimento de longa duração do reator 1..... | 103 |
| Figura 3.24 – Concentração de sólidos voláteis aderidos experimental e simulada no final de cada estágio de operação do reator 1..... | 104 |

| | |
|--|-----|
| Figura 3.25 – Fração de bactérias autotróficas no biofilme experimental e simulada no final de cada estágio de operação do reator 1..... | 104 |
| Figura 3.26 – Concentração de matéria orgânica (DQO) experimental e simulada para o experimento de longa duração do reator 2..... | 108 |
| Figura 3.27 – Concentração de nitrogênio amoniacal experimental e simulada para o experimento de longa duração do reator 2..... | 109 |
| Figura 3.28 – Concentração de sólidos voláteis aderidos experimental e simulada no final de cada estágio de operação do reator 2..... | 110 |
| Figura 3.29 – Fração de bactérias autotróficas no biofilme experimental e simulada no final de cada estágio de operação do reator 2..... | 110 |
| Figura 4.1 - Diagrama esquemático do transporte de substratos em processos com biofilme, baseado em WÄSCHE <i>et al.</i> (2002). | 115 |
| Figura 4.2 - Sistema MBBR utilizado neste estudo. | 118 |
| Figura 4.3 - Esquema da taxa de remoção de substratos como uma função da intensidade de mistura dentro do reator..... | 120 |
| Figura 4.4 - Concentrações de nitrogênio amoniacal, subtraídas da concentração inicial, durante três experimentos com diferentes intensidades de mistura e regressões lineares (linha sólida - $0,375 \text{ L L}^{-1} \text{ min}^{-1}$; linha tracejada - $0,75 \text{ L L}^{-1} \text{ min}^{-1}$; linha pontilhada - $1,25 \text{ L L}^{-1} \text{ min}^{-1}$). | 126 |
| Figura 4.5 - Taxas de remoção de nitrogênio amoniacal no reator MBBR como função da intensidade de mistura em uma concentração de oxigênio dissolvido de 5 mg L^{-1} .127 | |
| Figura 4.6 - Taxas de remoção de nitrogênio amoniacal no reator MBBR como função da concentração de oxigênio dissolvido em uma intensidade de mistura de $0,25 \text{ vvm}$ | 128 |
| Figura 4.7 - Taxas de remoção de matéria orgânica no reator MBBR como função da intensidade de mistura em concentração de oxigênio dissolvido de (a) 5 mg L^{-1} e (b) 3 mg L^{-1} | 130 |
| Figura 4.8 - Espessura de camada limite como função de vvm para remoção de nitrogênio amoniacal ($\text{OD} : 5 \text{ mg L}^{-1}$) e matéria orgânica ($\text{OD} : 3 \text{ mg L}^{-1}$). | 133 |
| Figura 4.9 - Comparação entre os coeficientes de transferência de massa encontrados neste estudo e aqueles determinados em reatores <i>airlift</i> (Nicolella <i>et al.</i> , 1998) como função de vvm | 135 |

| | |
|--|-----|
| Figura 4.10 - Comparação entre resultados experimentais e simulados para as conversões de nitrogênio amoniacal nos testes para a determinação do coeficiente de transferência de massa externa. | 136 |
| Figura 4.11 - Comparação entre resultados experimentais e simulados para as conversões de matéria orgânica nos testes para a determinação do coeficiente de transferência de massa externa. | 136 |
| Figura 4.12 – Taxas de remoção de matéria orgânica e nitrogênio amoniacal como uma função do coeficiente de transferência de massa externa. | 138 |
| Figura 4.13 – Coeficientes de transferência de massa externa como função da relação estequiométrica para remoção de (a) nitrogênio amoniacal e (b) matéria orgânica. | 139 |
| Figura 4.14 – Espessura da camada limite como função de v_{vm} para diferentes relações estequiométricas para remoção de (a) nitrogênio amoniacal e (b) matéria orgânica. .. | 140 |
| Figura 4.15 – Coeficiente de transferência de massa externa como função de v_{vm} para diferentes relações estequiométricas para remoção de (a) nitrogênio amoniacal e (b) matéria orgânica. | 141 |

LISTA DE TABELAS

| | |
|---|----|
| Tabela 2.1 - Etapas do tratamento de efluentes (Adaptado de TCHOBANOGLIOUS <i>et al.</i> , 2003)..... | 7 |
| Tabela 2.2 - Exemplos de alguns processos utilizados em sistemas para tratamento biológico de efluentes..... | 10 |
| Tabela 2.3 - Características de alguns suportes utilizados em reatores de leito móvel com biofilme (Adaptado de WEF, 2011) | 16 |
| Tabela 2.4 - Expressões cinéticas de crescimento mais utilizadas em modelos para reatores biológicos de tratamento de efluentes..... | 27 |
| Tabela 2.5 - Expressões cinéticas de hidrólise mais utilizadas em modelos para reatores biológicos de tratamento de efluentes | 32 |
| Tabela 2.6 - Matriz dos coeficientes estequiométricos do modelo ASM1 (HENZE <i>et al.</i> , 2000)..... | 35 |
| Tabela 2.7 - Expressões cinéticas do modelo ASM1 (HENZE <i>et al.</i> , 2000)..... | 36 |
| Tabela 2.8 - Simuladores de planta para tratamento de efluentes e modelos para o biofilme utilizados (Adaptado de BOLTZ <i>et al.</i> , 2010) | 38 |
| Tabela 2.9 - Formulações de algumas taxas de desprendimento utilizadas na literatura (Adaptado de: HORN e LACKNER (2014); MORGENROTH e WILDERER (2000), em que λ é a constante de erosão) | 46 |
| Tabela 2.10 - Trabalhos envolvendo a modelagem de sistemas MBBR..... | 50 |
| Tabela 3.1 – Modelo utilizado para a fase gasosa de sistemas MBBR (aeróbios)..... | 63 |
| Tabela 3.2 – Balanços de massa utilizados para a fase líquida de sistemas MBBR | 66 |
| Tabela 3.3 – Balanços de massa utilizados para a fase biofilme de sistemas MBBR.... | 68 |
| Tabela 3.4 – Condições de contorno para os componentes solúveis no biofilme | 69 |
| Tabela 3.5 – Componentes considerados na modelagem de sistemas MBBR neste estudo..... | 70 |
| Tabela 3.6 – Expressões cinéticas dos processos bioquímicos considerados no modelo | 71 |
| Tabela 3.7 - Matriz estequiométrica do modelo proposto no presente trabalho..... | 73 |
| Tabela 3.8 – Parâmetros do modelo e seus valores iniciais..... | 75 |
| Tabela 3.9 – Características dos reatores em estudo (FONTE: BASSIN <i>et al.</i> , 2012) .. | 81 |
| Tabela 3.10 – Condições operacionais dos reatores (FONTE: BASSIN <i>et al.</i> , 2012) ... | 82 |

| | |
|---|-----|
| Tabela 3.11 – Desvios relativos das variáveis em relação às diferentes estratégias de discretização para o caso 1 ($L = 100\mu\text{m}$)..... | 86 |
| Tabela 3.12 – Desvios relativos das variáveis em relação às diferentes estratégias de discretização para o caso 2 ($L = 750\mu\text{m}$)..... | 88 |
| Tabela 3.13 – Desvios relativos das variáveis em relação às diferentes estratégias de discretização para o caso 3 | 91 |
| Tabela 3.14 - Parâmetros estimados para o reator 1 | 105 |
| Tabela 3.15 – Grau de significância dos parâmetros (reator 1)..... | 105 |
| Tabela 3.16 – Matriz de correlação para os parâmetros estimados no reator 1..... | 106 |
| Tabela 3.17 – Coeficientes de determinação das variáveis analisadas (reator 1)..... | 107 |
| Tabela 3.18 – Grau de significância das variáveis ajustadas (reator 1)..... | 107 |
| Tabela 3.19 - Parâmetros estimados para o reator 2..... | 112 |
| Tabela 3.20 – Significância dos parâmetros (reator 2)..... | 112 |
| Tabela 3.21 – Matriz de correlação para os parâmetros estimados no reator 2..... | 113 |
| Tabela 3.22 – Coeficientes de determinação das variáveis analisadas (reator 2)..... | 113 |
| Tabela 3.23 – Grau de significância das variáveis ajustadas (reator 2)..... | 113 |
| Tabela 4.1 - Composição do afluente | 119 |
| Tabela 4.2 - Concentração inicial de ácido acético e cloreto de amônio nos experimentos para determinação dos coeficientes de transferência de massa..... | 121 |
| Tabela 4.3 - Parâmetros biológicos e difusividade..... | 123 |
| Tabela 4.4 - Taxas de remoção encontradas sob as condições onde a transferência de massa externa era negligenciável | 131 |
| Tabela 4.5 - Influência das taxas de remoção na sensibilidade do coeficiente de transferência de massa externa em relação ao fator estequiométrico | 137 |

NOMENCLATURA

Abreviaturas

| | |
|---------------|---|
| <i>AOB</i> | Bactéria oxidadora de amônia (<i>Ammonia Oxidizing-Bacteria</i>) |
| <i>ASM</i> | Modelo de Lodos Ativados (<i>Activated Sludge Model</i>) |
| <i>DQO</i> | Demanda Química de Oxigênio |
| <i>IAWPRC</i> | Associação Internacional de Pesquisa e Controle de Poluição de Água (<i>International Association on Water Pollution research and Control</i>) |
| <i>IFAS</i> | Processo integrado de lodo ativado e biofilme (<i>Integrated Fixed-Film Activated Sludge</i>) |
| <i>IWA</i> | Associação Internacional de Água (<i>International Water Association</i>) |
| <i>MBBR</i> | Reator de Leito Móvel com Biofilme (<i>Moving Bed Biofilm Reactor</i>) |
| <i>NOB</i> | Bactéria oxidadora de nitrito (<i>Nitrite Oxidizing-Bacteria</i>) |
| <i>OD</i> | Oxigênio Dissolvido |
| <i>SSV</i> | Sólidos Suspensos Voláteis |
| <i>SVA</i> | Sólidos Voláteis Aderidos |
| <i>TRH</i> | Tempo de Retenção Hidráulico |
| <i>vvm</i> | Volume de gás por Volume de líquido por Minuto |

Símbolos

| | |
|---------------------------|---|
| <i>A</i> | Área superficial total (L^2) |
| <i>b</i> | Coefficiente de decaimento (T^{-1}) |
| <i>d_p</i> | Comprimento característico (L) |
| <i>D</i> | Coefficiente de difusão ($L^2 T^{-1}$) |
| <i>f_i</i> | Fração do componente i na biomassa (-) |
| <i>f_{i,desp}</i> | Fator de correção para o desprendimento do biofilme do componente i (-) |
| <i>f_D</i> | Fator de difusividade no biofilme (-) |
| <i>f_p</i> | Fração de inertes gerados no decaimento da biomassa (-) |
| <i>i_{XB}</i> | Nitrogênio presente na biomassa ativa ($M M^{-1}$) |
| <i>i_{XP}</i> | Nitrogênio presente na biomassa inerte advinda do decaimento ($M M^{-1}$) |
| <i>J</i> | Fluxo ($M L^{-2} T^{-1}$) |
| <i>k_i</i> | Coefficiente de transferência de massa externa da substância i ($L T^{-1}$) |

| | |
|----------------------|--|
| k_a | Taxa específica de amonificação ($L^3 M^{-1} T^{-1}$) |
| k_h | Máxima taxa específica de hidrólise ($M M^{-1} T^{-1}$) |
| K | Constante de afinidade ($M L^{-3}$) |
| K_{eq} | Coefficiente de equilíbrio de oxigênio nas fases gás e líquida (-) |
| $k_L a$ | Coefficiente de transferência de massa do oxigênio para as fases gás-líquida (T^{-1}) |
| K_x | Constante de saturação para a hidrólise ($M M^{-1}$) |
| L | Espessura do biofilme (L) |
| m | Massa (M) |
| P | Pressão ($M L^{-1} T^{-2}$) |
| q | Taxa específica de conversão do substrato ($M M^{-1} T^{-1}$) |
| Q | Vazão ($L^3 T^{-1}$) |
| r | Taxa de remoção volumétrica ($M L^{-3} T^{-1}$) |
| R | Taxa de remoção volumétrica sem resistência à transferência de massa externa ($M L^{-3} T^{-1}$) |
| Re | Número de Reynolds (-) |
| S | Concentração mássica dos componentes solúveis ($M L^{-3}$) |
| S_{sat} | Concentração de saturação de oxigênio na fase líquida ($M.L^{-3}$) |
| Sc | Número de Schmidt (-) |
| Sh | Número de Sherwood (-) |
| t | Tempo - variável independente (T) |
| T | Temperatura de operação (Θ) |
| V | Volume da fase líquida (L^3) |
| x | Variável espacial adimensionada no biofilme (-) |
| X_i | Concentração do componente i particulado ($M L^{-3}$) |
| y | Concentração adimensional (-) |
| Y | Rendimento da biomassa (-) |
| z | Variável especial no biofilme (L) |
| Letras gregas | |
| γ | Relação estequiométrica ($M M^{-1}$) |
| δ | Espessura da camada limite (L) |

| | |
|---------------------|---|
| ε | Espessura do biofilme adimensionada (-) |
| η_g | Fator de correção do crescimento para condição anóxica (-) |
| η_h | Fator de correção da hidrólise para condição anóxica (-) |
| λ | Coefficiente de erosão ($L^{-1} T^{-1}$) |
| μ_i | Taxa de crescimento específico da bactéria i (T^{-1}) |
| μ_m | Constante dos modelos da taxa de crescimento (T^{-1}) |
| μ_{0i} | Taxa de crescimento específico observado da bactéria i (T^{-1}) |
| ρ | Densidade do biofilme ($M L^{-3}$) |
| τ | Tensão de cisalhamento ($M L^{-1} T^{-2}$) |
| ϕ | Fração de espessura ativa do biofilme |
| Sobrescritos | |
| <i>agua</i> | Água |
| <i>biof</i> | Fase biofilme |
| <i>CL</i> | Camada limite |
| <i>exp</i> | Experimental |
| <i>gas</i> | Fase gás |
| <i>liq</i> | Fase líquida |
| <i>interf</i> | Interface |
| Subscritos | |
| <i>A</i> | Relativo às bactérias autotróficas |
| <i>afluente</i> | Relativo ao afluente |
| <i>ALC</i> | Relativo à alcalinidade |
| <i>efluente</i> | Relativo ao efluente |
| <i>H</i> | Relativo às bactérias heterotróficas |
| <i>I</i> | Relativo às substâncias inertes |
| <i>inib</i> | Relativo ao composto inibidor |
| <i>liq</i> | Relativo à fase líquida |
| <i>max</i> | Relativo ao valor máximo |
| <i>ND</i> | Relativo ao nitrogênio orgânico biodegradável |

| | |
|------------|---|
| <i>NH</i> | Relativo ao nitrogênio amoniacal |
| <i>NO</i> | Relativo ao nitrato |
| <i>o</i> | Relativo ao oxigênio |
| <i>Ref</i> | Relativo aos valores de referência |
| <i>s</i> | Relativo aos componentes orgânicos biodegradáveis |

CAPÍTULO I

1- Introdução

Os reatores de leito móvel com biofilme são comumente conhecidos pela sigla do seu nome em inglês: “*Moving Bed Biofilm Reactors*”, MBBR. Eles foram desenvolvidos no final da década de 1980/início da década de 1990 na Noruega e tem se tornado um sucesso comercial para o tratamento de efluentes municipais e industriais (WEF, 2011; RUSTEN *et al.*, 2006).

Diversas vantagens sobre o seu uso em relação a outros processos de tratamento são relatadas na literatura (BASSIN *et al.*, 2012; BASSIN e DEZOTTI, 2011; LI *et al.*, 2011; AYGUN *et al.*, 2008; CHEN *et al.*, 2008; ØDEGAARD, 2006; RUSTEN *et al.*, 2006; SALVETTI *et al.*, 2006; WANG *et al.*, 2005; BORGHEI e HOSSEINI, 2004; JAHREN *et al.*, 2002). Dentre elas, pode-se mencionar a alta área superficial disponível para o crescimento do biofilme; a robustez frente a cargas de choque; uso de todo o volume útil do reator; não necessidade de retrolavagem nem reciclo do lodo; favorecimento de bactérias com crescimento lento; e a fácil implantação da tecnologia utilizando as instalações já existentes de processo de lodos ativados.

Assim, devido à importância do sistema MBBR para o tratamento de efluentes, a sua modelagem matemática é fundamental para o uso no projeto de novos reatores, para a previsão de comportamentos em diferentes condições, para o controle do processo, para a melhoria/modificação da operação do sistema, além do entendimento dos fenômenos presentes. Apesar disso, segundo FERRAI *et al.* (2010), ainda se utilizam como critérios para o projeto parâmetros empíricos como a carga superficial aplicada.

Quando diferentes grupos bacterianos realizam processos relevantes dentro do sistema, esses precisam ser considerados dentro dos modelos matemáticos. Diferentes modelos para culturas mistas em biofilme já foram propostos na literatura (RAUCH *et al.*, 1999; WANNER e REICHERT, 1996; WANNER e GUJER, 1986). Apesar da possibilidade de estratificações dentro do biofilme com culturas mistas (VAN LOOSDRECHT *et al.*, 1995), RAUCH *et al.* (1999) mostrou que a simplificação do uso de um biofilme homogêneo não afetou a habilidade de descrição do modelo.

Poucos modelos matemáticos foram propostos para sistemas MBBR (ZINATIZADEH e GHAYTOOLI, 2015; HASSANI *et al.*, 2014; NOGUEIRA, 2013;

MANNINA *et al.*, 2011; DELNAVAZ *et al.*, 2010; FERRAI *et al.*, 2010; MASIC *et al.*, 2010; GAPES e KELLER, 2009; LIN, 2008; PLATTES *et al.*, 2008; ALPKVIST *et al.*, 2007; PLATTES *et al.*, 2006; SALVETTI *et al.*, 2006). A maioria desses apresenta uma modelagem mais simples com foco na aplicação do modelo para as estações de tratamento de efluentes ou no estudo de um processo específico. O modelo proposto por NOGUEIRA (2013) para sistemas MBBR considera um biofilme homogêneo com dois grupos de bactérias ativas, desempenhando os processos de nitrificação e oxidação aeróbia de matéria orgânica, e uma porção inativa. De maneira a adicionar o efeito da proteção ao desprendimento para as bactérias que crescem mais profundamente no biofilme (WANNER *et al.*, 2006), foram adicionados fatores de correção para as taxas de desprendimento de cada porção particulada do biofilme.

Estudos revelam que mesmo em condições puramente autotróficas, ainda há a presença de bactérias heterotróficas dentro do biofilme (BASSIN *et al.*, 2015; BASSIN *et al.*, 2012). Com o modelo proposto por NOGUEIRA (2013), a ocorrência deste efeito não é prevista, portanto modificações do modelo são necessárias para o melhor entendimento do sistema.

Em relação à transferência de massa, esta exerce um papel muito importante em sistemas com biofilme para a remoção dos poluentes, sendo o desempenho do reator controlado tanto pela taxa de consumo quanto pelo transporte dos substratos (RASMUSSEN e LEWANDOWSKI, 1998). A importância deste fenômeno em sistemas MBBR já foi verificada no trabalho de HEM *et al.* (1994). Apesar disso, há poucos estudos sobre o seu efeito em sistemas MBBR (MASIC *et al.*, 2010; GAPES e KELLER, 2009; HEM *et al.*, 1994). Nenhum desses estudos em MBBR foi realizado para processos considerando culturas mistas, todos avaliaram apenas o processo de nitrificação.

Para a determinação do coeficiente de transferência de massa externa, o uso de microeletrodos é bastante usual (MASIC *et al.*, 2010; BOESSMANN *et al.*, 2004; WÄSCHE *et al.*, 2002; RASMUSSEN e LEWANDOWSKI, 1998; STOODLEY *et al.*, 1997; ZHANG e BISHOP, 1994), porém para a aplicação desta técnica há a necessidade de fixação do suporte em uma câmara de fluxo, o que descaracteriza a hidrodinâmica característica de reatores como o MBBR. Além disso, o impacto da intensidade de mistura em sistemas MBBR ainda não foi completamente avaliado em relação ao coeficiente de transferência de massa e ao desempenho do reator.

1.1 - Objetivos

Esta tese apresenta dois objetivos principais em relação a reatores de leito móvel com biofilme em sistemas com cultura mista, com foco em processos que desempenham simultaneamente a nitrificação e a remoção aeróbia de matéria orgânica. Os objetivos principais são:

- **Proposição de um modelo matemático dinâmico;**
- **Estudos da transferência de massa externa e seu impacto no reator.**

Em relação à modelagem matemática, o modelo proposto tem como base o modelo proposto por NOGUEIRA (2013) e os objetivos específicos são:

- **Entendimento dos processos presentes no tratamento biológico de efluentes que afetam o desempenho do processo e também a composição bacteriana;**
- **Desenvolvimento do modelo matemático;**
- **Avaliar a qualidade do modelo proposto através de estudos experimentais já presentes na literatura.**

Em relação aos estudos de transferência de massa externa, os objetivos específicos são:

- **Proposta de uma nova metodologia para a determinação do coeficiente de transferência de massa externa;**
- **Avaliação da metodologia proposta em um sistema operando para remoção aeróbia de matéria orgânica e nitrificação simultaneamente;**
- **Avaliação da influência da intensidade de mistura.**

1.2 – Organização da tese

A tese foi organizada em cinco diferentes capítulos: Introdução; Fundamentos teóricos e revisão bibliográfica; Modelagem matemática de reatores de leito móvel com biofilme; Influência da Transferência de Massa Externa e da Intensidade de Mistura; Conclusões.

O Capítulo 2 apresenta os fundamentos teóricos dos processos bioquímicos e físicos que ocorrem dentro de um sistema biológico utilizado em tratamento de

efluentes. O capítulo apresenta também os fenômenos presentes em processos com biofilme e os mecanismos de transporte presentes. Diferentes características de operação dos reatores de leito móvel com biofilme são apresentadas. Uma revisão bibliográfica sobre a modelagem de processos biológicos para efluentes com foco em processos com biofilme foi realizada. Além disso, também é apresentada uma revisão bibliográfica dos estudos de modelagem matemática e transferência de massa externa em reatores de leito móvel com biofilme.

O Capítulo 3 apresenta a modelagem proposta para os reatores de leito móvel com biofilme, com a descrição das hipóteses e equacionamentos. Uma análise das técnicas numéricas e da convergência foi realizada. Diferentes simulações foram efetuadas para observar o comportamento do modelo. Uma análise de sensibilidade foi realizada para a verificação dos parâmetros mais influentes. A calibração do modelo foi realizada com o uso de dados obtidos de dois diferentes experimentos de longa duração em escala de laboratório.

O Capítulo 4 apresenta os estudos relativos à transferência de massa externa em sistemas MBBR. Uma metodologia proposta para a determinação dos coeficientes de transferência de massa externa é descrita, além do sistema experimental no qual a metodologia foi aplicada. Os resultados da aplicação da metodologia são comparados com outros estudos presentes na literatura. A influência da intensidade de mistura é avaliada para os coeficientes de transferência de massa e para o desempenho do reator.

Por fim, o Capítulo 5 apresenta as principais conclusões do trabalho e algumas sugestões para trabalhos futuros.

CAPÍTULO II

2- Fundamentos Teóricos e Revisão da Literatura

2.1 – O tratamento de efluentes

Com o aumento populacional e do uso intensivo de materiais industrializados, a geração de resíduos cresce exponencialmente. Dentre estes resíduos uma grande problemática é em relação aos efluentes líquidos. Esses possuem alta capacidade poluidora ao meio ambiente, sendo também maléficos à saúde da população. Desta maneira, um tratamento adequado, com a remoção ou a transformação dos constituintes poluidores dos efluentes, necessita ser efetuado. Legislações aplicadas ao redor do mundo regulam a qualidade exigida para os efluentes, tanto em relação ao grau de remoção quanto em relação aos poluentes que necessitam ser removidos.

De acordo com TCHOBANOGLIOUS *et al.* (2003), o objetivo do tratamento de efluentes é a proteção da saúde pública em maneira conjunta com preocupações ambientais, econômicas, sociais e políticas. Para isso, é necessário ter conhecimento dos constituintes do efluente específico, dos impactos destes no meio ambiente e dos métodos de tratamento que podem ser usados para transformá-los ou removê-los.

O desenvolvimento do tratamento de efluentes foi mais visível no século XX, embora já houvesse o conhecimento do risco à saúde causado pelos despejos em corpos receptores (HENZE *et al.*, 2008). Os filtros biológicos eram utilizados inicialmente até o advento do processo de lodos ativados na década de 1910 (COOPER, 2001).

Os primeiros sistemas tinham como foco a remoção de poluentes que diminuían a concentração de oxigênio dissolvido em corpos receptores ocasionando a mortandade dos organismos presentes naqueles sistemas. A maioria dos poluentes responsáveis por esta depleção de oxigênio são substâncias orgânicas, apesar de o nitrogênio amoniacal também exercer um papel importante. Desta maneira, os sistemas de tratamento de efluentes inicialmente eram projetados para a remoção de matéria orgânica e alguns

também para a oxidação de nitrogênio amoniacal. Sendo este ainda o objetivo de diversos sistemas de tratamento construídos atualmente (GRADY *et al.*, 1999).

Com o rápido crescimento das cidades a eutrofização, que é a deteriorização acelerada de ambientes aquáticos devido ao crescimento excessivo de plantas e algas, tornou-se um problema a ser abordado na segunda metade do século XX. A eutrofização é resultado do descarte de nutrientes, tais como nitrogênio e fósforo (GRADY *et al.*, 1999). Por esse motivo diversos processos surgiram com o intuito de removê-los, tais como o sistema de 5 estágios Bardenpho (HENZE *et al.*, 2008).

Com o desenvolvimento das plantas de tratamento de resíduos, o espaço requerido para as estações tornou-se um problema e engenheiros começaram a procurar por opções mais compactas. Foi então que se retomou o uso de filtros biológicos a partir da década de 1970, ocorrendo com o desenvolvimento de processos operando com biofilme. Dentre processos com biofilme podem-se mencionar, por exemplo, os reatores de leito fluidizado e os biodiscos. Outra opção que também surgiu foi o processo de lodos ativados operando com módulos de membrana em substituição ao sedimentador (HENZE *et al.*, 2008).

Outras grandes preocupações que surgem em uma estação de tratamento são relativas à desinfecção do efluente e do lodo e também à disposição final do lodo gerado. Por fim, em estações industriais aumentou-se o interesse em processos e/ou configurações de tratamento que possibilitem a adequação do efluente tratado para o reuso dentro dos processos produtivos (HENZE *et al.*, 2008; TCHOBANOGLIOUS *et al.*, 2003).

A fim de o efluente atingir a qualidade requerida é necessário um trem de processos na estação de tratamento e a função do engenheiro é realizar o projeto de maneira eficiente e econômica (GRADY *et al.*, 1999). Na estação, os processos removem desde sólidos mais grosseiros até compostos solúveis com difícil degradação/remoção. A Tabela 2.1 apresenta uma descrição simplificada das diferentes etapas de tratamento.

Tabela 2.1 - Etapas do tratamento de efluentes (Adaptado de TCHOBANOGLOUS *et al.*, 2003)

| Etapa do tratamento | Descrição |
|---|---|
| Preliminar | Remoção de constituintes como madeiras, materiais flutuantes e grãos que podem causar problemas operacionais com as operações de tratamento posteriores, processos e sistemas auxiliares. |
| Primário | Remoção de parte dos sólidos suspensos e de matéria orgânica. |
| Primário avançado | Remoção melhorada dos sólidos suspensos e de matéria orgânica. Geralmente realizada por adição química ou filtração. |
| Secundário | Remoção de matéria orgânica biodegradável (solúvel ou não) e sólidos suspensos. Desinfecção é também tipicamente incluída na definição de um tratamento secundário convencional (o processo biológico remove significativamente os micro-organismos presentes no esgoto sanitário). |
| Secundário com remoção de nutrientes | Remoção de matéria orgânica biodegradável, sólidos suspensos e nutrientes (nitrogênio e/ou fósforo). |
| Terciário | Remoção de sólidos suspensos residuais (remanescentes após a sedimentação secundária). Desinfecção também é uma parte do tratamento terciário. Remoção de nutrientes é frequentemente incluída nesta definição. |
| Avançado | Remoção de material dissolvido ou suspenso remanescente após o tratamento biológico normal. |

2.2 - Processos biológicos para tratamento de efluentes

Os processos biológicos utilizados no tratamento de efluentes são geralmente classificados dentro de estações de tratamento de efluentes como o tratamento secundário e, para a remoção de nutrientes, são frequentemente classificados como terciário. Estes são utilizados para a remoção de matéria orgânica biodegradável (tanto particulada quanto dissolvida), sólidos suspensos remanescentes do tratamento primário, e também podem ser utilizados para a remoção de nutrientes, como nitrogênio e fósforo.

A maioria dos processos de tratamento biológico de efluentes utiliza bactérias como os principais micro-organismos responsáveis pela conversão dos poluentes, apesar da presença e influência de outros micro-organismos nestes sistemas. A dinâmica populacional nestes sistemas biológicos depende de diversos fatores ambientais, como, por exemplo, tipo e concentração do substrato, temperatura, pH e nutrientes (CHEREMISINOFF, 1996). De maneira geral, a diversidade microbiana é algo desejado uma vez que auxilia na robustez do processo e na remoção mais efetiva (SANT'ANNA Jr, 2013).

Diferentes processos de conversão podem ocorrer dentro do sistema biológico. A oxidação da matéria orgânica é realizada com a formação de produtos finais e biomassa e com o consumo simultâneo de nutrientes como nitrogênio e fósforo. A oxidação do nitrogênio amoniacal até nitrato, com o nitrito como intermediário, é denominada nitrificação, e é realizada por bactérias específicas. A desnitrificação é um processo que ocorre em um ambiente anóxico com a redução de nitrato/nitrito a nitrogênio gasoso. Já a remoção de fósforo pode ser realizada em processos projetados de tal maneira a estimular as bactérias a estocar grandes quantidades de fósforo inorgânico (TCHOBANOGLOUS *et al.*, 2003).

Um questionamento que pode surgir é sobre o motivo do uso de processos biológicos ao invés de processos físico-químicos. A resposta para este questionamento é basicamente o menor custo que é a grande vantagem dos processos biológicos. Todavia, quando o afluente apresenta alta toxicidade ou baixa biodegradabilidade, o uso de processos físico-químicos se torna a opção mais viável, podendo ser utilizado como um processo intermediário para a transformação dos componentes do afluente antes de serem enviados para o processo biológico (OLLER *et al.*, 2011).

Devido à maior densidade da biomassa em relação à fase líquida do efluente, é possível realizar a separação através do processo de sedimentação. Outra opção é o uso de membranas. Caso não seja efetuada a separação da biomassa, o efluente estará carregando uma alta quantidade de micro-organismos e o objetivo do tratamento do efluente não seria alcançado (TCHOBANOGLIOUS *et al.*, 2003).

Os processos biológicos podem operar em ambientes aeróbios, anóxicos ou anaeróbios dependendo do aceptor de elétrons. Os processos aeróbios utilizam oxigênio para a oxidação dos poluentes, já os processos anóxicos utilizam nitrato ou nitrito e os processos anaeróbios ocorrem na ausência dos aceptores de elétrons mencionados anteriormente (SPELLMAN, 2009).

Uma classificação da operação de processos biológicos é relativa à maneira como a biomassa está majoritariamente presente: em suspensão; ou aderida em superfícies no formato de biofilmes. Nos sistemas com biomassa em suspensão, os micro-organismos estão misturados juntamente com os poluentes do efluente, sendo submetidos às mesmas características de fluxo das correntes. Já nos sistemas com biomassa aderida, os micro-organismos apresentam-se aderidos em superfícies presentes dentro do reator, de maneira que o seu desenvolvimento está desacoplado do tempo de residência do sistema (PICARD *et al.*, 2012). Existem também sistemas IFAS (do inglês – *Integrated Fixed-Film Activated Sludge*) que apresentam significativa importância tanto da biomassa em suspensão quanto da biomassa aderida. É importante salientar que mesmo enquadrando processos como suspensão ou biomassa aderida, sempre existirá biofilme nas paredes dos reatores operando com biomassa em suspensão, e a presença de biomassa em suspensão (devido ao desprendimento do biofilme) em sistemas com biomassa aderida.

O crescimento dos micro-organismos nos processos com biomassa em suspensão está relacionado diretamente com a concentração de poluentes na fase líquida. Já nos processos com biomassa imobilizada, o consumo de substrato ocorre dentro do biofilme, o qual apresenta um perfil de concentração de substrato ao longo do seu volume devido ao mecanismo de transporte do substrato. Todos os substratos atravessam uma camada de líquido estagnado entre o biofilme e a fase líquida, para então difundirem e serem consumidos pelos micro-organismos dentro do biofilme. Desta maneira, nestes processos os aspectos relacionados à transferência de massa exercem uma função muito relevante (TCHOBANOGLIOUS *et al.*, 2003).

Um diagrama simplificado apresentado na Tabela 2.2 apresenta alguns dos principais processos utilizados para o tratamento biológico de efluentes já classificados de acordo com a forma presente majoritária dos micro-organismos dentro do sistema.

Tabela 2.2 - Exemplos de alguns processos utilizados em sistemas para tratamento biológico de efluentes

| | |
|------------------------------|--------------------------------------|
| Biomassa em suspensão | Lodos ativados |
| | Lagoas aeradas |
| | Reatores com membranas |
| Biomassa aderida | Filtros de percolação |
| | Contactores biológicos rotativos |
| | Reatores de leito fixo submerso |
| | Reatores de leito móvel com biofilme |

Os processos de lodos ativados que empregam biomassa em suspensão são ainda os mais utilizados para o tratamento biológico. Porém, há o crescente aumento no interesse em processos com biofilme devido às suas diversas vantagens, como a instalação mais compacta, a maior estabilidade a variações no sistema (cargas de choque, temperatura, pH, compostos inibitórios ou tóxicos, etc.), a alta concentração de biomassa e a menor dependência em relação à separação do lodo (BASSIN e DEZOTTI, 2011; JAHREN *et al.*, 2002).

2.3 – Reatores de leito móvel com biofilme (MBBR)

Dentre os processos com biofilme, há os reatores de leito móvel com biofilme que são comumente conhecidos pela sigla do seu nome em inglês, “*Moving Bed Biofilm Reactors*”, MBBR. Este processo foi desenvolvido no final da década de 1980/início da década de 1990 na Noruega (Patente Europeia nº 0575314, Patente dos EUA nº 5.458.779) e tem se tornado um sucesso comercial para o tratamento de efluentes municipais e industriais, para a remoção de matéria orgânica e de nutrientes, em uma variedade de configurações projetadas para alcançar uma ampla faixa de qualidade de efluentes incluindo limites restritos de nutrientes (WEF, 2011; RUSTEN *et al.*, 2006).

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

O princípio de funcionamento dos reatores de leito móvel com biofilme é congrega em um único sistema as melhores características de processos de lodos ativados com as melhores de processos com biofilme, evitando as características indesejáveis (RUSTEN *et al.*, 2006).

Diversas vantagens são relatadas sobre o uso de reatores de leito móvel com biofilme em relação a outros processos (BASSIN *et al.*, 2012; BASSIN e DEZOTTI, 2011; LI *et al.*, 2011; AYGUN *et al.*, 2008; CHEN *et al.*, 2008; ØDEGAARD, 2006; RUSTEN *et al.*, 2006; SALVETTI *et al.*, 2006; WANG *et al.*, 2005; BORGHEI e HOSSEINI, 2004; JAHREN *et al.*, 2002). Dentre elas, pode-se citar:

- A elevada área superficial entre o biofilme e o substrato;
- A alta resistência a cargas de choque;

- Todo volume útil do reator é eficientemente utilizado para o crescimento do consórcio microbiano;
- A perda de carga é reduzida;
- O bom grau de mistura que resulta em uma eficiente transferência de massa;
- Não há necessidade de retrolavagem;
- Não há necessidade de reciclo de lodo para manter a alta concentração de biomassa no reator;
- A planta de tratamento requer menos espaço;
- Biomassa em determinados pontos do processo torna-se mais especializada;
- Necessidade de poucos ajustes para a implantação de sistema MBBR utilizando as instalações já existentes de processo de lodos ativados;
- Possibilidade de modificar a quantidade de elementos suportes dentro do reator com o objetivo de obter melhores rendimentos de remoção.

Como desvantagem para processos aeróbios é relatado o maior gasto com a aeração que é necessária para além de fornecer oxigênio para os micro-organismos também providenciar a movimentação dos suportes dentro do reator.

2.3.1 - Características gerais de sistemas MBBR

Os reatores de leito móvel com biofilme são sistemas que operam continuamente com alta taxa de mistura, a fim de aproveitar todo o volume útil do reator (FERRAI *et al.*, 2010). Estes reatores empregam o uso de suportes, geralmente plásticos, que se movem dentro do sistema devido à agitação proveniente por aeração (em processos aeróbios) ou por agitação mecânica (em processos anóxicos ou anaeróbios), como mostrado na Figura 2.1 (ØDEGAARD, 1999). Para sistemas aeróbios que operam com baixa concentração de oxigênio ou baixa vazão de gás, o emprego de agitadores mecânicos também pode ser empregado para o auxílio da agitação dentro do sistema.

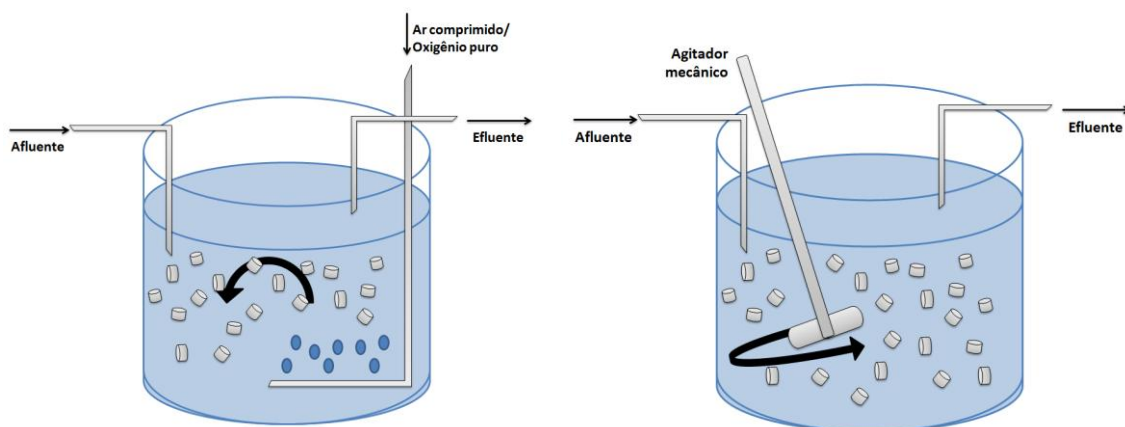


Figura 2.1 - Esquema do funcionamento de MBBR operando de forma aeróbia (esquerda), anóxica ou anaeróbia (direita).

A permanência dos suportes dentro do reator é garantida com a inserção de um mecanismo de peneiras na saída do reator. Desta maneira não há a necessidade de um processo de separação do efluente em relação aos suportes e uma consequente vazão de reciclo destes. Assim, a biomassa contida nos suportes fica retida dentro do reator e o excesso que desprende dos suportes é carregada juntamente com o efluente (GAPES e KELLER, 2009).

Sendo um processo com biofilme, os micro-organismos ficam retidos no processo por mais tempo, o que favorece o crescimento de bactérias de reprodução lenta, por exemplo, as bactérias autotróficas, que realizam o processo de nitrificação (BASSIN *et al.*, 2011).

Nos itens abaixo, uma série de fatores são explicados separadamente.

2.3.2 - Influência da carga aplicada

Diferente de processos contínuos com biomassa em suspensão, processos com biofilme, o que inclui os sistemas MBBR, são menos influenciados pelo tempo de residência dentro do reator. Isto ocorre, pois os micro-organismos estão aderidos em superfícies e, portanto, o tempo de permanência dos micro-organismos dentro do reator está desacoplado do tempo de residência do efluente.

Segundo ØDEGAARD *et al.* (2000), o desempenho dos reatores de leito móvel com biofilme para a remoção de matéria orgânica em efluentes domésticos deve ser realizado baseado na carga orgânica superficial ($\text{g DQO m}^{-2} \text{ d}^{-1}$) e não no tempo de

residência. Isto é demonstrado na Figura 2.2 em que reatores operando com diferentes tipos de suportes móveis em diferentes tempos de residência são avaliados, verificando grande variação na taxa de remoção baseada na carga superficial.

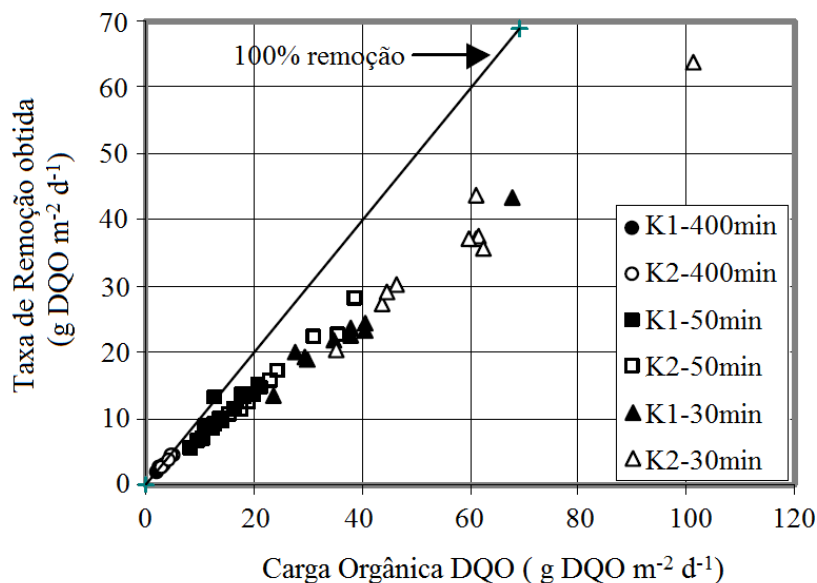


Figura 2.2 - Influência da carga orgânica superficial na taxa de remoção para diferentes tempos de residência e suportes móveis. FONTE: ØDEGAARD *et al.* (2000).

Ainda, segundo esses autores, o tempo de residência só terá influência para valores elevados, maiores que 2-3 horas, quando a hidrólise de material particulado e de compostos lentamente biodegradáveis podem ter um impacto. Para tempos de residência baixos, ou seja, sistemas com altas taxas, a hidrólise desempenha um papel pouco relevante e o reator deve remover apenas matéria orgânica rapidamente biodegradável.

AYGUN *et al.* (2008), mantendo o TRH constante em 8 horas, avaliaram o efeito da carga orgânica superficial. Os autores verificaram um decréscimo da eficiência de remoção de 94,9 para 45,2% quando a carga aplicada aumentou de 12 para 96 gDQO m⁻² d⁻¹.

CHEN *et al.* (2008) estudou um sistema de dois reatores MBBR em série (anaeróbio – aeróbio) variando a carga orgânica e também verificaram uma diminuição da eficiência global de remoção com o aumento da carga. O segundo reator, aeróbio, atuou atenuando o decréscimo da eficiência de remoção, que foi de apenas 2%, com o aumento da carga de 4,08 para 15,7 kg DQO m⁻³ d⁻¹. Os autores também analisaram uma carga de choque de 24 horas com um aumento da carga em quatro vezes, a eficiência de remoção diminuiu apenas 7% e voltou ao normal em três dias. Esse resultado mostra a estabilidade operacional de sistemas MBBR.

BORGHEI e HOSSEINI (2004) estudaram o tratamento de efluente contendo fenol e mantendo a concentração de DQO de entrada constante, para diferentes tempos de residência, além de verificar a influência de cargas de choque de fenol e de duplicação na vazão de afluente. Os autores verificaram uma gradual diminuição da eficiência de remoção de matéria orgânica com a diminuição do tempo de residência e boas resistências às cargas de choque de fenol e de modificação da vazão de entrada, levando um tempo de dois a três vezes o valor do TRH para a estabilização do sistema novamente.

2.3.3 - Suportes móveis

Há uma grande variedade de suportes disponíveis comercialmente e que vem sendo utilizados em sistemas MBBR. De maneira geral, estes suportes são fabricados de maneira a propiciar uma alta área superficial específica para o crescimento microbiano. Além disso, devido à agitação dentro do reator e os choques que ocorrem tanto entre os suportes como com as paredes do reator, muitos dos suportes apresentam grande porção de sua área protegida. Como pode ser visto na Figura 2.3, o biofilme cresce majoritariamente na superfície protegida do suporte e, esta é então geralmente considerada como a área efetiva para a adesão do biofilme e utilizada no projeto destes sistemas (GAPES e KELLER, 2009; ØDEGAARD, 1999; HEM *et al.*, 1994). Porém, um ponto crucial na configuração dos suportes não é apenas a alta área protegida, mas também a preocupação em relação ao transporte de substratos para o biofilme (MASIC *et al.*, 2010).

Entre os diferentes tipos de suportes utilizados existem muitas diferenças frente ao tamanho, densidade relativa, espaçamento e configuração de aletas internas e área específica superficial (GAPES e KELLER, 2009). Os suportes são geralmente fabricados em plástico, como polietileno ou polipropileno, com massa específica levemente menor que a da água e apresentam razões de vazão elevadas que podem chegar a 95% (SALVETTI *et al.*, 2006). Na Tabela 2.3 estão apresentadas algumas características de diversos suportes que são utilizados em sistemas MBBR.

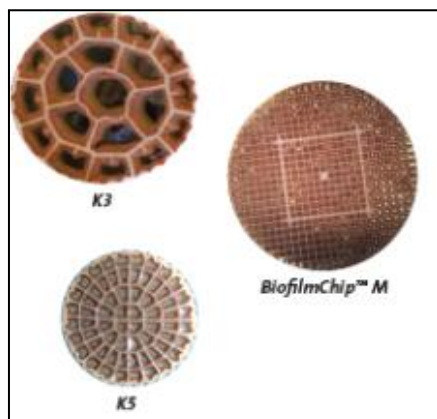


Figura 2.3 - Crescimento do biofilme majoritariamente na porção protegida em suportes utilizados em MBBR. FONTE: VEOLIA (2015).

Tabela 2.3 - Características de alguns suportes utilizados em reatores de leito móvel com biofilme (Adaptado de WEF, 2011)

| Fabricante | Nome | Área superficial específica* | Dimensões nominais (altura, diâmetro) |
|----------------------------------|-------------------------------|-------------------------------------|---------------------------------------|
| Veolia, Inc. | AnoxKaldnes™ K1 | 500 m ² /m ³ | 7 mm, 9 mm |
| | AnoxKaldnes™ K3 | 500 m ² /m ³ | 12 mm, 25 mm |
| | AnoxKaldnes™ biofilm chip (M) | 1200 m ² /m ³ | 2 mm, 48 mm |
| | AnoxKaldnes™ biofilm chip (P) | 900 m ² /m ³ | 2 mm, 48 mm |
| Infilco Degremont, Inc. | ActiveCell™ 450 | 450 m ² /m ³ | 15 mm, 22 mm |
| | ActiveCell™ 515 | 515 m ² /m ³ | 15 mm, 22 mm |
| Siemens Water Technologies Corp. | ABC4™ | 600 m ² /m ³ | 14 mm, 14 mm |
| | ABC5™ | 660 m ² /m ³ | 12 mm, 12 mm |
| Entex Technologies, Inc. | Bioportz™ | 589 m ² /m ³ | 14 mm, 18 mm |

*Área total específica teórica para um reator completamente preenchido com o suporte.

A área superficial nos reatores é controlada pela quantidade de suportes presentes. No caso da necessidade de melhoria da capacidade, novos suportes podem ser facilmente adicionados ao reator (RUSTEN *et al.*, 1995). Isto altera o parâmetro operacional equivalente à fração ou razão de enchimento, que é o volume ocupado pelos

suportes (considerando também os espaços vazios) em relação ao volume útil total do reator se não houvesse a presença destes suportes. A fração de enchimento recomendada varia na faixa de 30 a 70% (AYGUN *et al.*, 2008).

Frações de enchimento pequenas fornecem pequena área efetiva para o crescimento microbiano, o que torna a eficiência do reator menor além de aumentar a possibilidade de ocorrência da formação de biofilmes muito espessos devido ao acúmulo do crescimento de biomassa em uma área pequena, que dificultam a transferência de massa do substrato para regiões mais internas do suporte.

Já frações de enchimento elevadas podem ocasionar problemas relativos à hidrodinâmica do reator relacionados à movimentação dos suportes e de condições de mistura (BASSIN e DEZOTTI, 2011; RUSTEN *et al.*, 2006). Além disso, altas frações de enchimento ocasionam menor turbulência dentro do reator, o que diminui a taxa de desprendimento e acarreta também na formação de biofilmes mais espessos nos suportes, dificultando a transporte de substratos (ØDEGAARD, 1999).

WANG *et al.* (2005) avaliaram a influência da fração de enchimento em um reator em escala de bancada operando para a remoção de matéria orgânica e nitrogênio amoniacal. Foram avaliadas frações de enchimento de 10 a 75%. Para a remoção de nitrogênio amoniacal foi verificado um aumento da eficiência de remoção de 20 a 50%. Já para a remoção de matéria orgânica, um leve aumento da eficiência de remoção foi observado de 58,4 até 68,4% até a fração de 50%, diminuindo até 63,3% para a fração de enchimento de 75%. Um dos fatores que pode ter levado a este pico na eficiência de remoção de matéria orgânica é a vazão de ar utilizada, uma vez que para frações de enchimento maiores, a vazão mínima de ar para a agitação dos suportes aumentava. Isto levou a uma maior taxa de desprendimento, levando a menores concentrações de biomassa aderida.

2.3.4 - Transferência de massa

Como em todos os processos com biofilme para tratamento de efluentes, a transferência de massa exerce um papel fundamental (RUSTEN *et al.*, 2006). O consumo de substratos ocorre ao longo da profundidade do biofilme e conseqüentemente as taxas de remoção globais são funções da difusão e concentração dos substratos em cada localização do biofilme (TCHOBANOGLIOUS *et al.*, 2003).

Devido à importância da difusão, a espessura do biofilme efetivo (profundidade do biofilme na qual os compostos conseguem penetrar) é bastante importante. O biofilme ideal deve ser fino e distribuído de maneira uniforme na superfície do suporte para que a penetração do substrato seja a melhor possível (RUSTEN *et al.*, 2006). Limitação de doador ou de aceptor de elétrons dentro do biofilme podem criar camadas onde diferentes processos biocinéticos são favorecidos, ou, ainda, camadas inertes. Por exemplo, quando se trabalha com altas cargas orgânicas, a espessura do biofilme pode aumentar de maneira a ocorrer zonas anóxicas nas camadas mais internas, mais próximas à interface do biofilme com o suporte.

Observações experimentais indicam um forte gradiente de concentração dos substratos perto da superfície do biofilme, quando estes substratos são consumidos pelos micro-organismos dentro do biofilme. Assim, as concentrações do substrato na superfície do biofilme e na fase líquida frequentemente são significativamente diferentes. Isto é devido à presença uma camada limite localizada na interface do biofilme com a fase líquida onde todos os processos de resistência à transferência de massa são incluídos (WANNER *et al.*, 2006). Para sistemas onde a turbulência é muito elevada, este gradiente de concentração pode tornar-se insignificante e a camada limite pode ser negligenciada.

Nos reatores aeróbios, há a necessidade de adequada disposição dos aeradores tanto para promover o movimento dos suportes sem que ocorram zonas estagnadas, como também para providenciar o oxigênio necessário para a metabolização aeróbia dos poluentes. Dessa maneira, no projeto dos aeradores, as bolhas de ar geradas não devem ser tão grandes de maneira que diminua muito o coeficiente de transferência de oxigênio da fase gasosa para a líquida (k_{La}) e nem tão pequenas que dificultem a boa movimentação dos suportes (BASSIN e DEZOTTI, 2011).

Em relação à concentração de oxigênio dissolvido, diferente de processos com biomassa suspensa onde concentrações entre 2 mg L^{-1} e 3 mg L^{-1} são consideradas satisfatórias para a maioria dos processos aeróbios, devido ao efeito difusional do oxigênio para o interior do biofilme, geralmente concentrações maiores são necessárias (TCHOBANOGLOUS *et al.*, 2003).

GAPES e KELLER (2009) estudaram o impacto da transferência de massa do oxigênio na taxa de remoção em reatores nitrificantes e verificaram que com a elevação da concentração de oxigênio, maiores eram as taxas de remoção, até esta alcançar um

patamar por volta da concentração de 20 mg L⁻¹, Figura 2.4. Isto ocorreu devido às maiores profundidades de penetração de oxigênio dentro do biofilme. Para concentrações de oxigênio mais elevadas, sugere-se que a espessura efetiva do biofilme era igual à sua espessura verdadeira.

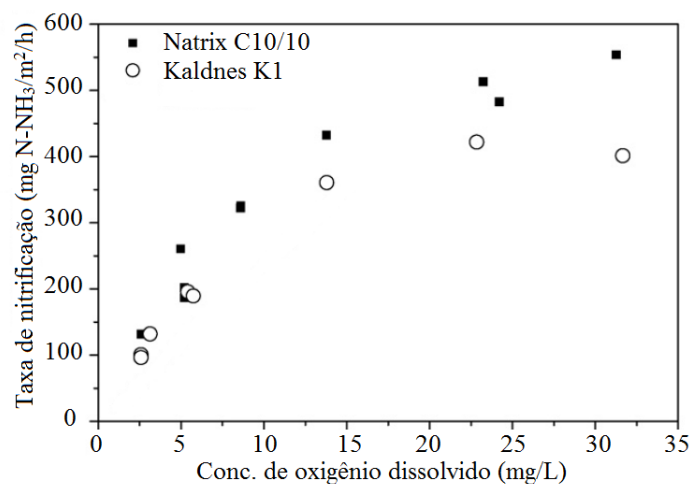


Figura 2.4 - Taxa de nitrificação para diferentes concentrações de oxigênio. FONTE: GAPES e KELLER (2009).

Em relação à camada de resistência à transferência de massa externa, para melhorar a utilização dos substratos através da sua redução seria necessário aumentar a intensidade de mistura dentro do reator, pelo uso de agitadores mecânicos ou aeração. Porém, o potencial ganho no desempenho do processo é contrabalanceado pelo aumento do consumo de energia (MASIC *et al.*, 2010).

2.4 - A modelagem matemática de processos biológicos para o tratamento de efluentes

As estações de tratamento de efluentes estão sujeitas tanto a variações das condições ambientais quanto de vazão e composição do afluente. Os processos biológicos, que utilizam micro-organismos para a remoção dos poluentes, são bastante suscetíveis a estas variações. Avaliações em reatores de bancada ou em escala piloto podem auxiliar no projeto destes reatores com a avaliação em diferentes condições de operação. Porém, esta avaliação demanda custo e tempo para a sua realização podendo ser inviável o estudo em todas as condições desejadas. Assim, o uso de modelos matemáticos se torna atrativo, por ser uma opção mais econômica e rápida.

Os modelos matemáticos que descrevam os sistemas biológicos podem auxiliar no projeto de novos reatores, aumentar o entendimento destes processos, fornecer a previsão de comportamento dinâmico dos sistemas para mudanças nas condições de operação e amparar a modificação na configuração de operação de sistemas já existentes. Nota-se, todavia, que a modelagem matemática em sistemas de tratamento de efluentes apresenta um foco diferente da modelagem matemática em outros setores dentro da indústria, uma vez que o objetivo não é maximizar a produção/lucro e sim alcançar o grau de remoção desejado com o menor custo possível.

A modelagem matemática de processos biológicos para tratamento de efluentes é bastante complexa devido à existência de diversas espécies de micro-organismos coexistindo e realizando diferentes processos bioquímicos com o uso dos diversos substratos que adentram o sistema. Uma vez que as condições podem variar ao longo do tempo (concentração de substratos, temperatura, pH, etc.), modificações nos processos bioquímicos são esperadas, o que pode levar a uma variação dinâmica das espécies de micro-organismos presentes no sistema.

2.4.1 – Diversidade microbiana

A diversidade microbiana nos modelos para reatores biológicos de efluentes geralmente não é caracterizada como um todo, mas de acordo com a ação de cada grupo de micro-organismos dentro do sistema. A modelagem matemática de espécies bacterianas em reatores para tratamento de efluentes além de ter o potencial de tornar o

modelo inviável devido ao grande número de espécies que podem estar envolvidas também pode se tornar inviável devido à necessidade de um entendimento maior de como as espécies individuais são favorecidas ou desfavorecidas dentro do sistema. Embora, como mencionado anteriormente, sistemas com efluentes estão sujeitos a perturbações, o que dificulta ainda mais esta aproximação para a modelagem.

Quando se faz o uso da aproximação das espécies químicas de acordo com a sua função dentro do sistema, os parâmetros biocinéticos encontrados em um determinado sistema são na realidade parâmetros aparentes e funções dos parâmetros biocinéticos reais de cada espécie singular presente no sistema (GRADY *et al.*, 1999).

Os micro-organismos podem ser classificados de acordo com alguns critérios. Um destes é em relação à fonte de carbono utilizada. Os que utilizam carbono proveniente de matéria orgânica para o metabolismo celular são chamados de heterotróficos, já aqueles que utilizam carbono inorgânico são denominados autotróficos. Estes últimos necessitam um maior aporte de energia para a síntese de novas células, devido à necessidade de redução do carbono inorgânico e, portanto, apresentam menores taxas de crescimento e rendimento celular (TCHOBANOGLOUS *et al.*, 2003).

Outro critério de classificação é relativo à fonte de energia, que pode ser advinda da luz ou da oxidação química. Os micro-organismos fototróficos usam luz como fonte de energia e os chamados quimiotróficos usam a energia proveniente de oxidação química. Para os quimiotróficos, a oxidação química envolve um doador e um aceptor de elétrons, quando o aceptor de elétrons é o oxigênio a reação é chamada aeróbia, quando é o nitrito ou nitrato é denominada anóxica, e quando são outros compostos a reação é chamada anaeróbia.

Dependendo do comportamento ou objetivo do processo biológico, um ou outro grupo prioritário de micro-organismos é considerado e, em alguns casos, subgrupos também são levados em conta. Por exemplo, em sistemas que operam visando a nitrificação, as bactérias autotróficas necessitam ser consideradas. Porém, quando há o acúmulo de nitrito ou visa-se uma nitrificação parcial, as bactérias autotróficas são separadas em dois subgrupos: as bactérias autotróficas oxidadoras de amônio e as bactérias autotróficas oxidadoras de nitrito. Tal aproximação pode ser vista em diversos trabalhos (HUILIÑIR *et al.*, 2010; MASIC *et al.*, 2010; CANZIANI *et al.*, 2006).

2.4.2 - Caracterização do efluente

A correta caracterização do efluente é fundamental para o uso da modelagem matemática. No entanto, de maneira geral, os efluentes compreendem uma complexa mistura de materiais orgânicos e inorgânicos. A caracterização do efluente consiste em separar os compostos em diferentes grupos de acordo com o seu comportamento dentro do processo (MELCER *et al.*, 2003). Quanto maior o grau de detalhe, mais informações serão fornecidas ao modelo e com isto maior será a confiança no resultado obtido (HENZE *et al.*, 2000). Assim, tanto a matéria orgânica quanto a matéria nitrogenada e outros compostos são segregados em diferentes frações. Quando há o objetivo de remoção de compostos específicos ou estes apresentam efeito significativo para o desempenho do reator, as suas quantificações também devem ser realizadas.

Na Figura 2.5, está descrita a segregação da matéria orgânica medida em termos de DQO. Em um primeiro nível, há uma divisão do material orgânico em função da sua biodegradabilidade. A fração considerada não biodegradável equivale à matéria orgânica inerte ou com uma taxa de degradação muito baixa, considerada desprezível. Dentro dessa fração não biodegradável, há uma porção que é solúvel que passa diretamente através do sistema na fase líquida, de modo que a sua concentração no efluente é a mesma que a do afluente. A outra porção, particulada, pode ser retida na massa de lodo, sendo removida juntamente com este, elevando a quantidade de lodo produzida.

A fração biodegradável é subdividida em matéria orgânica rapidamente e lentamente biodegradável. O substrato rapidamente biodegradável consiste de moléculas de tamanho relativamente pequeno (tais como ácidos graxos voláteis e carboidratos de baixa massa molar), que podem ser facilmente transportados para dentro das células, resultando em uma resposta imediata da utilização dos aceptores de elétrons (oxigênio, nitrato, etc.). Já a porção lentamente biodegradável, consiste de materiais maiores e mais complexos, que requerem uma decomposição extracelular antes de serem absorvidos e utilizados pelas células.

De maneira a facilitar o uso da modelagem e a medição dos componentes, as diversas frações têm sido relacionadas a partir de uma definição física. Assim, o material rapidamente biodegradável é representado como matéria orgânica solúvel

enquanto o lentamente biodegradável é assumido como sendo particulado. No entanto, o material coloidal também está presente nesse último grupo.

Diversas análises são frequentemente realizadas em amostras filtradas e brutas de efluente. É necessário não confundir o termo solúvel utilizado na modelagem de sistemas biológicos de efluentes com o material filtrado, embora, de modo geral, se utilize este termo para o material que passa através de uma membrana com diâmetro de poro médio de 0,45µm (MELCER *et al.*, 2003). Parte do material coloidal consegue ultrapassar os poros desta membrana acarretando uma supervalorização experimental do valor de matéria orgânica rapidamente biodegradável. Assim, bioensaios ou outros métodos físico-químicos, como floculação seguida de filtração são encorajados para serem utilizados para a quantificação do material solúvel.

Quando há a remoção de fósforo nos sistemas, a determinação dos ácidos graxos voláteis é determinante, pois a concentração destes tem um impacto significativo no mecanismo biocinético desta remoção. Assim, quando esta remoção não é o objetivo do sistema, a quantificação do material orgânico rapidamente biodegradável já é suficiente sem a necessidade da subdivisão.

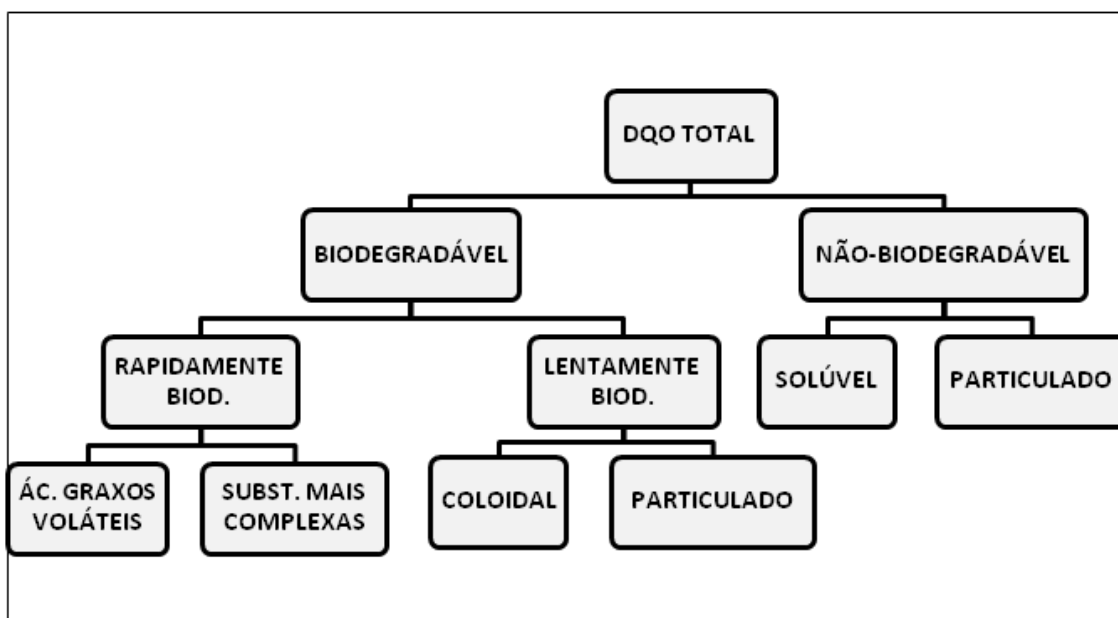


Figura 2.5 - Segregação da Matéria Orgânica em termos de DQO (Adaptado de MELCER *et al.*, 2003).

A divisão de todas as frações nitrogenadas pode ser observada na Figura 2.6. Nesta pode-se observar a divisão em nitrogênio amoniacal (que equivale à amônia livre mais amônio), nitrato, nitrito e uma porção ligada a materiais orgânicos. Esta última

fração é caracterizada ainda em termos da sua biodegradabilidade e solubilidade, ambas têm relações diretas com as frações de matéria orgânica. Quando é utilizado o Nitrogênio Total Kjeldahl, é medido apenas o nitrogênio amoniacal e o nitrogênio advindo das moléculas orgânicas, sendo necessária a análise das demais frações separadamente.

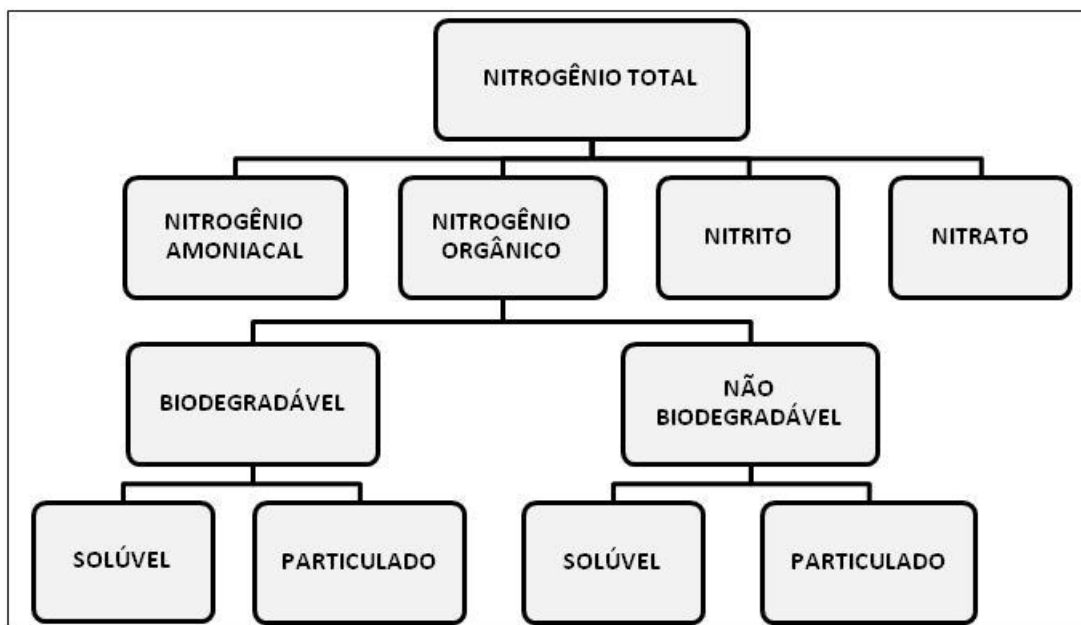


Figura 2.6 - Segregação do Nitrogênio (Adaptado de MELCER *et al.*, 2003).

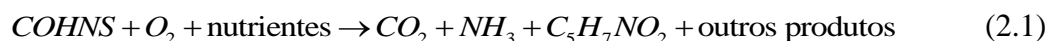
2.4.3 - Remoção aeróbia de matéria orgânica e nitrogênio amoniacal

2.4.3.1 – Oxidação da matéria orgânica

A maioria das instalações de tratamento envolve a remoção das substâncias orgânicas. Devido à ampla faixa de substâncias orgânicas existentes em um efluente, o conteúdo orgânico geralmente é caracterizado em termos de DQO ou DBO. Sendo a relação DBO/DQO a indicação do quanto das substâncias orgânicas são biodegradáveis e podem ser utilizadas como substratos nos processos metabólicos.

A oxidação aeróbia de matéria orgânica é realizada pelas bactérias heterotróficas e necessita, além de substâncias orgânicas, suficiente oxigênio e nutrientes. Uma ampla diversidade de bactérias heterotróficas é encontrada em sistemas tanto em suspensão quanto aqueles que usam biofilmes.

A estequiometria abaixo (Equação 2.1) representa a oxidação de matéria orgânica e a síntese de novas células, no qual COHNS representa a matéria orgânica e $C_5H_7NO_2$, as células.



Para a remoção de matéria orgânica um pH na faixa entre 6 e 9 é aceitável, embora o ótimo seja perto da neutralidade. As bactérias responsáveis por este processo são mais robustas em relação a compostos tóxicos quando comparado com bactérias que realizam outros processos como a produção de metano e a oxidação de amônia (TCHOBANOGLOUS *et al.*, 2003).

2.4.3.2 – Nitrificação

A importância para a nitrificação em tratamento de efluentes é relacionada ao efeito da amônia nos corpos receptores com relação ao oxigênio dissolvido e toxicidade para os peixes; prevenção da eutrofização (dentro do processo global de remoção de nitrogênio); e a necessidade de controle de nitrogênio para a qualidade de água de reuso (TCHOBANOGLOUS *et al.*, 2003).

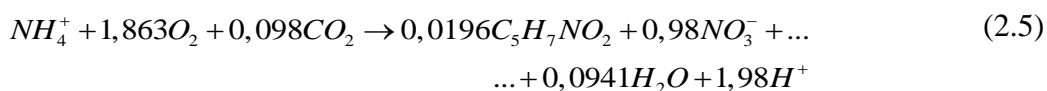
A nitrificação é a etapa limitante do processo convencional de remoção de nitrogênio sendo composta de dois estágios: a nitritação (oxidação de nitrogênio amoniacal a nitrito); e a nitratação (oxidação do nitrito até nitrato) (BASSIN e DEZOTTI, 2011). As bactérias autotróficas responsáveis pela nitrificação apresentam uma diversidade inferior quando comparada com as bactérias que realizam a oxidação da matéria orgânica. Cada uma das etapas do processo é realizada por um subgrupo diferente de bactérias. Na nitritação (prefixo *Nitroso-*), se pode mencionar, por exemplo, as *Nitrosomonas*, *Nitrosococcus* e as *Nitrospira*. Já para a nitratação (prefixo *Nitro-*), se pode citar *Nitrobacter*, *Nitrococcus* e *Nitrospira*.

As reações simplificadas destas duas etapas e a reação global estão descritas nas Equações 2.2 até 2.4.



De acordo com essas reações, a quantidade de oxigênio necessária para oxidar a amônia até nitrito é $3,43 \text{ gO}_2 (\text{g N-NH}_3)^{-1}$ e até nitrato é $4,57 \text{ gO}_2 (\text{g N-NH}_3)^{-1}$ e para oxidar nitrito até nitrato é $1,14 \text{ gO}_2 (\text{g N-NO}_2)^{-1}$.

Uma reação da nitrificação completa considerando a síntese celular está descrita na Equação 2.5. Observa-se que a produção de NO_3^- e H^+ e consumo de oxigênio são um pouco menores do que a reação simplificada prevê, uma vez que a reação simplificada não considera o uso de nitrogênio para a síntese de novas células. Observa-se, porém, através desta reação teórica que quase a totalidade do nitrogênio advindo da amônia é convertida a nitrato e isso se deve ao baixo rendimento celular das bactérias autotróficas.



A nitrificação é muito mais suscetível às condições do processo que a oxidação da matéria orgânica. O pH ótimo da nitrificação é entre 7,5 e 8, apresentando um grande declínio para pHs abaixo de 6,8. Para pH em torno de 6, a taxa de nitrificação é cerca de 10 a 20% da taxa em pH em torno de 7. Para manter o pH em nível adequado, um pouco acima de 7, se adiciona alcalinidade ao sistema.

A nitrificação também é suscetível à inibição de diversas substâncias, em especial pode-se mencionar o ácido nitroso e a amônia livre que são as formas não ionizadas do amônio e do nitrito respectivamente. A concentração destas formas não ionizadas se dá de acordo com as relações de equilíbrio com suas formas ionizadas. Desta forma, suas concentrações e consequente inibição no sistema são dependentes da concentração das formas ionizadas, pH e temperatura (ANTHONISEN *et al.*, 1976).

Em reatores que operam com oxidação de matéria orgânica e nitrificação simultaneamente, não há dano direto causado pelas bactérias heterotróficas em relação à taxa de nitrificação. Qualquer efeito causado é indireto, devido à alguma alteração no pH, ou, mais comumente, no decréscimo da concentração de oxigênio dissolvido devido ao consumo heterotrófico (GRADY *et al.*, 1999).

2.4.4 – Processos bioquímicos

2.4.4.1 – Crescimento bacteriano

Para a síntese e manutenção de células os micro-organismos necessitam de fonte de energia, carbono e nutrientes. O metabolismo celular compreende dois processos: o anabolismo e o catabolismo. Nos processos catabólicos, os micro-organismos utilizam a energia liberada pela degradação dos substratos. Já nos processos anabólicos, os produtos de degradação são utilizados para a síntese de novo material celular.

Assim, nem todo substrato degradado é utilizado para a síntese de novas células e a razão da quantidade gerada de novas células pela quantidade consumida de substrato é denominada como coeficiente de rendimento da biomassa, Equação 2.6.

$$Y = \frac{X_{gerado}}{S_{consumido}} \quad (2.6)$$

A Tabela 2.4 apresenta algumas das cinéticas de taxas de crescimento específico utilizadas nos modelos de reatores biológicos.

Tabela 2.4 - Expressões cinéticas de crescimento mais utilizadas em modelos para reatores biológicos de tratamento de efluentes

| Cinética | Expressão Matemática | Equação |
|---|---|---------|
| Monod | $\mu = \mu_{\max} \frac{S}{K + S}$ | (2.7) |
| Andrews | $\mu = \mu_m \frac{S}{K_1 + S + \frac{S^2}{K_2}}$ | (2.8) |
| Ordem zero | $\mu = \mu_{\max}$ | (2.9) |
| 1ª ordem | $\mu = \mu_m S$ | (2.10) |
| Monod com múltipla limitação | $\mu = \mu_{\max} \prod_j \frac{S_j}{K_j + S_j}$ | (2.11) |
| Monod com Inibição e múltipla limitação | $\mu = \mu_{\max} \frac{K_{Inib}}{K_{Inib} + S_{Inib}} \prod_j \frac{S_j}{K_j + S_j}$ | (2.12) |

A cinética de Monod (MONOD, 1949), Equação 2.7, é a cinética mais utilizada nos modelos para tratamento biológico de efluentes. Nesta, é considerado que a taxa de crescimento específico dos micro-organismos aumenta com a concentração de substrato

até atingir um valor máximo de taxa de crescimento, equivalente ao μ_{max} , no qual a taxa de remoção se torna independente da concentração do substrato. O parâmetro presente no denominador, K , é a constante de afinidade ou de meia saturação do substrato. Este parâmetro equivale à concentração de substrato no qual se atinge a metade da taxa de crescimento máximo.

Como nos reatores biológicos para tratamento de efluentes os micro-organismos crescem como agregados ou biofilmes, a difusão dos substratos apresenta um papel relevante. Para processos com biomassa em suspensão, a transferência de massa no floco, geralmente não é explicitada nos modelos, sendo o reator tratado como homogêneo. Assim, o efeito da transferência de massa é refletido para a constante de afinidade (ARNALDOS *et al.*, 2015). Devido a isto, maiores constantes de afinidade são geralmente encontradas para flocos microbianos do que para células isoladas, sendo a diferença em torno de uma ordem de grandeza. Muitos modelos matemáticos propostos para reatores com biofilme utilizam os parâmetros de modelos de lodos ativados, porém, uma vez que a transferência de massa geralmente é explícita em modelos matemáticos para biofilme, o efeito da difusão está desacoplado da constante de afinidade e valores encontrados para células suspensas isoladas deveriam ser usados para a constante de afinidade (PEREZ *et al.*, 2005).

Em determinadas ocasiões, a taxa de crescimento específico atinge um valor máximo em relação à concentração do substrato e então decresce novamente (GRADY *et al.*, 1999). Isto ocorre devido à ação inibitória do substrato para a taxa de crescimento bacteriano. Diversas cinéticas descrevem a inibição de substratos, porém a cinética de Andrews (ANDREWS, 1968), Equação 2.8, baseada em uma cinética empregada para inibição enzimática, é uma das mais utilizadas. A expressão cinética é bastante similar à cinética de Monod, porém com a adição do termo de inibição no denominador e a presença de somente um novo parâmetro, que é o coeficiente de inibição. Nesse modelo a taxa de crescimento máxima é dada pela Equação 2.13 e ocorre quando a concentração de substrato corresponde à média geométrica entre as constantes K_1 e K_2 , (Equação 2.14).

$$\mu_{max} = \frac{\mu_m}{1 + 2\sqrt{K_1 / K_2}} \quad (2.13)$$

$$S = \sqrt{K_1 K_2} \quad (2.14)$$

As cinéticas de ordem zero (Equação 2.9) e de primeira ordem (Equação 2.10) são simplificações da cinética de Monod para concentrações elevadas de substrato onde $S \gg K$ ou para concentrações pequenas de S onde $S \ll K$, respectivamente. Estas simplificações são bastante utilizadas em especial em modelagem de reatores com biofilme devido à possibilidade de obtenção de soluções analíticas para o perfil de substratos dentro do biofilme.

Para o caso de limitação de múltiplos substratos complementares a Equação 2.11 é bastante utilizada nos modelos matemáticos. Em geral, quando esta cinética é utilizada, são considerados o acceptor e o doador de elétrons das reações de oxirredução. Por exemplo, para a cinética de crescimento aeróbio de bactérias heterotróficas são consideradas as concentrações de matéria orgânica (doador de elétrons) e de oxigênio (acceptor de elétrons). No caso, então, ambos os substratos podem diminuir ou extinguir a taxa de crescimento se ocorrer limitação de qualquer um destes durante a operação do reator.

Outro caso, representativo da Equação 2.12, é quando a concentração de alguma substância pode suprimir a taxa de crescimento. Geralmente é adicionado um termo hiperbólico na expressão de Monod, que reduz a taxa de crescimento com o aumento da concentração do inibidor, S_{Inib} . Um caso particularmente utilizado, por exemplo, é para suprimir as reações que ocorrem em ambiente anóxico quando há a presença de oxigênio.

2.4.4.2 – Decaimento

Os valores de rendimento celular observados são sempre menores que os valores verdadeiros (Equação 2.6), e isto se deve aos processos de perda de biomassa. Dentre estes processos pode-se mencionar a respiração endógena, predatismo, lise e a morte celular.

A energia que os micro-organismos requerem não é apenas utilizada para a síntese celular, processos de manutenção também necessitam de energia para o correto funcionamento da célula. Caso não haja suprimento de energia disponível, os processos celulares essenciais param e a célula se torna desorganizada e morre. Tais processos podem ser físicos ou químicos como, por exemplo, mobilidade, regulação osmótica e re-síntese de estruturas. Esta energia para a manutenção celular é advinda, se disponível,

de fontes externas na qual uma porção é usada para a manutenção e o restante para a síntese. Do contrário, esta energia é advinda do metabolismo endógeno com o consumo de reservas celulares.

Em sistemas de tratamento de efluentes há também a presença de organismos superiores como vermes, protozoários e rotíferos que predam as bactérias presentes no sistema. Uma vez que o rendimento celular desses organismos é menor que a unidade, a atividade predatória diminui a biomassa presente no sistema.

A lise celular é outro processo que acarreta em perda da biomassa. O crescimento celular requer coordenação tanto da síntese quanto da degradação da parede celular. Porém, quando há alguma perda nessa regulação há uma ruptura da parede celular e a morte do micro-organismo. Parte do material que sofre lise pode ser hidrolisado e, então, novamente reutilizado como substrato pelos micro-organismos e uma porção, mais complexa, permanece inativa.

Outro processo que ocorre é a morte celular que, tradicionalmente, é definida quando uma célula perde a habilidade de se dividir em uma placa de agar. Alguns estudos sugerem que uma célula morta não permanece inativa por muito tempo sofrendo lise celular.

De maneira geral, macroscopicamente não é possível diferenciar entre estes diferentes processos e, portanto, é utilizado um termo de decaimento para referenciar todos estes processos como um todo. O uso do decaimento celular é muito comum para a modelagem matemática de sistemas de tratamento de efluentes.

A taxa de decaimento celular geralmente é inserida como uma função de primeira ordem em relação à concentração de biomassa ativa, conforme Equação 2.15. No qual b é o coeficiente de decaimento.

$$r_{\text{decaimento}} = bX \quad (2.15)$$

Duas aproximações principais são utilizadas para inserção do decaimento. A aproximação tradicional considera o decaimento com a formação de biomassa inativa acompanhada de um consumo de oxigênio.

Outra aproximação usa o conceito de morte/regeneração, conforme mostra a Figura 2.7. No conceito de morte/regeneração é considerado que o decaimento ocorre com a formação de substâncias orgânicas complexas que podem ser hidrolisadas e servir como substrato novamente para as células ativas, além de uma porção inerte. Utilizando este conceito e comparando com a aproximação tradicional, o consumo de

oxigênio não ocorre diretamente no decaimento, mas sim, na reutilização do material de decaimento como substrato.

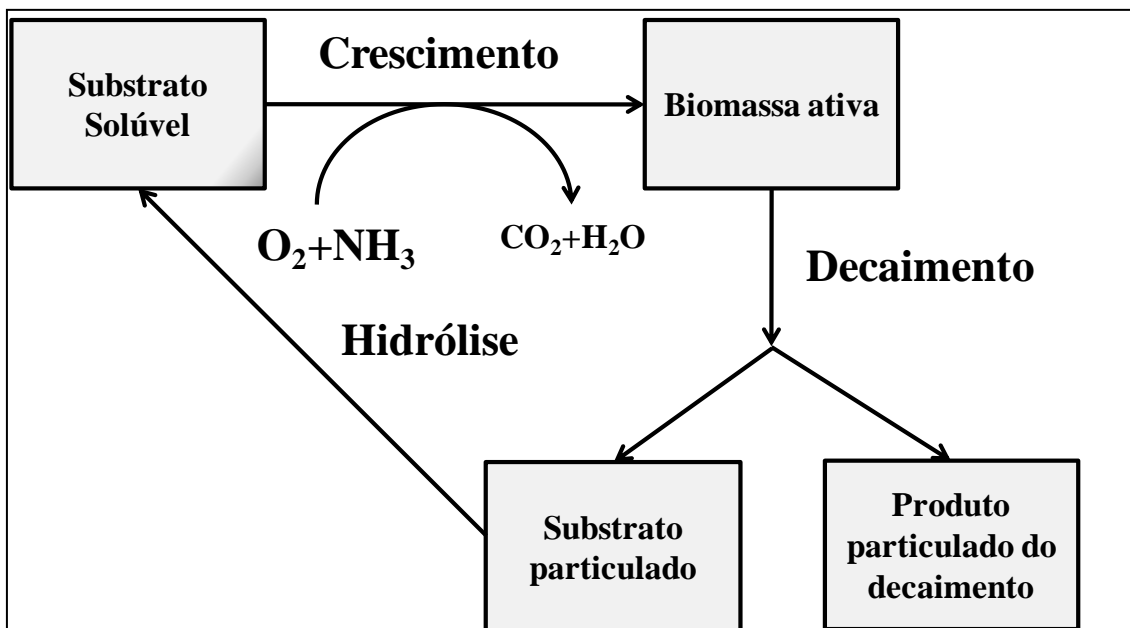


Figura 2.7 – Esquema do processo de decaimento utilizando o conceito de morte/regeneração.

2.4.4.3 – Hidrólise

As bactérias utilizam matéria orgânica solúvel de baixo peso molecular. Através da ação de enzimas extracelulares outros materiais celulares mais complexos são transformados em compostos de baixo peso molecular que podem ser transportados através das membranas celulares. Este processo de quebra de estruturas maiores em menores é chamado de hidrólise.

O processo de hidrólise é bastante importante em sistemas de tratamento de efluentes. Primeiramente, por viabilizar a degradação de substâncias complexas presentes no afluente e, também, por degradar os compostos gerados pela lise celular impedindo de eles acumularem no sistema.

Na hidrólise, a estequiometria considera apenas que a matéria orgânica muda de uma forma complexa para uma forma mais simples mantendo a demanda de oxigênio constante.

Na Tabela 2.5 estão descritas algumas das expressões cinéticas utilizadas para representar a hidrólise.

Tabela 2.5 - Expressões cinéticas de hidrólise mais utilizadas em modelos para reatores biológicos de tratamento de efluentes

| Expressão Matemática | Equação |
|---|---------|
| $r_h = k_h X_S$ | (2.16) |
| $r_h = k_h \frac{X_S/X_H}{K_X + (X_S/X_H)} X_H$ | (2.17) |
| $r_7 = k_h \frac{X_S/X_H}{K_X + (X_S/X_H)} \frac{S_O}{K_{OH} + S_O} X_H$ | (2.18) |
| $r_7 = k_h \frac{X_S/X_H}{K_X + (X_S/X_H)} \left[\frac{S_O}{K_{OH} + S_O} + \eta_h \frac{S_{NO}}{K_{NO} + S_{NO}} \frac{K_{OH}}{K_{OH} + S_O} \right] X_H$ | (2.19) |

A Equação 2.16 apresenta uma cinética de primeira ordem em relação à concentração de material complexo (normalmente chamado de particulado), porém ignorando o efeito da concentração de biomassa no processo.

Desta maneira, uma das cinéticas mais utilizadas em modelos é baseada na Equação 2.17, que considera que a taxa da hidrólise é função de primeira ordem em relação à concentração de biomassa heterotrófica ativa e de uma relação da razão entre material complexo e biomassa heterotrófica ativa. Esta relação considera que a cinética atinge o valor máximo quando a concentração de material complexo se torna elevada em relação à concentração de biomassa heterotrófica (GRADY *et al.*, 1999).

Embora não seja utilizado diretamente aceptor de elétrons neste processo, há influência do mesmo para a síntese enzimática (HENZE *et al.*, 2000). Assim, em ambientes aeróbios, baseado na Equação 2.17, há a inserção do termo da concentração de oxigênio, conforme a Equação 2.18. Para condições anóxicas, um termo é adicionado para o aceptor de elétrons nesta condição combinado com a inibição do mesmo pela presença de oxigênio, conforme a Equação 2.19. Observa-se que para condições anóxicas a taxa de hidrólise é menor e, por este motivo, é adicionado o parâmetro η_h que é menor que a unidade. Para condições anaeróbias é mencionado na literatura que a hidrólise não ocorre (HENZE *et al.*, 2000), porém, outros autores sugerem que a hidrólise ocorre mais lentamente e que o coeficiente de hidrólise para condições anaeróbias é muito menor que o coeficiente em condições aeróbias, podendo, então, ser utilizada a Equação 2.17 (GRADY *et al.*, 1999).

O nitrogênio associado com este material orgânico mais complexo é denominado de nitrogênio orgânico “particulado”. Com a hidrólise e a formação de compostos estruturalmente mais simples, o nitrogênio é convertido para nitrogênio orgânico solúvel. A taxa de hidrólise do nitrogênio orgânico particulado é uma função da taxa de hidrólise da matéria orgânica e da proporção de nitrogênio orgânico em relação à matéria orgânica particulada, conforme a Equação 2.20.

$$r_{h,N} = \frac{X_{ND}}{X_S} r_h \quad (2.20)$$

2.4.4.4 – Amonificação

O processo no qual o nitrogênio orgânico solúvel é biodegradado a nitrogênio amoniacal é denominado amonificação. A taxa de amonificação depende da taxa de degradação dos substratos contendo nitrogênio e da quantidade de nitrogênio contida neste substrato. A amonificação é importante, pois nitrogênio orgânico não é sujeito à oxidação pelas bactérias autotróficas, estas só oxidam o nitrogênio após este ser convertido para amônia.

A determinação das taxas de amonificação dentro de um sistema é complicada de ser obtida, uma vez que ao mesmo tempo em que amônia está sendo produzida, esta também está sendo usada para a síntese de novas células ou, então, oxidada por bactérias autotróficas.

As bactérias heterotróficas são as responsáveis pela amonificação, uma vez que estas degradam a matéria orgânica na qual o nitrogênio está inserido. Devido à dificuldade de medição das taxas de amonificação pelas razões mencionadas anteriormente, uma simples expressão de reação é geralmente utilizada para a representação da amonificação, Equação 2.21. Nesta expressão é considerada que a taxa de amonificação é proporcional à concentração de nitrogênio orgânico solúvel e de bactérias heterotróficas.

$$r_{amonificacao} = k_a S_{ND} X_H \quad (2.21)$$

2.4.5 – Família de modelos para lodos ativados - ASM

Na década de 1980, a, então, Associação Internacional de Pesquisa e Controle de Poluição de Água (IAWPRC – sigla em inglês de *International Association on Water Pollution research and Control*), atual Associação Internacional de Água (IWA – sigla em inglês de *International Water Association*), designou um grupo de especialistas para a criação de uma plataforma comum que poderia ser usada para o desenvolvimento de modelos matemáticos de processos de lodos ativados (HENZE *et al.*, 2000).

Em 1987, o modelo ASM1 (do inglês *Activated Sludge Model n° 1*) foi publicado. Neste modelo foram consideradas as remoções de matéria orgânica e nitrogênio. Tal qual é a importância do ASM1, a sua matriz biocinética é usada até hoje, tanto diretamente quanto com alguns ajustes, para a modelagem matemática de diversos processos biológicos de tratamento de efluentes. O modelo foi apresentado em uma notação matricial que facilita o entendimento de como os diferentes componentes interagem neste sistema e a implementação de códigos de programação. Esta matriz está apresentada na Tabela 2.6, sendo as expressões cinéticas utilizadas apresentadas na Tabela 2.7.

Em 1995, um segundo modelo foi publicado (ASM2) o qual introduziu juntamente com os processos de remoção de matéria orgânica e nitrogênio, também a remoção de fósforo. Em 1999, foi publicada uma extensão deste modelo denominada ASM2D, no qual foi adicionada a desnitrificação associada aos organismos acumuladores de polifosfato. Outro modelo foi publicado em 1999 (ASM3), rebuscando o modelo ASM1 e incluindo descrições mais detalhadas dos processos internos celulares, considerando o armazenamento de substratos orgânicos e adicionando o processo de respiração endógena. Esta é uma das principais diferenças entre os dois modelos, no qual ao contrário do ASM3 que insere o processo de respiração endógena, o ASM1 faz uso do conceito de lise celular com a morte e regeneração.

Estes modelos são bastante importantes, pois apresentam um consenso de estruturas unificadas dos processos bioquímicos relevantes nos sistemas biológicos para tratamento de efluente. A introdução destes modelos auxilia no entendimento dos processos e no projeto e otimização de reatores e serve como base para o desenvolvimento de novos modelos matemáticos, sem se restringir ao processo de lodos ativados.

Tabela 2.6 - Matriz dos coeficientes estequiométricos do modelo ASM1 (HENZE *et al.*, 2000)

| Componentes | | i | 1 | 2 | 3 | 4 | 5 | 6 | 7 | 8 | 9 | 10 | 11 | 12 | 13 | Expressões Cinéticas [ML ⁻³ T ⁻¹] |
|-------------|--|-------|------------------|-------|---------|-------|-------|-------|--------------------------|-----------------|---------------------------|----------|----------|-----------------------|---|--|
| j | Processos | S_I | S_S | X_I | X_S | X_H | X_A | X_P | S_O | S_{NO} | S_{NH} | S_{ND} | X_{ND} | X_{ALC} | | |
| 1 | Crescimento Heterotrófico Aeróbio | | $\frac{-1}{Y_H}$ | | | 1 | | | $-\frac{1-Y_H}{Y_H}$ | | $-i_{XB}$ | | | | $-\frac{i_{XB}}{14}$ | r_1 |
| 2 | Crescimento Heterotrófico Anóxico | | $\frac{-1}{Y_H}$ | | | 1 | | | $-\frac{1-Y_H}{2,86Y_H}$ | | $-i_{XB}$ | | | | $\frac{1-Y_H}{14 \times 2,86Y_H} - \frac{i_{XB}}{14}$ | r_2 |
| 3 | Crescimento Autotrófico | | | | | | 1 | | $-\frac{4,57-Y_A}{Y_A}$ | $\frac{1}{Y_A}$ | $-i_{XB} - \frac{1}{Y_A}$ | | | | $-\frac{i_{XB}}{14} - \frac{1}{7Y_A}$ | r_3 |
| 4 | Decaimento Heterotrófico | | | | $1-f_p$ | -1 | | f_p | | | | | | $i_{XB} - f_p i_{XP}$ | | r_4 |
| 5 | Decaimento Autotrófico | | | | $1-f_p$ | | -1 | f_p | | | | | | $i_{XB} - f_p i_{XP}$ | | r_5 |
| 6 | Amonificação | | | | | | | | | | 1 | -1 | | | $\frac{1}{14}$ | r_6 |
| 7 | Hidrólise de Matéria Orgânica Particulada | | 1 | | -1 | | | | | | | | | | | r_7 |
| 8 | Hidrólise de Matéria Nitrogenada Particulada | | | | | | | | | | | 1 | -1 | | | r_8 |

Tabela 2.7 - Expressões cinéticas do modelo ASM1 (HENZE *et al.*, 2000)

| Processos | | Expressões Cinéticas [M L ⁻³ T ⁻¹] |
|-----------|--|---|
| 1 | Crescimento Heterotrófico Aeróbio | $r_1 = \mu_{H,\max} \frac{S_S}{K_S + S_S} \frac{S_O}{K_{OH} + S_O} X_H$ |
| 2 | Crescimento Heterotrófico Anóxico | $r_2 = \mu_{H,\max} \eta_g \frac{S_S}{K_S + S_S} \frac{S_{NO}}{K_{NO} + S_{NO}} \frac{K_{OH}}{K_{OH} + S_O} X_H$ |
| 3 | Crescimento Autotrófico | $r_3 = \mu_{A,\max} \frac{S_{NH}}{K_{NH} + S_{NH}} \frac{S_O}{K_{OA} + S_O} X_A$ |
| 4 | Decaimento Heterotrófico | $r_4 = b_H X_H$ |
| 5 | Decaimento Autotrófico | $r_5 = b_A X_A$ |
| 6 | Amonificação | $r_6 = k_a S_{ND} X_H$ |
| 7 | Hidrólise de Matéria Orgânica Particulada | $r_7 = k_h \frac{X_S/X_H}{K_X + (X_S/X_H)} \left[\frac{S_O}{K_{OH} + S_O} + \eta_h \frac{S_{NO}}{K_{NO} + S_{NO}} \frac{K_{OH}}{K_{OH} + S_O} \right] X_H$ |
| 8 | Hidrólise de Matéria Nitrogenada Particulada | $r_8 = r_7 \left(\frac{X_{ND}}{X_S} \right)$ |

2.4.6. Modelagem matemática de processos com biofilme

Antes de tratar sobre a modelagem dos processos com biofilme, é importante definir o que é biofilme. A definição pode ser simples tal qual como micro-organismos aderidos em uma superfície ou, de maneira um pouco mais aprofundada, como uma camada de células procarióticas e eucarióticas ancoradas em uma superfície e embebidas em matriz de origem biológica. Assim, o biofilme pode ser visto de maneira simples ou considerando as suas complexidades, sendo que a melhor definição depende do que se quer saber do biofilme (WANNER *et al.*, 2006).

Da mesma maneira, a modelagem matemática de biofilmes pode envolver diferentes graus de complexidade, desde modelos que consideram o biofilme como uma

estrutura rígida, passando por aqueles que consideram um crescimento apenas em relação à sua espessura e chegando aqueles que consideram heterogeneidades tanto na superfície do biofilme e em todo o seu volume.

Os modelos fenomenológicos podem ser divididos em relação ao seu objetivo primário, servindo como ferramenta de pesquisa ou para a prática na engenharia (NOGUERA *et al.*, 1999). Soluções analíticas das equações de difusão/reação que regem os modelos de biofilme são baseadas na hipótese de biofilme homogêneo e conhecimento prévio da sua espessura e densidade. Modelos dinâmicos considerando apenas variação em uma dimensão (perpendicular à superfície) consideram o desenvolvimento das espécies no biofilme e a variação da espessura de acordo com a disponibilidade local de substrato e das taxas de crescimento. Modelos avançados, multidimensionais (2-D ou 3-D) têm sido utilizados para quantificar a influência da estrutura do biofilme na hidrodinâmica local dos fluidos e na transferência de massa externa (BOLTZ *et al.*, 2010).

De maneira geral, modelos fenomenológicos mais complexos apresentam maior custo computacional e a necessidade de um maior número de parâmetros. Em um sistema já intrinsecamente complexo, como os processos biológicos, isto pode se tornar complicado. Geralmente, estes modelos não são usados para a prática de engenharia, no projeto, otimização ou controle de plantas, e sim, em pesquisa. Modelos multidimensionais de biofilmes podem ser encontrados, por exemplo, nos trabalhos de RADU *et al.* (2015), ALPKVIST e KLAPPER (2007), KREFT *et al.* (2001) e PICIOREANU *et al.* (1998).

Segundo BOLTZ *et al.* (2010), até recentemente a complexidade dos modelos fenomenológicos de biofilme disponíveis limitava o seu uso na prática da engenharia e como consequência o projeto de reatores era baseado em critérios empíricos. Os modelos empíricos providenciam uma boa base para o projeto quando utilizado para condições nas quais dados foram coletados, porém não devem ser extrapolados para outras condições.

Modelos fenomenológicos simplificados, unidimensionais, são geralmente utilizados e considerados suficientes uma vez que fornecem as informações normalmente requeridas para uma planta de tratamento de efluentes (BOLTZ *et al.*, 2010). Além disso, estes apresentam menor custo computacional e a menor necessidade de calibração paramétrica.

Quando comparada com a modelagem matemática de processos que utilizam biomassa em suspensão, a modelagem de processos com biofilme é mais complicada devido a um aumento na complexidade em descrever alguns fenômenos. Isto envolve o destino dos componentes (solúveis ou particulados), o impacto da hidrodinâmica da fase líquida e a existência de resistência difusional dentro do biofilme (HORN e LACKNER, 2014; BOLTZ *et al.*, 2010). Devido aos gradientes gerados pelo metabolismo microbiano, a concentração ao longo do biofilme é variável e diferente da concentração da fase líquida.

Muitos modelos matemáticos para reatores com biofilme já são inseridos em simuladores comerciais, conforme a Tabela 2.8. Como pode ser observado nesta tabela, há a confirmação do maior uso de modelos 1-D de reatores com biofilme na prática da engenharia.

Tabela 2.8 - Simuladores de planta para tratamento de efluentes e modelos para o biofilme utilizados (Adaptado de BOLTZ *et al.*, 2010)

| Simulador | Fonte | Tipo de modelo e distribuição da biomassa | Referência |
|-----------|---|---|--|
| AQUASIM™ | EAWAG, Swiss Federal Institute of Aquatic Science and Technology, Dübendorf, Switzerland (www.eawag.ch/index_EN) | 1-D, Dinâmico; Heterogêneo | WANNER e REICHERT (1996) (Modificado) |
| AQUIFAS™ | Aquaregen, Mountain View, California (www.aquifas.com) | 1-D, Dinâmico; Heterogêneo | SEN e RANDALL (2008 a,b,c) |
| BioWin™ | EnviroSim Associates Ltd., Flamborough, Canada (www.envirosim.com) | 1-D, Dinâmico; Heterogêneo | WANNER e REICHERT (1996) (Modificado), TAKÁCS <i>et al.</i> (2007) |
| Pro2D™ | CH2M HILL Inc., Englewood, Colorado (www.ch2m.com/corporate) | 1-D, Estado estacionário; Homogêneo | BOLTZ <i>et al.</i> (2009) |
| Simba™ | ifak GmbH, Magdeburg, Germany (www.ifak-system.com) | 1-D, Dinâmico; Heterogêneo | WANNER e REICHERT (1996) (Modificado) |
| STOAT™ | WRc, Wiltshire, England (www.wateronline.com) | 1-D, Dinâmico; Heterogêneo | WANNER e REICHERT (1996) (Modificado) |
| WEST™ | MOSTforWATER, Kortrijk, Belgium (http://m4w.webatvantage.net/EN/index.php) | 1-D, Dinâmico; Homogêneo, Heterogêneo | RAUCH <i>et al.</i> (1999), WANNER e REICHERT (1996) (Modificado) |

Segundo WANNER *et al.* (2006), o primeiro passo em criar ou escolher um modelo de processo com biofilme é identificar as características essenciais de cada sistema com biofilme. Características tais como identificação das fases, dos componentes e dos processos que estão ocorrendo.

Em relação às diferentes fases presentes em sistemas com biofilme pode ser identificado o meio líquido, a fase gasosa, os suportes utilizados e o próprio biofilme. Além disso, frequentemente é considerada uma camada de resistência à transferência de massa entre a fase líquida e o biofilme.

Os suportes utilizados nos reatores biológicos são utilizados para a adesão do biofilme. Assim, a área disponível para a adesão é função dos suportes utilizados. Uma vez que tipicamente esta fase é caracterizada por ser inerte e impermeável, o volume de líquido dentro do reator é menor do que o seu volume útil. Em comparação com suportes utilizados antigamente, os atuais suportes plásticos, geralmente, apresentam alta porosidade e afetam menos o volume disponível dentro do reator.

Entre a fase gasosa e a líquida há o transporte de alguns componentes. O exemplo mais comum é o oxigênio, presente na fase gasosa, que é utilizado para a respiração aeróbia. Outros gases incluem metano, hidrogênio, nitrogênio, tricloroeteno e tolueno (WANNER *et al.*, 2006).

A fase líquida caracteriza a hidrodinâmica dentro do reator, e é esta fase que está em contato direto com o afluente e o efluente. Também é na fase líquida que ocorre a transferência de componentes com a fase gasosa e com o biofilme. Dependendo das características operacionais dos processos, a contribuição dos processos bioquímicos na fase líquida pode ser pequena quando comparada com o biofilme e esta ser negligenciada. Já, para outros casos, por exemplo, IFAS, a fase líquida não pode ser considerada inerte.

Entre a fase líquida e o biofilme há uma camada de resistência à transferência de massa. Esta camada é verificada em observações experimentais que indicam um forte gradiente de concentração dos nutrientes na vizinhança próxima da superfície do biofilme (WANNER *et al.*, 2006). Assim, a concentração de nutrientes na fase líquida é frequentemente distinta daquela encontrada na superfície do biofilme. Para sistemas operando com alta turbulência, este gradiente de concentração pode se tornar insignificante.

O biofilme é a fase principal para a remoção ou transformação de poluentes, pois nele que estão contidos os micro-organismos que utilizam os poluentes nos seus metabolismos. É também a fase que apresenta as maiores diferenças em termos de modelagem matemática que, como mencionado anteriormente, depende das respostas que se quer obter do modelo. Uma vez que o objetivo deste presente trabalho está na aplicação prática do modelo, o foco maior é dado em modelos 1-D.

Uma representação de todas as fases consideradas na modelagem de reatores com biofilme é encontrada na Figura 2.8.

Na modelagem de reatores com biofilme, há uma grande diferenciação do comportamento dos componentes se estes são particulados ou solúveis. Dentre os componentes particulados podem-se mencionar células microbianas ativas e inertes, EPS e qualquer outra partícula orgânica ou inorgânica que pode estar inserida dentro do sistema. Já os componentes dissolvidos incluem os substratos, metabólitos intermediários e os produtos dos processos de conversão. Nem todos os componentes são adicionados nos modelos matemáticos, o que depende do interesse do modelo.

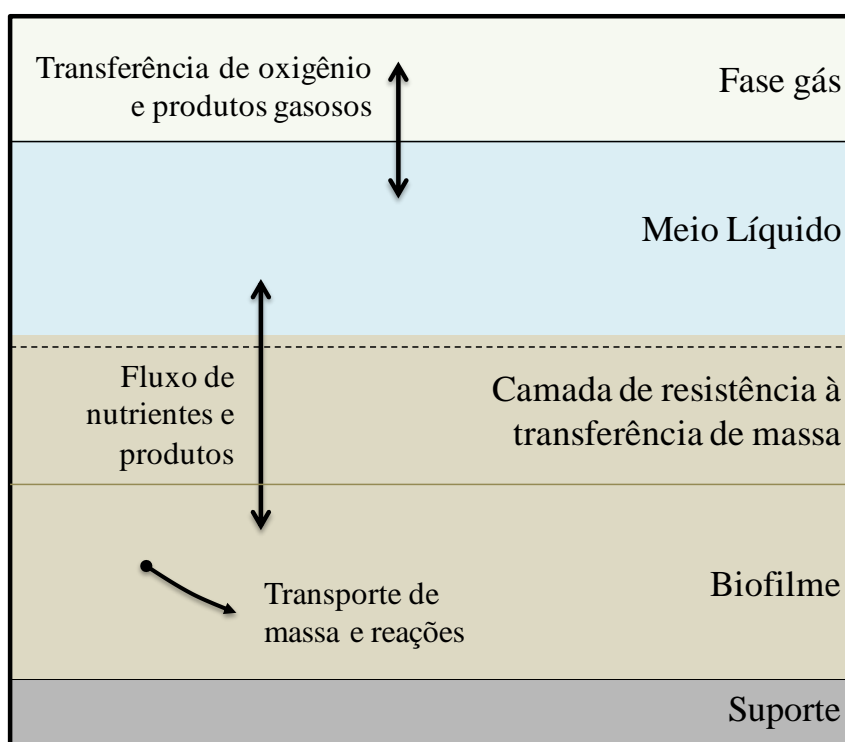


Figura 2.8 - Representação das diferentes fases incluídas em modelagem de reatores com biofilme e os fluxos de componentes solúveis.

2.4.6.1 – Componentes Solúveis

Os fluxos de componentes solúveis estão descrito na Figura 2.8. Estes componentes podem adentrar o sistema juntamente com o afluente ou serem gerados pelos processos metabólicos. Dentro do biofilme, o mecanismo mais importante de transporte de massa é a difusão (ZHANG e BISHOP, 1994). Embora o biofilme seja bastante hidratado, a difusão dos substratos dentro do biofilme é geralmente menor do que na água devido à presença de células microbianas, polímeros extracelulares e partículas abióticas ou bolhas de gás que são aderidas no biofilme (STEWART, 2003). Um valor geralmente adotado para a difusividade efetiva é de 80% das difusividades dos solutos na água, embora sejam encontrados valores na literatura na faixa entre 20 e 100% (WANNER *et al.*, 2006).

Devido aos processos de consumo de substrato e difusão dentro do biofilme, pode ocorrer limitação deste em regiões mais profundas. A espessura na qual ainda há a presença de substratos dentro do biofilme é chamada de espessura ativa. Assim, a espessura real do biofilme é sempre maior ou igual à espessura ativa. Quando há limitação de múltiplos substratos, a espessura ativa é definida em relação ao primeiro substrato a ser consumido completamente ao longo do biofilme.

Esta é uma diferença em relação aos processos com biomassa em suspensão, nos quais toda a biomassa tem acesso aos substratos. Em processos com biofilme, biofilmes com espessuras muito elevadas, ou seja, com maior quantidade de biomassa, não necessariamente apresentam uma maior taxa de remoção do que um biofilme mais fino devido a esta acessibilidade ao substrato.

Dentro do biofilme, os substratos são consumidos pelos micro-organismos e, juntamente com o transporte difusivo geram as equações de difusão/reação, genericamente descritas na Equação 2.22. Já o fluxo de substrato para o biofilme está descrito na Equação 2.23.

$$\frac{\partial S_i}{\partial t} = D_i^{biof} \frac{\partial^2 S_i^{biof}}{\partial z^2} - r_i^{biof} \quad (2.22)$$

$$J_i = D_i^{biof} \left. \frac{\partial S_i^{biof}}{\partial z} \right|_{z=L} \quad (2.23)$$

A condição de contorno geralmente utilizada na base do biofilme considera fluxo nulo dos componentes, uma vez que os suportes utilizados são geralmente

impermeáveis, Equação 2.24. Outras condições de contorno utilizadas consideram uma superfície reativa ou a permeabilidade do suporte, porém, estas condições de contorno são utilizadas em casos mais específicos.

$$D_i^{biof} \left. \frac{\partial S_i^{biof}}{\partial z} \right|_{z=0} = 0 \quad (2.24)$$

São duas as condições de contorno mais utilizadas para a superfície do biofilme. Na primeira, a concentração na superfície do biofilme é conhecida, Equação 2.25. Na outra, quando se considera uma camada de resistência à transferência de massa, a condição de contorno considera a igualdade dos fluxos dos componentes solúveis na camada de resistência à transferência de massa e na superfície do biofilme, imediatamente no seu interior, Equação 2.26.

$$S_i^{biof}(z=L) = S_i^{interf} \quad (2.25)$$

$$D_i^{biof} \left. \frac{\partial S_i^{biof}}{\partial z} \right|_{z=L} = k_i (S_i^{liq} - S_i^{interf}) \quad (2.26)$$

Em muitos modelos algumas simplificações são realizadas para o cômputo desta expressão. Uma simplificação bastante utilizada é baseada no fato de o tempo característico da difusão ser muito mais rápido que o tempo característico dos processos de crescimento, e, deste modo, é considerado um estado pseudo-estacionário para o perfil do substrato dentro do biofilme, Equação 2.27.

$$D_i^{biof} \frac{d^2 S_i^{biof}}{dz^2} = r_i^{biof} \quad (2.27)$$

Quando o substrato limitante é conhecido, o cálculo analítico do fluxo do substrato para o biofilme pode ser realizado para diferentes cinéticas. É importante salientar, que quando não há acúmulo de substrato dentro do biofilme, o fluxo do substrato para o biofilme é equivalente à quantidade consumida. Nos próximos parágrafos estão descritos os cálculos dos fluxos utilizando a cinética de Monod, ordem zero e primeira ordem.

Utilizando a cinética de Monod, Equação 2.7, a Equação 2.27, não pode ser resolvida analiticamente, mas pode ser integrada uma vez e fornecer o fluxo do substrato na superfície do biofilme (ZHU e CHEN, 2001). O fluxo calculado está descrito na Equação 2.28. É relevante observar, que há a necessidade de conhecer a concentração do substrato na base do biofilme, o que requer a resolução numérica do seu balanço de massa. A hipótese do biofilme profundo é frequentemente utilizada, ou

seja, assume-se que o substrato penetra parcialmente o biofilme e sua concentração é nula na base e, dessa maneira, chega-se na Equação 2.29. Nestas equações, $q_{max,i}$ é a taxa específica máxima de conversão do substrato i , calculada a partir da taxa específica máxima de crescimento bacteriano e do coeficiente estequiométrico do substrato.

$$J_i = \sqrt{2q_{max,i} X_j D_i^{biof} \left(S_i^{interf} - S_i^{base} - K_i \ln \left(\frac{K_i + S_i^{interf}}{K_i + S_i^{base}} \right) \right)} \quad (2.28)$$

$$J_i = \sqrt{2q_{max,i} X_j D_i^{biof} \left(S_i^{interf} - K_i \ln \left(\frac{K_i + S_i^{interf}}{K_i} \right) \right)} \quad (2.29)$$

O uso de uma cinética de ordem zero (Equação 2.9) permite a resolução analítica da Equação 2.27 e, assim, permite o cálculo da máxima penetração do substrato dentro do biofilme, ou seja, a profundidade onde a concentração do substrato atinge o valor nulo (HARREMOËS, 1978), Equação 2.30. Para múltiplos substratos, esta equação é válida apenas para o substrato limitante.

$$z_{max,i} = \sqrt{\frac{2D_i^{biof} S_i^{interf}}{q_{max,i} X_j}} \quad (2.30)$$

Quando o substrato participa de diferentes processos biocinéticos, utiliza-se a Equação 2.31.

$$z_{max,i} = \sqrt{\frac{2D_i^{biof} S_i^{interf}}{\sum_j q_{max,i,j} X_j}} \quad (2.31)$$

A partir do cálculo da penetração máxima de substrato se verifica duas hipóteses: penetração total ou parcial do substrato. Se z_{max} é menor que a espessura verdadeira, então há uma penetração parcial do substrato no biofilme, do contrário, se z_{max} é maior ou igual à espessura verdadeira, há uma penetração total do substrato no biofilme.

Assim, para o caso onde ocorre penetração completa do substrato dentro do biofilme, o biofilme é completamente ativo e o fluxo para o modelo de ordem zero é calculado pela Equação 2.32. Já, para o caso onde há penetração parcial, o fluxo pode ser calculado de acordo com a Equação 2.33, ou, ainda, utilizando o conceito de espessura ativa, Equações 2.34 e 2.35.

$$J_i = q_{max,i} X_j L \quad (2.32)$$

$$J_i = \sqrt{2D_i^{biof} q_{\max,i} X_j} \sqrt{S_i^{interf}} \quad (2.33)$$

$$\phi_i = \frac{z_{\max,i}}{L} \in [0,1] \quad (2.34)$$

$$J_i = q_{\max,i} X_j \phi_i L \quad (2.35)$$

Quando utilizada, a cinética de primeira ordem, Equação 2.10, também há solução analítica para a Equação 2.27 e o fluxo do substrato é dado pelas Equações 2.36 até 2.38. Para esta cinética, rigorosamente em termos matemáticos, a concentração não se torna igual a zero dentro do biofilme e a máxima penetração do substrato não pode ser rigorosamente definida (PÉREZ *et al.*, 2005).

$$J_i = \frac{q_{\max,i} X_j S_i^{interf} L}{K_i} \psi_i \quad (2.36)$$

$$\psi_i = \frac{\tanh \beta_i}{\beta_i} \quad (2.37)$$

$$\beta_i = \sqrt{\frac{q_{\max,i} X_j L^2}{D_i^{biof} K_i}} \quad (2.38)$$

2.4.6.2 – Componentes Particulados

Os componentes particulados, diferentemente dos componentes solúveis, não difundem dentro do biofilme. Eles se movimentam por advecção a partir de camadas mais profundas do biofilme em direção à fase líquida, devido às taxas de crescimento e decaimento celular. Há, para os componentes particulados, dois processos de transporte de massa entre as fases que são a adesão e o desprendimento no e do biofilme. Uma representação simplificada destes processos está descrita na Figura 2.9.

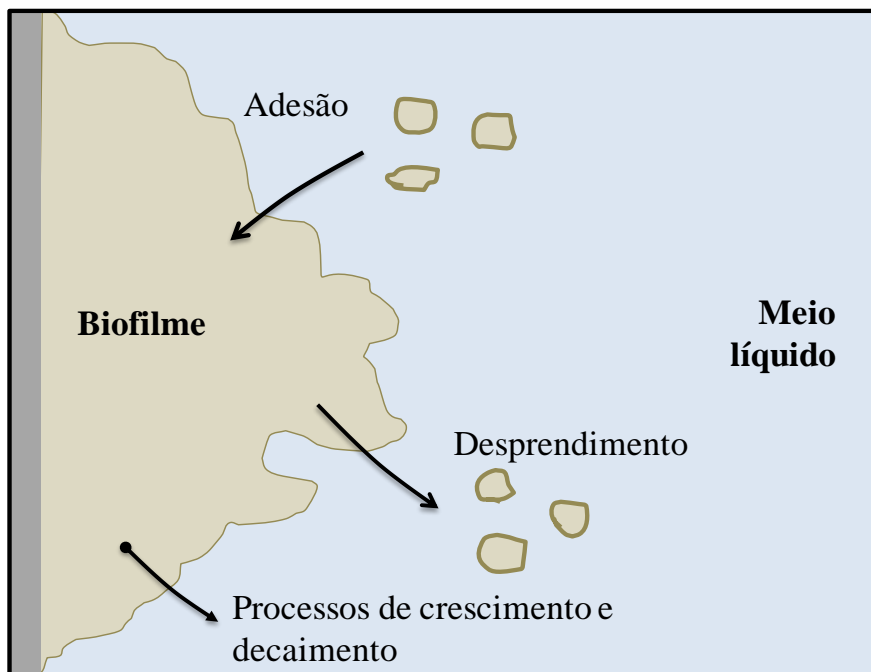


Figura 2.9 - Representação dos processos para os componentes particulados.

O processo de adesão equivale à deposição de células e outros componentes particulados suspensos na superfície do biofilme. Já o processo de desprendimento é o oposto, é a saída de componentes particulados para a fase líquida. Estes dois processos juntamente com os processos de crescimento e decaimento alteram a quantidade de biofilme aderido ao longo do tempo. Desta maneira, nos modelos matemáticos, a espessura se torna uma variável dinâmica e tem-se um problema de condição de contorno livre.

Tanto o fenômeno de adesão quanto o de desprendimento não são completamente entendidos. Por isso, a taxa de adesão geralmente é caracterizada como uma simples função de primeira ordem em relação à concentração dos componentes particulados na fase líquida, Equação 2.39 (RAUCH *et al.*, 1999). Porém, em muitos modelos este fenômeno não é explicitamente incluído, uma vez que o desprendimento em geral é o processo dominante e, portanto este último é incluído nos modelos como uma taxa líquida de desprendimento, já contabilizando em conjunto a adesão (WANNER *et al.*, 2006).

$$r_{ad,i} = k_{ad,i} X_i^{liq} \quad (2.39)$$

A Tabela 2.9 apresenta algumas das expressões utilizadas na literatura para descrever o fenômeno de desprendimento. Como pode ser visto na tabela, em geral, o

desprendimento é caracterizado como uma função da espessura do biofilme, ou ainda, da tensão de cisalhamento, τ , ao qual o biofilme é submetido.

Tabela 2.9 - Formulações de algumas taxas de desprendimento utilizadas na literatura (Adaptado de: HORN e LACKNER (2014); MORGENROTH e WILDERER (2000), em que λ é a constante de erosão)

| Formulação da taxa de desprendimento ($\text{g m}^{-2} \text{d}^{-1}$) | Referências | Eq. |
|---|--|--------|
| 0 | FRUHEN <i>et al.</i> (1991); KISSEL <i>et al.</i> (1984) | (240) |
| Definida espessura constante do biofilme | WANNER e GUJER (1984) | (2.41) |
| λX_f^2 | BRYERS (1984); TRULEAR e CHARACKLIS (1982) | (2.42) |
| $\lambda \rho L \tau^{0.58}$ | RITTMANN (1982) | (2.43) |
| $\lambda \rho L^2$ | WANNER e GUJER (1986) | (2.44) |
| $L(\lambda' + \lambda'' \mu)$ | SPEITEL e DIGIANO (1987) | (2.45) |
| $\lambda \rho L$ | RITTMANN (1989); CHANG e RITTMANN (1987); KREIKENBOHM e STEPHAN (1985) | (2.46) |
| $\lambda \rho \tau$ | BAKKE <i>et al.</i> (1984) | (2.47) |
| $\begin{cases} 0 & \text{Operação normal} \\ \lambda(L - L_{base}) & \text{Retrolavagem} \end{cases}$ | MORGENROTH e WILDERER (1999) | (2.48) |
| $\lambda_{rand}(L - L_{base})$ | HORN <i>et al.</i> (2003) | (2.49) |

Uma consideração que deve ser feita na modelagem de componentes particulados é sobre a distribuição destes dentro do biofilme. Estudos sugerem que bactérias de crescimento mais acelerado crescem majoritariamente nas porções mais superficiais do biofilme em comparação com as bactérias de crescimento mais lento e, desta forma, ocupam porções do biofilme com maior disponibilidade de substrato (VAN LOOSDRECHT *et al.*, 1995). Porém, em contrapartida, bactérias que crescem em porções mais internas do biofilme, ficam mais protegidas, sendo menos suscetíveis ao processo de desprendimento e a agentes tóxicos que podem estar presentes no efluente.

Um dos modelos de biofilme que considera a variação espacial das frações de bactérias foi descrito por WANNER e GUJER (1986). Os autores consideraram o transporte advectivo das bactérias ao longo do biofilme de acordo com o crescimento observado a partir da base até cada ponto específico ao longo da espessura do biofilme,

conforme a Equação 2.50. A Equação 2.51 apresenta o balanço de massa genérico para as frações de biomassa consideradas. Dentre as outras hipóteses consideradas na construção deste modelo estão o transporte difusivo dos componentes solúveis e o desprendimento do biofilme inserido de acordo com a Equação 2.44.

$$u(z,t) = \int_0^z \sum_j f_j(t, z') \cdot \mu_{0j}(t, z') dz' \quad (2.50)$$

$$\frac{\partial f_j(z,t)}{\partial t} + \frac{\partial}{\partial z} (f_j(z,t) \cdot u(z,t)) = \mu_{0j}(t, z) \cdot f_j(t, z) \quad (2.51)$$

Uma extensão deste modelo foi proposta por WANNER e REICHERT (1996). Nesta nova aproximação, foram adicionados os processos de adesão ocorrendo simultaneamente com o desprendimento, uma variação da porosidade do biofilme ao longo da espessura e também ao longo do tempo e a adição de mecanismo de transporte advectivo para os componentes solúveis e difusivo para os particulados. O que tornou o modelo ainda mais complexo.

Entretanto, tal detalhamento da descrição matemática do biofilme pode apresentar diversos empecilhos. Um está na dificuldade de aquisição de dados para a validação destes modelos, não somente em escala laboratorial como também em reatores em escala industrial. Outro empecilho é o maior esforço computacional em resolver o sistema de equações diferenciais parciais resultante e a maior complexidade do modelo, que torna a acurácia da estimação de parâmetros e condições iniciais uma tarefa complicada (RAUCH *et al.*, 1999).

RAUCH *et al.* (1999) propuseram um modelo matemático sem levar em consideração as variações de bactérias ao longo do biofilme, ou seja, utilizou a hipótese de biofilme homogêneo e seguiu a tendência contrária de adicionar mais fenômenos ao modelo. Segundo os autores, a ideia era focar menos em um entendimento muito detalhado, mas sim em mais rápidas e suficientes predições do comportamento do sistema.

A resolução deste modelo consiste de dois passos, o primeiro é o cálculo da fração ativa do biofilme, de acordo com a Equação 2.34, e posteriormente o cálculo dos balanços de massa considerando apenas a fração ativa do biofilme.

Segundo os autores, que verificaram o modelo juntamente com dois conjuntos de dados de experimentos de longa duração, o fato de utilizarem um biofilme

homogêneo não afetou a habilidade de descrição do modelo para um biofilme de cultura mista.

Uma problemática deste modelo é em relação às descontinuidades inseridas no modelo quando há a possibilidade de limitação de múltiplos substratos, uma vez que a espessura ativa do biofilme necessita ser calculada para todos os diferentes substratos com a finalidade de encontrar qual é o limitante. Outra limitação é em relação ao desprendimento do biofilme, uma vez que, de maneira geral, bactérias de crescimento rápido localizam-se mais na superfície, o termo de desprendimento deveria levar isso em consideração.

O modelo proposto por TSUNO *et al.* (2002) supera esta última limitação gerada pelo modelo de RAUCH *et al.* (1999), uma vez que, ainda considerando o biofilme homogêneo, foram inseridos efeitos para corrigir a taxa de desprendimento e também de crescimento das bactérias. A limitação decorrida de tais efeitos só era inserida no modelo quando a concentração superficial de biomassa excedia um valor específico que necessitava ser ajustado. Além deste valor de concentração, outros dois parâmetros foram inseridos no modelo para a introdução destes efeitos (para um biofilme com a presença apenas de bactérias heterotróficas e autotróficas). Porém, na construção do modelo, foi desconsiderado o efeito de transporte difusivo dos substratos através do uso da hipótese de penetração completa dos substratos dentro do biofilme, independente da espessura.

2.4.7 - Modelagem matemática de MBBR

Segundo FERRAI *et al.* (2010), parâmetros como TRH e carga orgânica superficial são frequentemente utilizados para o projeto de reatores MBBR. A modelagem deste sistema constitui um desafio para os engenheiros (PLATTES *et al.*, 2007). Como o MBBR é um processo comparativamente novo, embora diversos trabalhos envolvam a modelagem de sistemas com biofilme, ainda são poucos os trabalhos que envolvem a modelagem matemática deste sistema específico.

A Tabela 2.10 apresenta alguns dos principais trabalhos envolvendo a modelagem de reatores MBBR. Dentre os modelos, alguns são destacados no texto.

No modelo proposto por PLATTES *et al.* (2006), foi utilizada a matriz de processos do modelo ASM1 (HENZE *et al.*, 2000), que foi descrita na Seção 2.4.5. No modelo proposto, a difusão no biofilme não foi inserida explicitamente, mas sim,

implicitamente através dos coeficientes de atividade da cinética de Monod. Nesse modelo foi considerada que uma fração dos componentes particulados do afluente adere ao biofilme e que o restante permanece na fase líquida saindo do reator juntamente com o efluente. Também foi considerada que uma fração constante de sólidos aderidos desprende do biofilme para a fase líquida. Nesse trabalho, somente estas duas frações foram calibradas, todos os outros parâmetros foram retirados do modelo ASM1. Com a quantidade de sólidos aderida, a fase biofilme foi modelada de acordo com um tanque de mistura perfeita.

PLATTES *et al.* (2008), dando continuidade ao trabalho anterior, inseriram no modelo a influência da biomassa em suspensão para a remoção dos poluentes ambas modeladas de acordo com o modelo ASM1. Os balanços de massa utilizados para os componentes solúveis, particulados no meio líquido e particulados no biofilme estão descritos nas Equações 2.52 a 2.54, nas quais o termo r_i está representando todos os processos de transformação ou remoção incluindo o desprendimento e a adesão.

$$\frac{dS_i}{dt} = \frac{Q}{V} (S_{i,afluente} - S_{i,efluente}) + r_i^{liq} \quad (2.52)$$

$$\frac{dX_i^{liq}}{dt} = \frac{Q}{V} (X_{i,afluente} - X_{i,efluente}) + r_i^{liq} \quad (2.53)$$

$$\frac{dX_i^{biof}}{dt} = r_i^{biof} \quad (2.54)$$

LIN (2008) propôs um modelo para um sistema em dois estágios operando para a desnitrificação e nitrificação. Como, para cada um dos processos, grupos diferentes de bactérias estão envolvidos, foram considerados biofilmes com apenas um grupo bacteriano em cada estágio, o que não acarreta em problemas relativos à disputa de diferentes grupos de micro-organismos por espaço e nutrientes no biofilme. Foram inseridos os processos de crescimento e decaimento bacteriano, além do desprendimento do biofilme. Diferentemente dos trabalhos mencionados nos parágrafos anteriores, nesse modelo o transporte difusivo dos substratos foi inserido explicitamente sendo utilizado o método de colocação ortogonal para a resolução do sistema. Os parâmetros cinéticos foram determinados experimentalmente e para os demais parâmetros foram utilizadas correlações empíricas.

Tabela 2.10 - Trabalhos envolvendo a modelagem de sistemas MBBR

| Referência | Objetivos do tratamento | Observações |
|--------------------------------|--|--|
| PLATTES <i>et al.</i> (2006) | Remoção de Matéria orgânica, Nitrificação e Desnitrificação. | Efluente municipal. Uso do modelo ASM1. Biofilme: CSTR. |
| SALVETTI <i>et al.</i> (2006) | Nitrificação | Efluente municipal. Influência da temperatura. |
| ALPKVIST <i>et al.</i> (2007) | Nitrificação | Efluente municipal. Modelo multidimensional. |
| PLATTES <i>et al.</i> (2008) | Remoção de Matéria orgânica, Nitrificação e Desnitrificação. | Efluente municipal. Uso do modelo ASM1. Biofilme: CSTR. |
| LIN (2008) | Nitrificação e Desnitrificação. | Efluente sintético. Processo em dois estágios. Biofilme 1-D homogêneo. |
| GAPES e KELLER (2009) | Nitrificação | Efluente sintético. Biofilme: 1-D, homogêneo. |
| DELNAVAZ <i>et al.</i> (2010) | Remoção de anilina | Efluente sintético. Modelo: redes neuronais |
| FERRAI <i>et al.</i> (2010) | Remoção de matéria orgânica e nitrificação. | Efluente municipal Biofilme: 1-D, heterogêneo |
| MASIC <i>et al.</i> (2010) | Nitrificação. | Efluente sintético. Biofilme: 1-D, heterogêneo. |
| MANNINA <i>et al.</i> (2011) | Remoção de Matéria orgânica, Nitrificação e Desnitrificação. | Efluente municipal. Biofilme: 1-D, homogêneo. |
| NOGUEIRA (2013) | Remoção de matéria orgânica e nitrificação. | Efluente de refinaria. Biofilme: 1-D, homogêneo. |
| HASSANI <i>et al.</i> (2014) | Remoção de etilenoglicol. | Efluente sintético. Reator homogêneo. Estudo cinético. |
| ZINATIZADEH e GHAYTOOLI (2015) | Remoção de carbono e nitrogênio. | Efluente municipal. Modelo empírico. |

MASIC *et al.* (2010), com o auxílio de medidas experimentais de microsensores estimaram o perfil de oxigênio em um biofilme nitrificante com a segregação das bactérias em oxidadoras de amônio (AOB) e de nitrito (NOB). A estrutura do modelo do biofilme foi baseada no modelo de WANNER e GUJER (1986) e os processos considerados foram crescimento, respiração endógena e inativação. Além de fazer o estudo de transferência de massa, abordado na Seção 2.5, os autores estimaram também o coeficiente de desprendimento do biofilme uma vez que este tem influência na espessura do biofilme que, por sua vez, influencia no perfil de oxigênio. Estes estudos foram realizados em uma câmara de fluxo, em que o coeficiente de desprendimento foi determinado como uma função da vazão de líquido.

GAPES e KELLER (2009), estudando o impacto da transferência de massa externa em reatores MBBR para o processo de nitrificação, utilizaram um modelo 1-D homogêneo para descrever o biofilme. Algumas aproximações foram testadas, como a hipótese do biofilme profundo e cinética de zero ordem, com e sem resistência à transferência de massa externa. Além de outra aproximação considerando uma forte dependência da transferência de massa externa. Esse trabalho é mais bem descrito na Seção 2.5, mas o que foi observado é que os modelos considerando os efeitos das transferências de massa externa e interna resultaram em descrições muito mais próximas dos dados experimentais.

ALPKVIST *et al.* (2007) propuseram um modelo multidimensional para um processo nitrificante. Esse estudo demonstrou a dependência da geometria de dois suportes para o processo. Além disso, verificou-se que há uma quantidade específica de biomassa nos suportes que leva a uma máxima taxa de nitrificação, que não equivale ao suporte completamente preenchido. Isto se deve à limitação difusional dos substratos para dentro do biofilme.

MANNINA *et al.* (2011) propuseram um modelo no qual os processos bioquímicos foram baseados no modelo ASM1 para a biomassa suspensa e as taxas de crescimento no biofilme foram adicionadas como expressões cinéticas de ordem zero em relação ao substrato. A fase biofilme foi considerada como uma estrutura variante na sua espessura tendo como base o modelo de biofilme homogêneo proposto por RAUCH *et al.* (1999), sendo a taxa de desprendimento adicionada como diretamente proporcional à taxa de variação da espessura quando há um aumento da espessura e nula quando isso não ocorre. Os parâmetros do modelo foram calibrados utilizando dados de

um sistema de tratamento de efluente doméstico: sólidos em suspensão, DQO, compostos nitrogenados e oxigênio dissolvido.

NOGUEIRA (2013) propôs um modelo considerando um biofilme homogêneo variante na sua espessura (1-D). Foram considerados os processos de crescimento e inativação bacteriana. Para o termo de desprendimento, foram adicionados fatores de correção para as diferentes frações de bactérias, de maneira a incluir o efeito de proteção das bactérias presentes em camadas mais profundas do biofilme e, assim, diminuir o seu desprendimento.

2.5 - Transferência de massa externa em processos biológicos com biofilme

A camada de resistência à transferência de massa é uma camada hipotética de líquido estagnado sobre o biofilme no qual todos os processos de resistência ao transporte de massa dos componentes dissolvidos ocorrem (BEYENAL e TANYOLAÇ, 1998). Observações experimentais indicam um forte gradiente de concentração dos componentes dissolvidos na região acima do biofilme quando há o consumo ou a geração destes dentro do biofilme (BOLTZ *et al.*, 2009; WANNER *et al.*, 2006). Desta maneira, a concentração dos substratos na interface do biofilme é menor do que aquela encontrada na fase líquida e, portanto a cinética no biofilme é influenciada por esta camada (RASMUSSEN e LEWANDOWSKI, 1998).

O fluxo das substâncias dissolvidas na camada de transferência de massa é calculado pela diferença da concentração na fase líquida e na superfície do biofilme multiplicado por um coeficiente de transferência de massa externo (Equação 2.55).

$$J_i = k_i (S_i^{liq} - S_i^{interf}) \quad (2.55)$$

Correlações para a determinação do coeficiente de transferência de massa estão presentes na literatura utilizando o número adimensional de Sherwood (Sh), definido na Equação 2.56, no qual d_p é um comprimento característico (PERRY e GREEN, 1999). Frequentemente o número de Sherwood é descrito como uma função de Reynolds (Re) e Schmidt (Sc), como por exemplo, Equação 2.57. Nesta equação geral, A , B , m e n são coeficientes empíricos, geralmente determinados experimentalmente e dependentes da geometria dos suportes, sendo a maioria dos valores encontrados para estas correlações considerando geometrias regulares. Para geometrias complexas, como é o caso da maioria dos suportes utilizados em MBBR, tal correlação pode não ser suficiente (WANNER *et al.*, 2006).

$$Sh = \frac{k_i d_p}{D_i^{agua}} \quad (2.56)$$

$$Sh = A + B.Re^m .Sc^n \quad (2.57)$$

Quando se admite que o mecanismo dominante de transporte externo é difusivo, o cálculo do fluxo torna-se equivalente à Equação 2.58, no qual δ é a espessura da

camada de resistência à transferência de massa. O coeficiente de transferência de massa externa então é definido de acordo com a Equação 2.59.

$$J_i = \frac{D_i^{agua}}{\delta} (S_i^{liq} - S_i^{interf}) \quad (2.58)$$

$$k_i = \frac{D_i^{agua}}{\delta} \quad (2.59)$$

A espessura da camada de resistência pode ser influenciada por diversos fatores, tais como a hidrodinâmica do sistema além das características do biofilme, como a heterogeneidade na sua superfície.

Segundo alguns autores (GAPES e KELLER, 2009; WASCHE *et al.*, 2002; BEYENAL E TANYOLAÇ, 1998; SIEGRIST e GUJER, 1985), a estrutura do biofilme melhora a transferência de massa externa. Segundo BEYENAL e TANYOLAÇ (1998) isto pode ser devido à porosidade e rugosidade da superfície do biofilme. SIEGRIST e GUJER (1985) apontam que as heterogeneidades na superfície do biofilme podem criar movimentos turbulentos que ocasionam o aumento da transferência de massa.

A turbulência dentro do reator tem grande influência na transferência de massa externa (MASIC *et al.*, 2010; CHEN *et al.*, 2006; ZHANG e BISHOP, 1994; KUGAPRASATHAM *et al.*, 1992). De maneira geral, o aumento da turbulência acarreta em um aumento da transferência de massa. Altas intensidades de mistura podem levar a uma camada de resistência à transferência de massa negligenciável (BOLTZ *et al.*, 2009, WANNER *et al.*, 2006). O contrário também é verdadeiro, baixa turbulenta aumenta o efeito da resistência à transferência de massa, podendo chegar ao caso crítico no qual a camada de resistência à transferência de massa externa pode exercer um papel tão grande que se torna o fenômeno limitante para a remoção dos substratos. A Equação 2.55 poderia, então, ser simplificada para a Equação 2.60, e a cinética global de remoção dos substratos dentro do reator seria caracterizada como função de primeira ordem da concentração na fase líquida.

$$J_i = k_i S_i^{liq} \quad (2.60)$$

O uso de microeletrodos para a determinação do coeficiente de transferência de massa é realizado em diversos trabalhos da literatura (MASIC *et al.*, 2010; BOESSMANN *et al.*, 2004; WÄSCHE *et al.*, 2002; RASMUSSEN e LEWANDOWSKI, 1998; STOODLEY *et al.*, 1997; ZHANG e BISHOP, 1994). O seu uso fornece preciosa informação permitindo a medição da concentração na vizinhança

do biofilme e ao longo da profundidade do mesmo. Com estas medições e o uso de modelos matemáticos, é possível realizar a estimativa do coeficiente de transferência de massa externa (RASMUSSEN e LEWANDOWSKI, 1998).

Salvo melhor juízo, embora a transferência de massa externa seja um fenômeno bastante importante em processo com biofilme, em sistemas MBBR poucos são os trabalhos que estudam a sua influência.

Em sistemas MBBR, HEM *et al.* (1994), estudando a nitrificação, encontraram uma cinética aproximadamente linear para o oxigênio, quando este era o substrato limitante. O que poderia ser descrito pelo caso ilustrado na Equação 2.60 ou por uma cinética de primeira ordem dentro do biofilme, que seria uma simplificação da cinética de Monod para baixas concentrações de substrato. Porém, as concentrações avaliadas nesse estudo foram acima dos valores geralmente encontrados para constantes de meia saturação e, então, isto só poderia ser explicado por uma forte influência da transferência de massa externa.

GAPES e KELLER (2009) estudaram a influência de dois tipos de suportes (Kaldnes K1, Natrix C10/10) sob duas condições de crescimento para a transferência de massa. Os valores de coeficiente de transferência de massa encontrados para os diferentes suportes sob a mesma carga nitrogenada foram bastante similares. Porém, as maiores diferenças foram observadas para as diferentes cargas de nitrogênio amoniacal. Os valores encontrados de coeficiente de transferência de massa externa para a maior carga aplicada foram maiores. Os autores sugeriram que a superfície mais heterogênea do biofilme sujeito a maior carga resultou nestes maiores valores de coeficientes.

MAŠIC *et al.* (2010), através de medições de microssores, propuseram a modelagem do perfil de oxigênio em um sistema nitrificante. Uma vez que o uso de microssores requer a fixação dos suportes, os experimentos foram realizados em uma câmara de fluxo no qual a velocidade do efluente foi variada. Os autores além de verificarem um forte decréscimo da concentração de oxigênio na camada de resistência à transferência de massa, também verificaram uma diminuição da espessura da camada com o aumento da velocidade do líquido, em conformidade com os efeitos encontrados na literatura.

2.6 - Considerações finais

Através da revisão bibliográfica, podem-se verificar as vantagens do uso de reatores de leito móvel com biofilme para o tratamento de efluentes. Este sistema apresenta as características vantajosas tanto de reatores com biomassa em suspensão quanto as de reatores com biomassa aderida e vem sendo utilizado para uma ampla gama de aplicações. Portanto, devido ao crescente uso de MBBRs em estações de tratamento, a modelagem matemática destes sistemas é encorajada.

Porém, em sistemas biológicos de tratamento há uma variedade de processos que ocorrem simultaneamente e a presença de distintos micro-organismos e compostos dentro do reator. Os compostos e micro-organismos atuam de diferentes maneiras dentro dos processos envolvidos, o que torna a modelagem matemática destes sistemas um desafio.

Para sistemas com biofilme, além dos processos que ocorrem nos sistemas com biomassa em suspensão, estes apresentam também uma alta importância dos fenômenos de transferência de massa e da disputa por espaço e substrato dos micro-organismos dentro do biofilme. Foi visto que diferentes graus de complexidade podem ser utilizados para a modelagem da fase biofilme. Porém, para o uso na prática da engenharia, projeto, otimização, controle e entendimento dos fenômenos, modelos unidimensionais são capazes de dar as respostas requeridas para uma estação de tratamento de efluentes. Isto é comprovado, por exemplo, pelo grande uso de modelos unidimensionais em simuladores comerciais. Apesar de, em sistemas de cultura mista, ocorrer uma estratificação das frações de biomassa dentro do biofilme, na literatura foi verificado que com o uso de modelos homogêneos não se perde a capacidade de descrição do sistema.

A grande maioria dos modelos já propostos para MBBR utilizam modelos simplificados para a descrição do sistema. O modelo proposto por NOGUEIRA (2013) considera um biofilme com cultura mista homogêneo com taxas distintas de desprendimento para cada fração da biomassa, de maneira a contabilizar o efeito da estratificação. Neste trabalho, o modelo proposto por NOGUEIRA (2013) é modificado, inserindo o conceito de morte/regeneração baseado em observações de que mesmo em condições puramente autotróficas há a presença de bactérias heterotróficas dentro do

biofilme em sistemas MBBR, que crescem provavelmente devido ao material orgânico proveniente das bactérias autotróficas (BASSIN *et al.*, 2015; BASSIN *et al.*, 2012).

Como mencionado anteriormente, o efeito da transferência de massa em sistemas com biofilme tem elevada importância, sendo bastante dependente das características hidrodinâmicas do sistema. A determinação correta da sua influência tem grande impacto na modelagem matemática e na calibração dos demais parâmetros presentes nos modelos destes sistemas.

Porém, poucos são os trabalhos que estudam o seu efeito em sistemas MBBR e, salvo melhor juízo, todos em sistemas nitrificantes. Portanto, um estudo da transferência de massa externa é proposto neste trabalho, considerando um reator desempenhando a oxidação aeróbia da matéria orgânica e a nitrificação. Uma nova metodologia considerando as características da intensidade de mistura e geometria do reator é aplicada para a determinação dos coeficientes de transferência de massa externa.

CAPÍTULO III

3- Modelagem Matemática de Reatores de Leito Móvel com Biofilme

3.1 – Introdução

Tendo em vista o crescente interesse em processos MBBR para o tratamento de efluentes, a modelagem matemática é uma importante ferramenta no auxílio do projeto e operação destes sistemas. Além disso, modelos matemáticos dinâmicos capazes de prever a qualidade do efluente quando o processo é submetido a diferentes variações são valiosos para o uso em plantas de tratamento de efluentes.

Os processos de transferência de massa em reatores MBBR exercem um importante papel e devem ser considerados na sua modelagem. Os substratos são transferidos para o biofilme, passando por uma camada de resistência à transferência de massa e transportados por difusão dentro do biofilme (WANNER *et al.*, 2006).

Diferentes aproximações na modelagem matemática de sistemas MBBR estão descritas na literatura (ZINATIZADEH e GHAYTOOLI, 2015; HASSANI *et al.*, 2014; NOGUEIRA, 2013; MANNINA *et al.*, 2011; FERRAI *et al.*, 2010; MASIC *et al.*, 2010; DELNAVAZ *et al.*, 2010; GAPES e KELLER, 2009; PLATTES *et al.*, 2008; LIN, 2008; ALPKVIST *et al.*, 2007; PLATTES *et al.*, 2006; SALVETTI *et al.*, 2006). Os modelos propostos por PLATTES *et al.* (2006) e PLATTES *et al.* (2008), utilizando a matriz biocinética do modelo ASM1 (HENZE *et al.*, 2000), introduziram implicitamente os aspectos de resistência à transferência de massa no coeficiente de afinidade da cinética de Monod. Outros modelos encontrados na literatura descrevem explicitamente a difusão dos substratos ao longo do biofilme na direção perpendicular à área do suporte no qual o biofilme está aderido (NOGUEIRA, 2013; MANNINA *et al.*, 2011; FERRAI *et al.*, 2010; MASIC *et al.*, 2010; GAPES e KELLER, 2009; LIN, 2008).

Apesar de modelos multidimensionais (ALPKVIST *et al.*, 2007) apresentarem maiores descrições do processo, o seu maior custo computacional e a maior dificuldade

de calibração dificultam seu uso na prática da engenharia, sendo estes mais utilizados para a pesquisa. MORGENROTH *et al.* (2004) compararam diversas aproximações da modelagem matemática de biofilme e verificaram que modelos unidimensionais apresentam bons resultados em relação às variáveis requeridas para uma estação de tratamento e ao esforço computacional necessário para resolver os modelos.

A estratificação da biomassa em biofilmes com cultura mista é outro fator de diferenciação dos modelos. Alguns modelos (WANNER e REICHERT, 1996; WANNER e GUJER, 1986) consideraram a variação das frações de biomassa ao longo da profundidade do biofilme. RAUCH *et al.* (1999) propuseram um modelo matemático considerando um biofilme homogêneo e verificaram com dois conjuntos de dados de experimentos de longa duração que mesmo com a simplificação, a habilidade de descrição do modelo não era afetada.

A proposta do presente trabalho é efetuar a modelagem matemática de sistemas MBBR dando continuidade ao trabalho de NOGUEIRA (2013) que propôs um modelo unidimensional para descrever a oxidação aeróbia de matéria orgânica e a nitrificação calibrando o modelo com um efluente real de refinaria. Os processos bioquímicos considerados foram o crescimento e a inativação bacteriana. A espessura do biofilme era variável e dependente das taxas de crescimento, inativação e do desprendimento do biofilme. Uma vez que a heterogeneidade do biofilme foi simplificada, fatores de correção foram inseridos no termo de desprendimento de cada fração da biomassa. Com isso, frações de biomassa que crescem em regiões mais profundas do biofilme apresentam uma maior proteção e uma menor taxa de desprendimento.

Dentre as modificações propostas para esse modelo, o uso de nitrogênio amoniacal na síntese de novas células foi adicionado ao modelo e o processo de inativação celular foi modificado para lise celular, considerando o conceito de “morte/regeneração” utilizado no modelo ASM1 (HENZE *et al.*, 2000). Desta maneira, apenas uma fração da biomassa de decaimento é inativa, a outra fração pode ser reutilizada como substrato novamente, após ser hidrolisada. O modelo continua considerando a oxidação da matéria orgânica e a nitrificação, porém neste novo modelo o fracionamento da biomassa apresenta além das bactérias heterotróficas, bactérias autotróficas e inertes, também matéria orgânica particulada. Por último, a expressão da taxa de desprendimento foi modificada. Para este modelo, foram testadas diferentes metodologias numéricas. Uma série de diferentes simulações foi realizada para observar

o comportamento do modelo. Foi realizada uma análise de sensibilidade paramétrica, para observar a influência dos parâmetros nas variáveis de saída. Além disso, o modelo foi calibrado para dois reatores operando em condições distintas.

3.2 - Material e Métodos

3.2.1 – Modelo de MBBR

Os reatores de leito móvel com biofilme podem operar utilizando aeração ou agitação mecânica, dependendo da operação do processo, para garantir a movimentação dos suportes dentro dos sistemas. O modelo implementado neste trabalho tem foco em sistemas MBBR aeróbios, ou seja, aqueles que necessitam de oxigênio advindo de correntes de ar comprimido ou de oxigênio puro. Portanto, o modelo é constituído de três fases (gasosa, líquida e biofilme), como descrito na Figura 3.1. Cada uma destas fases está mais bem detalhada nas subseções a seguir.

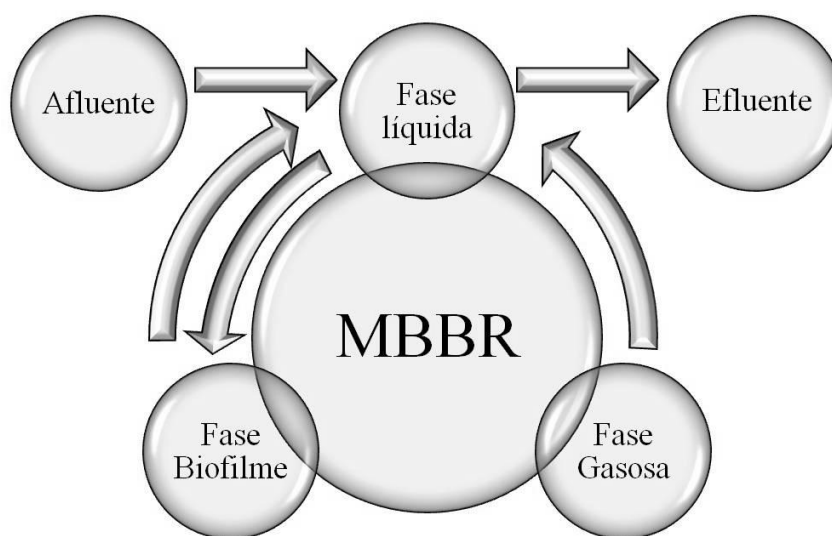


Figura 3.1 - Figura esquemática da modelagem matemática de reatores MBBR distribuída em submodelos.

3.2.1.1 - Fase gasosa

Dentro do modelo descrito neste estudo a fase gasosa apresenta a função de aporte de oxigênio para o metabolismo celular. Sendo assim, o único componente de interesse na modelagem da fase gasosa é o oxigênio. A Figura 3.2 apresenta um esquema simplificado dos processos descritos na fase gasosa.

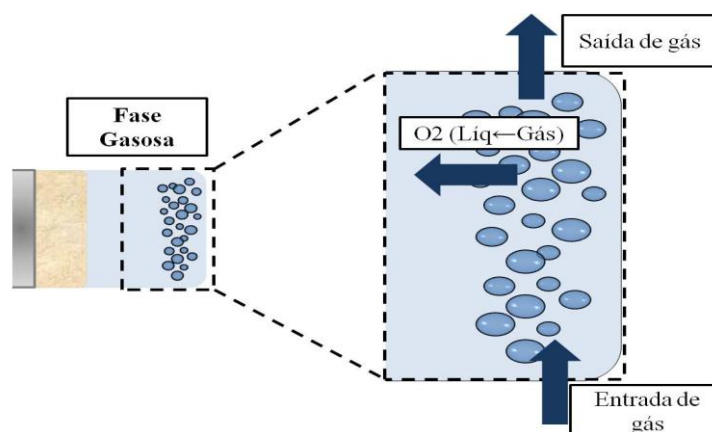


Figura 3.2 – Esquema simplificado dos processos descritos na fase gasosa.

As equações utilizadas no modelo estão descritas na Tabela 3.1. A Equação 3.1 apresenta o balanço de massa de oxigênio na fase gasosa, em que Q_{gas} é a vazão de gás empregada no sistema, $k_L a$ é o coeficiente de transferência de massa de oxigênio para as fases gás e líquida, V_{liq} é o volume da fase líquida do reator, e $S_{O_2,alim}^{gas}$, $S_{O_2}^{gas}$, $S_{O_2}^{liq}$ e $S_{O_2,eq}^{liq}$ são as concentrações de oxigênio no gás de alimentação gasosa, na fase gasosa, na fase líquida e na fase líquida em equilíbrio com a fase gasosa, respectivamente.

A concentração de oxigênio foi tratada como um estado quase estacionário, sendo considerados os termos de entrada e saída de oxigênio e o termo de transferência de massa para a fase líquida. Devido ao alto grau de agitação no sistema, a fase gasosa foi tratada com a hipótese de mistura perfeita. O modelo utilizado para a transferência de massa constitui um modelo de duas camadas: o oxigênio é transferido da fase gás para a interface gás/líquido e então é transferido desta interface para a fase líquida (LONGHI *et al.*, 2004).

A concentração de oxigênio na alimentação de gás (Equação 3.2) foi calculada considerando a fase como gás ideal, em que P é a pressão na alimentação do sistema, MM_{O_2} é a massa molar de oxigênio, x_{O_2} é a fração molar de oxigênio nesta corrente (se ar, x_{O_2} equivale a 0,21), R é a constante universal dos gases ideais e T é a temperatura.

A concentração de equilíbrio na fase líquida em equilíbrio com a fase gasosa, $S_{O_2,eq}^{liq}$, e a constante de equilíbrio, K_{eq} , foram calculadas nas Equações 3.3 e 3.4,

respectivamente. A concentração de saturação de oxigênio na fase líquida, S_{sat} , foi calculada pela Equação 3.5 como uma função da temperatura (WYFFELS *et al.*, 2004), em que a concentração de saturação está descrita em miligramas por litro e a temperatura em graus Celsius. Esta equação é válida apenas para o uso de ar como gás.

É importante salientar que para os processos sem o aporte de oxigênio, onde a agitação do reator ocorre devido à agitação mecânica, a fase gasosa poderia ser removida. Porém, quando há o interesse em verificar outros componentes da fase gasosa, como, por exemplo, a produção de óxido nitroso (N₂O), em processos de remoção de nitrogênio, ou a produção de biogás, o modelo descrito na fase gasosa poderia ser ajustado para a inserção destes outros componentes.

Tabela 3.1 – Modelo utilizado para a fase gasosa de sistemas MBBR (aeróbios)

| | |
|---|-------|
| Balanco de massa de oxigênio na fase gasosa | |
| $Q_{gas} (S_{O_2,alim}^{gas} - S_{O_2}^{gas}) - k_L a V_{liq} (S_{O_2,eq}^{liq} - S_{O_2}^{liq}) = 0$ | (3.1) |
| Concentração de oxigênio na alimentação | |
| $S_{O_2,alim}^{gas} = \frac{P.MM_{O_2} \cdot x_{O_2}}{RT}$ | (3.2) |
| Concentração de equilíbrio de oxigênio entre as fases gás e líquida | |
| $S_{O_2,eq}^{liq} = K_{eq} \cdot S_{O_2}^{gas}$ | (3.3) |
| Constante de equilíbrio | |
| $K_{eq} = \frac{S_{sat}}{S_{O_2,alim}^{gas}}$ | (3.4) |
| Concentração de saturação de oxigênio na fase líquida | |
| $S_{sat} = 14,65 - 0,41T + 7,99 \times 10^{-3}T^2 - 7,78 \times 10^{-5}T^3, T [^{\circ}C]$ | (3.5) |

3.2.1.2 - Fase líquida

A fase líquida em sistemas MBBR é a fase de interesse do processo, uma vez que a qualidade do efluente líquido é o objetivo dos sistemas de tratamento de efluentes. Esta está em contato direto com a fase gasosa, a qual, em processos aeróbios disponibilizará oxigênio; e com a fase biofilme, onde a maior parte dos micro-

organismos encontra-se disponível para o consumo dos poluentes; além de receber o afluente de processamentos prévios e enviar o efluente. Devido ao alto grau de agitação dentro destes sistemas, a fase líquida é tratada com a hipótese de mistura perfeita.

Para a modelagem da fase líquida as substâncias foram separadas em dois grandes grupos: solúveis e particulados. Ambos os grupos estão presentes nas correntes de entrada e saída do processo, porém dentro do sistema estes apresentam diferentes comportamentos. As substâncias solúveis podem adentrar o biofilme sendo transportadas por difusão e consumidas, ou, então, serem produzidas e transportadas para a fase líquida, no caso de produtos do metabolismo. As porções particuladas podem aderir ao biofilme ou desprenderem do mesmo. Devido à biomassa ativa presente na fase líquida, reações de remoção dos poluentes podem ocorrer nesta fase em determinado grau, o qual depende da operação do sistema.

Dentre as substâncias solúveis podem-se citar nutrientes e compostos orgânicos diretamente disponíveis para o metabolismo celular. O oxigênio apesar de ser uma substância solúvel apresenta o balanço de massa diferenciado devido ao aporte advindo da fase gasosa. Já para a fração particulada, estão incluídas a biomassa inerte e ativa e compostos orgânicos que necessitam sofrer um processamento prévio (hidrólise) antes de serem metabolizados. Apesar do uso do termo “particulado” ser comumente empregado para estas substâncias, é importante o alerta para compostos coloidais. No modelo aqui apresentado, estes foram contabilizados de acordo com a fração particulada, por simplificação.

A Figura 3.3 apresenta um esquema simplificado dos processos descritos no modelo da fase líquida. Nesta figura estão os processos de transferência de massa de oxigênio da fase gás para a fase líquida, a transferência dos substratos entre a fase líquida e biofilme, o transporte de compostos particulados entre o biofilme e o líquido, a presença de uma camada de resistência à transferência de massa e a entrada e saída do efluente.

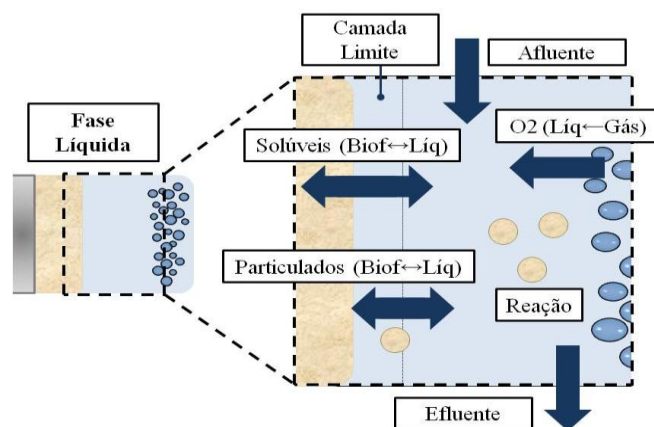


Figura 3.3 - Esquema simplificado dos processos descritos na fase líquida.

A Tabela 3.2 apresenta os balanços de massa utilizados no modelo matemático descrevendo a fase líquida. As Equações 3.6 e 3.7 apresentam os balanços de massa para oxigênio e demais compostos solúveis, respectivamente, na fase líquida, em quem Q_{ef} é a vazão de efluente, k é o coeficiente de transferência de massa da fase líquida para o biofilme, A é a área total para a adesão do biofilme dentro do reator e $r_{reação}^{liq}$ é a taxa de reação na fase líquida.

O balanço de massa dos componentes particulados na fase líquida é descrito na Equação 3.8, em que $r_{k,desp}$ e $r_{k,adesao}$ são, respectivamente, as taxas de desprendimento e adesão dos compostos particulados a partir do e para o biofilme. A partir das concentrações dos diferentes componentes particulados na fase líquida, é possível calcular a concentração total de sólidos (Equação 3.9), X_{MLSS} , em que γ é o fator de conversão das possíveis unidades de medidas utilizadas para descrever os diversos componentes particulados, visto que é comum o uso da unidade de concentração em termos de demanda química de oxigênio (ou ainda outras medidas) para as diversas frações particuladas e o uso de concentração mássica para descrever os sólidos suspensos totais e voláteis.

Tabela 3.2 – Balanços de massa utilizados para a fase líquida de sistemas MBBR

Balanço de massa de oxigênio na fase líquida

$$\frac{dS_{O_2}^{liq}}{dt} = \frac{Q_{ef}}{V_{liq}} (S_{O_2,a\lim}^{liq} - S_{O_2}^{liq}) - \frac{k_{O_2}A}{V_{liq}} (S_{O_2}^{liq} - S_{O_2}^{biof} \Big|_{z=L}) + k_L a (S_{O_2,eq}^{liq} - S_{O_2}^{liq}) + \dots \dots + r_{O_2,reação}^{liq} \quad (3.6)$$

Balanço de massa dos *i* componentes solúveis na fase líquida

$$\frac{dS_i^{liq}}{dt} = \frac{Q_{ef}}{V_{liq}} (S_{i,a\lim}^{liq} - S_i^{liq}) - \frac{k_i A}{V_{liq}} (S_i^{liq} - S_i^{biof} \Big|_{z=L}) + r_{i,reação}^{liq} \quad (3.7)$$

Balanço de massa dos *k* componentes particulados na fase líquida

$$\frac{dX_k^{liq}}{dt} = \frac{Q_{ef}}{V_{liq}} (X_{k,a\lim}^{liq} - X_k^{liq}) + r_{k,reação}^{liq} + (r_{k,desp} - r_{k,adesão}) \frac{A}{V_{liq}} \quad (3.8)$$

Concentração de sólidos na fase líquida

$$X_{MLSS} = \sum_k \gamma_k X_k^{liq} \quad (3.9)$$

3.2.1.3 - Fase biofilme

Nos sistemas MBBR, a fase biofilme é a responsável pela remoção dos poluentes. Nesta fase, os micro-organismos utilizam os poluentes como substratos para o seu metabolismo. O transporte dos substratos dentro do biofilme ocorre por difusão, que pode acarretar valores nulos para a concentração de um ou mais substratos dentro da estrutura do biofilme criando regiões inertes ou com a ocorrência de diferentes processos.

São diversos os tipos de suportes utilizados em MBBR, com diferentes formatos e geometrias, mas principalmente geometrias irregulares que garantem uma alta fração de área superficial disponível em regiões protegidas das forças de cisalhamento, ou seja, com alta porção de área interna. Visto que existem diferentes suportes com diversas geometrias, a fim de tornar o modelo versátil para uma ampla faixa de tipos de suportes, a modelagem matemática dos biofilmes crescendo na superfície dos suportes foi modelada considerando uma geometria planar. Uma vez que o objetivo deste modelo é o seu uso na prática da engenharia, a fase biofilme é estruturada unidimensionalmente,

que como discutido anteriormente já é capaz de atender as demandas necessárias para este uso com boas predições e baixo custo computacional.

Diferentes grupos bacterianos podem coexistir dentro do biofilme, no modelo apresentado foi considerada como hipótese uma fase homogênea para as frações particuladas dentro do biofilme. Como estes grupos bacterianos apresentam diferentes características, tais como taxa máxima de crescimento ou constantes de afinidade, podem ocorrer perfis de bactérias ao longo da profundidade do biofilme. A fim de manter a simplicidade do modelo, mas ainda assim contabilizar a estratificação dentro do biofilme, diferentes taxas de desprendimento foram inseridas para as diferentes frações bacterianas dentro do biofilme.

A Figura 3.4 apresenta um esquema simplificado dos processos descritos no modelo da fase biofilme. Estão apresentados os processos de adesão e desprendimento dos componentes particulados no biofilme, a transferência de massa entre a fase líquida e o biofilme e o transporte dentro do biofilme dos componentes solúveis, além das reações que ocorrem dentro do biofilme.

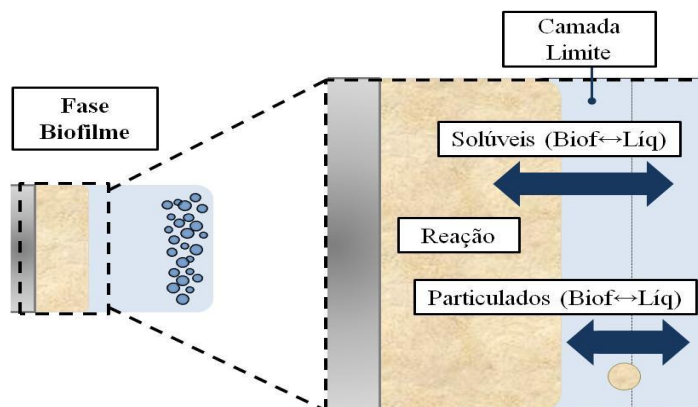


Figura 3.4 – Esquema simplificado dos processos descritos na fase biofilme.

A Tabela 3.3 descreve o equacionamento do modelo para a fase biofilme. A Equação 3.10 apresenta o balanço de massa dos componentes solúveis na fase biofilme, em que D_i^{biof} é a difusividade do composto i no biofilme e $r_{i,reação}^{biof}$ é a taxa de reação. A difusividade no biofilme foi descrita de acordo com a difusividade na fase líquida multiplicada por um parâmetro denominado coeficiente de difusividade no biofilme (f_D).

Tabela 3.3 – Balanços de massa utilizados para a fase biofilme de sistemas MBBR

Balanço de massa dos i componentes solúveis na fase biofilme

$$\frac{\partial S_i^{biof}}{\partial t} = D_i^{biof} \frac{\partial^2 S_i^{biof}}{\partial z^2} + r_{i,reação}^{biof} \quad (3.10)$$

Balanço de massa dos k componentes particulados na fase biofilme

$$\frac{dm_k^{biof}}{dt} = A \left(\int_0^L r_{k,reação}^{biof} dz + r_{k,adesão} - r_{k,desp} \right) \quad (3.11a)$$

$$\frac{dX_k^{biof}}{dt} = \frac{1}{L} \left(\int_0^L r_{k,reação}^{biof} dz + r_{k,adesão} - r_{k,desp} - X_k^{biof} \frac{dL}{dt} \right) \quad (3.11b)$$

Concentração da biomassa no biofilme

$$\rho = \sum_k X_k^{biof} \quad (3.12)$$

Fração mássica dos k componentes particulados no biofilme

$$f_k^{biof} = \frac{X_k^{biof}}{\rho} \quad (3.13a)$$

$$\sum_k f_k^{biof} = 1 \quad (3.13b)$$

Varição da espessura do biofilme

$$\frac{d \left(AL \sum_k X_k^{biof} \right)}{dt} = A \sum_k \left(\int_0^L r_{k,reação}^{biof} dz + r_{k,adesão} - r_{k,desp} \right) \quad (3.14a)$$

$$\rho \frac{dL}{dt} = \sum_k \left(\int_0^L r_{k,reação}^{biof} dz + r_{k,adesão} - r_{k,desp} \right) \quad (3.14b)$$

Os balanços de massa dos componentes particulados no biofilme estão descritos nas Equações 3.11a e 3.11b em relação à massa, m_k^{biof} , e a concentração, X_k^{biof} , dos mesmos respectivamente. Nota-se que na Equação 3.11b surge o termo da derivada da espessura em relação ao tempo, que é advinda da variação do volume do biofilme devido aos processos do metabolismo bacteriano, adesão e desprendimento. Estes processos estão representados pela taxa volumétrica de reação no biofilme, $r_{k,reação}^{biof}$, a

qual representa todos os processos nos quais o componente particulado k está sujeito, pela taxa superficial de adesão, $r_{k,adesão}$, e desprendimento, $r_{k,desp}$.

A concentração da biomassa dentro do biofilme (Equação 3.12), ρ , comumente denominada na literatura como densidade, foi considerada constante ao longo de toda a espessura do biofilme. A Equação 3.13a apresenta o cálculo das frações mássicas, f_k^{biof} , dos diferentes componentes particulados dentro do biofilme, sujeitas à restrição descrita na Equação 3.13b na qual o somatório de todas as frações mássicas dos componentes particulados dentro do biofilme é igual a 1.

A obtenção da variação da espessura do biofilme, Equações 3.14a e 3.14b, equivale ao somatório da variação de massa dos componentes particulados dentro do biofilme, utilizando a restrição do valor de concentração de biomassa (ρ), que foi considerada constante tanto no espaço quanto no tempo.

As condições de contorno utilizadas para os componentes solúveis na fase biofilme estão listadas na Tabela 3.4. A condição de igualdade de fluxos foi utilizada na superfície do biofilme (Equação 3.15), com o cálculo do coeficiente de transferência de massa externa inserido na Equação 3.16. Já na interface do biofilme com o suporte foi usada a condição de contorno considerando o fluxo nulo (Equação 3.17).

Tabela 3.4 – Condições de contorno para os componentes solúveis no biofilme

Condição de contorno utilizada na superfície do biofilme para os i componentes solúveis

$$D_i^{biof} \left. \frac{\partial S_i^{biof}}{\partial z} \right|_{z=L} = k_i \left(S_i^{liq} - S_i^{biof} \Big|_{z=L} \right) \quad (3.15)$$

$$k_i = \frac{D_i^{agua}}{\delta} \quad (3.16)$$

Condição de contorno utilizada na interface biofilme/suporte para os i componentes solúveis

$$D_i^{biof} \left. \frac{\partial S_i^{biof}}{\partial z} \right|_{z=0} = 0 \quad (3.17)$$

3.2.1.4 - Simplificações, processos biocinéticos e de transporte de massa

A Tabela 3.5 apresenta os componentes utilizados na modelagem dos sistemas MBBR usados neste trabalho. A calibração do modelo foi efetuada com o uso de dados experimentais advindos de um reator em escala de bancada que são detalhados na Seção 3.2.3.1. Deste modo, a escolha dos componentes e processos incluídos no modelo partiu das características dos sistemas estudados. Para a modificação dos componentes ou processos bioquímicos considerados no modelo, todas as equações descritas até a Equação 3.17 continuam válidas.

Tabela 3.5 – Componentes considerados na modelagem de sistemas MBBR neste estudo

| Componentes | Solubilidade |
|------------------------------------|--------------|
| Matéria orgânica (S_S) | Solúveis |
| Nitrogênio amoniacal (S_{NH}) | |
| Nitrato (S_{NO_3}) | |
| Oxigênio (S_{O_2}) | |
| Inerte (X_I) | Particulados |
| Matéria orgânica (X_S) | |
| Nitrogênio orgânico (X_{NOrg}) | |
| Bactérias heterotróficas (X_H) | |
| Bactérias autotróficas (X_A) | |

No modelo, são considerados os processos aeróbios de crescimento heterotrófico e autotrófico, o decaimento celular e a hidrólise de substratos complexos. Os processos inseridos no modelo não levam em consideração efeitos de mudança no pH ou temperatura.

A Tabela 3.6 apresenta as expressões cinéticas dos processos bioquímicos considerados neste trabalho. As Equações 3.18 e 3.19 apresentam as cinéticas de crescimento aeróbio heterotrófico e autotrófico, respectivamente, ambas inseridas de

acordo com a cinética de Monod com dupla limitação. As bactérias autotróficas foram consideradas como um todo e, portanto, apenas o processo global de nitrificação foi considerado (oxidação de nitrogênio amoniacal para nitrato). A assimilação de nitrogênio amoniacal na matriz celular para o crescimento bacteriano foi considerado. A fração de nitrogênio necessária para o crescimento (i_{XB}) foi inserida de acordo com a fórmula empírica para as células, $C_5H_7NO_2$. Esta fórmula apresenta a relação estequiométrica de $0,086 \text{ gN gDQO}^{-1}$.

Tabela 3.6 – Expressões cinéticas dos processos bioquímicos considerados no modelo

| | |
|--|--------|
| Crescimento heterotrófico | |
| $\mu_{H,\max} \frac{S_S}{S_S + K_S} \frac{S_{O_2}}{S_{O_2} + K_{OH}} X_H$ | (3.18) |
| Crescimento autotrófico | |
| $\mu_{A,\max} \frac{S_{NH}}{S_{NH} + K_{NH}} \frac{S_{O_2}}{S_{O_2} + K_{OA}} X_A$ | (3.19) |
| Decaimento | |
| $b_H X_H$ | (3.20) |
| $b_A X_A$ | (3.21) |
| Hidrólise | |
| $k_h \frac{X_S/X_H}{K_X + (X_S/X_H)} \frac{S_{O_2}}{K_{OH} + S_{O_2}} X_H$ | (3.22) |
| $\frac{X_{ND}}{X_S} \left[k_h \frac{X_S/X_H}{K_X + (X_S/X_H)} \frac{S_{O_2}}{K_{OH} + S_{O_2}} X_H \right]$ | (3.23) |

O decaimento celular heterotrófico e autotrófico (Equações 3.20 e 3.21) foi inserido de acordo com o modelo ASM1 (HENZE *et al.*, 2000), no qual considera uma cinética simples de primeira ordem em relação à concentração bacteriana, onde estão incluídos todos os processos de decaimento. O conceito de morte-regeneração foi utilizado e, portanto, apenas uma fração (f_p) da biomassa que sofre decaimento torna-se inerte, a outra fração pode ser utilizada como substrato novamente pelas bactérias ativas e é inserida no modelo como matéria orgânica particulada (X_S). O balanço de nitrogênio

foi considerado no processo de decaimento, no qual a quantidade de nitrogênio na biomassa ativa (i_{XB}) e na biomassa inerte advinda do decaimento (i_{XP}), foram utilizados para o cálculo do nitrogênio gerado juntamente com a matéria orgânica particulada (X_{ND}), conforme descrito na Tabela 3.7, que contém a matriz estequiométrica dos processos considerados.

A hidrólise da matéria orgânica particulada foi inserida de acordo com a Equação 3.22, baseada na cinética utilizada no modelo ASM1 (HENZE *et al.*, 2000), considerando apenas o termo aeróbio. Juntamente com a hidrólise da matéria orgânica particulada, ocorre também a hidrólise do nitrogênio orgânico associado à matéria orgânica particulada (Equação 3.23), sendo calculada a partir da relação entre o nitrogênio orgânico particulado e a matéria orgânica particulada e da taxa de hidrólise de matéria orgânica. De maneira a simplificar o modelo para os estudos de caso considerados, o processo de hidrólise de nitrogênio inserido abrange também o processo de amonificação e, portanto, gerando nitrogênio amoniacal como produto final da hidrólise.

A Tabela 3.7 apresenta a estequiometria utilizada para todos os componentes e processos considerados no modelo.

Tabela 3.7 - Matriz estequiométrica do modelo proposto no presente trabalho

| Componentes Processos | S_S | S_{NH} | S_{NO3} | S_{O2} | X_H | X_A | X_I | X_S | X_{ND} | Expressões cinéticas |
|--|------------------|-------------------------|-----------------|-------------------------|-------|-------|-------|---------|---------------------|-------------------------|
| Crescimento heterotrófico | $-\frac{1}{Y_H}$ | $-i_{XB}$ | | $-\frac{1-Y_H}{Y_H}$ | 1 | | | | | (Eq. 3.18) |
| Crescimento autotrófico | | $-\frac{1}{Y_A}-i_{XB}$ | $\frac{1}{Y_A}$ | $-\frac{4,57-Y_A}{Y_A}$ | | 1 | | | | (Eq. 3.19) |
| Decaimento heterotrófico | | | | | -1 | | f_P | $1-f_P$ | $i_{XB}-f_P i_{XP}$ | (Eq. 3.20) |
| Decaimento autotrófico | | | | | | -1 | f_P | $1-f_P$ | $i_{XB}-f_P i_{XP}$ | (Eq. 3.21) |
| Hidrólise da matéria orgânica particulada | 1 | | | | | | | -1 | | (Eq. 3.22) |
| Hidrólise do nitrogênio orgânico particulado | | 1 | | | | | | | -1 | (Eq. 3.23) |

Em relação à atividade das bactérias, os processos bioquímicos foram considerados apenas na fase biofilme e o desprendimento de qualquer fração particulada da biomassa da fase biofilme foi inserido com a geração de biomassa particulada inerte na fase líquida.

Em relação ao transporte de material particulado entre as fases líquida e biofilme, apenas o desprendimento foi considerado no modelo, como uma função quadrática em relação à espessura do biofilme (Equação 3.24). Fatores de correção para o termo de desprendimento de cada fração da biomassa ($f_{i,desp}$) foram inseridos nas expressões de taxas.

$$r_{i,desp} = (f_i \rho \lambda L^2) f_{i,desp} \quad (3.24)$$

As frações da biomassa consideradas no biofilme e utilizadas na Equação 3.13 são X_H , X_A , X_I e X_S . X_{ND} não é considerado diretamente, pois já está incluído em X_S . A taxa de desprendimento global do biofilme é calculada pelo somatório das taxas de desprendimento de cada fração do biofilme, conforme a Equação 3.25.

$$r_{desp} = \sum_i (f_i \rho \lambda L^2) f_{i,desp} \quad (3.25)$$

3.2.1.5 - Parâmetros do Modelo

Para as simulações iniciais, o conjunto de parâmetros considerado para o modelo está inserido na Tabela 3.8. A maioria dos parâmetros foi retirada de trabalhos da literatura.

Em relação aos fatores de correção do desprendimento, apenas o relativo à fração autotrófica do biofilme foi corrigido, todos os outros termos foram mantidos de acordo com a taxa original, ou seja, f_{desp} igual a 1. Posteriormente, se necessário, estes valores podem ser modificados com procedimentos de estimação de parâmetros.

Tabela 3.8 – Parâmetros do modelo e seus valores iniciais

| Parâmetro | Valor | Unidade | Referência |
|------------------|---------|---|-----------------------------|
| $\mu_{H,max}$ | 4,8 | d ⁻¹ | WANNER e GUJER (1986) |
| $\mu_{A,max}$ | 0,95 | d ⁻¹ | WANNER e GUJER (1986) |
| Y_H | 0,4 | gDQO gDQO ⁻¹ | WANNER e GUJER (1986) |
| Y_A | 0,22 | gDQO gN-NH ₃ ⁻¹ | WANNER e GUJER (1986) |
| K_S | 5 | gDQO m ⁻³ | WANNER e GUJER (1986) |
| K_{OH} | 0,1 | gO ₂ m ⁻³ | WANNER e GUJER (1986) |
| K_{NH} | 1 | gN-NH ₃ m ⁻³ | WANNER e GUJER (1986) |
| K_{OA} | 0,1 | gO ₂ m ⁻³ | WANNER e GUJER (1986) |
| b_H | 0,1 | d ⁻¹ | WANNER e GUJER (1986) |
| b_A | 0,1 | d ⁻¹ | WANNER e GUJER (1986) |
| k_h | 3 | gDQO gDQO ⁻¹ d ⁻¹ | HENZE <i>et al.</i> (2000) |
| K_X | 0.03 | gDQO gDQO ⁻¹ | HENZE <i>et al.</i> (2000) |
| i_{XB} | 0,086 | gN gDQO ⁻¹ | HENZE <i>et al.</i> (2000) |
| i_{XP} | 0,06 | gN gDQO ⁻¹ | HENZE <i>et al.</i> (2000) |
| f_P | 0,08 | - | HENZE <i>et al.</i> (2000) |
| γ | 0,7 | gSSV gDQO ⁻¹ | WANNER <i>et al.</i> (2006) |
| D_{DQO}^{agua} | 104E-06 | m ² d-1 | WANNER e GUJER (1986) |
| D_{NH3}^{agua} | 186E-06 | m ² d-1 | WANNER e GUJER (1986) |
| D_{O2}^{agua} | 219E-06 | m ² d-1 | WANNER e GUJER (1986) |
| D_{NO3}^{agua} | 160E-06 | m ² d-1 | BOLTZ <i>et al.</i> (2011) |
| f_D | 0,8 | - | WANNER e GUJER (1986) |
| $k_L a$ | 143 | h ⁻¹ | LONGHI <i>et al.</i> (2004) |
| λ | 750 | m ⁻¹ d ⁻¹ | WANNER e GUJER (1986) |
| $f_{desp,XH}$ | 1 | - | fixado |
| $f_{desp,XA}$ | 0,12 | - | fixado |
| $f_{desp,XI}$ | 1 | - | fixado |
| $f_{desp,XS}$ | 1 | - | fixado |

3.2.1.6 - Adimensionamento do modelo

Variáveis adimensionais foram utilizadas para as concentrações, espessura do biofilme e variável espacial do biofilme, de maneira a tornar similar a ordem de grandeza das variáveis do sistema.

O adimensionamento das concentrações foi realizado utilizando concentrações de referência, conforme a Equação 3.26.

$$y_i = \frac{S_i}{S_{i,ref}} \quad (3.26)$$

A espessura do biofilme foi adimensionada em relação à espessura inicial, de acordo com a Equação 3.27. Dessa forma, $\varepsilon(t=0) = 1$.

$$\varepsilon = \frac{L}{L_0} \quad (3.27)$$

Em relação à coordenada espacial no biofilme, esta foi adimensionada em relação à espessura do biofilme (Equação 3.28). Assim, o intervalo da variável fica restrito entre zero e um, mesmo com a variação da espessura ao longo do tempo, o que facilita o uso das técnicas numéricas no cálculo do perfil dos compostos dissolvidos no biofilme e no cômputo das integrais presentes nos balanços de massa das frações de biomassa e na equação da variação da espessura.

$$x = \frac{z}{L(t)} \quad (3.28)$$

Com esta mudança de coordenada, as seguintes igualdades (Equações 3.29 e 3.30) devem ser obedecidas para a primeira e segunda derivada em relação a z .

$$\frac{\partial \bullet}{\partial z} = \frac{1}{L} \frac{\partial \bullet}{\partial x} \quad (3.29)$$

$$\frac{\partial^2 \bullet}{\partial z^2} = \frac{1}{L^2} \frac{\partial^2 \bullet}{\partial x^2} \quad (3.30)$$

Apesar de o adimensionamento ter sido realizado para a variável espacial, uma vez que esta inclui a espessura que é uma variável temporal, as derivadas temporais são reajustadas para estas novas coordenadas. A mudança de coordenada temporal foi definida conforme a Equação 3.31 e as diferenciais temporais seguem a igualdade descrita na Equação 3.32.

$$t = t_x \quad (3.31)$$

$$\frac{\partial \bullet}{\partial t} = \frac{\partial \bullet}{\partial t_x} - \frac{x}{L} \frac{dL}{dt_x} \frac{\partial \bullet}{\partial x} \quad (3.32)$$

3.2.2 – Técnicas numéricas e análise de convergência

3.2.2.1 – Técnicas numéricas

O modelo foi implementado no software EMSO (Sigla em inglês de: *Environment for Modeling, Simulation, and Optimization*) (SOARES e SECCHI, 2003), no qual técnicas numéricas para a simulação dos modelos, estimação de parâmetros e análises estatísticas já estão disponíveis.

O modelo proposto constitui um sistema de equações íntegro-algébrico-diferenciais parciais, IPDAE's (Sigla em inglês de: *Integro-Partial Differential-Algebraic Equations*). Dessa maneira, alguns métodos numéricos foram utilizados para a resolução deste sistema.

Três abordagens diferentes foram realizadas para a resolução das derivadas espaciais: diferenças finitas, aproximação polinomial e aproximação polinomial em elementos finitos. Para cada uma destas resoluções um diferente método numérico para o cômputo das integrais foi utilizado: Regra dos trapézios composta, Quadratura de Gauss-Jacobi e Regra de Simpson Composta.

No método de diferenças finitas, as derivadas foram aproximadas de acordo com as Equações 3.33 e 3.34, utilizando intervalos igualmente espaçados (Δx).

$$\left. \frac{\partial y}{\partial x} \right|_{x_i} \cong \frac{y(x_i + \Delta x) - y(x_i - \Delta x)}{2\Delta x} \quad (3.33)$$

$$\left. \frac{\partial^2 y}{\partial x^2} \right|_{x_i} \cong \frac{y(x_i + \Delta x) - 2y(x_i) + y(x_i - \Delta x)}{(\Delta x)^2} \quad (3.34)$$

No método de aproximação polinomial, o perfil da concentração dos compostos dissolvidos no biofilme é aproximado por um polinômio de grau n , conforme a Equação 3.35. Quando esta aproximação polinomial é substituída nas equações tem-se então a expressão do resíduo da aproximação. Assim, para o cálculo do perfil espacial, impõe-se que nos pontos de colocação, que são equivalentes às raízes do Polinômio de Jacobi,

os resíduos ponderados devem ser nulos. A função peso utilizada foi $\omega(x) = (1-x)^\alpha x^\beta$, com $\alpha = \beta = 0$, equivalente ao Polinômio de Legendre.

$$y(x) \cong y^{(n+1)}(x) = \sum_{j=0}^{n+1} \ell_j(x) \cdot y_j \quad (3.35)$$

Para o método de aproximação polinomial em elementos finitos, foi considerada a discretização no espaço em n_e elementos finitos. Em cada elemento foi considerada a aproximação polinomial por um polinômio de segundo grau, conforme a Equação 3.35, com $n = 1$. As condições de continuidade em relação ao valor e à primeira derivada das variáveis foram utilizadas nas interfaces entre os elementos finitos.

Foram verificadas três estratégias para a aplicação desse método. Na primeira, utilizaram-se intervalos iguais para cada elemento finito. Nas outras, a escolha dos intervalos dos elementos foi baseada nas observações de que as variações nos perfis das variáveis ocorrem mais próximas da superfície do biofilme. Assim, na segunda abordagem para a discretização, o intervalo completo foi dividido pela metade, sendo uma destas porções dividida pela metade novamente e, assim por diante, até alcançar o número de elementos finitos desejado. A última estratégia é similar à segunda, porém utilizando um terço (1/3) do intervalo completo, sendo que os dois terços restantes são novamente divididos em (1/3), até a obtenção do grau desejado de discretização. De maneira ilustrativa, a Figura 3.5, apresenta os intervalos dos elementos para cada uma das três abordagens utilizando seis elementos finitos.

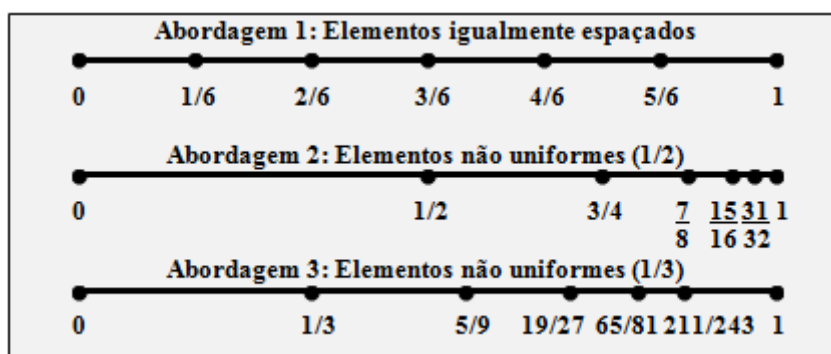


Figura 3.5 – Figura ilustrativa da discretização em seis elementos finitos para as três abordagens utilizadas.

Para o cômputo das integrais, foram utilizados métodos distintos para cada resolução numérica das derivadas espaciais. Aproveitando os N pontos de discretização

do método de diferenças finitas, foi utilizada a regra dos trapézios composta (Equação 3.36) para o cômputo das integrais. O método de aproximação polinomial foi utilizado em conjunto com Quadratura de Gauss-Jacobi (Equação 3.37), uma vez que os pontos nos quais a função é calculada equivalem às raízes do Polinômio de Jacobi sendo utilizada a mesma função peso que no método de colocação ortogonal. Por último, a aproximação polinomial em elementos finitos foi utilizada em conjunto com a regra de Simpon composta (Equação 3.38), uma vez que em cada elemento foi utilizada uma aproximação polinomial quadrática, nesta equação Δx_i equivale ao tamanho do elemento i .

$$I = \int_0^1 f(x)dx \cong \Delta x \left[\frac{f(x=0) + f(x=1)}{2} + \sum_{i=2}^{N-1} f(x_i) \right] \quad (3.36)$$

$$I = \int_0^1 \omega(x).f(x).dx \cong \sum_{j=1}^n W_j.f(x_j) \quad (3.37)$$

$$I = \int_0^1 f(x)dx \cong \sum_i^{n_e} \Delta x_i \left[\frac{f(x_{i,1}) + 4f(x_{i,2}) + f(x_{i,3})}{6} \right] \quad (3.38)$$

O sistema de equações algébrico-diferenciais resultante após o uso das técnicas mencionadas acima foi resolvido pelo integrador numérico DASSLC (SECCHI, 2012), com tolerâncias relativas e absolutas de 10^{-6} e 10^{-8} , respectivamente, que já está implementado no software utilizado. Em relação ao método de Aproximação Polinomial e Quadratura de Gauss-Jacobi, foi utilizado o *plugin* OCFEM requerido pelo simulador.

3.2.2.2 – Análise de convergência

A análise de convergência da malha de discretização do biofilme foi testada para as três diferentes metodologias numéricas descritas na Seção 3.3.1. Com a finalidade de observar a convergência da malha de discretização utilizada o modelo foi simulado em diferentes graus de refinamento. Para a metodologia aplicando o método de diferenças finitas, foram utilizados 32, 64, 128, 512 e 1024 pontos de discretização. Já para a metodologia usando aproximação polinomial, o número de pontos internos simulados foram 1, 2, 4, 6 e 8. Para a metodologia utilizando aproximação polinomial em elementos finitos, o número de elementos finitos utilizados foram 2, 4, 6 e 8 para a abordagem 1; e 4, 6 e 8 para as abordagens 2 e 3. A comparação das simulações foi

realizada comparando com uma malha com elevado grau de refinamento, tomada como solução de referência. No caso, diferenças finitas com 1024 pontos de discretização.

A fim de verificar o esforço computacional, também foi calculado para cada condição de discretização o tempo médio de uma simulação em estado transiente de um período de um dia. Sendo realizadas 10 simulações idênticas para cada condição.

A convergência do modelo do biofilme foi testada para diferentes casos:

- Caso 1: Primeiramente, foi testado um caso mais simples, sem a adição do balanço de massa da porção particulada no biofilme, ou seja, sem a necessidade do cálculo das integrais. Neste caso, foi considerada uma espessura de biofilme fixa de 100 μm e frações constantes de bactérias autotróficas e heterotróficas (50%);
- Caso 2: Realizando as mesmas considerações do caso 1, porém, para um biofilme mais espesso, com espessura de 750 μm ;
- Caso 3: Os balanços de massa das frações particuladas do biofilme foram considerados e, desta forma, foram incluídos os efeitos da convergência das técnicas de quadratura.

A convergência do modelo foi avaliada no estado estacionário. Para todos os casos, foram analisados os fluxos de matéria orgânica, nitrogênio amoniacal e oxigênio. Para o caso 3, além dos fluxos, também foi avaliado o valor da espessura. O critério de convergência utilizado foi de uma diferença máxima de 1%.

A condição de contorno utilizada nestes três casos foi a de concentração conhecida na superfície do biofilme. As concentrações na superfície do biofilme utilizadas foram 6mgO₂ L⁻¹, 20mgDQO L⁻¹ e 5mgN-NH₃ L⁻¹ e estas foram consideradas as concentrações de referência para o adimensionamento.

3.2.3 - Estudos de caso

3.2.3.1 – Sistemas estudados

Foram utilizados para a calibração do modelo os resultados de dois experimentos de longa duração operando em escala laboratorial em modo contínuo (BASSIN *et al.*, 2015; BASSIN *et al.*, 2012). Cada um destes reatores operou em uma série de diferentes condições em relação às cargas nitrogenada e orgânica. As características em comum dos reatores estão descritas na Tabela 3.9.

Tabela 3.9 – Características dos reatores em estudo (FONTE: BASSIN *et al.*, 2012)

| Característica | Valor |
|--|--------------|
| Volume (L) | 5 |
| Fração de enchimento (%) | 40 |
| Área específica do suporte ($\text{m}^2 \text{m}^{-3}$)* | 500 |
| Oxigênio Dissolvido (mg L^{-1}) | 6,5 – 7,0 |
| pH | 6,5 – 7,5 |
| Temperatura ($^{\circ}\text{C}$) | 24 \pm 3 |

*Para reator completamente preenchido

A Tabela 3.10 apresenta as diferentes condições experimentais nos quais os reatores foram submetidos em relação ao tempo de residência e concentrações de matéria orgânica e nitrogênio amoniacal no afluente.

O reator 1 operou em cinco diferentes regimes sem a adição de matéria orgânica e com o aumento gradual da carga nitrogenada, ora com diminuição do tempo de residência (TRH) ora com aumento da concentração de nitrogênio amoniacal no afluente. Já o reator 2 operou em quatro regimes diferentes com a diminuição gradual da concentração matéria orgânica e uma carga constante de nitrogênio amoniacal.

Os dados utilizados para a calibração do modelo foram a matéria orgânica e nitrogênio amoniacal na entrada e saída dos reatores, a biomassa aderida nos suportes e a fração de bactérias autotróficas em relação à comunidade bacteriana geral dentro do biofilme.

Tabela 3.10 – Condições operacionais dos reatores (FONTE: BASSIN *et al.*, 2012)

| Reator | Estágio | TRH | Concentração no afluente | | Carga superficial aplicada | |
|--------|---------|-----|--------------------------|-------------------------------------|--------------------------------------|--|
| | | h | mgDQO L ⁻¹ | mgN-NH ₃ L ⁻¹ | gDQO m ⁻² d ⁻¹ | gN-NH ₃ m ⁻² d ⁻¹ |
| 1 | 1 | 48 | 0 | 90-100 | 0 | 0,225 - 0,25 |
| | 2 | 48 | 0 | 140-170 | 0 | 0,35 - 0,425 |
| | 3 | 48 | 0 | 180-200 | 0 | 0,45 - 0,5 |
| | 4 | 36 | 0 | 180-200 | 0 | 0,6 - 0,67 |
| | 5 | 24 | 0 | 180-200 | 0 | 0,9 - 1 |
| 2 | 1 | 24 | 400 | 100-200 | 2 | 0,5 - 1 |
| | 2 | 24 | 200 | 100-200 | 1 | 0,5 - 1 |
| | 3 | 24 | 100 | 100-200 | 0,5 | 0,5 - 1 |
| | 4 | 24 | 0 | 100-200 | 0 | 0,5 - 1 |

3.2.3.2 - Análise de sensibilidade

Como o modelo proposto apresenta um elevado número de parâmetros, uma análise de sensibilidade foi realizada de modo a verificar os parâmetros que exercem maior influência nas variáveis do modelo. Deste modo, além de verificar o grau de influência dos parâmetros, esta análise ajuda na seleção do conjunto de parâmetros a ser estimado.

A análise de sensibilidade realizada utilizou a técnica de perturbação numérica para calcular os coeficientes de sensibilidade. O cálculo desses coeficientes por perturbação numérica consiste em aproximar a derivada das variáveis em relação aos parâmetros por diferenças finitas, conforme a Equação 3.39. A aproximação da derivada foi realizada por diferenças centrais, onde a simulação deve ser efetuada com uma adição e uma subtração de uma perturbação (φ) no parâmetro. Foi escolhida uma perturbação de 10% para todos os parâmetros.

$$s_i = \frac{\partial y}{\partial p_i} \cong \frac{\Delta y}{\Delta p_i} = \frac{y(p_i + \varphi_i) - y(p_i - \varphi_i)}{2 \cdot \varphi_i} \quad (3.39)$$

A fim de comparar as diferentes sensibilidades paramétricas, procedeu-se com o adimensionamento descrito na Equação 3.40. E, para facilitar a interpretação da análise,

também se calculou a contribuição percentual de cada parâmetro através da Equação 3.41.

$$s_i^* = \frac{y(p_i + \varphi_i) - y(p_i - \varphi_i)}{2 \cdot \varphi_i} \frac{p_i}{y(p_i)} \quad (3.40)$$

$$s_{i,\%}^* = \frac{s_i^*}{\sum_j |s_j^*|} \quad (3.41)$$

3.2.3.3 – Estimação de parâmetros e técnica numérica

O procedimento numérico de estimação de parâmetros envolve basicamente a minimização de uma função objetivo que compara os valores reais com os valores simulados pelo modelo. Em princípio, qualquer técnica de otimização pode providenciar a solução do problema de estimação de parâmetros, porém o sucesso desta solução pode depender do método apropriado para o problema em questão (SCHWAAB e PINTO, 1997).

O método dos poliedros flexíveis (NELDER e MEAD, 1965) foi utilizado para a realização da estimação de parâmetros. Este é um método de busca direta, ou seja, não envolve derivadas para a minimização da função objetivo. A busca é realizada com a ajuda de poliedros que exploram todo o espaço de parâmetros. Nesta busca, o pior vértice do poliedro (com maior valor de função objetivo) é substituído por um novo vértice colinear com o vértice antigo e o centroide.

A função objetivo utilizada foi a de mínimos quadrados ponderados, conforme a Equação 3.42. Essa apresenta um significado estatístico, sendo a métrica natural quando os erros experimentais são normalmente distribuídos e quando as variáveis independentes não estão sujeitas a erro, considerando as hipóteses de experimentos bem feitos e modelo perfeito (SCHWAAB e PINTO, 1997). Pode-se observar que, neste caso, a ponderação utilizada é o inverso da variância do erro de medida.

$$F_{obj} = \sum_i \frac{\sum_j^{NE} (y_{i,j}^e - y_{i,j}^m)^2}{\sigma_i^2} \quad (3.42)$$

3.2.3.4 - Análises Estatísticas

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

Para os parâmetros foram calculadas a matriz de correlações, o intervalo de confiança e a significância dos parâmetros no modelo. A matriz de correlação indica o quanto os efeitos dos parâmetros podem estar inter-relacionados dentro do modelo. O intervalo de confiança reflete a faixa de erro aceitável para o parâmetro estimado. A significância indica a qualidade do parâmetro estimado, sendo calculada a partir do teste estatístico t de Student, baseado na comparação do valor do parâmetro estimado com a sua variância.

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

3.3 - Resultados e Discussão

3.3.1 - Convergência da malha de discretização

O modelo proposto na Seção 3.2.1 foi implementado no software de simulação EMSO (SOARES e SECCHI, 2003). O modelo matemático representa um reator MBBR aeróbio que apresenta uma cultura mista de bactérias responsáveis por diferentes processos bioquímicos dentro do sistema de tratamento.

Antes de proceder com o uso do modelo para posteriores avaliações, é necessário garantir que as técnicas numéricas estão bem empregadas e que o modelo está, de fato, convergindo para a solução esperada. A análise de convergência é necessária, no entanto, para que se obtenha a solução esperada com um menor esforço computacional possível, por exemplo, quando não há a necessidade de malhas de discretização muito refinadas.

Para o modelo proposto, três diferentes casos foram analisados, e com isto, pode-se ter maior confiabilidade da convergência do modelo em uma maior faixa de condições.

3.3.1.1 – Caso 1

O caso 1 consiste de um biofilme com uma espessura fixa de 100 μ m e no qual os balanços de massa de matéria particulada não foram incluídos.

Na Figura 3.6, estão os perfis esperados para os substratos dentro do biofilme para a convergência do modelo, ou seja, os perfis encontrados para a simulação efetuada utilizando 1024 pontos de discretização e o método de diferenças finitas. Salientando que para o valor de x igual a 1 tem-se a superfície do biofilme. O perfil dos substratos, que pode ser visto na figura, é decorrente do movimento difusivo e das taxas de consumo.

A Tabela 3.11 apresenta os desvios encontrados para o cálculo do fluxo dos substratos para o biofilme em estado estacionário. O fluxo para o biofilme foi escolhido como variável de análise, pois quando não há variação da quantidade de substrato dentro do biofilme, isto é, estado estacionário, o fluxo de substrato equivale à quantidade que foi consumida.

Tabela 3.11 – Desvios relativos das variáveis em relação às diferentes estratégias de discretização para o caso 1 ($L = 100\mu\text{m}$)

| Método | Número de... | J_{DQO} | J_{NH3} | J_{O2} |
|---|-------------------------|-------------------|---------------|---------------|
| Diferenças Finitas | Pontos de discretização | | | |
| | 32 | -2,58% | -2,56% | -2,57% |
| | 64 | -1,23% | -1,22% | -1,22% |
| | 128 | -0,57% | -0,57% | -0,57% |
| | 256 | -0,24% | -0,24% | -0,24% |
| | 512 | -0,08% | -0,08% | -0,08% |
| | 1024 | Referência | | |
| Aproximação Polinomial | Pontos internos | | | |
| | 1 | -14,32% | -13,84% | -13,94% |
| | 2 | -0,34% | -0,40% | -0,39% |
| | 4 | -0,20% | -0,21% | -0,21% |
| | 6 | 0,05% | 0,05% | 0,05% |
| | 8 | 0,09% | 0,09% | 0,09% |
| Aproximação Polinomial em Elementos Finitos | Elementos Finitos | | | |
| | 2* | -2,75% | -2,72% | -2,73% |
| | 4* | -0,39% | -0,38% | -0,38% |
| | 6* | -0,11% | -0,11% | -0,11% |
| | 8* | -0,03% | -0,03% | -0,03% |
| | 4** | -2,42% | -2,44% | -2,44% |
| | 6** | -2,42% | -2,44% | -2,43% |
| | 8** | -2,42% | -2,44% | -2,43% |
| | 4*** | -0,36% | -0,35% | -0,35% |
| | 6*** | -0,28% | -0,28% | -0,28% |
| | 8*** | -0,28% | -0,28% | -0,28% |

* Abordagem 1; ** Abordagem 2; *** Abordagem 3.

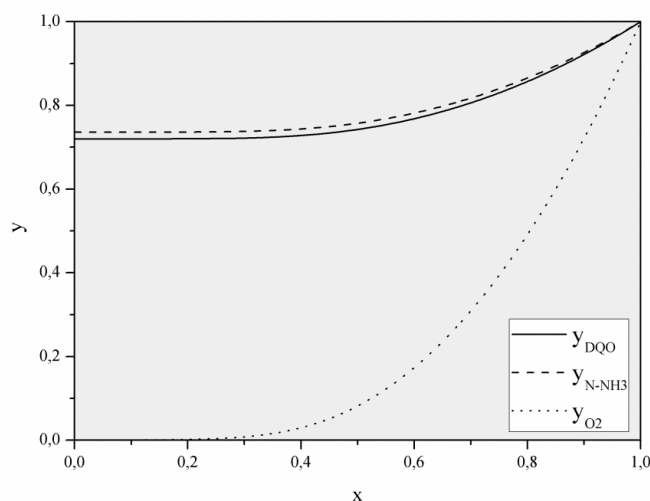


Figura 3.6 – Perfil de concentração (adimensionada) de substratos dentro do biofilme para o caso 1 usando diferenças finitas com 1024 pontos de discretização.

Uma vez que o critério para verificar a convergência foi um desvio máximo de 1%, em quase todas as metodologias abordadas, a convergência foi atingida. Os menores graus de refinamento da malha foram os responsáveis pela maioria das exceções. Quando se utilizou aproximação polinomial em elementos finitos, a abordagem 2, que distribui o maior número de elementos mais próximo da superfície do biofilme, não atingiu a convergência mesmo com o uso oito de elementos. Isto se deve, exatamente pela distribuição dos elementos finitos ter focado mais na parte superficial do biofilme em um caso onde há variação dos substratos ao longo da maioria do biofilme. Note que a abordagem 2 apresenta só 2 elementos até o valor de x igual a 0,75 (Figura 3.5).

3.3.1.2 – Caso 2

O caso 2, similarmente ao caso 1, também estuda uma simulação estacionária de um biofilme com uma espessura fixa, porém, neste caso, uma espessura maior, de 750 μm . A Figura 3.7 apresenta o perfil encontrado para a simulação utilizando o método de diferenças finitas com 1024 pontos de discretização. Diferente do caso 1, os perfis apresentam grande variação apenas nos primeiros dez por cento do biofilme, onde a concentração de oxigênio se torna nula. O restante do biofilme, aproximadamente 90%, corresponde a uma região inativa devido à falta de um dos substratos.

A Tabela 3.12, apresenta a comparação dos resultados com o uso das diferentes metodologias avaliadas. Com isso, se observou a necessidade de um maior refinamento da malha, pois dentro das metodologias estudadas apenas foi obtida a convergência com a metodologia usando diferenças finitas com 512 pontos de discretização (DF512) e com a aproximação polinomial em elementos finitos com 8 elementos para a abordagem 3 (APEF8***).

Os perfis dos três substratos encontrados para o caso 2 utilizando diferentes metodologias estão apresentados na Figura 3.8. Nesta figura são apresentados os resultados das malhas mais refinadas estudadas utilizando aproximação polinomial e aproximação polinomial em elementos finitos. A divergência encontrada no valor calculado do fluxo dos substratos para três destas metodologias pode ser atribuída às grandes oscilações presentes nos resultados destes perfis dentro do biofilme, decorrentes da característica do método aplicado de aproximação dos perfis em polinômios.

Tabela 3.12 – Desvios relativos das variáveis em relação às diferentes estratégias de discretização para o caso 2 ($L = 750\mu\text{m}$)

| Método | Número de... | J_{DQO} | J_{NH3} | J_{O2} |
|---|-------------------------|-------------------|---------------|---------------|
| Diferenças Finitas | Pontos de discretização | | | |
| | 32 | -18,73% | -18,57% | -18,60% |
| | 64 | -9,13% | -9,05% | -9,06% |
| | 128 | -4,27% | -4,23% | -4,24% |
| | 256 | -1,83% | -1,82% | -1,82% |
| | 512 | -0,61% | -0,61% | -0,61% |
| | 1024 | Referência | | |
| Aproximação Polinomial | Pontos internos | | | |
| | 1 | -88,29% | -88,22% | -88,23% |
| | 2 | -69,91% | -69,73% | -69,77% |
| | 4 | -9,61% | -9,10% | -9,20% |
| | 6 | 5,85% | 5,78% | 5,80% |
| | 8 | -3,89% | -3,97% | -3,95% |
| | 16 | 1,25% | 1,26% | 1,25% |
| Aproximação Polinomial em Elementos Finitos | Elementos Finitos | | | |
| | 2* | -75,22% | -75,07% | -75,10% |
| | 4* | -50,54% | -50,24% | -50,30% |
| | 6* | -26,56% | -26,15% | -26,23% |
| | 8* | -5,77% | -5,30% | -5,40% |
| | 4** | -5,79% | -5,32% | -5,42% |
| | 6** | -1,70% | -1,71% | -1,71% |
| | 8** | -1,66% | -1,68% | -1,68% |
| | 4*** | -57,41% | -57,16% | -57,21% |
| | 6*** | -8,47% | -8,01% | -8,10% |
| 8*** | 0,01% | 0,04% | 0,03% | |

* Abordagem 1; ** Abordagem 2; *** Abordagem 3.

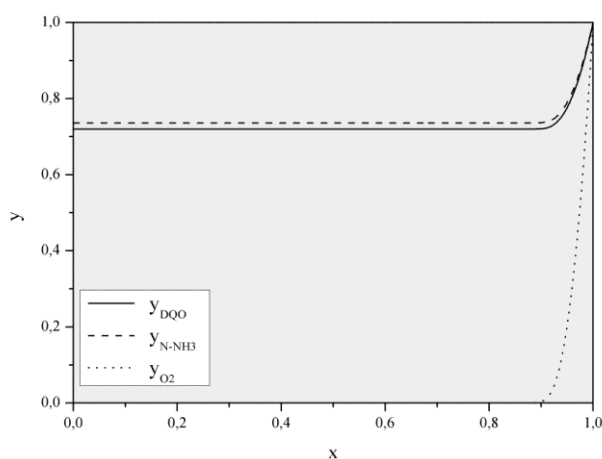


Figura 3.7 – Perfil de concentração (adimensionada) de substratos dentro do biofilme para o caso 2 usando diferenças finitas com 1024 pontos de discretização.

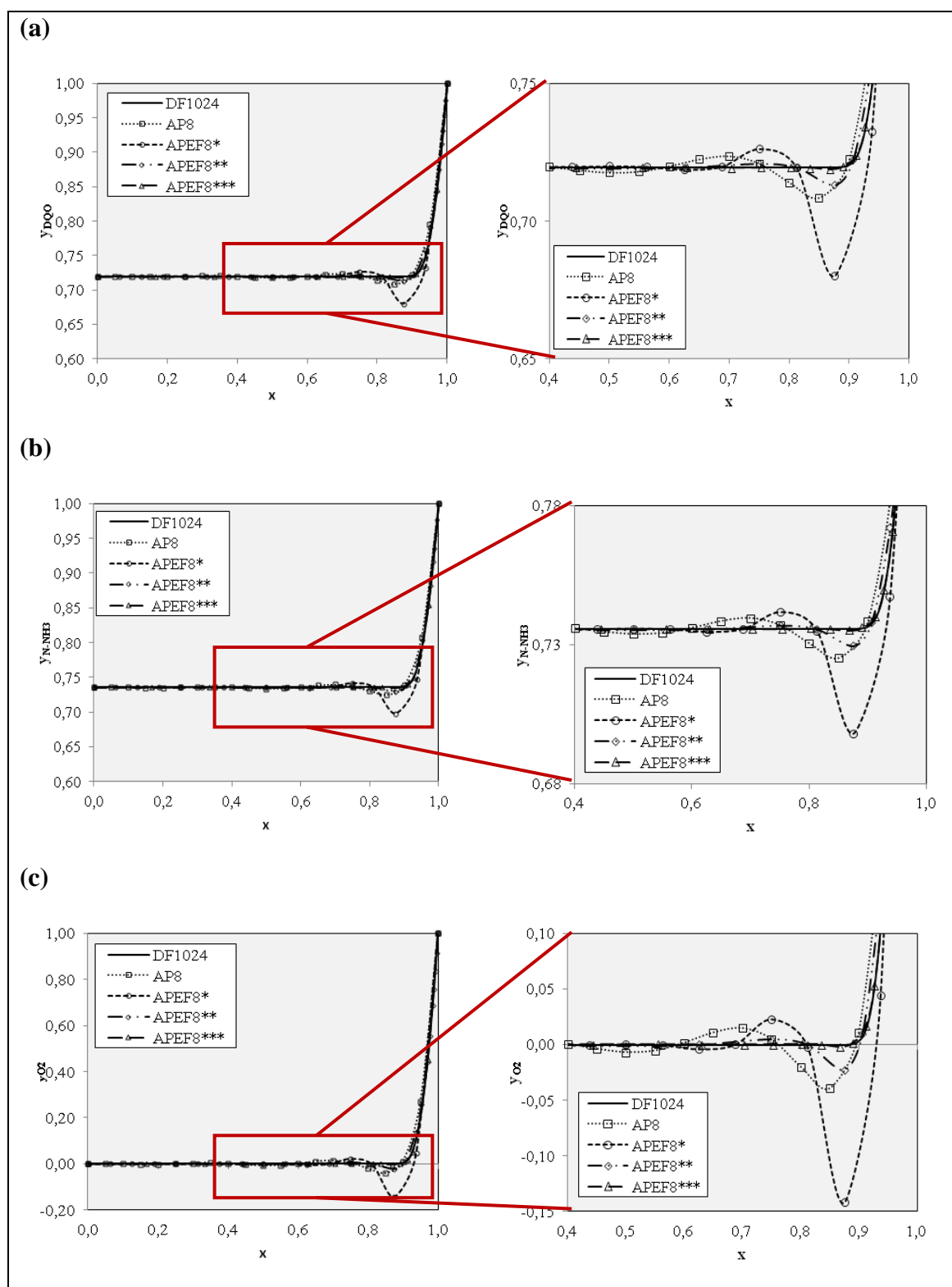


Figura 3.8 – Perfil de (a) DQO, (b) N-NH₃ e (c) O₂ no biofilme, para o caso 2 usando diferentes estratégias de discretização: Diferenças Finitas com 1024 pontos de discretização (DF1024), Aproximação Polinomial com 8 pontos de colocação (AP8), Aproximação Polinomial em Elementos Finitos com 8 elementos para a abordagem 1 (APEF8*), abordagem 2 (APEF8**) e abordagem 3 (APEF8***).

3.3.1.3 – Caso 3

O último caso analisado (caso 3) inclui o balanço de massa dos componentes particulados dentro do biofilme. Desta maneira, além da análise da convergência do método numérico para o cômputo das derivadas, é analisada simultaneamente a convergência do método numérico para o cômputo das integrais presentes nas equações da porção particulada do biofilme. A convergência das metodologias estudadas foi realizada para o estado estacionário, considerando, além do fluxo dos substratos para o biofilme, também o valor da sua espessura.

A Tabela 3.13 apresenta os resultados dos desvios encontrados para as quatro variáveis analisadas. Assim como para o caso 2, as únicas metodologias que convergiram para todas as variáveis, considerando o critério de convergência estabelecido foram diferenças finitas com 512 pontos de discretização (DF512) e aproximação polinomial em elementos finitos com 8 elementos para a abordagem 3 (APEF8***). Os perfis dos substratos no estado estacionário estão apresentados na Figura 3.9.

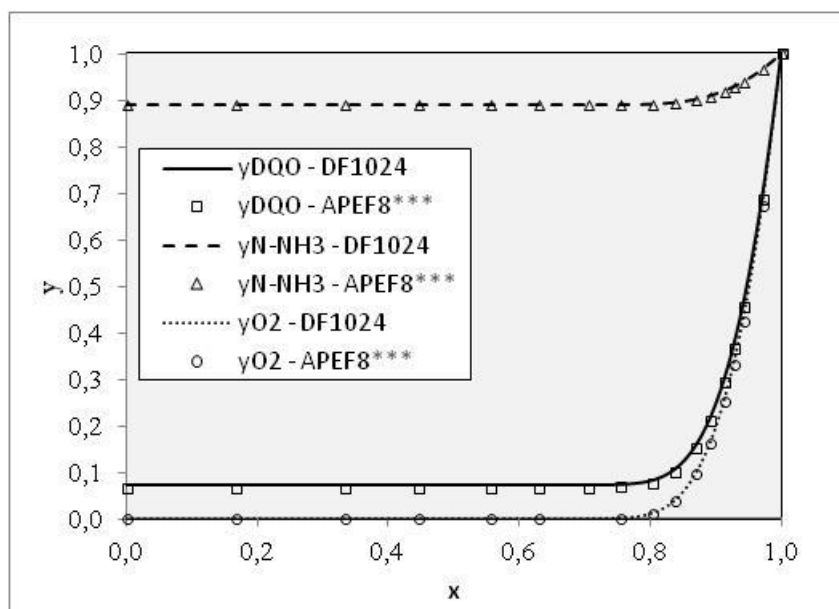


Figura 3.9 – Perfil de DQO, N-NH₃ e O₂ no biofilme para o caso 3 usando duas diferentes estratégias de discretização.

Tabela 3.13 – Desvios relativos das variáveis em relação às diferentes estratégias de discretização para o caso 3

| Método | Número de... | J_{DQO} | J_{NH3} | J_{O2} | L |
|---|-------------------------|-------------------|---------------|---------------|---------------|
| Diferenças Finitas | Pontos de discretização | | | | |
| | 32 | -12,85% | -11,35% | -12,38% | 0,26% |
| | 64 | -6,22% | -5,53% | -6,01% | 0,06% |
| | 128 | -2,91% | -2,59% | -2,81% | 0,02% |
| | 256 | -1,25% | -1,11% | -1,20% | 0,004% |
| | 512 | -0,42% | -0,37% | -0,40% | 0,001% |
| Aproximação Polinomial | 1024 | Referência | | | |
| | Pontos internos | | | | |
| | 1 | -67,54% | -54,20% | -63,33% | -42,58% |
| | 2 | -41,59% | -8,07% | -31,01% | -22,28% |
| | 4 | -100% | 216209% | 68205% | 1950% |
| | 6 | -1,41% | 5,83% | 0,88% | -0,62% |
| | 8 | 0,78% | -2,04% | -0,11% | 0,07% |
| | Elementos Finitos | | | | |
| | 2* | -100% | 212528% | 67043% | 1916% |
| | 4* | -100% | 214369% | 67624% | 1933% |
| Aproximação Polinomial em Elementos Finitos | 6* | -5,89% | -12,65% | -8,03% | -4,59% |
| | 8* | -2,54% | -9,97% | -4,89% | -2,32% |
| | 4** | -2,47% | -10,52% | -5,01% | -2,36% |
| | 6** | -0,05% | -9,33% | -2,98% | -0,26% |
| | 8** | -0,02% | -9,33% | -2,96% | -0,23% |
| | 4*** | -100% | 214028% | 67517% | 1930% |
| | 6*** | -3,07% | -3,86% | -3,32% | -2,59% |
| 8*** | -0,12% | -0,99% | -0,39% | 0,04% | |

* Abordagem 1; ** Abordagem 2; *** Abordagem 3.

Após a análise da convergência destes três casos é sugerido o uso de duas metodologias: DF512 ou APEF8***. A fim de definir qual das metodologias a ser aplicada para os estudos realizados posteriormente, foi feito o cálculo do custo computacional com o uso de cada uma delas. Para uma simulação dinâmica com duração de 100 dias, cada metodologia foi simulada dez vezes. O tempo de simulação requerido para o uso de diferenças finitas com 512 pontos de discretização foi de 320,41s±5,98s, já para a aproximação polinomial em elementos finitos foi de 1,42s±0,13s. Ou seja, esta última apresenta tempos de simulação cerca de 225 vezes mais rápidos. A análise do custo computacional é fundamental para o uso do modelo quando há a necessidade de um grande número de simulações, para a metodologia de estimação de parâmetros, para o uso na otimização ou no controle. Deste modo, o

método de aproximação polinomial em elementos finitos com 8 elementos para a abordagem 3 foi selecionado para o uso nos estudos posteriores deste trabalho.

3.3.2 – Avaliações do modelo

Diversas simulações foram realizadas com o intuito de verificar o comportamento do modelo quando sujeito a diferentes condições. Sendo avaliadas as influências da vazão do efluente, da concentração de matéria orgânica e nitrogênio amoniacal no afluente, do oxigênio dissolvido, da fração de enchimento e da espessura da camada de resistência à transferência de massa. É necessário, porém, salientar que as simulações foram realizadas para a avaliação do modelo e não para a validação.

As análises foram realizadas considerando como condições padrão um reator em escala laboratorial (5L), com uma fração de enchimento de 40%, vazão de 25L d⁻¹ (equivalente ao TRH de 4,8h) e concentrações no afluente de 300mgDQO L⁻¹ e de 150mgN-NH₃ L⁻¹. Nessas simulações foi considerada a presença apenas de matéria orgânica solúvel biodegradável no afluente. As eficiências de remoção de matéria orgânica e nitrogênio amoniacal foram calculadas a partir da definição descrita na Equação 3.43.

$$Eficiência = \frac{S_{i,alim}^{liq} - S_i^{liq}}{S_{i,alim}^{liq}} \quad (3.43)$$

O mesmo estudo poderia ser aplicado para sistemas em grande escala. É bastante usual, porém, devido aos possíveis comportamentos não ideais de mistura em reatores de maior escala, a aproximação do tanque do reator em uma série de CSTR's (GRADY *et al.*, 1999).

3.3.2.1 – Vazão do afluente

A Figura 3.10 apresenta a influência da vazão do efluente para as concentrações de matéria orgânica e nitrogênio amoniacal no efluente. A vazão foi aumentada até um valor de 50L d⁻¹, ou seja, um TRH de 2,4h. Pelas figuras é possível verificar que a eficiência de remoção de nitrogênio amoniacal foi muito mais sensível a variações na vazão. Este efeito está de acordo com trabalhos presentes na literatura (SCHNEIDER, 2010; HEM *et al.*, 1994).

Devido ao aumento da vazão, a carga orgânica superficial aplicada ao reator foi aumentada. As bactérias presentes em biofilmes estão sujeitas à competição por espaço e substrato (NOGUEIRA *et al.*, 2002). Uma vez que as velocidades de crescimento e rendimentos das bactérias heterotróficas são maiores, estas bactérias são favorecidas e a remoção de nitrogênio amoniacal por nitrificação é reprimida (FIGUEROA e SILVERSTEIN, 1992).

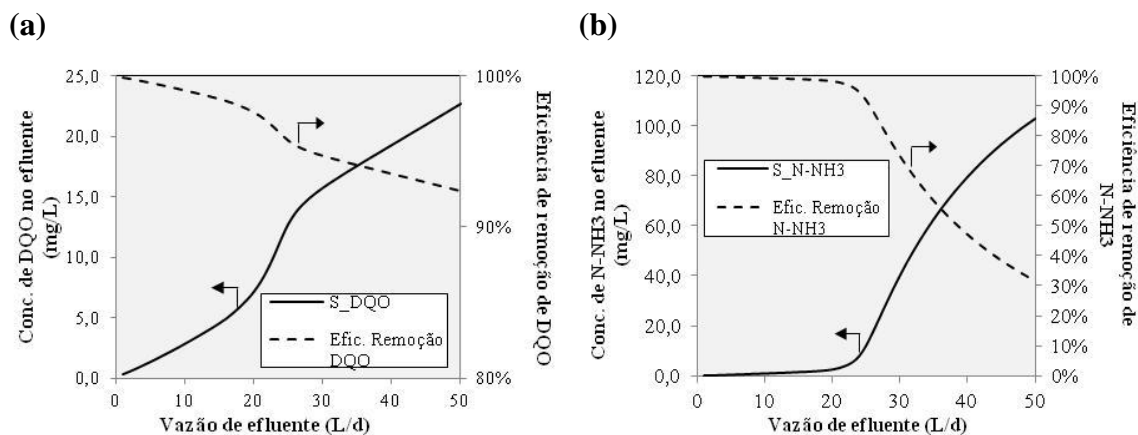


Figura 3.10 - Influência da vazão de efluente para a remoção de (a) matéria orgânica e (b) nitrogênio amoniacal em um reator de 5L.

3.3.2.2 – Concentração de matéria orgânica e nitrogênio amoniacal no afluente

Um efeito similar da vazão do efluente é o aumento da concentração de matéria orgânica no afluente (Figura 3.11), devido também ao aumento da carga orgânica. Devido à competição das bactérias dentro do biofilme por substrato e espaço, o aumento da concentração de matéria orgânica causa a diminuição da taxa de nitrificação. Nota-se que para a remoção de matéria orgânica, apesar da concentração no efluente aumentar, a eficiência de remoção permanece praticamente constante.

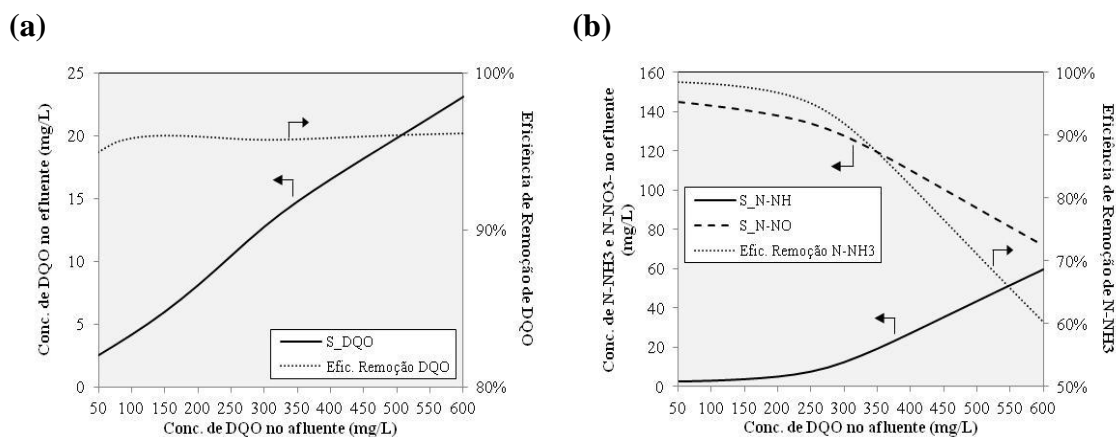


Figura 3.11 - Influência da concentração de matéria orgânica no afluente para a remoção de (a) matéria orgânica e (b) nitrogênio amoniacal.

Já, o aumento da concentração de nitrogênio amoniacal no afluente não ocasionou grandes modificações para a remoção de matéria orgânica que permaneceu constante em um valor de cerca de 95% (Figura 3.12-a). Em relação à remoção de nitrogênio amoniacal, aparentemente uma quantidade máxima é oxidada a nitrato ou utilizada para a síntese celular e o restante permanece como nitrogênio amoniacal, veja as curvas para nitrogênio amoniacal e nitrato na Figura 3.12-b. Para este caso, parece que foi atingida a capacidade máxima de remoção do processo.

É importante mencionar, que o modelo aplicado nestas simulações não considerou o efeito da inibição por amônia livre (ANTHONISEN *et al.*, 1976), que provavelmente estaria presente para os valores de concentração de nitrogênio amoniacal dentro do reator para estas simulações. Provavelmente, para as concentrações utilizadas nesta simulação o modelo sem a inserção do termo de inibição não se aplicaria.

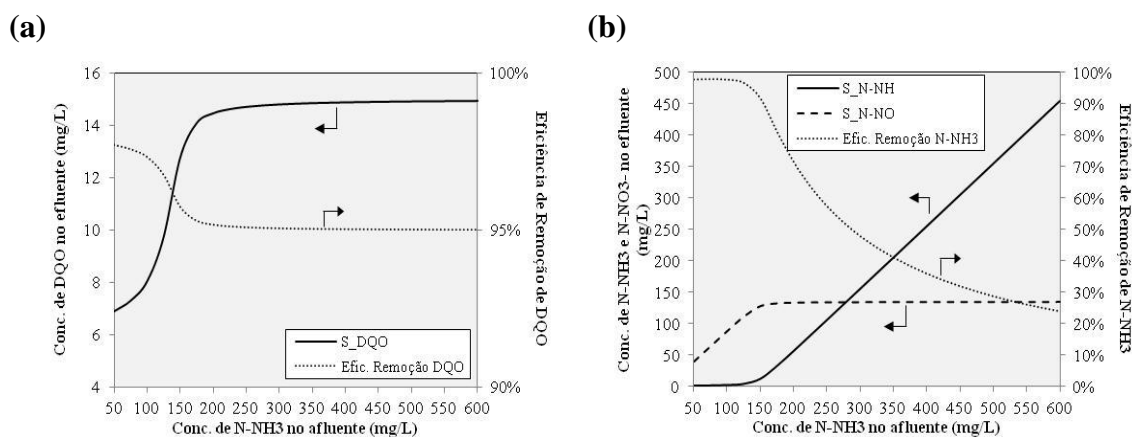


Figura 3.12 - Influência da concentração de nitrogênio amoniacal no afluente para a remoção de (a) matéria orgânica e (b) nitrogênio amoniacal.

3.3.2.3 – Concentração de oxigênio dissolvido

A influência da concentração de oxigênio dissolvido foi avaliada para a remoção de matéria orgânica e nitrogênio amoniacal. Neste modelo, a concentração de oxigênio dissolvido pode ser modificada através da variação da vazão de ar que tem como função apenas o aporte de oxigênio para a fase líquida. Não foram incluídas quaisquer funções para a transferência de massa e desprendimento do biofilme em relação à turbulência causada pela aeração.

A Figura 3.13 apresenta a variação da concentração de oxigênio dissolvido em função da vazão de ar. E, como esperado, o aumento da vazão de ar ocasionou um aumento da concentração de oxigênio dissolvido dentro do reator. Através da Figura 3.14, se observa o efeito do aumento da concentração de oxigênio dissolvido para as remoções dos poluentes. Devido à competição por substrato dentro do biofilme, as bactérias autotróficas só conseguiram efetuar a nitrificação para concentrações de oxigênio mais elevadas, ou seja, com a disponibilidade de oxigênio.

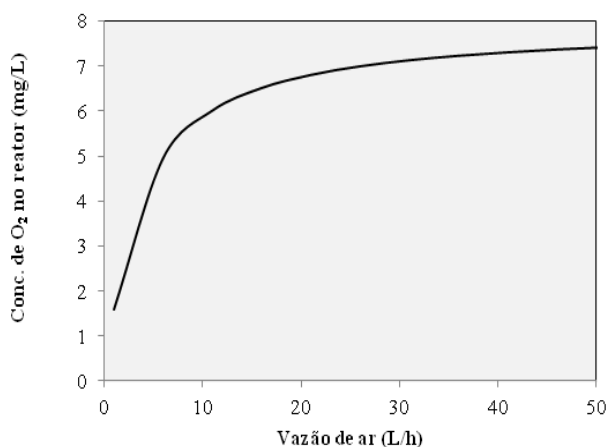


Figura 3.13 – Concentração de oxigênio dissolvido no reator como função da vazão de ar.

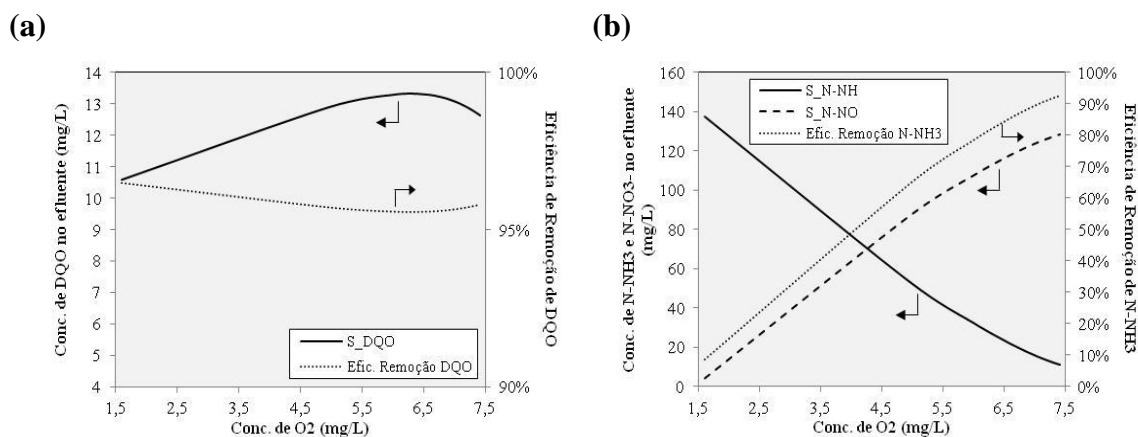


Figura 3.14 - Influência da concentração de oxigênio dissolvido para a remoção de (a) matéria orgânica e (b) nitrogênio amoniacal.

3.3.2.4 – Fração de enchimento de suportes no reator

Um dos parâmetros em MBBR que pode ser alterado facilmente é a fração de enchimento dos suportes. O aumento da fração de enchimento auxilia os processos de conversão dos substratos com o aumento da área disponível para o crescimento do biofilme, tornando a carga superficial menor. Como consequência, então, o biofilme aderido é menos espesso (Figura 3.15). Estes aspectos auxiliam as bactérias nitrificantes em relação à disputa por substrato dentro do biofilme, uma vez que a biomassa heterotrófica ativa é diluída em uma área maior. Pela Figura 3.16, observa-se o aumento tanto da nitrificação quanto da oxidação da matéria orgânica para maiores frações de enchimento. Nos gráficos a fração de enchimento variou entre 15 e 75%, porém são recomendadas frações de enchimento na faixa de 30 a 70% (AYGUN *et al.*, 2008).

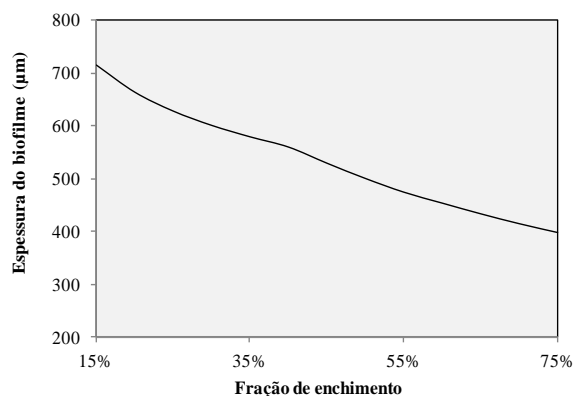


Figura 3.15 – Variação da espessura do biofilme como função da fração de enchimento.

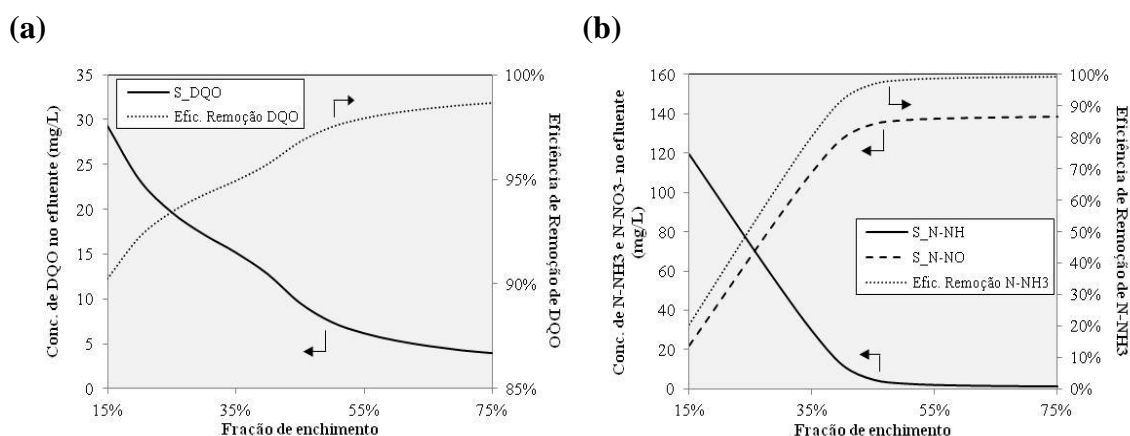


Figura 3.16 - Influência da fração de enchimento para a remoção de (a) matéria orgânica e (b) nitrogênio amoniacal.

3.3.2.5 – Espessura da camada de resistência à transferência de massa externa

Dentre todos os aspectos considerados nesta seção, a espessura da camada de resistência à transferência de massa externa é o único aspecto que não pode ser manipulado diretamente. Um dos fatores que afetam a transferência de massa externa é, por exemplo, a turbulência dentro do reator (CHEN *et al.*, 2006; KUGAPRASATHAM *et al.*, 1992).

O aumento da espessura da camada limite está diretamente ligado com a diminuição da disponibilidade de substrato no biofilme e, deste modo, as eficiências de remoção diminuem (Figura 3.17).

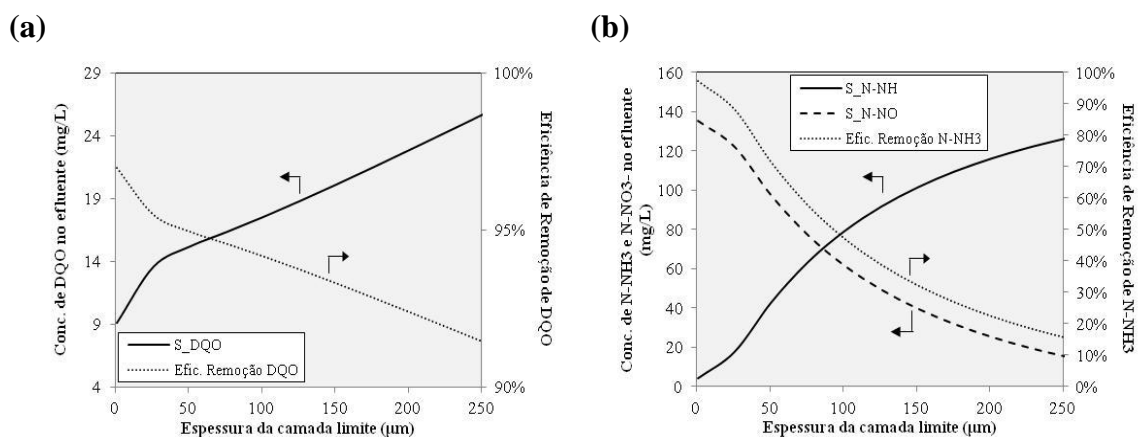


Figura 3.17 - Influência da espessura da camada de resistência à transferência de massa externa para a remoção de (a) matéria orgânica e (b) nitrogênio amoniacal.

Todas as simulações efetuadas apresentadas nesta seção mostraram resultados coerentes, e, assim, acredita-se que o modelo proposto está descrevendo de maneira lógica o sistema MBBR.

3.3.3 – Sensibilidade paramétrica

Com finalidade de verificar a influência de todos os parâmetros para as variáveis do modelo foi realizada a análise de sensibilidade paramétrica, de acordo com a Equação 3.41. Esta análise foi realizada para a concentração de matéria orgânica, nitrogênio amoniacal e sólidos voláteis no efluente, oxigênio dissolvido no reator e sólidos voláteis aderidos.

A Figura 3.18 apresenta os resultados da análise de sensibilidade para a concentração de matéria orgânica no efluente. De maneira geral, a taxa máxima de crescimento específico heterotrófica apresenta a maior influência, seguida dos parâmetros relativos às bactérias autotróficas e a densidade do biofilme.

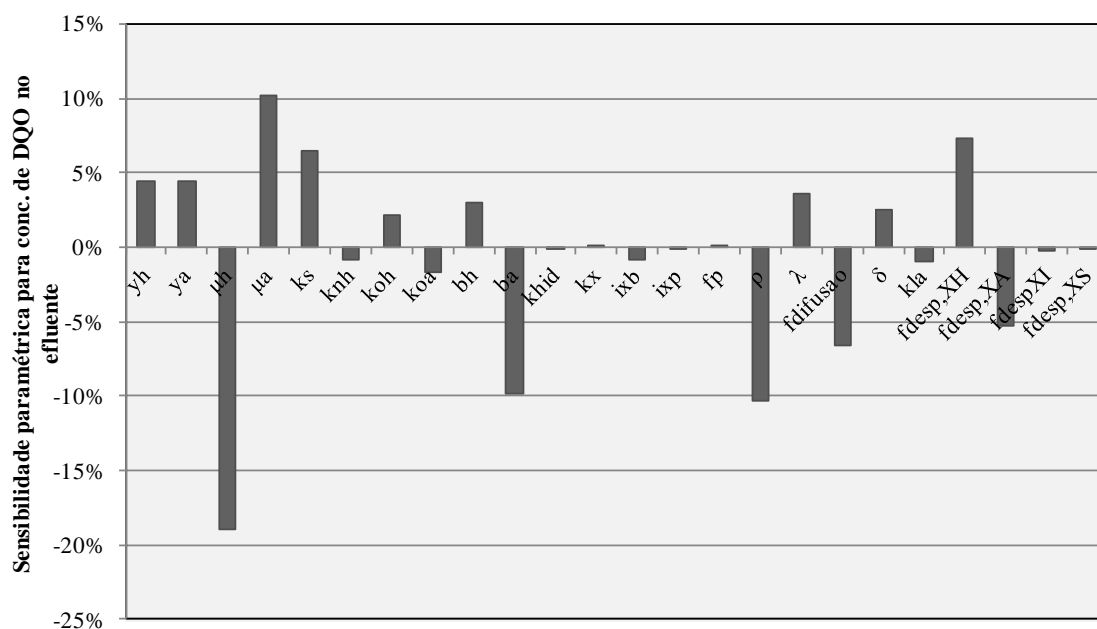


Figura 3.18 - Sensibilidade paramétrica para a concentração de matéria orgânica no efluente.

Já a Figura 3.19, apresenta os resultados da análise de sensibilidade para a concentração de nitrogênio amoniacal no efluente. Os parâmetros relativos ao

crescimento, decaimento e desprendimento das bactérias autotróficas foram bastante influentes. O parâmetro que descreve a difusividade efetiva no biofilme também apresentou grande influência.

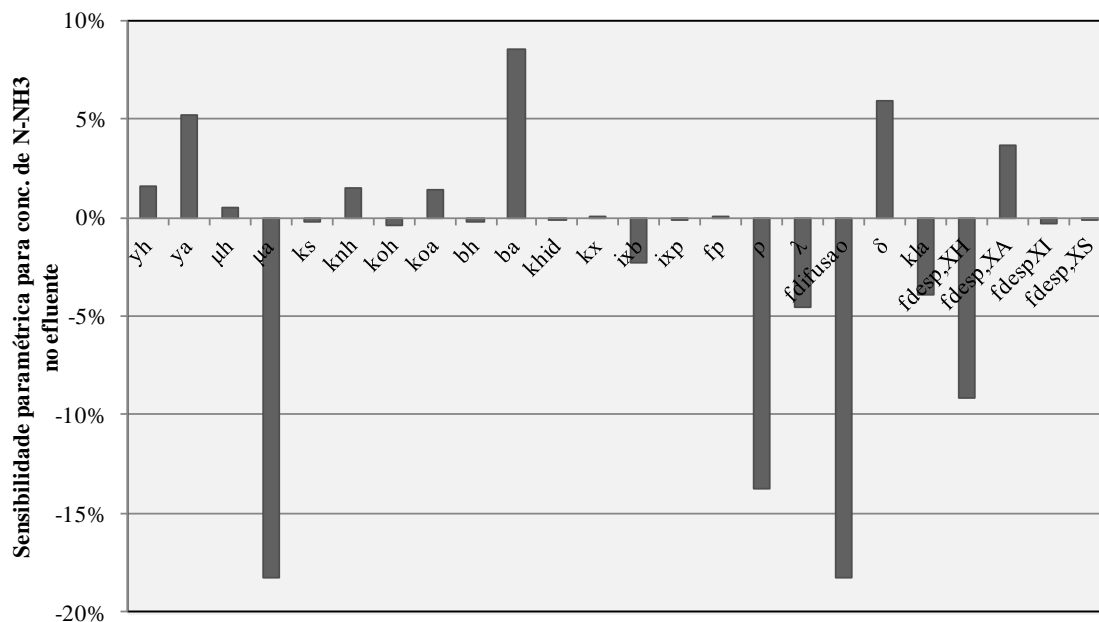


Figura 3.19 - Sensibilidade paramétrica para a concentração de nitrogênio amoniacal no efluente.

A sensibilidade paramétrica para a concentração de oxigênio dissolvido no reator está apresentada na Figura 3.20. Como pode ser observado e esperado, o parâmetro de maior influência é o coeficiente de transferência de massa do oxigênio da fase gasosa para a líquida.

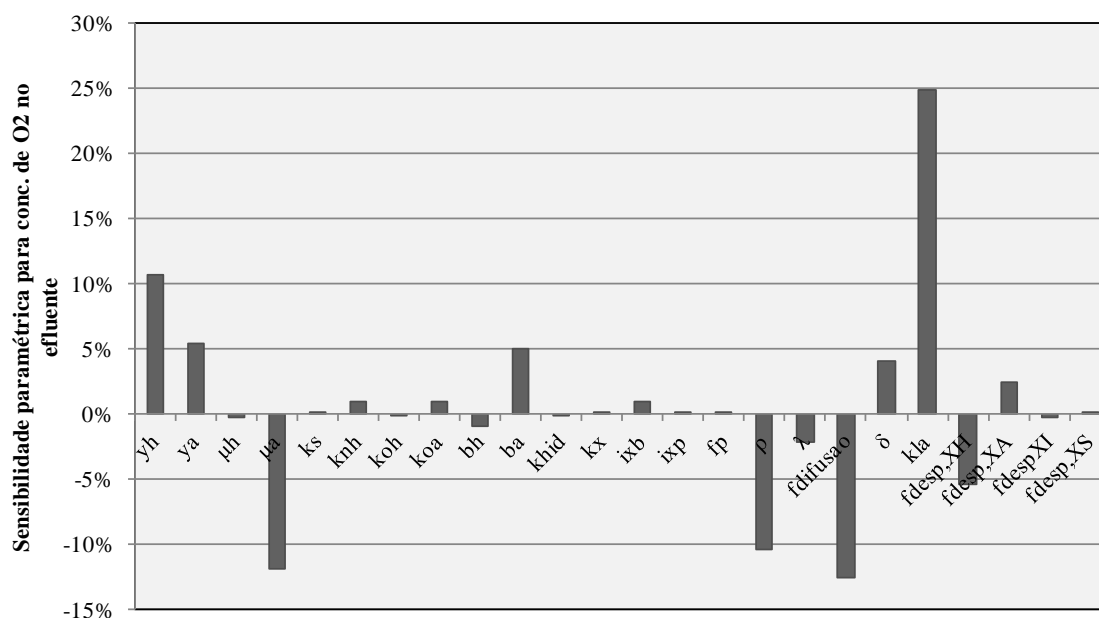


Figura 3.20 - Sensibilidade paramétrica para a concentração de oxigênio dissolvido no reator.

As sensibilidades paramétricas para os sólidos voláteis presentes no efluente e aderidos no reator estão descritas nas Figuras 3.21 e 3.22. Verifica-se alta influência do rendimento heterotrófico para estas variáveis. Para os sólidos aderidos, verificou-se também influência elevada da densidade do biofilme e do coeficiente de desprendimento.

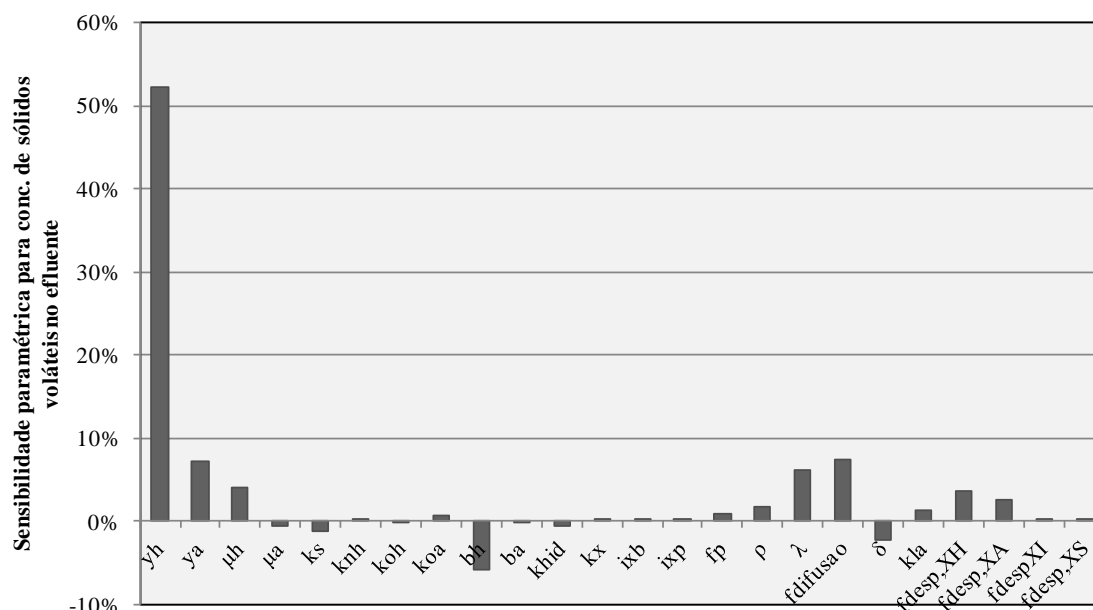


Figura 3.21 - Sensibilidade paramétrica para a concentração de sólidos voláteis no efluente.

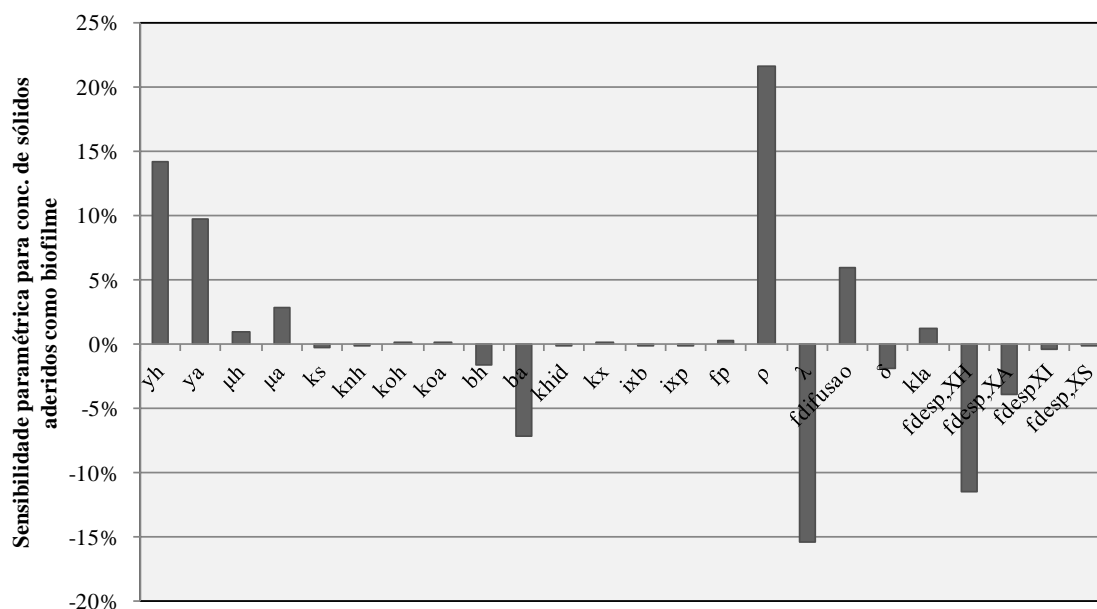


Figura 3.22 - Sensibilidade paramétrica para a concentração de sólidos aderidos no reator.

3.3.4 – Estudos de caso

Os estudos de caso desta seção consideram dois reatores MBBR operando em modo contínuo, estudados nos trabalhos de BASSIN *et al.* (2012) e BASSIN *et al.*, (2015). As condições experimentais destes dois reatores estão descritas na Seção 3.2 deste presente capítulo.

3.3.4.1 - Reator 1

O reator 1 foi operado em condições autotróficas, ou seja, sem a adição de matéria orgânica, em cinco diferente estágios, com o aumento da carga de nitrogênio amoniacal. Os dados utilizados para a calibração do modelo foram a concentração de nitrogênio amoniacal no efluente, a concentração de sólidos voláteis aderidos e a fração de bactérias autotróficas em relação a toda comunidade bacteriana. A concentração de oxigênio dissolvido foi mantida constante no valor médio descrito no trabalho, 6,75mg L⁻¹.

Os parâmetros estimados foram a taxa máxima de crescimento específico autotrófica ($\mu_{A,max}$), a taxa de decaimento autotrófico (b_A), a constante de meia

saturação de nitrogênio amoniacal na cinética de Monod (K_{NH}) e o coeficiente de desprendimento (λ).

Alguns estudos prévios de estimação dos parâmetros utilizando os dados demonstraram que o oxigênio dissolvido não foi limitante para a remoção de nitrogênio amoniacal nestes experimentos, podendo a cinética ser representada apenas em termos de nitrogênio amoniacal. Porém, foi decidido manter o termo de limitação de oxigênio na cinética autotrófica e o valor de $0,011 \text{ mg L}^{-1}$ para a constante de saturação de oxigênio para o crescimento autotrófico (K_{OA}), determinado previamente através destes estudos, foi utilizado no procedimento da estimação dos demais parâmetros. Além disso, apesar da densidade do biofilme ter alta influência para a remoção do nitrogênio amoniacal, a correlação desta com outros parâmetros do modelo estavam levando a resultados paramétricos discrepantes em relação aos valores verificados na literatura. Portanto, esta foi calibrada previamente ao procedimento final de estimação de parâmetros, de maneira que foi estabelecido o valor de 50kgDQO m^{-3} .

A Figura 3.23, apresenta os resultados obtidos experimentalmente e a calibração do modelo para a concentração de nitrogênio amoniacal no efluente. A cada mudança de regime, com o incremento da carga nitrogenada, é observado um aumento na concentração de nitrogênio amoniacal no efluente, tanto experimental quanto simulada.

Para o regime 2, inesperadamente há um aumento da concentração de nitrogênio amoniacal a partir de meados do regime, mesmo com a diminuição da concentração de nitrogênio amoniacal no afluente. Outra divergência ocorreu no início do regime 3, no qual uma maior variação na concentração de nitrogênio amoniacal foi encontrada experimentalmente. Acredita-se que alguma modificação em alguma outra variável pode ter causado esta diminuição na taxa de remoção. Uma vez que as bactérias autotróficas são muito sensíveis a variações no pH (GRADY *et al.*, 1999), apresentando um valor ótimo para o crescimento das bactérias oxidadoras de amônio em um pH de aproximadamente 8 (CANZIANI *et al.*, 2006), decrescendo com a diminuição do pH (SIEGRIST e GUJER, 1987). Acredita-se, portanto, que nesta porção dos experimentos, o pH pode estar próximo do valor 6,5 e um decréscimo na taxa de reação foi observado. Acredita-se, porém, que outros fatores como turbulência ou temperatura também possam ter influenciado nesta diminuição.

Porém, apesar destas divergências, que são possivelmente decorrentes das hipóteses simplificadoras e variáveis não consideradas no modelo, de maneira global, os resultados simulados conseguiram reproduzir os comportamentos obtidos experimentalmente, principalmente nos estágios 1, 4 e 5, nos quais o modelo acompanhou as variações da concentração no efluente.

A Figura 3.24, apresenta os resultados obtidos experimentalmente e a calibração do modelo para a concentração de sólidos voláteis aderidos (SVA) dentro do reator no final de cada regime. Nos regimes iniciais, a biomassa aderida encontrada experimentalmente é maior do que a quantidade encontrada com a calibração do modelo, sendo que a diferença entre os resultados do modelo e do experimento diminuem a cada novo regime.

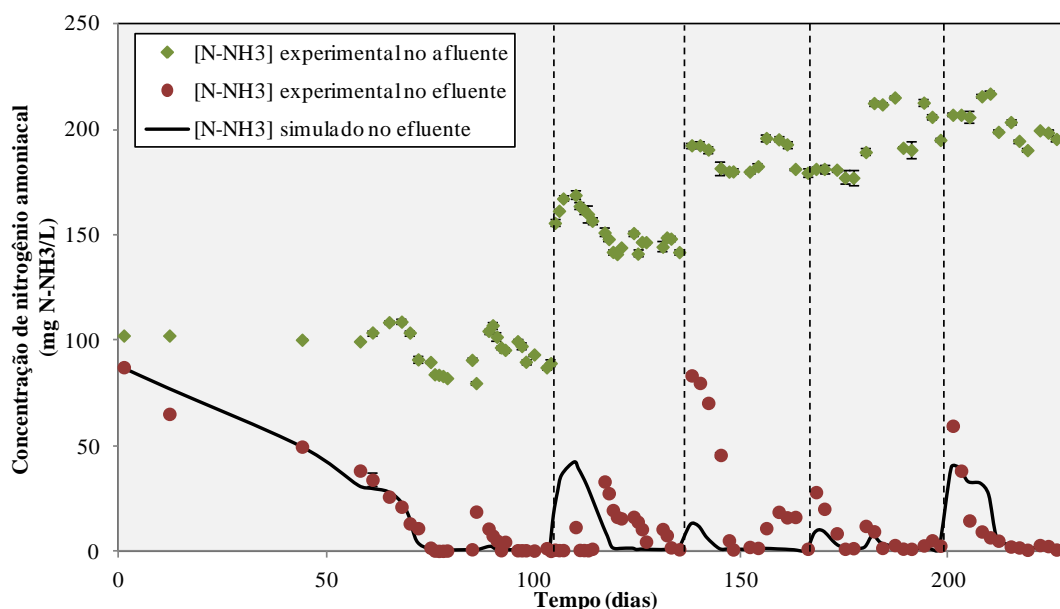


Figura 3.23 – Concentração de nitrogênio amoniacal experimental e simulada para o experimento de longa duração do reator 1.

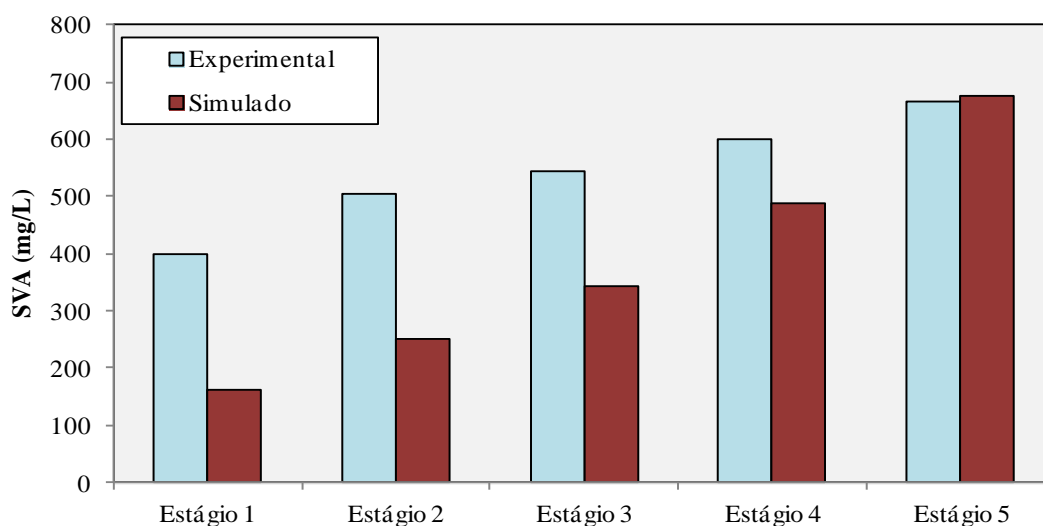


Figura 3.24 – Concentração de sólidos voláteis aderidos experimental e simulada no final de cada estágio de operação do reator 1.

Na Figura 3.25 estão apresentados os valores da fração de bactérias autotróficas no biofilme, verificando-se uma boa concordância entre os dados experimentais e o simulado. A fração autotrófica simulada se manteve em um valor de cerca de 65%, enquanto que a fração encontrada experimentalmente variou entre aproximadamente 60 e 80%.

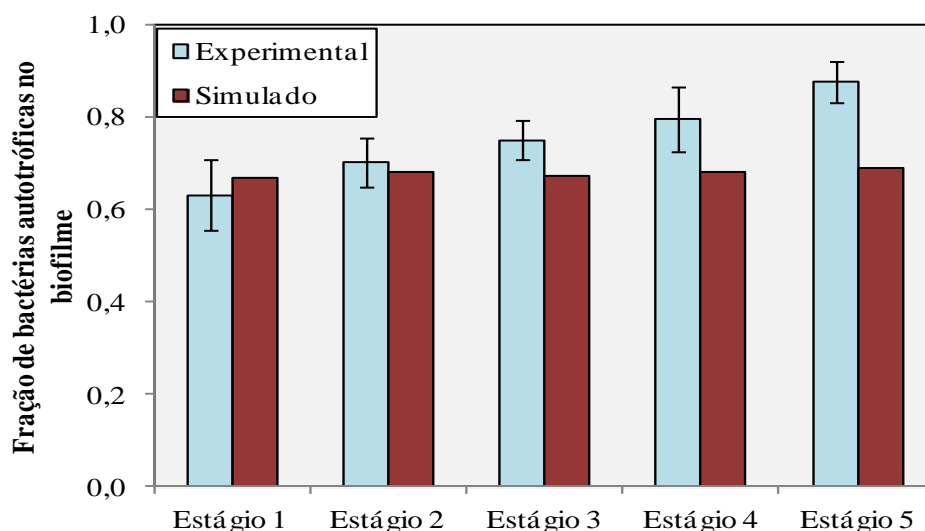


Figura 3.25 – Fração de bactérias autotróficas no biofilme experimental e simulada no final de cada estágio de operação do reator 1.

Os parâmetros estimados no modelo estão descritos na Tabela 3.14, comparando com faixas de valores encontrados na literatura segundo MANNINA *et al.* (2011). O grau de significância dos parâmetros está descrito na Tabela 3.15.

Tabela 3.14 - Parâmetros estimados para o reator 1

| Parâmetro | Valor | Faixa da literatura* | Unidade |
|---------------|---------------|----------------------|------------------------------------|
| $\mu_{A,max}$ | 0,1157±0,0073 | 0,2–1 | d ⁻¹ |
| b_A | 0,0929±0,0078 | 0,05–2 | d ⁻¹ |
| λ | 38,47±27,30 | - | m ⁻¹ d ⁻¹ |
| K_{NH} | 0,1259±0,1301 | 0,4–2 | gN-NH ₃ m ⁻³ |

*Referência: MANNINA *et al.* (2011)

Tabela 3.15 – Grau de significância dos parâmetros (reator 1)

| Parâmetro | Valor |
|---------------|--------|
| $\mu_{A,max}$ | 1 |
| b_A | 1 |
| λ | 0,9937 |
| K_{NH} | 0,9423 |

A taxa máxima de crescimento específico autotrófico encontrada está um pouco abaixo dos valores encontrados na faixa da literatura, embora em uma mesma ordem de grandeza. Outros valores encontrados para trabalhos usando MBBR são 0,7; 0,31; e 1,16 d⁻¹, reportados respectivamente por LIN (2008), MASIC *et al.* (2010) e PLATTES *et al.* (2007). Apesar disso, também em sistemas MBBR, MANNINA *et al.* (2011) reportaram para esta taxa o valor de 0,04 d⁻¹, ainda menor que o valor encontrado no presente trabalho.

Assim como a taxa máxima de crescimento específico autotrófico, a constante de saturação do nitrogênio amoniacal para a cinética de Monod, também apresentou um valor um pouco abaixo da faixa da literatura. Apesar disso, valores similares foram encontrados nos trabalhos de PLATTES *et al.* (2007), 0,26d⁻¹, e MASIC *et al.* (2010), 0,169d⁻¹. A faixa da literatura para a constante de saturação encontrada na Tabela 3.14,

é aplicada comumente para processos com biofilme, porém é mais indicada para processos com biomassa em suspensão. Segundo PEREZ *et al.* (2005), os valores de constantes de saturação para processos com biofilme são cerca de uma ordem de grandeza menor do que aqueles encontrados em processos em suspensão.

O coeficiente de decaimento encontrado está na faixa da literatura. Comparando com outros valores encontrados em sistemas MBBR, MANNINA *et al.* (2011) reportaram um valor de $0,06 \text{ d}^{-1}$ e LIN (2008), $0,05\text{d}^{-1}$, valores similares ao encontrado neste presente estudo.

O valor do coeficiente de desprendimento encontrado na literatura varia bastante, pois o desprendimento é função de diversos fatores como a força e estrutura do biofilme e a turbulência dentro do reator. Diferentes expressões são usadas para descrever o desprendimento. Comparando com outros trabalhos que usam a mesma expressão de taxa, MASIC *et al.* (2010) reportaram valores maiores que $200 \text{ m}^{-1}\text{d}^{-1}$, já HUILINIR *et al.* (2010) utilizaram o valor de $8,4 \text{ m}^{-1}\text{d}^{-1}$. O valor encontrado neste trabalho, para este estudo, está dentro da faixa reportada por estes dois trabalhos.

A Tabela 3.16 apresenta a matriz de correlação para os parâmetros estimados. Uma vez que esta matriz é simétrica, apenas metade dela está descrita na tabela. Uma alta correlação foi encontrada apenas para a taxa de crescimento e o coeficiente de decaimento autotrófico. Para os demais parâmetros baixa ou moderada correlação foi encontrada.

Tabela 3.16 – Matriz de correlação para os parâmetros estimados no reator 1

| | $\mu_{A,\max}$ | b_A | λ | K_{NH} |
|----------------|----------------|-------|-----------|----------|
| $\mu_{A,\max}$ | 1 | 0,92 | -0,25 | -0,06 |
| b_A | | 1 | -0,51 | -0,23 |
| λ | | | 1 | 0,24 |
| K_{NH} | | | | 1 |

Apesar do grau de significância das variáveis (Tabela 3.18) ser aproximadamente 1, baixos coeficientes de determinação (Tabela 3.17) foram encontrados para a concentração de nitrogênio amoniacal e fração de bactérias autotróficas. Acredita-se que isto se deve às simplificações impostas no modelo e,

portanto, devido ao efeito de outras variáveis não contabilizadas que causaram divergências dos resultados do modelo em relação aos dados experimentais. Apesar disso, de maneira global, o modelo apresentou um ajuste razoável.

Tabela 3.17 – Coeficientes de determinação das variáveis analisadas (reator 1)

| Parâmetro | Valor |
|---------------------|--------------|
| $S_{NH}^{efluente}$ | 0,0799 |
| SVA | 0,8681 |
| f_A | 0,3413 |

Tabela 3.18 – Grau de significância das variáveis ajustadas (reator 1)

| Parâmetro | Valor |
|---------------------|--------------|
| $S_{NH}^{efluente}$ | 0,9785 |
| SVA | 0,9958 |
| f_A | 0,9812 |

3.3.4.2 - Reator 2

O reator 2 foi operado com a presença de nitrogênio amoniacal e matéria orgânica no afluente, em quatro diferente estágios, com a diminuição gradual da carga de matéria orgânica. Os dados utilizados para a calibração do modelo foram a concentração de matéria orgânica e nitrogênio amoniacal no efluente, a concentração de sólidos voláteis aderidos e a fração de bactérias autotróficas em relação a toda comunidade bacteriana. A concentração de oxigênio dissolvido foi mantida constante no valor médio descrito nos trabalhos, 6,75mg L⁻¹.

A taxa de decaimento autotrófico e os coeficientes de saturação obtidos no estudo do reator 1 foram utilizados para a calibração do reator 2. Os parâmetros estimados foram a taxa máxima de crescimento específico heterotrófico ($\mu_{H,max}$) e autotrófico ($\mu_{A,max}$), a taxa de decaimento heterotrófico (b_H), a constante de meia saturação de matéria orgânica na cinética de Monod (K_S), o coeficiente de

desprendimento (λ) e o fator de correção para o desprendimento das bactérias autotróficas.

Assim, como para o reator 1, alguns estudos prévios de estimação dos parâmetros utilizando os dados demonstraram que o oxigênio dissolvido não foi limitante para as conversões na maior parte do período experimental. A constante de saturação de oxigênio para o crescimento heterotrófico (K_{OH}) foi previamente determinada e utilizada no procedimento da estimação dos demais parâmetros, $0,031 \text{ mg L}^{-1}$. Embora com grande influência para a concentração de sólidos, devido à alta correlação com o parâmetro de crescimento foi decidido manter o valor prévio do rendimento da biomassa heterotrófica e estimá-lo somente se necessário.

As Figuras 3.26 e 3.27 apresentam os resultados da calibração do modelo para a concentração de matéria orgânica e nitrogênio amoniacal em todos os regimes do reator 2. O decréscimo da concentração de matéria orgânica no efluente com a diminuição da carga no reator foi prevista no modelo, assim como todo o transiente de remoção de nitrogênio amoniacal no regime 1 e a estabilidade na remoção nos demais regimes. Portanto, verificou-se uma boa concordância em relação ao modelo e os experimentos para ambas as variáveis.

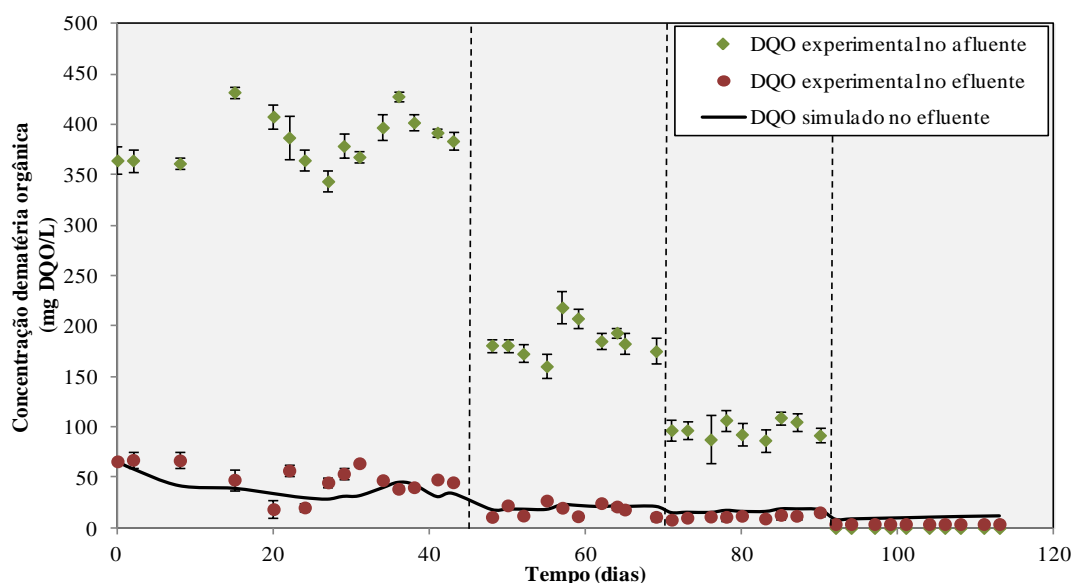


Figura 3.26 – Concentração de matéria orgânica (DQO) experimental e simulada para o experimento de longa duração do reator 2.

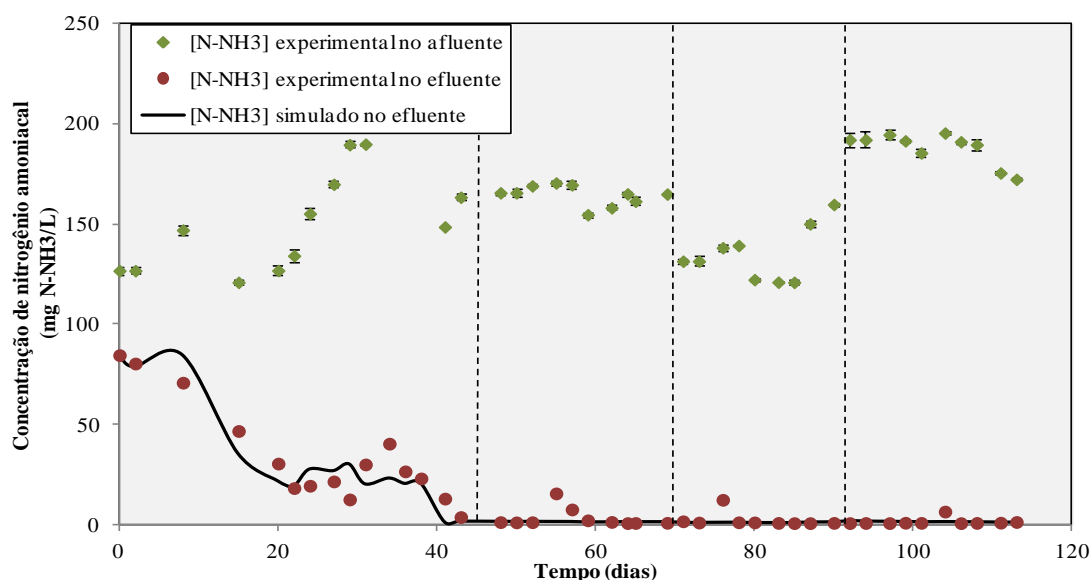


Figura 3.27 – Concentração de nitrogênio amoniacal experimental e simulada para o experimento de longa duração do reator 2.

A Figura 3.28 compara os resultados de sólidos voláteis aderidos obtidos experimentalmente e pelo modelo. Apesar da predição do modelo apresentar uma pequena diferença em relação ao resultado experimental, cerca de 15%, as tendências foram igualmente representadas ao longo dos regimes, com a quantidade de sólidos aderidos diminuindo com o decréscimo da carga orgânica.

Os resultados obtidos para fração de biomassa autotrófica em relação à comunidade microbiana estão apresentados na Figura 3.29. Houve uma boa concordância do modelo com os dados experimentais, com a fração de bactérias autotróficas aumentando para os diferentes regimes.

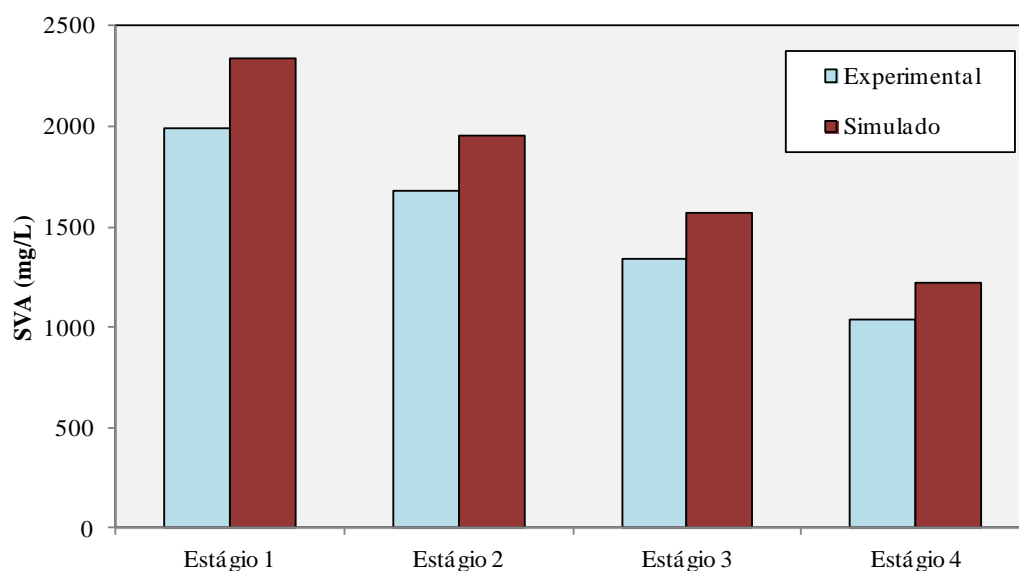


Figura 3.28 – Concentração de sólidos voláteis aderidos experimental e simulada no final de cada estágio de operação do reator 2.

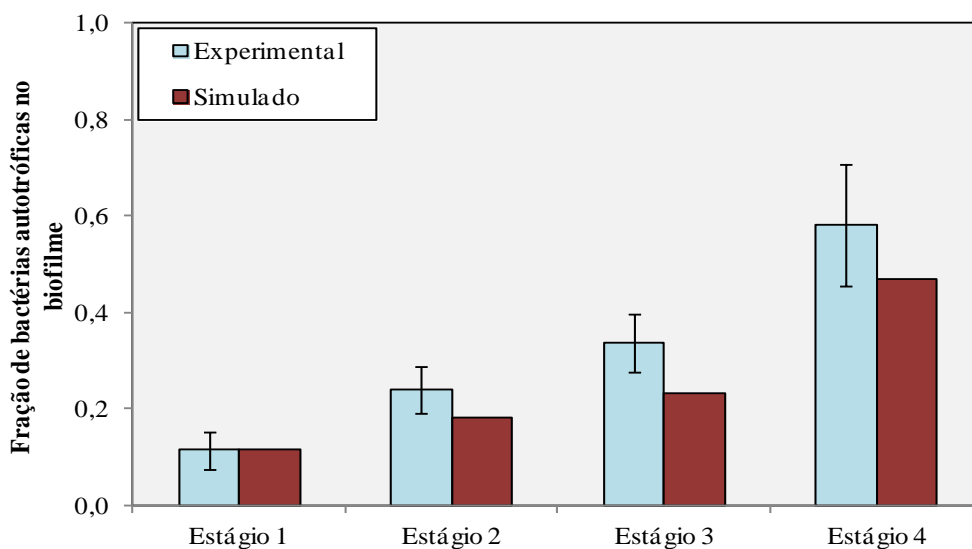


Figura 3.29 – Fração de bactérias autotróficas no biofilme experimental e simulada no final de cada estágio de operação do reator 2.

Os parâmetros estimados e o grau de significância estão apresentados nas Tabelas 3.19 e 3.20. A taxa máxima de crescimento específico autotrófico e o coeficiente de desprendimento apresentaram valores bastante similares com aqueles encontrados para a calibração do reator 1.

A taxa máxima de crescimento específico heterotrófico apresentou um valor um pouco abaixo da faixa encontrada na literatura, embora esteja em uma ordem de grandeza aceitável para esta variável. Comparando com os parâmetros obtidos em outros estudos com MBBR, LIN (2008) reportou um valor de $0,56\text{d}^{-1}$ para a biomassa heterotrófica operando em meio anóxico, já MANNINA *et al.* (2011) encontraram um valor de $2,8\text{d}^{-1}$.

O coeficiente de decaimento heterotrófico apresentou um valor dentro da faixa da literatura e próximo de outros valores reportados para sistemas MBBR. MANNINA *et al.* (2011) encontraram um valor de $0,1\text{d}^{-1}$ e LIN (2008), $0,06\text{d}^{-1}$.

O valor do coeficiente de saturação é bastante dependente do micro-organismo, mas também do substrato (GRADY *et al.*, 1999) e, por este motivo, apresenta uma ampla variação no seu valor. O valor encontrado neste estudo está presente dentro da faixa encontrada na literatura, embora um pouco acima do valor sugerido para lodos ativados, 20mg L^{-1} (HENZE *et al.*, 2000).

Por último, o fator de correção do desprendimento autotrófico apresentou um valor de 0,05. Apesar de apresentar uma significância baixa, que sugere que o parâmetro pode ser removido do modelo, isto acarretaria em desprendimento nulo da biomassa autotrófica, o que não é recomendado, uma vez que isso só aconteceria quando ocorresse uma estratificação completa da biomassa com uma camada heterotrófica nas porções superficiais. Comparando com o resultado obtido no trabalho de NOGUEIRA (2013), o valor obtido foi 0,0019, uma ordem de grandeza menor do obtido no presente estudo.

Tabela 3.19 - Parâmetros estimados para o reator 2

| Parâmetro | Valor | Faixa da literatura* | Unidade |
|---------------|---------------|----------------------|---------------------------------|
| $\mu_{H,max}$ | 0,3518±0,3352 | 0,6–8 | d ⁻¹ |
| $\mu_{A,max}$ | 0,1427±0,0030 | 0,2–1 | d ⁻¹ |
| b_H | 0,0720±0,0085 | 0,05–1,6 | d ⁻¹ |
| λ | 32,84±12,05 | - | m ⁻¹ d ⁻¹ |
| $f_{desp,XA}$ | 0,0524±0,5067 | - | - |
| K_S | 77,188±105,88 | 5 – 225 | gDQO m ⁻³ |

*Referência: MANNINA *et al.* (2011)

Tabela 3.20 – Significância dos parâmetros (reator 2)

| Parâmetro | Valor |
|---------------|--------|
| $\mu_{H,max}$ | 0,9598 |
| $\mu_{A,max}$ | 1,0000 |
| b_H | 1,0000 |
| λ | 1,0000 |
| $f_{desp,XA}$ | 0,1643 |
| K_S | 0,8514 |

A Tabela 3.21 apresenta a matriz de correlação dos parâmetros estimados no reator 2. De maneira geral, foi obtida uma alta correlação entre o coeficiente de saturação da matéria orgânica e a taxa máxima de crescimento heterotrófico específica; entre o fator de correção do desprendimento e a taxa máxima de crescimento autotrófico específica; e do coeficiente de desprendimento com o coeficiente de decaimento heterotrófico. Os demais parâmetros apresentaram baixa ou moderada correlação.

Tabela 3.21 – Matriz de correlação para os parâmetros estimados no reator 2

| | $\mu_{H,max}$ | $\mu_{A,max}$ | b_H | λ | $f_{desp,XA}$ | K_S |
|---------------|---------------|---------------|-------|-----------|---------------|-------|
| $\mu_{H,max}$ | 1 | -0,06 | -0,16 | 0,10 | -0,08 | 0,99 |
| $\mu_{A,max}$ | | 1 | 0,30 | -0,42 | 0,90 | -0,07 |
| b_H | | | 1 | -0,84 | 0,31 | -0,23 |
| λ | | | | 1 | -0,43 | 0,14 |
| $f_{desp,XA}$ | | | | | 1 | -0,09 |
| K_S | | | | | | 1 |

As Tabelas 3.22 e 3.23 apresentam os coeficientes de determinação e a significância das variáveis avaliadas pelo modelo. Todas as significâncias foram próximas de 1 e os coeficientes de determinação apresentaram valores satisfatórios.

Tabela 3.22 – Coeficientes de determinação das variáveis analisadas (reator 2)

| Parâmetro | Valor |
|---------------------|--------|
| $S_s^{efluente}$ | 0,6928 |
| $S_{NH}^{efluente}$ | 0,8768 |
| SVA | 0,7663 |
| f_A | 0,9684 |

Tabela 3.23 – Grau de significância das variáveis ajustadas (reator 2)

| Parâmetro | Valor |
|---------------------|--------|
| $S_s^{efluente}$ | 0,9885 |
| $S_{NH}^{efluente}$ | 0,9999 |
| SVA | 0,9968 |
| f_A | 0,9993 |

3.4 – Conclusões Parciais

O modelo proposto para MBBR, baseado no trabalho de NOGUEIRA (2013), incluiu o processo de decaimento usando o conceito de “morte/regeneração” fundamentado em observações das frações de bactérias em diferentes condições operacionais.

O modelo foi inserido para um biofilme contendo como fração ativa de bactérias autotróficas e heterotróficas. Porém, o equacionamento apresentado neste trabalho pode ser expandido para a inserção de diferentes grupos bacterianos e processos bioquímicos.

Diferentes metodologias numéricas foram avaliadas para a discretização espacial das derivadas e integrais que estão inseridas no modelo. A aproximação polinomial em elementos finitos para uma malha não uniforme foi escolhida para todas as simulações do trabalho devido à convergência atingida e ao menor custo computacional.

Diversas simulações teóricas foram realizadas de maneira a verificar o comportamento do modelo. Com estas simulações verificou-se a coerência do modelo proposto com os efeitos verificados experimentalmente.

O modelo foi calibrado para dois diferentes experimentos de longa duração. Para o reator 1, operando em condições autotróficas, algumas divergências dos resultados simulados com o modelo foram encontrados, que se acredita ser influência de outras variáveis, como, provavelmente, o pH. Para o reator 2, operando com a presença de matéria orgânica e nitrogênio amoniacal, tais discrepâncias não foram encontradas. De maneira geral, em ambos os reatores estudados o modelo foi capaz de prever as tendências dos experimentos e foi obtido um ajuste razoável com os dados experimentais. Os parâmetros estimados estavam dentro da faixa descrita na literatura, apenas a taxa máxima de crescimento heterotrófico que apresentou um valor um pouco menor, mas ainda coerente.

A quantificação dos grupos bacterianos dentro do biofilme, que motivou a modificação no modelo, apresentou um resultado satisfatório através da comparação do resultado simulado com o encontrado experimentalmente.

CAPÍTULO IV

4- Influência da Transferência de Massa Externa e da Intensidade de Mistura

4.1 - Introdução

Em processos com biofilme, os substratos são transportados da fase líquida para o biofilme, onde difundem e são consumidos pelas bactérias, como representado na Figura 4.1. O transporte dos substratos para o biofilme tem um papel importante (RUSTEN *et al.*, 2006), sendo o desempenho do reator controlado tanto pela taxa de consumo quanto pelo transporte dos substratos (RASMUSSEN e LEWANDOWSKI, 1998). Antes de atingir o biofilme, os poluentes passam através de uma camada de resistência à transferência de massa e, dentro do biofilme, são transportados por difusão devido ao gradiente de concentração gerado pelo seu consumo.

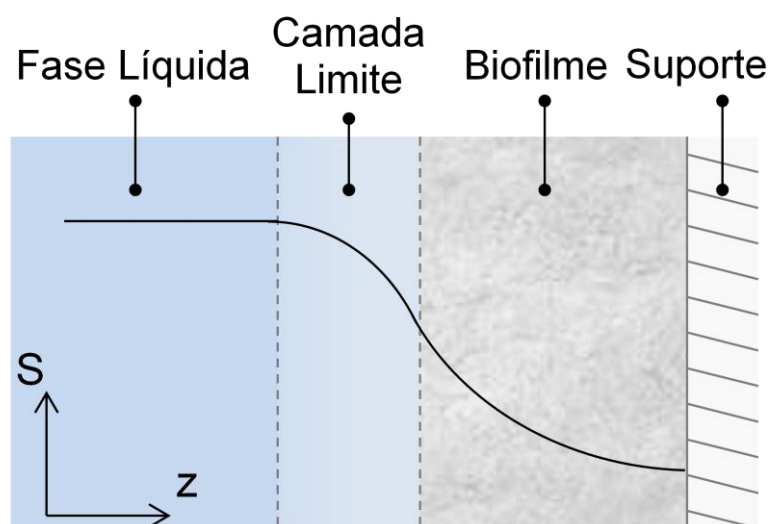


Figura 4.1 - Diagrama esquemático do transporte de substratos em processos com biofilme, baseado em WÄSCHE *et al.* (2002).

A camada de resistência à transferência de massa externa é geralmente descrita como um filme estagnado (camada limite, Figura 4.1) entre a fase líquida e a superfície

do biofilme onde todos os processos de transferência de massa externa estão incluídos (BEYENAL e TANYOLAÇ, 1998). Um importante fator que afeta a transferência de massa externa para o biofilme é a intensidade de mistura dentro do reator (CHEN *et al.*, 2006; KUGAPRASATHAM *et al.*, 1992). Altas intensidades de mistura aumentam o coeficiente de transferência de massa externa ocasionando um aumento na taxa de transferência de massa e uma melhora no desempenho de remoção dos poluentes (WANNER *et al.*, 2006).

Diversos trabalhos utilizaram medidas com microssensores para a determinação do coeficiente de transferência de massa externa em diferentes processos com biofilme (BOESSMANN *et al.*, 2004; WÄSCHE *et al.*, 2002; RASMUSSEN e LEWANDOWSKI, 1998; STOODLEY *et al.*, 1997; ZHANG e BISHOP, 1994). O uso de microssensores fornece o perfil de oxigênio ao longo e na região próxima ao biofilme, o que torna possível a determinação dos coeficientes de transferência de massa (RASMUSSEN e LEWANDOWSKI, 1998). Medidas utilizando microssensores em suportes de MBBR requerem a fixação dos suportes móveis em uma câmara de fluxo, que acarreta em influência na camada de transferência de massa externa, tornando as medições não representativas.

Apesar do uso crescente de MBBR, há poucos estudos relativos ao efeito da transferência de massa externa e todos, salvo melhor juízo, em sistemas nitrificantes. HEM *et al.* (1994) encontraram uma cinética de nitrificação aproximadamente linear para consumo de oxigênio quando este era o substrato limitante. Uma vez que as concentrações estudadas foram acima dos valores das constantes de meia saturação, isto poderia apenas ser explicado por uma forte influência da transferência de massa externa nestes sistemas. GAPES e KELLER (2009) estudaram a influência de dois tipos de suportes (Kaldnes K1, Natrix C10/10) sob duas condições de crescimento. Diferenças nos valores dos coeficientes de transferência de massa externa foram observadas para biofilmes crescendo sob diferentes cargas de amônio. Na condição de maior carga, a superfície mais heterogênea do biofilme resultou em maiores coeficientes de transferência de massa. MAŠIC *et al.* (2010) usando o suporte BiofilmChip P mediu o perfil de oxigênio usando microssensores, sendo que essas medidas mostraram o forte decréscimo na concentração de oxigênio dentro da camada limite.

Neste capítulo, um novo método para determinação *in-situ* dos coeficientes de transferência de massa externa em sistemas MBBR é apresentado. O método é aplicado

CAPÍTULO IV - INFLUÊNCIA DA TRANSFERÊNCIA DE MASSA EXTERNA E DA INTENSIDADE DE MISTURA

na mesma configuração do reator no qual os biofilmes são formados durante a sua operação normal. Além disso, esta metodologia é também capaz de avaliar o efeito da intensidade de mistura na resistência à transferência de massa externa e consequentemente na conversão de substratos por sistemas MBBR. O sistema estudado foi operado para a remoção de matéria orgânica e de nitrogênio amoniacal simultaneamente, a fim de permitir a comparação dos efeitos da camada de resistência à transferência de massa em ambos os processos.

4.2 - Material e Métodos

4.2.1 - Sistema Reacional

Os experimentos foram realizados em um reator de leito móvel com biofilme em escala laboratorial (Figura 4.2) operando em modo contínuo para remover matéria orgânica e nitrogênio amoniacal. Os suportes AnoxKaldnes[®] K1 foram utilizados para o crescimento do biofilme. Estes suportes são fabricados em polietileno (massa específica $0,95 \text{ g cm}^{-3}$) e têm uma área superficial de $500 \text{ m}^2 \text{ m}^{-3}$ (ou $0,00049 \text{ m}^2 \text{ suporte}^{-1}$) (GAPES e KELLER, 2009). O volume útil do reator era de 2 L e foi operado em um tempo de residência de 2h com cerca de 815 suportes (aproximadamente 40% de enchimento).



Figura 4.2 - Sistema MBBR utilizado neste estudo.

CAPÍTULO IV - INFLUÊNCIA DA TRANSFERÊNCIA DE MASSA EXTERNA E DA INTENSIDADE DE MISTURA

Antes do início dos experimentos para a determinação da influência da transferência de massa externa, o reator já estava sendo operado durante alguns meses com o meio sintético detalhado na Tabela 4.1. Este tempo de residência foi utilizado para reduzir a contribuição da biomassa suspensa no desempenho do reator. O pH foi mantido em valor aproximado de 7,5 usando solução tampão de fósforo. A temperatura do reator foi mantida em 20°C através da camisa no reator e o oxigênio dissolvido foi mantido em valor próximo a 5 mg L⁻¹ usando um controlador de fluxo de ar que foi ajustado em cerca de 1 L min⁻¹. Análises de nitrogênio amoniacal, nitrato, nitrito e DQO foram realizadas três vezes por semana usando kits comerciais (Hach Lange, Alemanha) para verificar a eficiência do reator.

Tabela 4.1 - Composição do afluente

| Substância | Valor | Unidade |
|--|--------|--------------------|
| Ácido Acético (CH ₃ COOH) | 80,80 | mg L ⁻¹ |
| NH ₄ Cl | 66,60 | mg L ⁻¹ |
| NaHCO ₃ | 64,80 | mg L ⁻¹ |
| NaH ₂ PO ₄ .7H ₂ O | 305,37 | mg L ⁻¹ |
| KH ₂ PO ₄ | 9,05 | mg L ⁻¹ |
| MgSO ₄ .7H ₂ O | 24,30 | mg L ⁻¹ |
| CaCl ₂ .2H ₂ O | 12,15 | mg L ⁻¹ |
| NaOH | 22,28 | mg L ⁻¹ |
| Solução de micronutrientes (VISHNIAC e SANTER, 1957) | 0,08 | mL L ⁻¹ |

4.2.2 - Experimentos para análise de transferência de massa externa

Os experimentos para determinar a influência da transferência de massa externa no desempenho do reator foram realizados diretamente nele, para que os testes fossem efetuados nas mesmas condições hidrodinâmicas e geometria do reator onde a operação foi realizada. Nestes experimentos, a intensidade de mistura dentro do reator foi aumentada até que nenhum efeito fosse observado nas taxas de remoção dos poluentes, como pode ser visualizado na Figura 4.3. A taxa de aeração, além de ser responsável pela agitação do líquido e dos suportes dentro do reator fornece o oxigênio necessário

para o metabolismo celular. Uma vez que nenhuma agitação mecânica foi usada neste sistema aeróbio, a intensidade de mistura foi avaliada pela vazão de gases ($L \text{ min}^{-1}$) dividida pelo volume de líquido no reator (L), grandeza esta denominada vvm (volume de gás por volume de líquido por minuto). A vazão de gases dividida pela seção transversal do reator (no caso, $116,5 \text{ cm}^2$) também poderia ser usada para avaliar a intensidade de mistura, através da velocidade superficial do gás. A vazão de gás foi composta por uma corrente de ar e outra de nitrogênio gasoso, que foram combinadas a fim de obter uma constante e desejada concentração de oxigênio dissolvido em todos os experimentos.

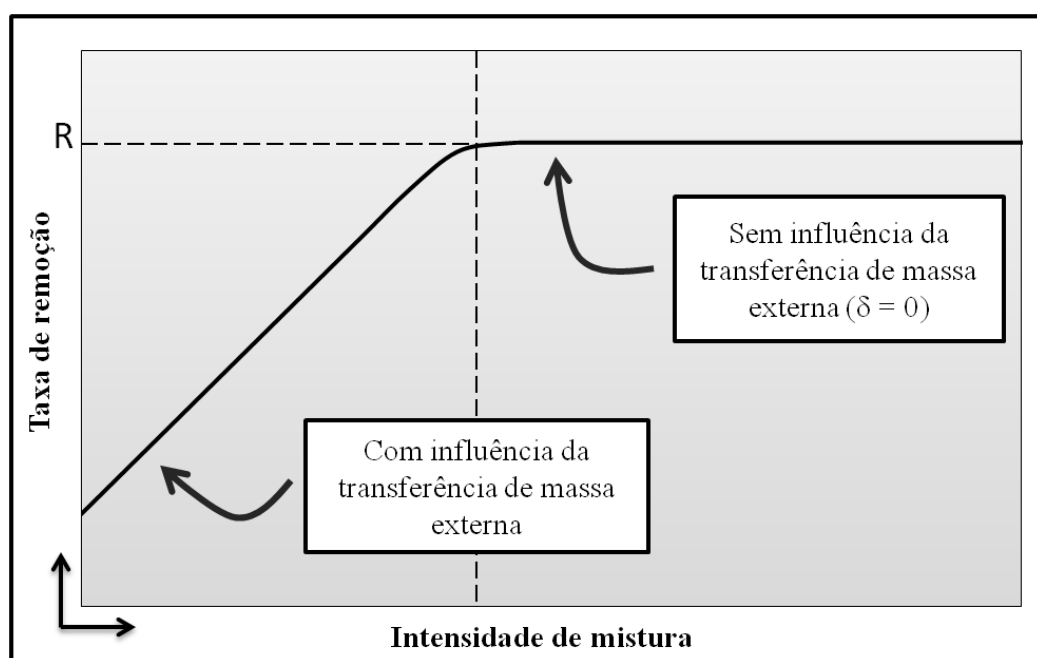


Figura 4.3 - Esquema da taxa de remoção de substratos como uma função da intensidade de mistura dentro do reator.

A fim de avaliar a influência da transferência de massa externa na remoção de matéria orgânica desconsiderando os efeitos na remoção de amônio, e vice-versa, experimentos independentes foram realizados em modo batelada. Para isto, antes de cada experimento, o sobrenadante foi removido e um novo meio foi cuidadosamente adicionado dentro do reator. A composição do meio utilizado para os testes (Tabela 4.2) foi similar daquela usada na operação normal do reator. Nos testes para remoção de matéria orgânica, somente a quantidade necessária de nitrogênio amoniacal para assimilação foi adicionada no meio. Já para os testes para a remoção de nitrogênio

amoniacal, a matéria orgânica não foi adicionada e NaHCO₃ foi adicionado em excesso. O pH e a temperatura foram mantidos no mesmo nível daquele usado na operação normal do reator, ou seja, 7,5 e 20°C, respectivamente.

Tabela 4.2 - Concentração inicial de ácido acético e cloreto de amônio nos experimentos para determinação dos coeficientes de transferência de massa

| Experimentos para remoção de matéria orgânica | | |
|--|--------------|--------------------|
| Substância | Valor | Unidade |
| Ácido Acético (CH ₃ COOH) | 220 | mg L ⁻¹ |
| NH ₄ Cl | 47 | mg L ⁻¹ |
| Experimentos para remoção de nitrogênio amoniacal | | |
| Substância | Valor | Unidade |
| Ácido Acético (CH ₃ COOH) | 0 | mg L ⁻¹ |
| NH ₄ Cl | 95,5 | mg L ⁻¹ |

Cada experimento teve duração de uma hora, com tempo de amostragem de 15 minutos. Análises foram realizadas para nitrogênio amoniacal e matéria orgânica (em termos de DQO). A concentração do nitrogênio amoniacal no sobrenadante foi determinada espectrofotometricamente usando um kit comercial (Hach Lange, Alemanha). A concentração de acetato no sobrenadante foi medida usando cromatografia líquida de alta eficiência (HPLC) e, então, convertida em termos de DQO. Durante os experimentos, o oxigênio dissolvido foi mantido sempre como o substrato limitante para a remoção dos poluentes, sendo a sua concentração medida *online* e mantida em um valor específico.

A taxa de remoção experimental (r^{exp}) para cada experimento foi obtida através da regressão linear do decréscimo dos valores de concentração de nitrogênio amoniacal ou DQO como função do tempo. Como o oxigênio foi o substrato limitante, os fluxos foram definidos como função da sua concentração. O cálculo do fluxo experimental de oxigênio para o biofilme ($J_{O_2}^{exp}$) foi computado pela Equação 4.1, em que $\gamma_{O_2/substrato}$ é a

relação estequiométrica entre o consumo de oxigênio e de substrato, V_{liq} é o volume de líquido dentro do reator e A é a área superficial total dos suportes dentro do reator.

$$J_{O_2}^{exp} = r^{exp} \gamma_{O_2/substrato} \frac{V_{liq}}{A} \quad (4.1)$$

O fluxo de oxigênio na camada limite ($J_{O_2}^{CL}$) pode ser calculado pela Equação 4.2, como uma função da diferença da sua concentração entre a fase líquida ($S_{O_2}^{liq}$) e a superfície do biofilme ($S_{O_2}^{interf}$) e do coeficiente de transferência de massa externa (k_{O_2}). Altos valores de coeficiente indicam baixa resistência à transferência de massa e vice-versa.

$$J_{O_2}^{CL} = k_{O_2} (S_{O_2}^{liq} - S_{O_2}^{interf}) \quad (4.2)$$

O fluxo de substrato na superfície do biofilme ($J_{O_2}^{biof}$) pode também ser estimado quando uma aproximação de zero ordem em relação ao substrato para a conversão no biofilme é usada, de acordo com a Equação 4.3 (HARREMOËS, 1978), em que $D_{O_2}^{biof}$ é a difusão de oxigênio no biofilme, $q_{O_2,max}$ é a taxa máxima específica de conversão do oxigênio e X é a concentração de biomassa no biofilme.

$$J_{O_2}^{biof} = D_{O_2}^{biof} \left. \frac{dS_{O_2}^{biof}}{dz} \right|_{z=L} = \sqrt{2D_{O_2}^{biof} q_{O_2,max} X} \sqrt{S_{O_2}^{interf}} \quad (4.3)$$

A taxa de remoção sem influência da transferência de massa externa (R) foi obtida através da média ponderada pela variância experimental, σ_j^2 , dos experimentos (j) com alta intensidade de mistura (Equação 4.4). Considera-se que nesta condição não há influência da transferência de massa externa, uma vez que a conversão se torna independente da intensidade de mistura.

$$R = \frac{\sum_j r_j^{exp} / \sigma_j^2}{\sum_j 1 / \sigma_j^2} \quad (4.4)$$

Além disso, nesta região dos experimentos, considerando negligenciável a espessura da camada limite e a não acumulação de substrato na superfície do biofilme, os fluxos das Equações 4.1 e 4.3 foram igualados, $J_{O_2}^{exp} = J_{O_2}^{biof}$, e a concentração de oxigênio na superfície do biofilme foi assumida a mesma da fase líquida, $S_{O_2}^{interf} = S_{O_2}^{liq}$, resultando na Equação 4.5.

$$R\gamma_{O_2/substrato} \frac{V_{liq}}{A} = \sqrt{2D_{O_2}^{biof} q_{O_2,max} X} \sqrt{S_{O_2}^{liq}} \quad (4.5)$$

Na região experimental, na qual a influência da transferência de massa foi verificada relevante, considerando que não há acúmulo de substrato na superfície do biofilme, todos os três fluxos das Equações 4.1, 4.2 e 4.3 são iguais. Este critério juntamente com a Equação 4.5 permite o cálculo direto do coeficiente de transferência de massa externa para cada experimento através da Equação 4.6.

$$k_{O_2} = \frac{V_{liq}}{A} \frac{r^{exp} R^2}{R^2 - (r^{exp})^2} \frac{\gamma_{O_2/substrato}}{S_{O_2}^{liq}} \quad (4.6)$$

A espessura da camada limite (δ), usada para avaliar a influência da intensidade de mistura, é definida pela Equação 4.7.

$$\delta = \frac{D_{O_2}^{agua}}{k_{O_2}} \quad (4.7)$$

O uso da metodologia apresentada para determinar o coeficiente de transferência de massa externa requer o conhecimento de apenas um parâmetro biológico para cada substrato ($\gamma_{O_2/substrato}$), o qual equivale a relação estequiométrica entre as conversões de oxigênio e substrato, como também a difusividade do oxigênio na água, para o cálculo da espessura da camada limite. Os parâmetros utilizados neste trabalho foram retirados da literatura e estão descritos na Tabela 4.3. Para a remoção de nitrogênio amoniacal, não foi observada a formação de nitrito nos experimentos e, portanto, foi assumida a oxidação completa para nitrato. Entretanto, caso houvesse o acúmulo de nitrito, isto necessitaria ser considerado no valor do parâmetro estequiométrico.

Tabela 4.3 - Parâmetros biológicos e difusividade

| Parâmetro | Valor | Unidade | Referência |
|---------------------------|-----------------------|-----------------------|------------------------------|
| $\gamma_{O_2/DQO,Het}$ | 0,35 | $gO_2 (gDQO)^{-1}$ | MANNINA <i>et al.</i> (2011) |
| $\gamma_{O_2/N-NH_4,Nit}$ | 4,35 | $gO_2 (gN-NH_4)^{-1}$ | MANNINA <i>et al.</i> (2011) |
| $D_{O_2}^{agua}$ | $1,74 \times 10^{-4}$ | $m^2 d^{-1}$ | GUJER e BOLLER (1986) |

4.2.3 - Influência da relação estequiométrica para a determinação do coeficiente de transferência de massa externa

A relação estequiométrica é o único parâmetro biológico necessário para o procedimento de determinação do coeficiente de transferência de massa externa. Portanto, a sensibilidade do coeficiente de transferência de massa para este parâmetro foi avaliada. A influência da relação estequiométrica entre o consumo de oxigênio e substrato na determinação do coeficiente de transferência de massa externa pode ser inferida pela diferenciação da Equação 4.6, apresentada na Equação 4.8. Como descrita nesta expressão, o impacto da relação estequiométrica é diferente para as diferentes taxas de remoção com influência da resistência à transferência de massa.

$$\frac{d}{d\gamma_{O_2/substrato}}(k_{O_2}) = \frac{V_{liq}}{A} \frac{rR^2}{R^2 - r^2} \frac{1}{S_{O_2}^{liq}} = \frac{V_{liq}}{A} \frac{r}{1 - \left(\frac{r}{R}\right)^2} \frac{1}{S_{O_2}^{liq}} \quad (4.8)$$

4.3 - Resultados e Discussão

4.3.1 - Operação do reator em condições normais

Nesse estudo foi utilizado um reator MBBR em escala laboratorial operando para a remoção simultânea de matéria orgânica e nitrogênio amoniacal. Dois grupos diferentes de bactérias são responsáveis pela remoção destes substratos. Enquanto a matéria orgânica é removida por bactérias heterotróficas, nitrogênio amoniacal é removido por processo de assimilação e, principalmente, por nitrificação, processo este realizado apenas por bactérias autotróficas. A taxa do processo de nitrificação é caracterizada pela soma das taxas de produção de nitrito (N-NO₂⁻) e nitrato (N-NO₃⁻).

Sob as condições normais de operação, todo o acetato e cerca de 64% do nitrogênio amoniacal foram removidos pelo sistema MBBR. A taxa de conversão específica média para nitrogênio amoniacal e nitrificação foram 0,68 g N-NH₄ m⁻² d⁻¹ e 0,52 g N-(NO₂⁻ + NO₃⁻) m⁻² d⁻¹. Portanto, cerca de 76% do nitrogênio amoniacal foi removido por nitrificação.

Em um sistema onde a nitrificação e a remoção de matéria orgânica ocorrem simultaneamente, bactérias heterotróficas, que consomem matéria orgânica e que apresentam maiores velocidades de crescimento, desfavorecem as bactérias autotróficas, causando uma diminuição na nitrificação (WANNER e GUJER, 1986). Devido à diferença na taxa de crescimento, um biofilme estratificado surge, com bactérias heterotróficas ocupando as porções mais superficiais do biofilme. Portanto, a estrutura estratificada acarreta em um problema para as bactérias nitrificantes uma vez que elas se tornam mais afetadas pela limitação difusional do oxigênio dentro do biofilme (VAN LOOSDRECHT *et al.*, 1995; ZHANG *et al.*, 1994).

A taxa específica de remoção de nitrogênio amoniacal obtida poderia ser aumentada através da diminuição das cargas orgânicas. HEM *et al.* (1994) reportou, para uma concentração de oxigênio dissolvido de 5 mg L⁻¹ e 15°C, uma diminuição da nitrificação até valores insignificantes quando a carga orgânica foi aumentada para valores maiores do que 5 gDBO m⁻² d⁻¹. A taxa de nitrificação encontrada neste presente estudo, 0,52 g N-(NO₂⁻ + NO₃⁻) m⁻² d⁻¹ para uma carga orgânica de 4,8 gDQO m⁻² d⁻¹, foi maior do que a reportada por HEM *et al.* (1994), o que provavelmente se deve a maior temperatura de operação, 20°C no presente estudo.

4.3.2 - Experimentos para a avaliação da transferência de massa externa

4.3.2.1 - Remoção de nitrogênio amoniacal

Os experimentos em batelada para determinar o coeficiente de transferência de massa foram realizados para diferentes condições de intensidade de mistura. Com a mistura de ar com nitrogênio gasoso, foi possível modificar a intensidade de mistura, através da modificação das vazões de gases, sem modificar a concentração de oxigênio dissolvido, que foi mantida constante em todos os experimentos. A concentração de oxigênio dissolvido de 5 mg L^{-1} foi escolhida, uma vez que esta era a mesma concentração na operação normal do reator. Os resultados de três dos experimentos para a remoção de nitrogênio amoniacal estão ilustrados na Figura 4.4. A partir destes experimentos é possível observar o aumento da taxa de remoção com o aumento da vazão de gases, ou seja, da intensidade de mistura. As taxas de remoção foram estimadas através de uma regressão linear das medidas experimentais.

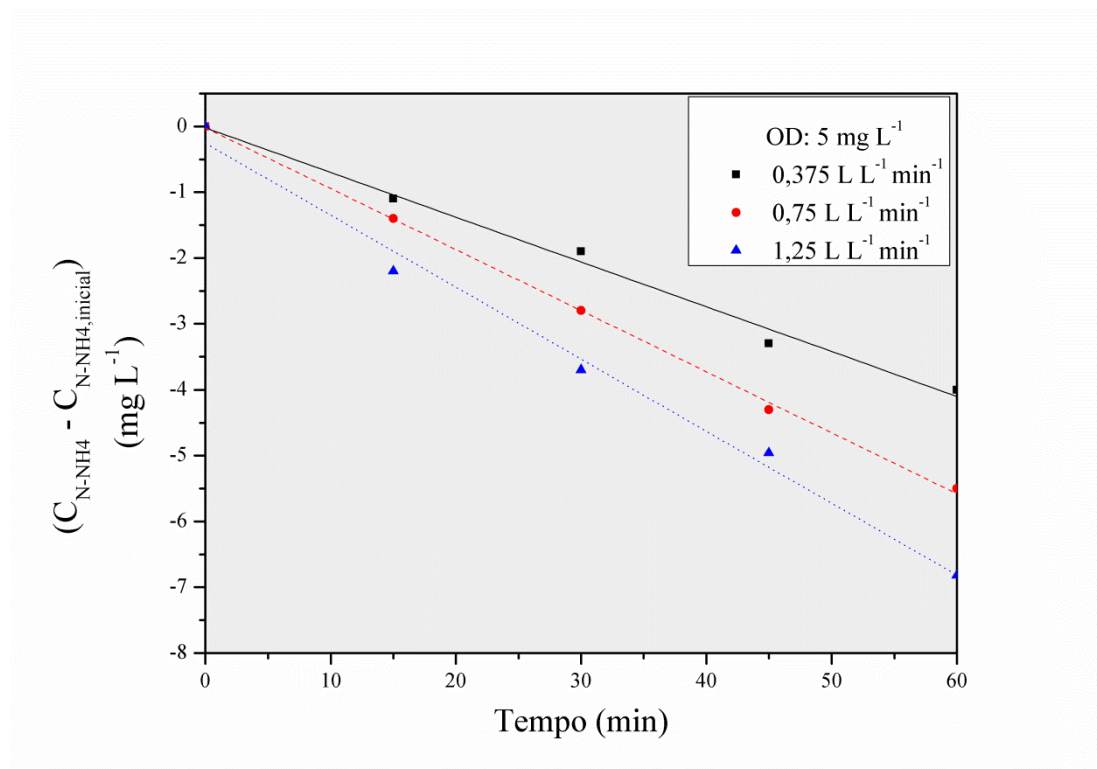


Figura 4.4 - Concentrações de nitrogênio amoniacal, subtraídas da concentração inicial, durante três experimentos com diferentes intensidades de mistura e regressões lineares (linha sólida - $0,375 \text{ L L}^{-1} \text{ min}^{-1}$; linha tracejada - $0,75 \text{ L L}^{-1} \text{ min}^{-1}$; linha pontilhada - $1,25 \text{ L L}^{-1} \text{ min}^{-1}$).

A taxa de remoção de nitrogênio amoniacal aumentou com o aumento das vazões de gases até atingir um patamar máximo (Figura 4.5). A taxa de intensidade de mistura de 1 vvm (equivalente à vazão de ar de 2 L min^{-1}) separa o comportamento da taxa de remoção de nitrogênio amoniacal em duas regiões distintas: abaixo deste valor ocorreu um aumento acompanhando o aumento da intensidade de mistura; e acima deste, a taxa de remoção de amônio estabilizou em um valor constante. Comparando os valores das taxas de remoção dentro da faixa estudada nestes experimentos, a diferença entre a taxa de remoção mínima e máxima foi de 40%.

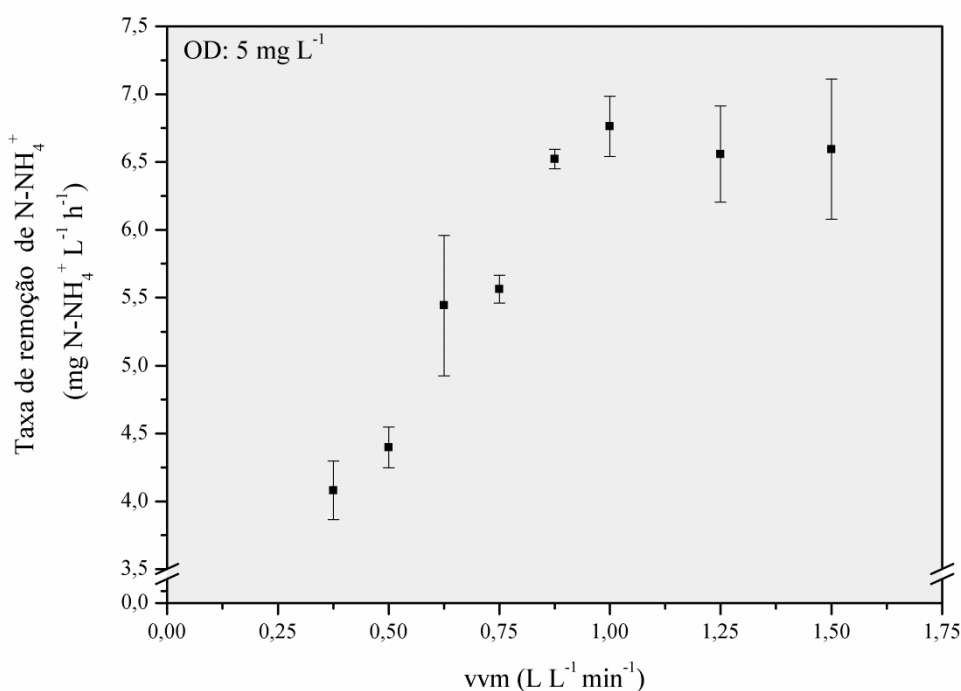


Figura 4.5 - Taxas de remoção de nitrogênio amoniacal no reator MBBR como função da intensidade de mistura em uma concentração de oxigênio dissolvido de 5 mg L^{-1} .

A influência da concentração de oxigênio dissolvido, como substrato limitante, no sistema MBBR foi verificada em baixa intensidade de mistura, 0,25 vvm, descrita na Figura 4.6. Observa-se um aumento da taxa de remoção de nitrogênio amoniacal com o aumento da concentração de oxigênio dissolvido. Uma vez que a intensidade de mistura manteve-se constante nestes experimentos, isto pode ser explicado pela limitação de transferência de massa interna no biofilme, ou seja, com o aumento da concentração de

oxigênio dissolvido na fase líquida, maior é a profundidade de penetração dentro do biofilme e, conseqüentemente, maior é a sua espessura ativa. Observação similar foi encontrada no sistema MBBR nitrificante estudado por GAPES e KELLER (2009).

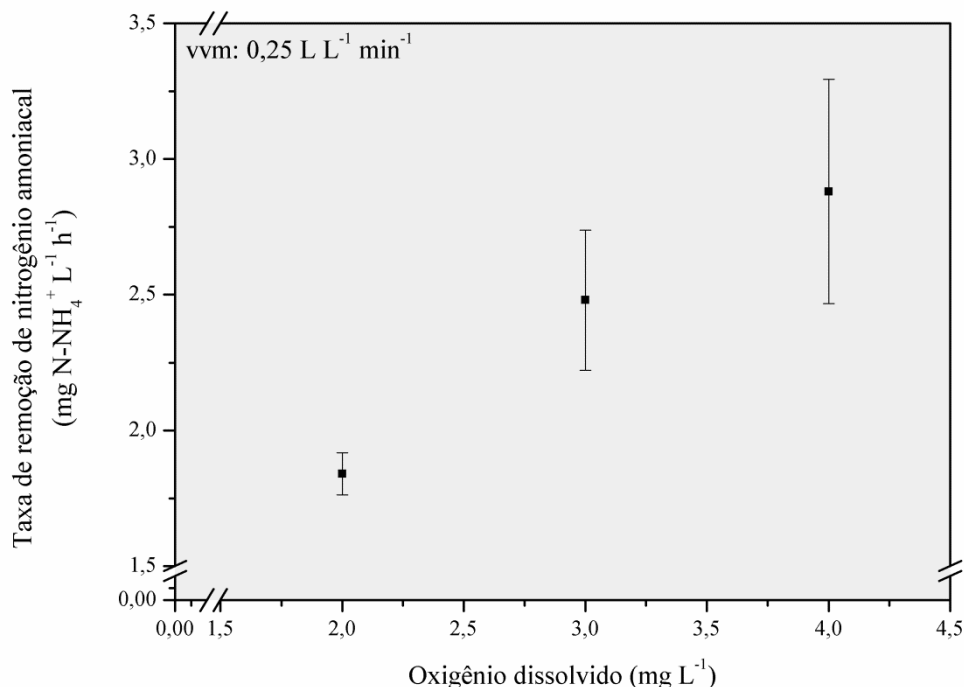


Figura 4.6 - Taxas de remoção de nitrogênio amoniacal no reator MBBR como função da concentração de oxigênio dissolvido em uma intensidade de mistura de 0,25 vvm.

4.3.2.2 - Remoção de matéria orgânica

As taxas de remoção de matéria orgânica foram estimadas do mesmo modo como descrito para as taxas de remoção de nitrogênio amoniacal. Inicialmente, os experimentos foram realizados em concentração de oxigênio dissolvido de 5 mg L⁻¹ (Figura 4.7-a). Entretanto para alcançar tal valor de concentração de oxigênio dissolvido, altas taxas de intensidade de mistura foram necessárias (acima de 1 vvm). Nesta faixa nenhum impacto na conversão foi observado, indicando que a transferência de massa externa não estava limitando a conversão. As altas taxas de aeração, entretanto, pareceram ocasionar algum desprendimento do biofilme em alguns

experimentos, causando um pequeno aumento na taxa de remoção, como observado no experimento realizado a 1,5 vvm.

Para avaliar a influência da transferência de massa externa para a remoção de matéria orgânica, experimentos foram realizados em uma concentração de oxigênio dissolvido menor, 3 mg L⁻¹ (Figura 4.7-b). Assim como nos experimentos para a remoção de nitrogênio amoniacal, um aumento na taxa de remoção de matéria orgânica foi observado até atingir um valor máximo em intensidades de mistura de 1 vvm e maiores. A maior taxa de remoção observada em 1,5 vvm aparenta ser ocasionada por algum desprendimento do biofilme a partir dos suportes. Através da comparação dos valores de taxas de remoção observados, uma diferença de cerca de 27% foi encontrada entre a menor e maior taxa de remoção, sem influência da resistência à transferência de massa externa.

A concentração de oxigênio apresentou uma influência nas taxas de conversão com negligenciável limitação da transferência de massa externa (Tabela 4.4). Isto indica, sob estas condições, que a transferência de massa interna ainda estava limitando a conversão. A baixa taxa de conversão de oxigênio sob condições nitrificantes comparadas com as condições para remoção de matéria orgânica indica que, para as condições nitrificantes, a conversão foi limitada pela quantidade de biomassa nitrificante.

Comparando as taxas de remoção de matéria orgânica sem influência da transferência de massa externa, um aumento foi observado com a modificação da concentração de oxigênio dissolvido de 3 para 5 mg L⁻¹. Isto pode ser explicado, assim como para os experimentos realizados em diferentes concentrações de oxigênio dissolvido para a remoção de nitrogênio amoniacal, devido a uma maior profundidade de penetração de oxigênio dentro do biofilme.

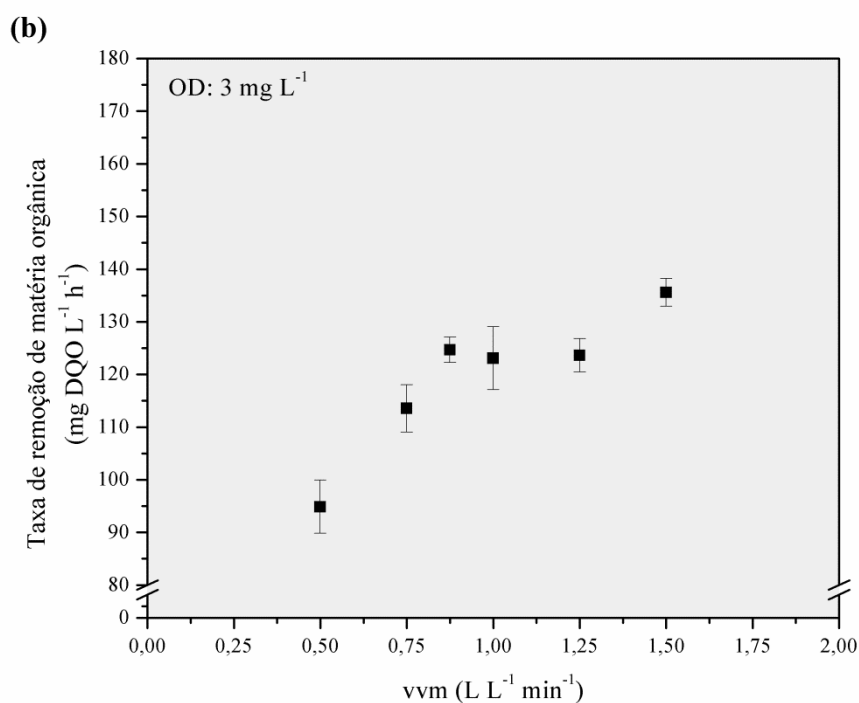
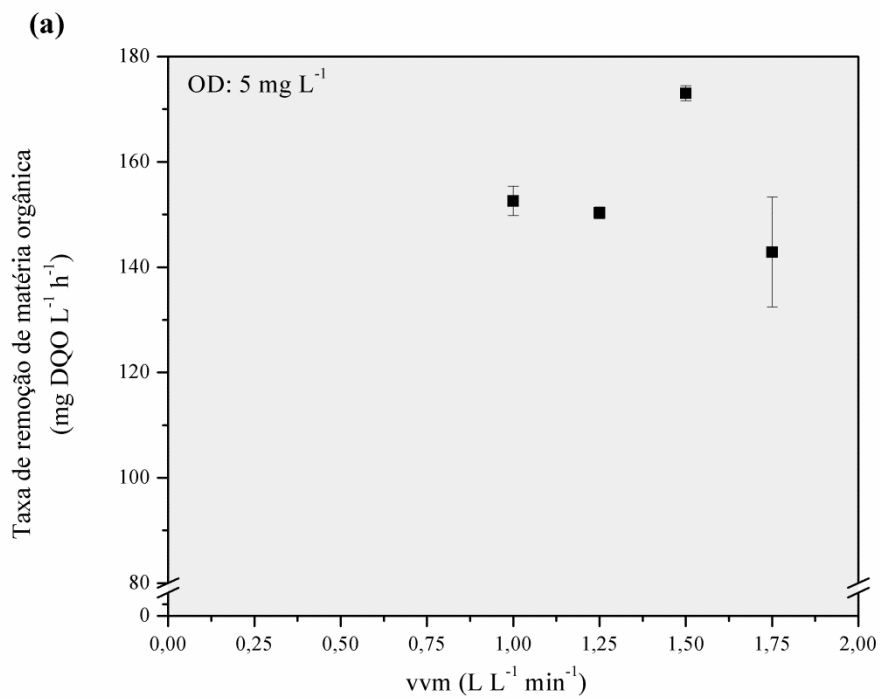


Figura 4.7 - Taxas de remoção de matéria orgânica no reator MBBR como função da intensidade de mistura em concentração de oxigênio dissolvido de (a) 5 mg L⁻¹ e (b) 3mg L⁻¹.

Tabela 4.4 - Taxas de remoção encontradas sob as condições onde a transferência de massa externa era negligenciável

| Experimento | Taxa volumétrica (R) | Unidade |
|---|--------------------------|--|
| N-NH ₄ (OD: 5 mg L ⁻¹) | 6,7±0,2 | mg N-NH ₄ L ⁻¹ h ⁻¹ |
| | 29,1±0,8 | mg O ₂ L ⁻¹ h ⁻¹ |
| DQO (OD: 5 mg L ⁻¹) | 158,1±0,8 | mg DQO L ⁻¹ h ⁻¹ |
| | 55,3±0,3 | mg O ₂ L ⁻¹ h ⁻¹ |
| DQO (OD: 3 mg L ⁻¹) | 129,9±2,0 | mg DQO L ⁻¹ h ⁻¹ |
| | 45,5±0,7 | mg O ₂ L ⁻¹ h ⁻¹ |

Para a remoção de nitrogênio amoniacal (OD: 5 mg L⁻¹) e matéria orgânica (OD: 3 mg L⁻¹), um aumento da taxa de remoção com a intensidade de mistura foi observado (Figuras 4.5 e 4.7-b). Uma vez que as outras variáveis foram mantidas constantes, este aumento é atribuído à diminuição da espessura da camada limite ou aumento do coeficiente de transferência de massa externa. Isto está em conformidade com a expectativa de que a intensidade de mistura é um aspecto relevante que afeta a transferência de massa externa (CHEN *et al.*, 2006; KUGAPRASATHAM *et al.*, 1992). Apesar do uso comum de altas intensidades de mistura, os reatores MBBR são, em geral, mais suscetíveis à resistência à transferência de massa externa, uma vez que a maior parte do biofilme localiza-se na porção interna protegida dos suportes móveis (RUSTEN *et al.*, 2006). Isto faz com que a turbulência da fase líquida seja fortemente amortecida perto da superfície do biofilme dentro dos suportes.

A forte influência da transferência de massa neste sistema é revelada pela diferença das taxas de remoção observadas dentro das faixas de intensidade de mistura avaliadas (40% e 27% para as remoções de nitrogênio amoniacal e matéria orgânica, respectivamente). Nestes experimentos, as taxas de remoção foram influenciadas pela intensidade de mistura até 1 vvm (a operação normal do reator foi realizada a 0,5 vvm). Acima desta intensidade de mistura, nenhum aumento na taxa de conversão foi observado. A estabilização da taxa de remoção em altas intensidades de mistura indica que a transferência de massa externa não está mais limitando a conversão nestas condições.

4.3.3 - Influência da intensidade de mistura

A partir dos dados experimentais obtidos neste estudo, os coeficientes de transferência de massa e as respectivas espessuras da camada limite para as diferentes intensidades de mistura foram estimados pelo método descrito na Seção 4.2.2. Os resultados forneceram valores distintos de coeficientes para as remoções de matéria orgânica e nitrogênio amoniacal. Os valores dos coeficientes nas faixas estudadas foram 0,7 - 13,5 e 2,9 - 22,4 m d^{-1} para a remoção de nitrogênio amoniacal e matéria orgânica, respectivamente. Ainda que os valores tenham a mesma ordem de grandeza, os coeficientes de transferência externa foram sempre maiores nos experimentos para remoção de matéria orgânica. Em outras palavras, os valores da espessura de camada limite determinados foram sempre maiores nos experimentos para remoção de nitrogênio amoniacal (12,9 - 256,6 μm) do que nos experimentos para remoção de matéria orgânica (7,8 - 61,1 μm).

Isto pode ser explicado pela distribuição de bactérias dentro do biofilme. Como explicado anteriormente, a remoção de nitrogênio amoniacal, mais especificamente a nitrificação, e de matéria orgânica são processos realizados por diferentes grupos bacterianos, os quais podem estar predominantemente localizados em diferentes profundidades do biofilme, com as bactérias nitrificantes crescendo em porções mais profundas. Uma vez que esta metodologia faz uso de um modelo de biofilme homogêneo, os aspectos de estratificação do biofilme não são considerados, o que reflete diretamente na determinação de um coeficiente de transferência de massa externa aparente para a remoção de nitrogênio amoniacal. De fato, este coeficiente é afetado pela existência de uma camada mais superficial de heterotróficas, que produzem uma resistência extra à transferência de massa.

A influência da intensidade de mistura na espessura da camada limite estimada é apresentada na Figura 4.8. As curvas obtidas revelam uma tendência aproximadamente linear de decréscimo da espessura da camada limite com a intensidade de mistura e, também, maior influência desta para a taxa de remoção de nitrogênio amoniacal (observe a diferença de inclinações nas curvas). Outro importante detalhe é que, embora o decréscimo da camada limite seja diferente, a mesma intensidade de mistura é observada onde a resistência à transferência de massa torna-se negligenciável (cerca de 0,91 vvm).

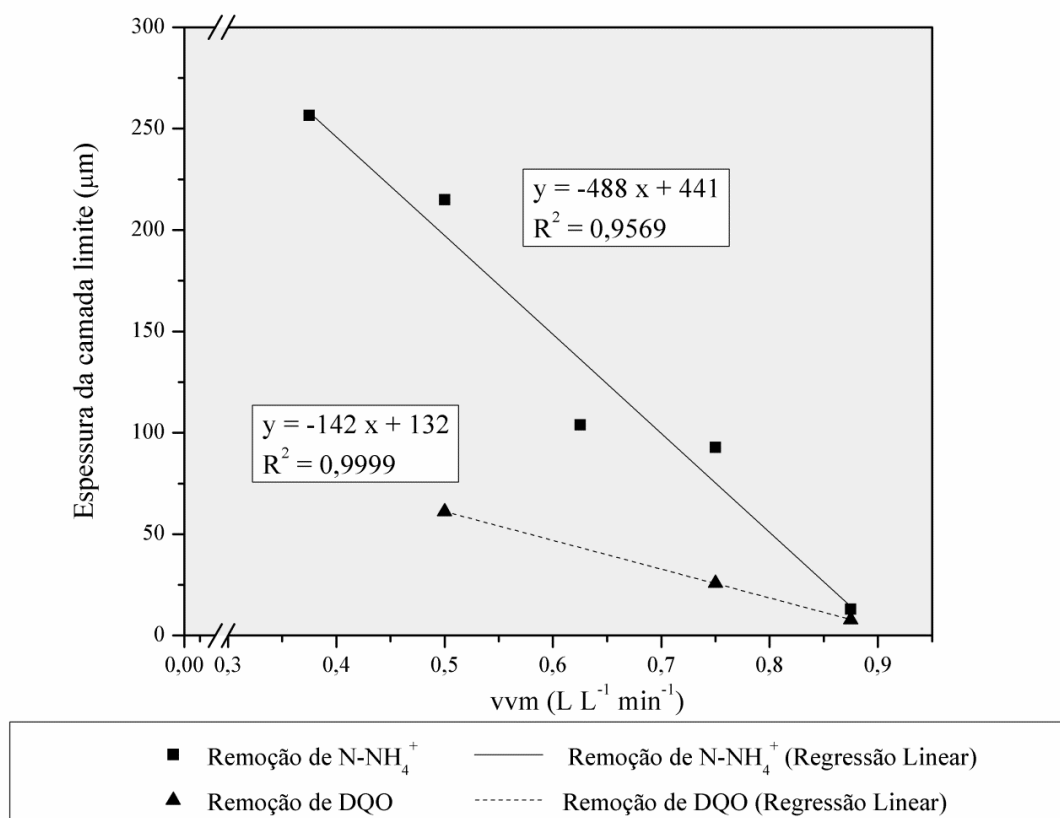


Figura 4.8 - Espessura de camada limite como função de vvm para remoção de nitrogênio amoniacal (OD : 5 mg L⁻¹) e matéria orgânica (OD : 3mg L⁻¹).

Estudando um sistema MBBR nitrificante, HEM *et al.* (1994) encontraram uma função de primeira ordem da taxa de nitrificação em relação à concentração de oxigênio, o que indica a influência da transferência de massa externa neste sistema. Coeficientes de transferência de massa externa de 1,2 e 1,3 m d⁻¹ foram encontrados para biofilmes aclimatados sob limitação de oxigênio e nitrogênio amoniacal, respectivamente. GAPES e KELLER (2009), em um sistema nitrificante encontraram coeficientes de transferência de massa externa de 3,34 e 1,10 m d⁻¹ para cargas altas e baixas de nitrogênio amoniacal, respectivamente. O maior valor foi explicado devido a uma maior heterogeneidade da superfície do biofilme (decorrente de uma maior carga), o que tem um efeito positivo na transferência de massa externa. MAŠIĆ *et al.* (2010), em um sistema MBBR nitrificante, encontraram uma espessura de camada limite na faixa de 40-85 µm (3,2 - 1,5 m d⁻¹). Todos estes resultados em sistemas MBBR estão em concordância com os valores determinados pela presente metodologia.

SIEGRIST e GUJER (1987), estudando um filtro de percolação, encontraram um coeficiente de transferência de massa externa de 2 m d^{-1} , um valor similar com o encontrado em MBBR. NICOLELLA *et al.* (1998), trabalhando com um reator *airlift*, um sistema com alta intensidade de mistura, estimaram este coeficiente em cerca de 10 m d^{-1} para um intervalo de 0,3 - 3 vvm. A intensidade de mistura em sistemas MBBR é claramente maior do que em filtros de percolação e similar ou um pouco menor do que em reatores *airlift*. A transferência de massa externa é, no entanto, comparável com filtros de percolação, uma vez que o biofilme encontra-se majoritariamente presente na superfície protegida (interna) dos suportes. De outro modo, quando a intensidade de mistura é aumentada em reatores MBBR, os coeficientes de transferência de massa externa podem atingir valores similares àqueles determinados em reatores *airlift*. Uma comparação entre os coeficientes encontrados neste trabalho e aqueles em reatores *airlift* (NICOLELLA *et al.*, 1998) é apresentada na Figura 4.9. Lembrando que o coeficiente de transferência de massa é inversamente proporcional à espessura da camada limite, com tendência ao infinito quando esta tende à zero.

Como visto, a taxa de transferência de massa externa, no caso de sistemas MBBR, e baixas intensidades de mistura podem penalizar severamente as taxas de remoção obtidas. Consequentemente, o conhecimento desta influência é fundamental para o projeto e operação ótima destes sistemas.

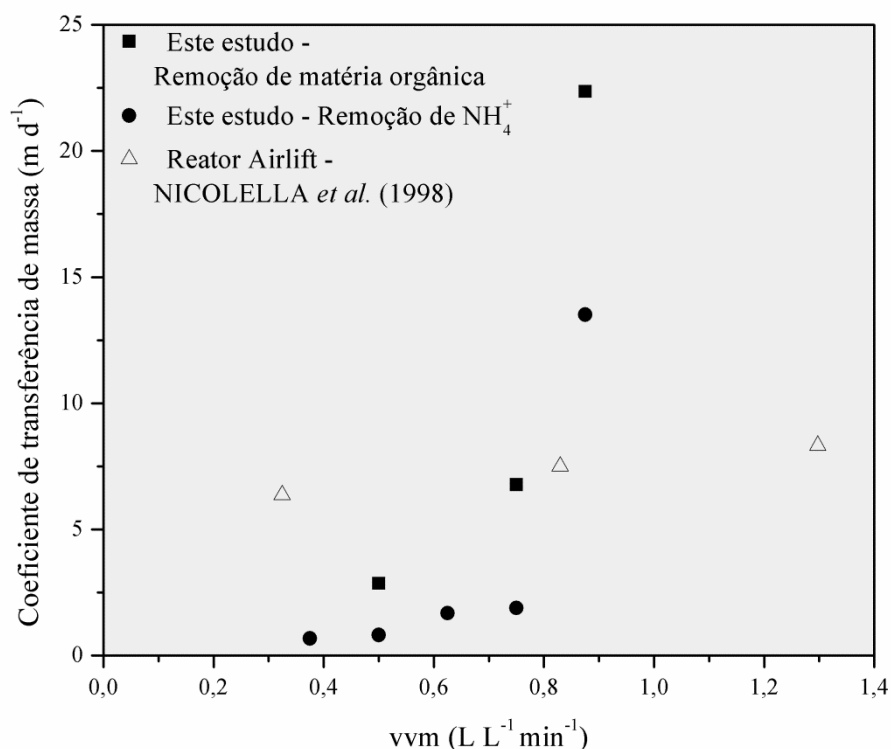


Figura 4.9 - Comparação entre os coeficientes de transferência de massa encontrados neste estudo e aqueles determinados em reatores *airlift* (Nicolella et al., 1998) como função de vvm.

4.3.4 - Comparação da simulação com os resultados experimentais

Comparações entre as medidas experimentais obtidas neste estudo e os resultados do modelo usando o coeficiente de transferência de massa determinado são apresentadas nas Figuras 4.10 e 4.11. Somente os experimentos nos quais a transferência de massa externa foi relevante estão incluídos nas figuras. As concentrações iniciais utilizadas nas simulações são as mesmas medidas nos respectivos experimentos. A maioria dos dados experimentais foi bem descrita pelo modelo. Somente para a intensidade de mistura de 0,625 vvm a simulação subestimou a taxa de remoção de amônio (Figura 4.10). Isto se deve, provavelmente, a um desvio da taxa de remoção de amônio (Figura 4.8) e ao alto erro padrão do valor experimental (Figura 4.5). A boa concordância entre os valores experimentais e os calculados indica a adequação da metodologia proposta para determinar o coeficiente de transferência de massa externa.

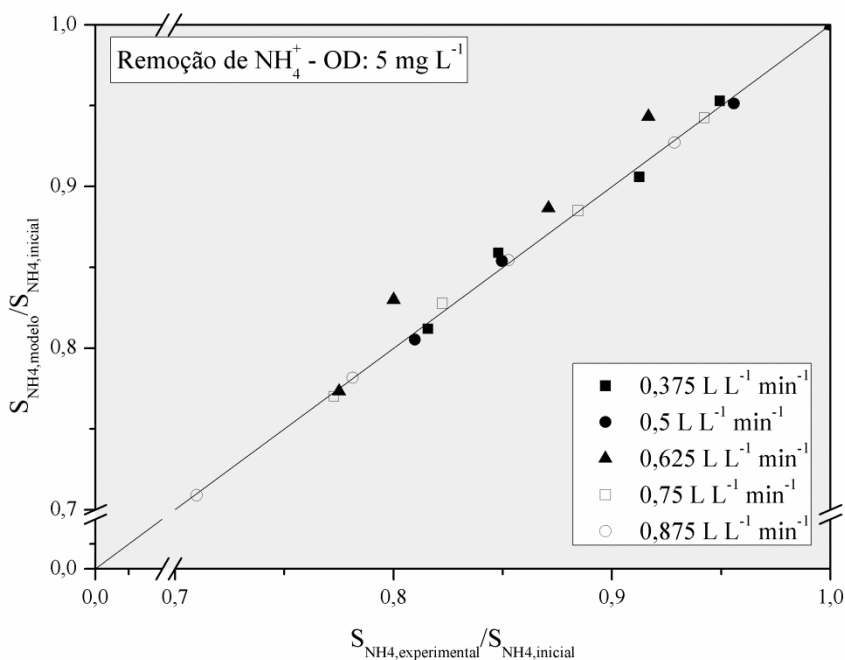


Figura 4.10 - Comparação entre resultados experimentais e simulados para as conversões de nitrogênio amoniacal nos testes para a determinação do coeficiente de transferência de massa externa.

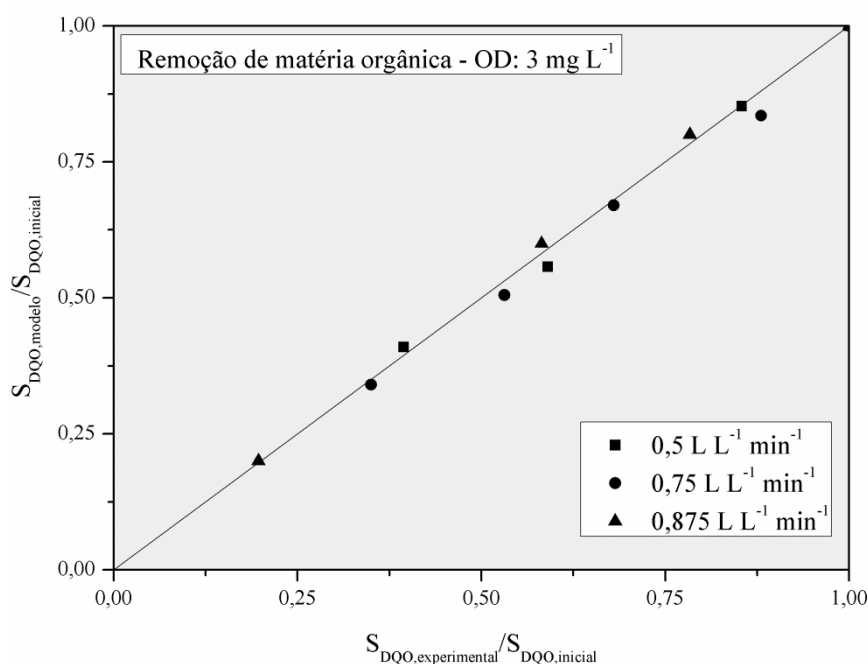


Figura 4.11 - Comparação entre resultados experimentais e simulados para as conversões de matéria orgânica nos testes para a determinação do coeficiente de transferência de massa externa.

4.3.5 - Influência da relação estequiométrica para a determinação do coeficiente de transferência de massa externa

Como pode ser observado na Equação 4.8, a influência da relação estequiométrica na determinação do coeficiente de transferência de massa externa é dependente da taxa de remoção. A Tabela 4.5 apresenta, para as diferentes taxas de remoção obtidas experimentalmente, a sensibilidade da relação estequiométrica na determinação do coeficiente de transferência de massa externa.

Pode-se observar que, para maiores valores de coeficientes de transferência de massa externa, cresce a sensibilidade na sua determinação. Entretanto, esta maior incerteza no coeficiente de transferência de massa externa tem pouca influência nas taxas de remoção estimadas (Figura 4.12), uma vez que o impacto global da transferência de massa externa diminui. Maiores valores de sensibilidade ($dk_{O_2}/d\gamma_{O_2/substrato}$) foram encontrados para a remoção de matéria orgânica, o que provavelmente deve-se aos maiores valores de taxas de remoção.

Tabela 4.5 - Influência das taxas de remoção na sensibilidade do coeficiente de transferência de massa externa em relação ao fator estequiométrico

| Remoção de | r^{exp} (mgSubstrato L ⁻¹ h ⁻¹) | k_{O_2} (m d ⁻¹) | $dk_{O_2}/d\gamma_{O_2/substrato}$ [m d ⁻¹ / (gO ₂ gSubstrato ⁻¹)] |
|------------------------|---|-----------------------------------|---|
| Nitrogênio amoniaco | 4,08 | 0,7 | 0,16 |
| | 4,40 | 0,8 | 0,19 |
| | 5,44 | 1,7 | 0,39 |
| | 5,56 | 1,9 | 0,43 |
| | 6,52 | 13,5 | 3,11 |
| Matéria orgânica | 94,9 | 2,9 | 8,2 |
| | 113,6 | 6,8 | 19,4 |
| | 124,7 | 22,4 | 63,9 |

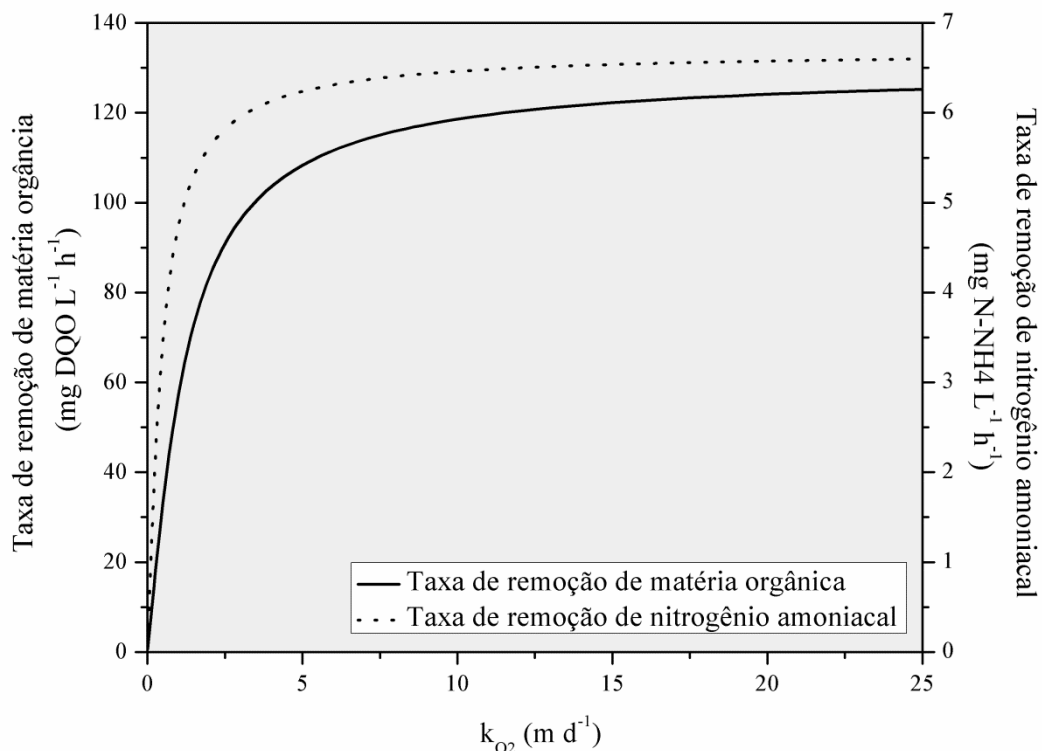


Figura 4.12 – Taxas de remoção de matéria orgânica e nitrogênio amoniacal como uma função do coeficiente de transferência de massa externa.

Os valores do coeficiente de transferência de massa externa como função das relações estequiométricas estão apresentados na Figura 4.13. Foi usada uma menor faixa para a estequiometria da nitrificação uma vez que este parâmetro é mais bem conhecido que a estequiometria da conversão de matéria orgânica. Dentro da faixa avaliada, a taxa de remoção de 124,7 $mgDQO\ L^{-1}\ h^{-1}$ apresentou a maior incerteza. Entretanto, nesta faixa de coeficiente de transferência de massa externa pouca variação na taxa de remoção é esperada.

As Figuras 4.14 e 4.15 apresentam, respectivamente, as curvas obtidas para a espessura da camada limite e coeficiente de transferência de massa externa para diferentes valores de relações estequiométricas. De modo oposto ao coeficiente de transferência de massa externa, a espessura da camada limite apresenta maior incerteza em baixas intensidades de mistura. É interessante observar que, mesmo com a modificação da relação estequiométrica e as curvas apresentando diferentes inclinações, a espessura da camada limite atinge valor nulo em uma mesma intensidade de mistura.

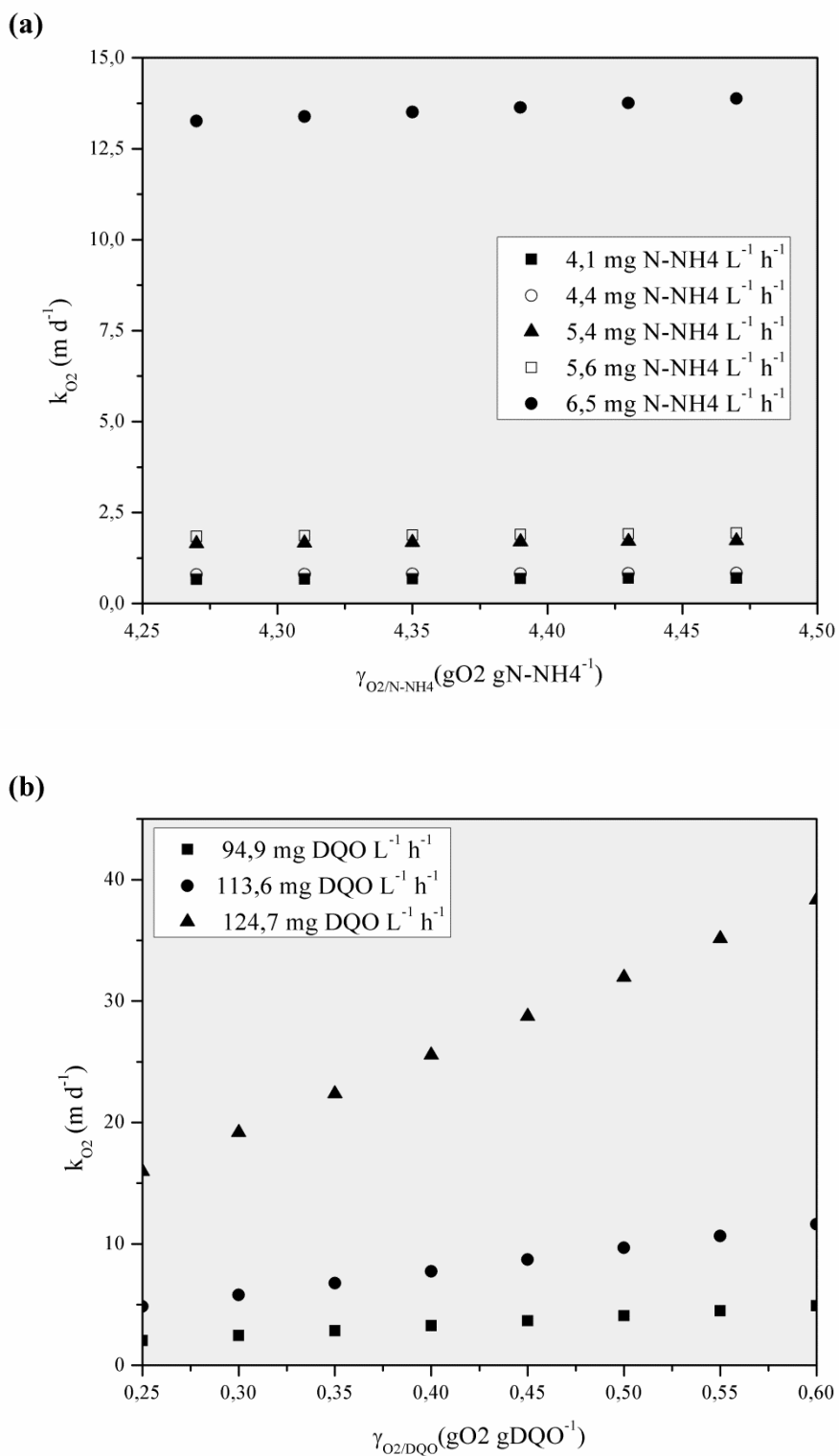


Figura 4.13 – Coeficientes de transferência de massa externa como função da relação estequiométrica para remoção de (a) nitrogênio amoniacal e (b) matéria orgânica.

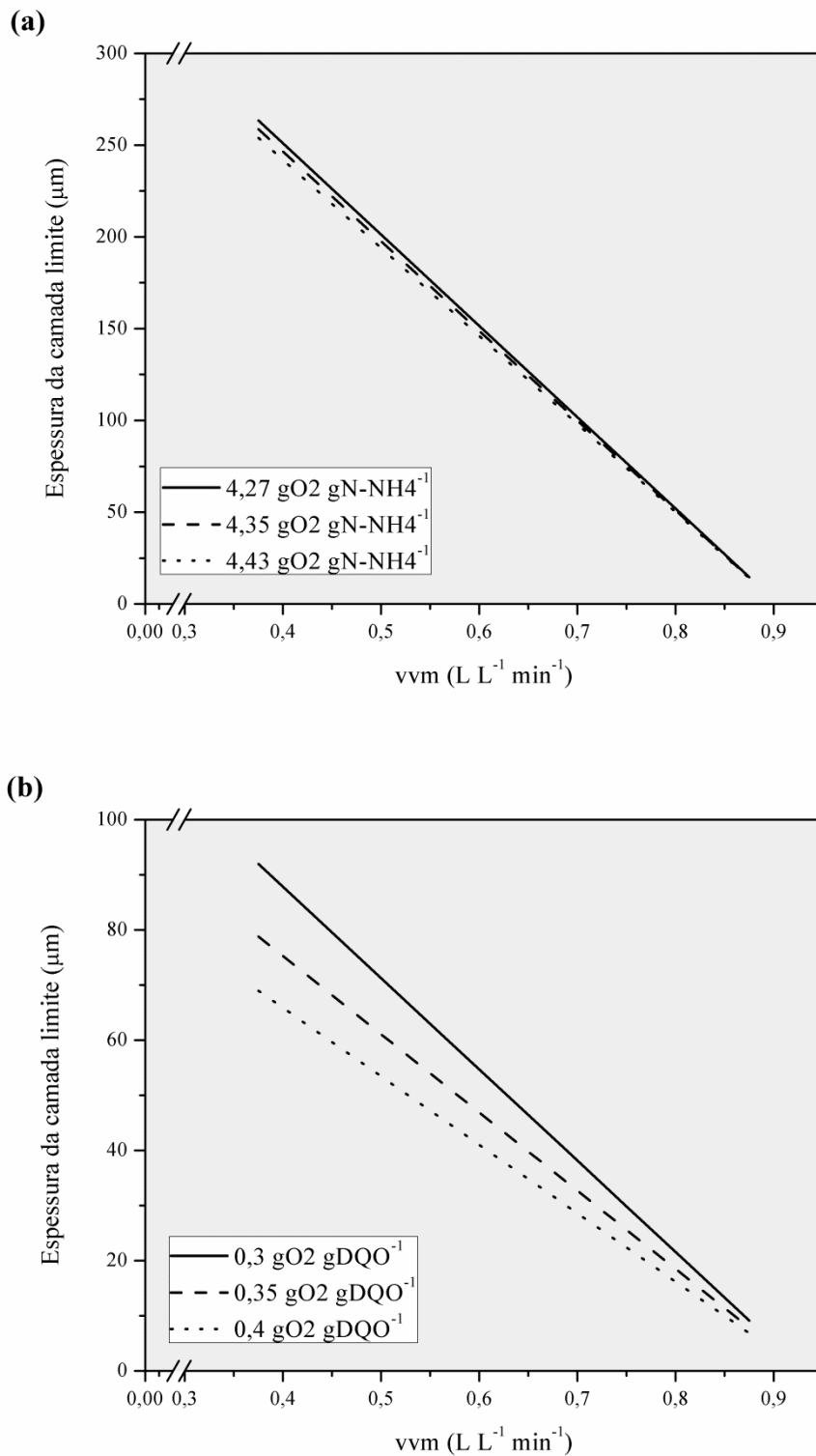


Figura 4.14 – Espessura da camada limite como função de vvm para diferentes relações estequiométricas para remoção de (a) nitrogênio amoniacal e (b) matéria orgânica.

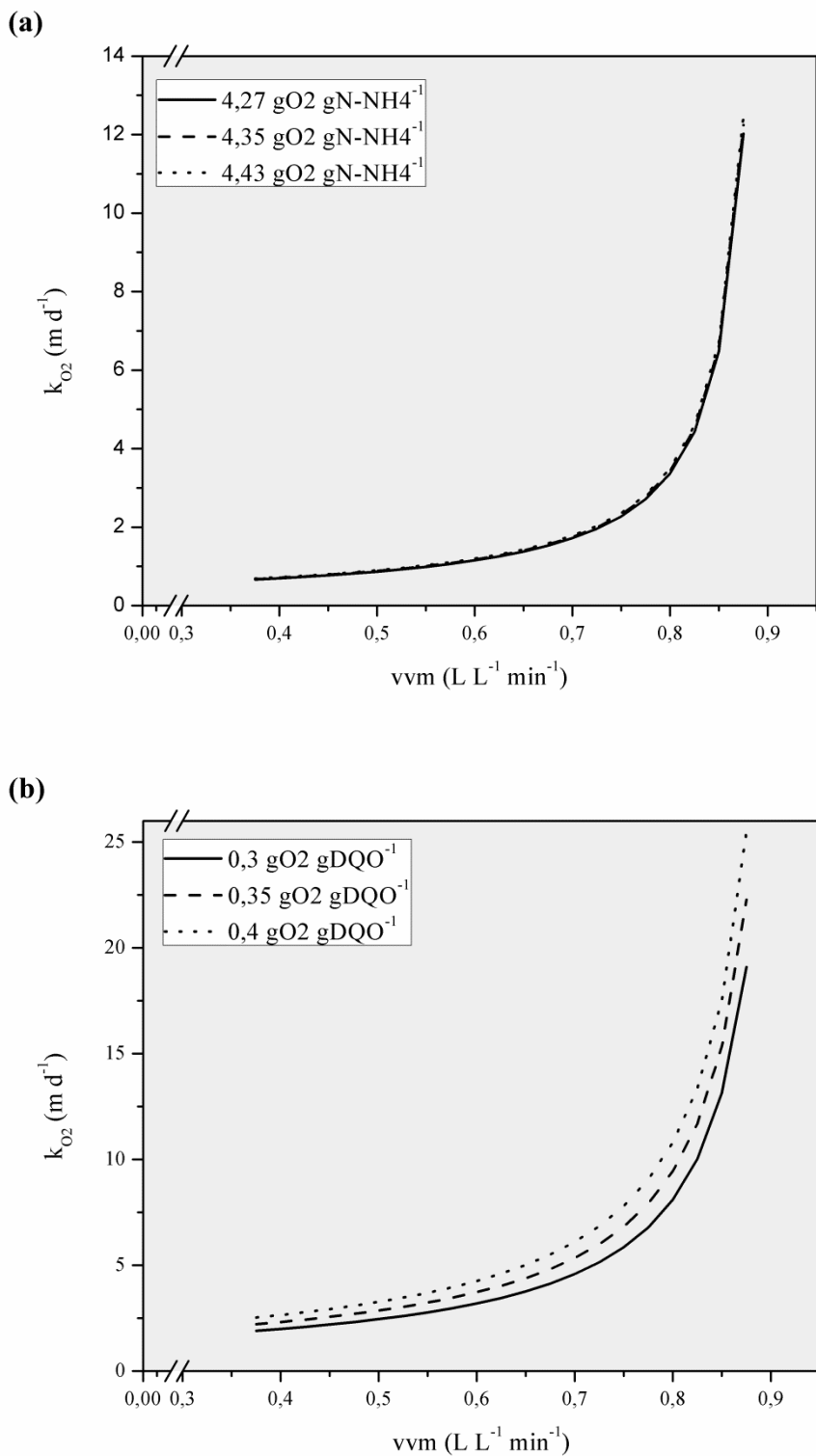


Figura 4.15 – Coeficiente de transferência de massa externa como função de vvm para diferentes relações estequiométricas para remoção de (a) nitrogênio amoniacal e (b) matéria orgânica.

4.4 – Conclusões Parciais

Com base na hidrodinâmica do reator, uma nova metodologia *in-situ* para a determinação do coeficiente de transferência de massa externa em MBBR foi desenvolvida. A metodologia proposta é simples, sendo requerido somente um parâmetro biológico (relação estequiométrica da conversão de oxigênio e substrato) para o substrato de interesse.

A simplicidade da metodologia experimental torna possível a sua adaptação para o uso em sistemas de grande escala, com a possibilidade de usar agitadores mecânicos para manter/modificar o nível de turbulência no reator. Um potencial desafio seria a necessidade do conhecimento da taxa de remoção sem influência da transferência de massa externa, o que pode requerer experimentos extras até o alcance desta condição de intensidade de mistura.

Devido à estratificação do biofilme, em um biofilme heterotrófico/autotrófico o coeficiente aparente de transferência de massa externa para a nitrificação será menor do que para a conversão de matéria orgânica.

Os coeficientes de transferência de massa externa variam significativamente como função da intensidade de mistura no reator. Isto mostra a forte influência da intensidade de mistura nas taxas de conversão em MBBR.

CAPÍTULO V

5- Conclusões

Este trabalho apresentou a proposta de um modelo matemático para reatores de leito móvel com biofilme (MBBR) e a proposta de uma metodologia para a determinação do coeficiente de transferência de massa externa. O modelo de cultura mista e a metodologia para a determinação dos coeficientes foram aplicados para sistemas desempenhando os processos de nitrificação (realizado por bactérias autotróficas) e de oxidação aeróbia da matéria orgânica (realizado por bactérias heterotróficas).

O modelo proposto unidimensional considera três fases: gás, líquido e biofilme. As fases gasosas e líquida foram tratadas idealmente como perfeitamente misturas e a fase biofilme foi considerada homogênea para as frações particuladas. Foi considerada a resistência à transferência de massa externa e o transporte difusivo dos compostos solúveis dentro do biofilme. Fatores de correção foram inseridos para a taxa de desprendimento de cada grupo bacteriano dentro do biofilme. Os processos considerados incluem o crescimento e o decaimento bacteriano e a hidrólise. O decaimento foi inserido seguindo o conceito de “morte/regeneração”, no qual parte da biomassa advinda do decaimento pode ser utilizada como substrato novamente.

A metodologia numérica para a discretização das derivadas e integrais na coordenada espacial do biofilme, que estão inseridas no modelo, foi definida através de uma avaliação usando como critérios a convergência e o custo computacional. Assim, após as análises verificou-se a adequação do uso da aproximação polinomial em elementos finitos para uma malha não uniforme com uso simultâneo da Regra de Simpson composta para o cômputo das integrais. A calibração do modelo proposto foi realizada para dois diferentes experimentos de longa duração. Para o primeiro experimento, um reator operando em condições autotróficas para cinco diferentes regimes, algumas divergências dos resultados simulados com o modelo foram encontrados, que se acredita ser influência de outras variáveis, como, provavelmente, o pH. Já para o segundo experimento, um reator operando com a presença de matéria orgânica e nitrogênio amoniacal em quatro regimes distintos, uma boa concordância do

modelo em relação ao experimento foi encontrada. De maneira geral, em ambos os reatores estudados o modelo foi capaz de prever as tendências dos experimentos, ou seja, foi qualitativamente coerente, sendo obtido um ajuste razoável com os dados experimentais. Além disso, os parâmetros estimados estavam dentro da faixa descrita na literatura; apenas a taxa máxima de crescimento heterotrófico que apresentou um valor um pouco menor, mas ainda coerente. A quantificação dos grupos bacterianos dentro do biofilme, que motivou a modificação no modelo, apresentou um resultado satisfatório através da comparação do resultado simulado com o encontrado experimentalmente.

Em relação à transferência de massa externa, o seu efeito em sistemas com biofilme tem elevada importância, sendo bastante dependente das características hidrodinâmicas do sistema. A determinação correta da sua influência e do coeficiente de transferência de massa externa têm grande impacto na modelagem matemática e na calibração dos demais parâmetros presentes nos modelos destes sistemas.

Com base na hidrodinâmica do reator, uma nova metodologia *in-situ* para a determinação do coeficiente de transferência de massa externa em MBBR foi desenvolvida. Nesta metodologia diferentes experimentos em batelada são realizados para diversos graus de mistura. A metodologia proposta é simples sendo requerido somente um parâmetro biológico (relação estequiométrica da conversão de oxigênio e substrato) para o substrato de interesse.

A simplicidade da metodologia experimental torna possível o uso em sistemas de grande escala, com a possibilidade de usar (os frequentemente presentes) agitadores mecânicos para manter/modificar o nível de turbulência no reator. Um potencial desafio seria a necessidade do conhecimento da taxa de remoção sem influência da transferência de massa externa o que pode requerer experimentos extras até o alcance desta condição de intensidade de mistura.

Nas investigações realizadas, foram encontrados coeficientes de transferência de massa externa menores para a oxidação de nitrogênio amoniacal em comparação com a oxidação da matéria orgânica. Isto se deve à estratificação do biofilme. Em um biofilme heterotrófico/autotrófico, o coeficiente aparente de transferência para a nitrificação é menor do que para a conversão de matéria orgânica.

Os coeficientes de transferência de massa encontrados variam significativamente com a intensidade de mistura no reator. Isto mostra a forte influência da intensidade de

mistura nas taxas de conversão em MBBR, sendo verificada a necessidade de contabilizar o seu efeito na modelagem matemática deste sistema.

5.1 – Sugestões para trabalhos futuros

Para trabalhos futuros, têm-se como algumas sugestões:

- Comparação do modelo desenvolvido com modelos que consideram a estratificação da biomassa;
- Ajuste dos fatores de desprendimento em função das variáveis do processo, de maneira a obter alguma relação empírica para adequação destes fatores para uma ampla faixa de condições;
- Utilização do modelo proposto para sistemas considerando outros grupos bacterianos e/ou processos;
- Inserção dos termos relativos à influência da temperatura e do pH na modelagem matemática;
- Determinação de uma metodologia para a determinação da influência da intensidade de mistura para o processo de desprendimento.

Referências Bibliográficas

ALPKVIST, E., BENGTSSON, J., OVERGARRD, N.C., CHRISTENSSON, M., HEYDEN, A., 2007, “Simulation of nitrification of municipal wastewater in a moving bed biofilm process: a bottom-up approach based on a 2D-continuum model for growth and detachment”, *Water Science and Technology*, v. 55, n. 8-9, pp. 247 – 255.

ALPKVIST, E., KLAPPER, I., 2007, “A multidimensional multispecies continuum model for heterogeneous biofilm development”, *Bulletin of Mathematical Biology*, v. 69, pp. 765 – 789.

ANDREWS, J.F., 1968, “A mathematical model for the continuous culture of microorganisms utilizing inhibitory substrates”, *Biotechnology and Bioengineering*, v. 10, pp. 707 – 723.

ANTHONISEN, A.C., LOEHR, R.C., PRAKASAM, T.B.S., SRINATH, E.G., 1976, “Inhibition of nitrification by ammonia and nitrous acid”, *Journal of the Water Pollution Control Federation*, v. 48, pp. 835 – 852.

ARNALDOS, M., AMERLINCK, Y., REHMAN, U., MAERE, T., VAN HOEY, S., NAESSENS, W., NOPENS, I., 2015, “From the affinity constant to the half-saturation index: Understanding conventional modeling concepts in novel wastewater treatment processes”, *Water Research*, v. 70, pp. 458 – 470.

AYGUN, A., NAS, B., BERKTAY, A., 2008, “Influence of high organic loading rates on COD removal and sludge production in moving bed biofilm reactor”, *Environmental Engineering Science*, v. 25, n. 9, pp. 1311 – 1316.

BAKKE, R., TRULEAR, M.G., ROBINSON, J.A., CHARACKLIS, W.G., 1984, “Activity of pseudomonas aeruginosa in biofilms: steady state”, *Biotechnology and Bioengineering*, v. 26, p. 1418 – 1424.

BASSIN, J.P., DEZOTTI, M., “Reator de Leito Móvel com Biofilme/ Moving Bed Biofilm Reactor - MBBR”. In: DEZOTTI, M., SANT'ANNA JR., G. L., BASSIN, J. P., *Processos biológicos avançados para tratamento de efluentes e técnicas de biologia*

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

molecular para o estudo da diversidade microbiana, 1 ed., Capítulo 3, Rio de Janeiro, Editora Interciência, 2011.

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.

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

BASSIN, J.P., ABBAS, B., VILELA, C.L.S., KLEEREBEZEM, R., MUYZER, G., ROSADO, A.S., VAN LOOSDRECHT, M.C.M., DEZOTTI, M., 2015, "Tracking the dynamics of heterotrophs and nitrifiers in moving-bed biofilm reactors operated at different COD/N ratios", *Bioresource Techonoly*, v. 192, pp. 131 – 141.

BEYENAL, H., TANYOLAÇ, A., 1998, "The effects of biofilm characteristics on the external mass transfer coefficient in a differential fluidized bed biofilm reactor", *Biochemical Engineering Journal*, v. 1, n. 1, pp. 53–61.

BOESSMANN, M., NEU, T.R., HORN, H., HEMPEL, D.C., 2004, "Growth, structure and oxygen penetration in particle supported autotrophic biofilms", *Water Science and Technology*, v. 49, n. 11–12, pp. 371–377.

BOLTZ, J.P., JOHNSON, B.R., DAIGGER, G.T., SANDINO, J., 2009, "Modeling integrated fixed-film activated sludge and moving-bed biofilm reactor systems I: mathematical treatment and model development", *Water Environment Research*, v. 81, n. 6, pp. 555 – 575.

BOLTZ, J.P., MORGENROTH, E., SEN, D., 2010, "Mathematical modelling of biofilms and biofilm reactors for engineering design", *Water Science and Technology*, v. 62, pp. 1821 – 1836.

BOLTZ, J.P., MORGENROTH, E., BROCKMANN, D., BOTT, C., GELLNER, W.J., Vanrolleghem, P.A., 2011, "Systematic evaluation of biofilm models for engineering

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

practice: components and critical assumptions”, *Water Science and Technology*, v. 64, pp. 930 – 944.

BORGHEI, S.M., HOSSEINI, S.H., 2004, “The treatment of phenolic wastewater using a moving bed biofilm reactor”, *Process Biochemistry*, v. 39, pp. 1177 – 1181.

BRYERS, J.D., 1984, “Biofilm formation and chemostat dynamics: Pure and mixed culture considerations”, *Biotechnology and Bioengineering*, v. 26, pp. 948 – 958.

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

CHANG, H.T., RITTMANN, B.E., 1987, “Mathematical modeling of biofilm on activated carbon”, *Environmental Science and Technology*, v. 21, pp. 273 – 280.

CHEN, S., LING, J., BLANCHETON, J.P., 2006, “Nitrification kinetics of biofilm as affected by water quality factors”, *Aquacultural Engineering*, v. 34, n. 3, pp. 179–197.

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 Mangement*, v. 28, n. 2, pp. 339-346.

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

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

DELNAVAZ, M., AYATI, B., GANJIDOUST, H., 2010, “Prediction of moving bed biofilm reactor (MBBR) performance for the treatment of aniline using artificial neural networks (ANN)”, *Journal of Hazardous Materials*, v. 179, pp. 769 – 775.

DUPLA, M., COMEAU, Y., PARENT, S., VILLEMUR, R., JOLICOEUR, M., 2006, “Design optimization of a self-cleaning moving-bed bioreactor for seawater denitrification”, *Water Research*, v. 40, n. 2, pp. 249 – 258.

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 and Software*, v. 25, n. 5, pp. 626–632.

FIGUEROA, L.A., SILVERSTEIN, J., 1992, “The effect of particulate organic matter on biofilm nitrification”, *Water Environment Research*, v. 64, pp. 728 – 733.

FRUHEN, M., CHRISTAN, E., GUJER, W., WANNER, O., 1991, “Significance of Spatial Distribution of Microbial Species in Mixed Culture Biofilms”, *Water Science and Technology*, v. 23, pp. 1365 – 1374.

GAPES, D.J., KELLER, J., 2009, “Impact of oxygen mass transfer on nitrification reactions in suspended carrier reactor biofilms”, *Process Biochemistry*, v. 44, n. 1, pp. 43–53.

GRADY, C.P.L., DAIGGER, G.T., LIM, H.C., 1999, *Biological Wastewater Treatment*, 2 ed., New York, Marcel Dekker.

GUJER, W., BOLLER, M., 1986, “Design of a nitrifying tertiary trickling filter based on theoretical concepts”, *Water Research*, v. 20, n. 11, pp. 1353–1362.

HARREMOËS, P., “Biofilm kinetics”. In: MITCHELL, R. (Ed.), *Water Pollution Microbiology (Vol. 2)*, 1 ed., Capítulo 4, New York, NY, USA, Wiley-Interscience, 1978.

HASSANI, A.H., BORGHEI, S.M., SAMADYAR, H., GHANBARI, B., 2014, “Utilization of moving bed biofilm reactor for industrial wastewater treatment containing ethylene glycol: Kinetic and performance study”, *Environmental Technology*, v. 35, n. 4, pp. 499 – 507.

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

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

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

HENZE, M., VAN LOOSDRECHT, M.C.M., EKAMA, G.A., BRDJANOVIC, D., 2008, *Biological Wastewater Treatment: principles, Modelling and Design*, London, IWA Publishing.

HORN, H., LACKNER, S., 2014, “Modeling of biofilm systems: A review”, *Advances in Biochemical Engineering/Biotechnology*, v. 146, pp. 53 – 76.

HORN, H., REIFF, H., MORGENROTH, E., 2003, “Simulation of growth and detachment in biofilm systems under defined hydrodynamic conditions”, *Biotechnology and Bioengineering*, v. 81, pp. 607 – 617.

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

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

KISSEL, J.C., MCCARTY, P.L., STREET, R., 1984, “Numerical simulation of mixed-culture biofilm”, *Journal of Environmental Engineering*, v. 110, pp. 393 – 411.

KREFT, J.U., PICIOREANU, C., WIMPENNY, J.W.T., VAN LOOSDRECHT, M.C.M., 2001, “Individual-based modeling of biofilms”, *Microbiology*, v. 147, pp. 2897 – 2912.

KREIKENBOHM, R., STEPHAN, W., 1985, “Application of a two-compartment model to the wall growth of *Pelobacter acidigallici* under continuous culture conditions”, *Biotechnology and Bioengineering*, v. 27, pp. 296 – 301.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

KUGAPRASATHAM, S., NAGAOKA, H., OHGAKI, S., 1992, “Effect of turbulence on nitrifying biofilms at non-limiting substrate conditions”, *Water Research*, v. 26, n. 12, pp. 1629-1638.

LI, H.-Q., HAN, H.-J., DU, M.-A., WANG, W., 2011, “Removal of phenols, thiocyanate and ammonium from coal gasification wastewater using moving bed biofilm reactor”, *Bioresource Technology*, v. 102, pp. 4667 – 4673.

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

LONGHI, L.G.S., LUVIZETTO, D.J., FERREIRA, L.S.F., RECH, R., AYUB, M.A.Z., SECCHI, A.R., 2004, “A growth kinetic model of *Kluyveromyces marxianus* cultures on cheese whey as substrate”, *Journal of Industrial Microbiology and Biotechnology*, v. 31, n. 1, 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, n. 1-2, pp. 23–36.

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

MELCER, H, DOLD, P.L., JONES, R.M., BYE, C.M., TAKACS, I., STENSEL, H.D., WILSON, A.W., SUN, P., BURY, S., 2003, *Methods for wastewater characterisation in activated sludge modelling*, Alexandria, Water Environment Research Foundation.

MONOD, J., 1949, “The growth of bacterial cultures”, *Annual Review of Microbiology*, v. 3, pp. 371 - 394.

MORGENROTH, E., WILDERER, P.A., 1999, “Controlled biomass removal: the key parameter to achieve enhanced biological phosphorus removal in biofilm systems”, *Water Science and Technology*, v. 39, n. 6, pp. 33 - 40.

MORGENROTH E, WILDERER, P.A., 2000, “Influence of detachment mechanisms on competition in biofilms” *Water Research*, v. 34, pp. 417 – 426.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

MORGENROTH, E., EBERL, H.J., VAN LOOSDRECHT, M.C.M., NOGUERA, D.R., PIZARRO, G.E., PICIOREANU, C., RITTMANN, B.E., SCHWARZ, A.O., WANNER, O., 2004, “Comparing biofilm models for a single species biofilm system”, *Water Science and Technology*, v. 49, n. 11-12, pp. 145 – 154.

NELDER, J.A., MEAD, R., 1965, “A simplex method for function minimization”, *Computer Journal*, v. 7, pp. 308–313.

NICOLELLA, C., VAN LOOSDRECHT, M.C.M., HEIJNEN, J.J., 1998, “Mass transfer and reaction in a biofilm airlift suspension reactor”, *Chemical Engineering Science*, v. 53, n. 15, pp. 2743–2753.

NOGUEIRA, B.L., 2013, *Modelagem matemática de reatores de leito móvel com biofilme para tratamento de efluentes*. Dissertação de M.Sc., COPPE/UFRJ, Rio de Janeiro, RJ, Brasil.

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

NOGUERA, D.R., OKABE, S., PICIOREANU, C., 1999, “Biofilm modeling: Present status and future directions”, *Water Science and Technology*, v. 39, n. 7, pp. 273 – 278.

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

ØDEGAARD, H., 2006, “Innovations in wastewater treatment: the moving bed biofilm process”, *Water Science and Technology*, v. 53, n. 9, pp. 17 – 33.

ØDEGAARD, H., GISVOLD, B., STRICKLAND, J., 2000, “The influence of carrier size and shape in the moving bed biofilm process”, *Water Science and Technology*, v. 41, n. 4-5, pp. 383 – 391.

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

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

PERRY, R.H., GREEN, D.W., 1999, *Perry's chemical engineer's handbook*, 7 ed., New York, McGraw-Hill.

PICARD, C., LOGETTE, S., SCHROTTER, J.C., AIMAR, P., REMIGY, J.C., 2012, “Mass transfer in a membrane aerated”, *Water Research*, v. 46, pp. 4761 - 4769.

PICIOREANU, C., VAN LOOSDRECHT, M.C.M., HEIJNEN, J.J., 1998, “A new combined differential-discrete cellular automaton approach for biofilm modeling: application for growth in gel beads”, *Biotechnology and Bioengineering*, v. 57, pp. 718 – 731.

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

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

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

RADU, A.I., BERGWERFF, L., VAN LOOSDRECHT, M.C.M., PICIOREANU, C., 2015, “Combined biofouling and scaling in membrane feed channels: a new modeling approach”, *Biofouling: The Journal of Bioadhesion and Biofilm Research*, v. 31, n. 1, pp. 83 – 100.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

RASMUSSEN, K., LEWANDOWSKI, Z., 1998, “Microelectrode measurements of local mass transport rates in heterogeneous biofilms”, *Biotechnology and Bioengineering*, v. 59, n. 3, pp. 302-309.

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

RITTMAN, B.E., 1982, “The effect of shear stress on biofilm loss rate”, *Biotechnology and Bioengineering*, v. 24, pp. 501 – 506.

RITTMANN, B.E., “Detachment from Biofilms”, In: CHARACKLIS, W.G., MARSHALL, K.C. (eds), *Biofilms*, New York, John Wiley & Sons, 1989.

RUSTEN, B., HEM, L.J., ØDEGAARD, H., 1995. “Nitrification of municipal wastewater in moving-bed biofilm reactors”, *Water Environment Research*, v. 67, n. 1, pp. 75 – 86.

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

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

SANT'ANNA Jr., G.L., 2013, *Tratamento Biológico de Efluentes: Fundamentos e Aplicações*, 2 ed., Rio de Janeiro, Editora Interciência.

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

SCHWAAB, M., PINTO, J. C., 1997, *Análise de Dados Experimentais I – Fundamentos de Estatística e Estimação de Parâmetros*. 1 ed. Rio de Janeiro, E-papers Serviços Editoriais.

SECCHI, A.R., 2012, DASSLC: Differential-Algebraic System Solver in C – User’s Manual – version 3.8. Disponível em <http://www.enq.ufrgs.br/enqlib/numeric>, acessado em 01/03/2015.

SEN, D, RANDALL, C.W., 2008a, “Improved computational model (AQUIFAS) for activated sludge, integrated fixed-film activated sludge, and moving-bed biofilm reactor systems, part I: semi-empirical model development”, *Water Environmental Research*, v. 80, n. 5, pp. 439 – 453.

SEN, D, RANDALL, C.W., 2008b, “Improved computational model (AQUIFAS) for activated sludge, integrated fixed-film activated sludge, and moving-bed biofilm reactor systems, part II: Multilayer biofilm diffusional model”, *Water Environmental Research*, v. 80, n. 7, pp. 624 – 632.

SEN, D, RANDALL, C.W., 2008c, “Improved computational model (AQUIFAS) for activated sludge, integrated fixed-film activated sludge, and moving-bed biofilm reactor systems, part III: Analysis and verification”, *Water Environmental Research*, v. 80, n. 7, pp. 633 – 646.

SIEGRIST, H., GUJER, W., 1985, “Mass transfer mechanisms in a heterotrophic biofilm”, *Water Research*, v. 19, pp. 1369 – 1378.

SIEGRIST, H., GUJER, W., 1987, “Demonstration of mass transfer and pH effects in a nitrifying biofilm”, *Water Research*, v. 21, n. 12, pp. 1481 – 1487.

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.

SPEITEL, G.E., DIGIANO, F.A., 1987, “Biofilm shearing under dynamic conditions” *Journal of Environmental Engineering (ASCE)*, v. 113, pp. 464 – 475.

SPELLMAN, F.R., 2009, *Handbook of Water and Wastewater Treatment Plant Operations*, 2 ed., Boca Raton, CRC Press.

STEWART, P.S., 2003, “Diffusion in biofilms”, *Journal of bacteriology*, v. 185, n. 5, pp. 1485 – 1491.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

STOODLEY, P., YANG, S., LAPPIN-SCOTT, H., LEWANDOWSKI, Z., 1997, “Relationship between mass transfer coefficient and liquid flow velocity in heterogenous biofilms using microelectrodes and confocal microscopy”, *Biotechnology and Bioengineering*, v. 56, n. 6, pp. 681–688.

TAKÁCS, I., BYE, C.M., CHAPMAN, K., DOLD, P.L., FAIRLAMB, P.M., JONES, R.M., 2007, “A biofilm model for engineering design”, *Water Science and Technology*, v. 55, n.8–9, pp. 329–336.

TCHOBANOGLIOUS, G., BURTTON, F. L., STENSEL, H. D., 2003, *Wastewater Engineering: Treatment and Reuse*, 4 ed. New York, McGraw Hill.

TRULEAR, M.G., CHARACKLIS, W.G., 1982, “Dynamics of biofilm processes”. *Research journal of the Water Pollution Control Federation*, v. 54, pp. 1288 – 1301.

VAN LOOSDRECHT, M.C.M., TIJHUIS, L., WIJDIEKS, A.M.S., HEIJNEN, J.J., 1995, “Population distribution in aerobic biofilms on small suspended particles”, *Water Science and Technology*, v. 31, n. 1, pp. 163–171.

VEOLIA, *MBBR Technology*, 2015. Disponível em: http://technomaps.veoliawatertechnologies.com/anita/en/anita_mox.htm Acesso em: 16 dezembro 2015.

VISHNIAC, W., SANTER, M., 1957, “The thiobacilli”, *Bacteriological Reviews*, v. 21, n. 3, pp. 195-213.

WANG, R.C., WEN, X.H., QIAN, Y., 2005, “Influence of carrier concentration on the performance and microbial characteristics of a suspended carrier biofilm reactor”, *Process Biochemistry*, v. 40, n. 9, pp. 2992–3001.

WANNER, O., GUJER, W., 1984, “Competition in biofilms”, *Water Science and Technology*, v. 17, pp. 27 – 44.

WANNER, O., GUJER, W., 1986, “A multispecies biofilm model”, *Biotechnology and Bioengineering*, v. 28, n. 3, pp. 314-328.

WANNER, O., REICHERT, P., 1996, “Mathematical Modeling of Mixed-Culture Biofilms”, *Biotechnology and Bioengineering*, v. 49, pp. 172 – 184.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

WANNER, O., EBERL, H., MORGENROTH, E., NOGUERA, D., PICIOREANU, C., RITTMANN, B.E., VAN LOOSDRECHT, M.C.M., 2006, *Scientific and Technical Report No. 18: Mathematical Modeling of Biofilms*, 1 ed., London, IWA Publishing.

WÄSCHE, S., HORN, H., HEMPEL, D.C., 2002, “Influence of growth conditions on biofilm development and mass transfer at the bulk/biofilm interface”, *Water Research*, v. 36, n. 19, pp. 4775–4784.

WATER ENVIRONMENT FEDERATION, 2011, *Biofilm Reactors: WEF Manual of Practice No. 35*. New York, McGraw-Hill.

WYFFELS, S., VAN HULLE, S.W.H., BOECKX, P., VOLCKE, E.I.P., VAN CLEEMPUT, O., VANROLLEGHEM, P.A., VERSTRAETE, W., 2004, “Modeling and simulation of oxygen-limited partial nitrification in a membrane-assisted bioreactor (MBR)”, *Biotechnology and Bioengineering*, v. 86, n. 5, pp. 531 - 542.

ZHANG, T.C., BISHOP, P.L., 1994, “Experimental determination of the dissolved oxygen boundary layer and mass transfer resistance near the fluid-biofilm interface”, *Water Science and Technology*, v. 30, n. 11, pp. 47-58.

ZHANG, T.C., FU, Y.C., BISHOP, P.L., 1994, “Competition in biofilms”, *Water Science and Technology*, v. 29, n. 10-11, pp. 263-270.

ZHU, S., CHEN, S., 2001, “Impacts of Reynolds number on nitrification biofilm kinetics”, *Aquacultural Engineering*, v. 24, pp. 213 – 229.

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, p. 98 – 111.