

**UNIVERSIDADE FEDERAL DE SÃO JOÃO DEL-REI
CURSO DE ENGENHARIA DE BIOPROCESSOS**

**MODELAGEM E SIMULAÇÃO DO SUBSTRATO E DA BIOMASSA EM UM REATOR
DE MISTURA COMPLETA COM VISTAS AO TRATAMENTO ANAERÓBIO DE
ÁGUAS RESIDUÁRIAS**

Vanêssa Jaíne Cardoso

Orientador: Edson Romano Nucci

**Ouro Branco
Junho/2017**

**MODELAGEM E SIMULAÇÃO DO SUBSTRATO E DA BIOMASSA EM UM REATOR
DE MISTURA COMPLETA COM VISTAS AO TRATAMENTO ANAERÓBIO DE
ÁGUAS RESIDUÁRIAS**

Vanêssa Jaíne Cardoso

Trabalho de Conclusão de Curso
apresentado em cumprimento às
exigências de Bacharelado em Engenharia
de Bioprocessos da Universidade de São
João Del-Rei.

Orientador: Edson Romano Nucci

**Ouro Banco
Junho/2017**

UNIVERSIDADE FEDERAL DE SÃO JOÃO DEL-REI
CURSO DE ENGENHARIA DE BIOPROCESSOS

**MODELAGEM E SIMULAÇÃO DO SUBSTRATO E DA BIOMASSA EM UM REATOR
DE MISTURA COMPLETA COM VISTAS AO TRATAMENTO ANAERÓBIO DE
ÁGUAS RESIDUÁRIAS**

Vanêssa Jaíne Cardoso

A Banca Examinadora, composta pelos membros abaixo, avaliou este TCC:

Prof. Edson Romano Nucci (DQBIO-CAP)

Prof. Enio Nazaré de Oliveira Junior (DQBIO-CAP)

Prof.^a Alessandra Costa Vilaça (DQBIO-CAP)

Ouro Branco, ____/____/____

Agradecimentos

Primeiramente, agradeço a Deus por minha vida, família e amigos.

Aos meus pais, Neuza e Celso, pelo amor, incentivo e apoio incondicional, pois sem vocês nada seria possível. Ao meu namorado Gustavo pela paciência, apoio e companheirismo.

Ao professor Edson Romano Nucci, pela orientação, apoio e confiança.

RESUMO

O lançamento de águas residuárias de maneira inadequada representa sérios problemas para a maior parte das cidades do Brasil e do mundo. Estas podem ser tratadas de forma conjugada pelo processo de digestão anaeróbia, resultando no aproveitamento energético e na redução de impactos ao meio ambiente. Nos últimos anos, tem-se observado um grande aumento no emprego da tecnologia anaeróbia, principalmente pelos reatores de fluxo ascendente e manta de lodo (UASB). O desenvolvimento de modelos matemáticos com a capacidade de reprodução de problemas vivenciados na prática vem se tornando uma ferramenta cada vez mais importante para se projetar e operar de forma eficiente um reator anaeróbio. A elaboração de modelos auxilia para maior estabilidade do processo e aceitação da tecnologia anaeróbia. Este trabalho tem como finalidade realizar a modelagem e simulação do substrato e da biomassa de tratamento anaeróbio de águas residuárias em um reator de mistura completa utilizando modelos de Monod e Andrews e o software científico para computação numérica Scilab versão 5.5.2. Calculou-se o perfil das concentrações de substrato e biomassa no reator, para um período de 20 dias, utilizando modelo de Monod e o modelo de Andrews com diferentes valores de constante de inibição (K_i). Com os mesmos dados utilizados para simulações anteriores, calculou-se o perfil da concentração de substrato e concentração de biomassa, sabendo-se que a vazão dobra após o décimo dia. Os resultados das simulações mostraram que o modelo de Andrews apresenta uma cinética mais lenta quando comparada ao modelo de Monod. Esse efeito acontece em virtude da presença do fator de inibição que diminui a velocidade de crescimento celular. Porém, quando a concentração de substrato (C_S) for inferior ao valor da constante (K_i), o valor do termo de inibição (C_S^2/K_i) da equação tende a zero. Logo, não há influência do termo sobre o valor da cinética microbiana. O comportamento do modelo de Andrews se torna similar ao modelo de Monod. Com o aumento da vazão, a velocidade de crescimento aumenta, o sistema gasta menos tempo para alcançar o estado estacionário, mesmo com o fator de inibição, pois aumentar a vazão é uma maneira de reduzir concentrações inibitórias de compostos tóxicos.

Palavras-chave: Tecnologia Anaeróbia, Modelagem, Simulação, Substrato, Biomassa

LISTA DE FIGURAS

Figura 3.1. Rotas metabólicas e bactérias envolvidas na digestão anaeróbia (com redução de sulfato).....	4
Figura 3.2. Curva de Crescimento Bacteriano.....	14
Figura 3.3. Taxa de crescimento específica em função da concentração de substrato limitante.....	16
Figura 3.4. Representação esquemática do balanço de massa em um reator de mistura completa sem recirculação.....	21
Figura 5.1. Simulação de substrato efluente e biomassa utilizando Modelo de Monod.....	29
Figura 5.2. Simulação de substrato efluente e biomassa utilizando Modelo de Andrews variando o valor de K_i	30
Figura 5.3. Simulação de substrato efluente e biomassa utilizando Modelo de Monod e Modelo de Andrews com valor de K_i igual a 100mg/L.....	31
Figura 5.4. Simulação do substrato efluente e da biomassa utilizando modelo de Monod dobrando a vazão no décimo dia.....	32
Figura 5.5. Simulação do substrato efluente e da biomassa utilizando modelo de Andrews dobrando a vazão no décimo dia.....	33
Figura 5.6. Simulação do substrato efluente e da biomassa utilizando modelo de Monod e Andrews com $K_i=100$ mg/L dobrando a vazão no décimo dia.....	34

LISTA DE TABELAS

Tabela 3.1. Comparação energética de algumas reações comuns na degradação anaeróbia.....	8
Tabela 4.1. Valores de volume e número de dias de simulação.....	27
Tabela 4.2. Valores das variáveis de entrada.....	27
Tabela 4.3. Valores iniciais das variáveis de estado ($t=0$).....	27
Tabela 4.4. Valores de coeficiente empregados nas simulações.....	28

SUMÁRIO

1. INTRODUÇÃO	1
2. OBJETIVOS	3
2.1. Objetivo Geral	3
2.2. Objetivos específicos:	3
3. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA.....	4
3.1. Processos de conversão de sistemas anaeróbios.....	4
3.1.1. Hidrólise	4
3.1.2. Acidogênese	5
3.1.3. Acetogênese	6
3.1.4. Metanogênese.....	6
3.2. Fatores que influenciam a digestão anaeróbia.....	7
3.2.1. Aspectos termodinâmicos	7
3.2.2. pH.....	9
3.2.3. Alcalinidade	10
3.2.4. pH, alcalinidade e ácidos voláteis	10
3.2.5. Temperatura	10
3.3. Características dos esgotos.....	11
3.3.1. Demanda Bioquímica de Oxigênio (DBO)	11
3.3.2. Demanda Química de Oxigênio (DQO).....	11
3.3.3. Sólidos Totais.....	12
3.4. Representação da biomassa e do substrato.....	13
3.5. Cinética da Digestão Anaeróbia.....	13
3.5.1. Cinética do crescimento de microrganismos.....	14
3.5.2. Crescimento Bruto Específico.....	15
3.5.3. Decaimento Bacteriano	18
3.5.5. Produção de sólidos.....	19
3.6. Modelagem do substrato e da biomassa em um reator de mistura completa	20
3.6.1. Balanço de massa em um reator	20
3.6.2. Modelagem do substrato e da biomassa em um reator de mistura completa considerando modelo de Monod	21
3.6.3. Modelagem do substrato e da biomassa em um reator de mistura completa considerando modelo de Andrews	23
3.7. Software Scilab	26
4. METODOLOGIA	27

4.1. Programa utilizado	28
5. RESULTADOS E DISCUSSÃO	29
6. CONCLUSÃO	35
7. SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS	37
8. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	38
ANEXO A.....	41
ANEXO B.....	42

1. INTRODUÇÃO

O lançamento de esgoto bruto nos corpos d'água pode provocar a degradação de ecossistemas, prejuízos econômicos e afetar a saúde pública. Por isso, antes de alcançar os corpos aquáticos às águas residuárias devem e precisam sofrer algum tipo de tratamento e purificação (GUIMARÃES e NOUR, 2001). Para diminuir esses impactos novos processos de tratamento surgiram com vários tipos de reatores. Nos últimos trinta anos, os processos de digestão anaeróbia passaram a ser empregados na etapa secundária de tratamento de águas residuárias (PROSAB, 1999). A partir disso, foram realizados vários estudos que atualmente estão em pleno desenvolvimento.

Em relação ao tratamento de esgotos domésticos, tem-se observado um grande aumento no emprego da tecnologia anaeróbia, especialmente pelos reatores de fluxo ascendente e manta de lodo (UASB). Certamente que, nesse caso, o emprego da tecnologia anaeróbia depende significativamente da temperatura dos esgotos, em razão da baixa atividade dos microrganismos anaeróbios em temperaturas inferiores a 20°C e por ser inviável o aquecimento dos reatores. Uma vez que os esgotos domésticos são muito mais diluídos que os efluentes industriais, tendo como resultado baixas taxas de produção de gás metano, tornando antieconômica o seu uso como fonte de energia para aquecimento. Dessa maneira, o tratamento anaeróbio de esgotos domésticos torna-se mais interessante para os países de clima tropical e subtropical, que são, sobretudo os países em desenvolvimento (CHERNICHARO, 1997).

Alguns aspectos conferem aos reatores anaeróbios um enorme potencial de aplicação no tratamento de águas residuárias concentradas ou diluídas, como baixa produção de sólidos, baixos custos de implantação e operação, tolerância a elevadas cargas orgânicas, baixo consumo de energia, e possibilidade de operação com elevados tempos de retenção de sólidos e baixos tempos de detenção hidráulica. Em virtude das condições climáticas, a utilização dos reatores anaeróbios torna-se mais interessante para o Brasil, o país ganha posição de destaque no cenário mundial, em relação à aceitação e disseminação de reatores anaeróbios, em especial dos reatores de fluxo ascendente e manta de lodo (UASB). Mas há desvantagens em relação à tecnologia anaeróbia como remoção insatisfatória de nutrientes (nitrogênio e fosforo) e patógenos, grande instabilidade dos reatores anaeróbios, em virtude dos choques de carga orgânica e hidráulica, presença de compostos tóxicos ou falta de nutrientes (CHERNICHARO, 1997).

De acordo com LYBERATOS *et al.* (1999), SIMEONOV (1999), o desenvolvimento de modelos matemáticos com a capacidade de reprodução de problemas vivenciados na prática vem se tornando uma ferramenta cada vez mais importante para se projetar e operar de forma eficaz um reator anaeróbio. Ainda segundo esses autores o desenvolvimento de modelos auxilia para maior estabilidade do processo e aceitação da tecnologia anaeróbia. Segundo BORZANI *et al.* (2001), a modelagem matemática e simulação tem como finalidade prever o comportamento dinâmico e estacionário do processo, incluindo condições não testadas empiricamente, permitindo a determinação das condições ótimas de operação do processo, ajudando no projeto e ajuste de algoritmos de controle, onde o modelo matemático criado torna-se integrante do mesmo.

Para realizar a modelagem do processo fermentativo é necessário escolher o modelo cinético que melhor representa o processo. Os modelos cinéticos sugerem como as variáveis em estudo influenciam na velocidade de crescimento dos microrganismos, geração de produto e consumo de substrato. Geralmente são complexos em virtude das diversas reações químicas e bioquímicas que acontecem no processo fermentativo (DUTTA, 2008). No caso de águas residuárias, a complexidade é ainda maior, porque a mesma possui, geralmente, composição variável com o decorrer do tempo, com concentrações também variáveis. Isso atrapalha a modelação e a obtenção de modelos que representem satisfatoriamente o comportamento dos reatores. Além disso, quando o processo anaeróbio é considerado, as interações entre os microrganismos tornam o problema ainda mais complexo e, normalmente, simplificações precisam ser feitas para viabilizar a análise (ZAIAT, 2003).

2. OBJETIVOS

2.1. Objetivo Geral

Realizar a modelagem e simulação do substrato e da biomassa de tratamento anaeróbio de águas residuárias em um reator de mistura completa utilizando modelos de Monod e Andrews.

2.2. Objetivos específicos:

- Realizar uma revisão bibliográfica sobre processo de digestão anaeróbia.
- Realizar a simulação utilizando os modelos matemáticos de Monod e Andrews em um reator de mistura completa sem recirculação.
- Realizar a simulação com os modelos de Monod e Andrews alterando a vazão de entrada no décimo dia.
- Comparação dos resultados na simulação do substrato e da biomassa obtidos entre os dois modelos matemáticos.

3. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

3.1. Processos de conversão de sistemas anaeróbios

A digestão anaeróbia é um processo fermentativo complexo, constituído por diversas reações, onde cada uma é realizada por uma bactéria específica (CAMPOS, 1999). Ainda que o processo seja considerado como de duas etapas, acidogênica e metanogênica este pode ser subdividido em diversas rotas metabólicas, mencionadas nos parágrafos seguintes (CHERNICHARO, 1997). A Figura 3.1 mostra um esquema dos diversos processos que acontecem na digestão anaeróbia.

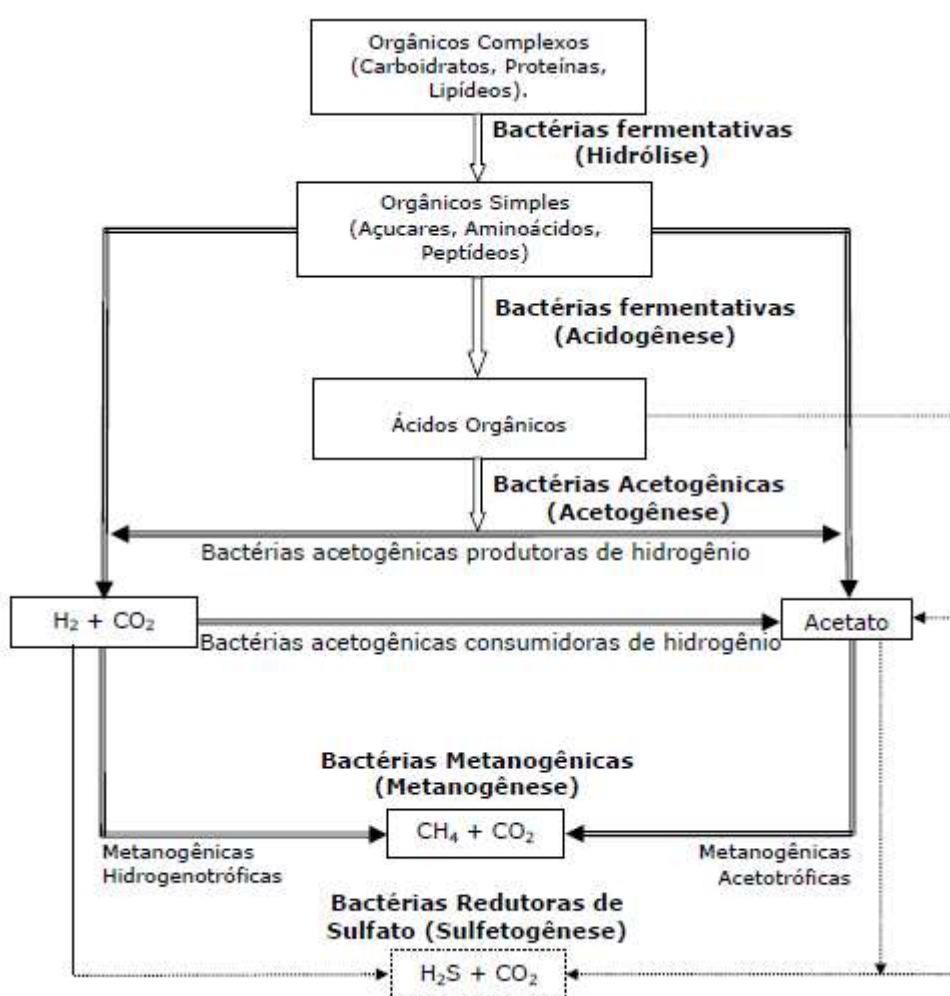


Figura 3.1. Rotas metabólicas e bactérias envolvidas na digestão anaeróbia (com redução de sulfato) (GUIMARÃES e NOUR, 2001).

3.1.1. Hidrólise

O processo de hidrólise consiste na conversão do material particulado complexo em materiais dissolvidos de baixo peso molecular. Esta conversão é realizada pelas exo-enzimas

excretadas pelas bactérias fermentativas hidrolíticas. As proteínas sofrem degradação através dos (poli) peptídeos para gerar aminoácidos. Os carboidratos se convertem em açúcares solúveis e os lipídeos são transformados em glicerina e ácidos graxos de cadeia longa. Em diversas situações, a velocidade de hidrólise pode ser a fase limitante para todo o processo da digestão anaeróbia, ou seja, a velocidade de transformação do material particulado para biogás é limitada pela velocidade de hidrólise (CAMPOS, 1999).

Os principais gêneros de bactérias hidrolíticas no processo de digestão anaeróbia são: *Clostridium*, *Micrococcus* e *Staphylococcus*, que produzem lipase, para hidrólise de lipídeos e ácidos graxos. *Bacteroides*, *Butyrvibrio*, *Clostridium*, *Selenomonas*, *Streptococcus*, *Fusobacterium*, *Proteus*, *Peptococcus* e *Bacillus*, que produzem proteases, para hidrólise de proteínas e aminoácidos. *Staphylococcus*, *Clostridium*, *Acetivibrio*, *Eubacterium*, que produzem amilases, para hidrólise de polissacarídeos e açúcares de baixo peso molecular (CHERNICHARO, 1997).

3.1.2. Acidogênese

Os materiais dissolvidos, produzidos na etapa de hidrólise, são absorvidos nas células das bactérias fermentativas e, posteriormente a acidogênese, são liberados como compostos mais simples, como ácidos orgânicos, especialmente acético, propiônico e butírico, álcoois, cetonas, dióxido de carbono e hidrogênio, e novas células bacterianas. A fermentação acidogênica é feita por um grupo variado de bactérias, das quais a maior parte é anaeróbia obrigatória. Contudo, algumas bactérias são facultativas e podem metabolizar material orgânico pela via oxidativa. Isso é fundamental nos processos de tratamento anaeróbio de esgoto, pois o oxigênio dissolvido presente, poderia se tornar tóxico para as bactérias metanogênicas se não fosse retirado pelas bactérias acidogênicas facultativas (CAMPOS, 1999).

Os principais gêneros de bactérias acidogênicas em reatores anaeróbios são: *Clostridium*, *Bacteroides*, *Butyribacterium*, *Eubacterium*, *Ruminococcus*, *Propionibacterium*, *Lactobacillus*, *Pseudomonas*, *Streptococcus*, *Desulfobacter*, *Micrococcus*, *Bacillus* e *Escherichia*. Os compostos produzidos pela ação das bactérias acidogênicas são substratos fundamentais para bactérias acetogênicas e para as bactérias metanogênicas (CHERNICHARO, 1997).

3.1.3. Acetogênese

A etapa de acetogênese consiste na oxidação de compostos orgânicos intermediários, como propionato e butirato, oriundos da acidogênese, em substratos para formação de metano: acetato, hidrogênio e dióxido de carbono (CAMPOS, 1999). As bactérias responsáveis por esse processo são as bactérias sintróficas acetogênicas e são assim chamadas em virtude da existência das mesmas depender da atividade de microrganismos consumidores de hidrogênio. Os gêneros de bactérias sintróficas presentes em digestores anaeróbios são *Syntrophobacter* e *Syntrophomonas* (CHERNICHARO, 1997).

Contudo, a geração de acetato provoca enorme produção de H_2 , resultando no decréscimo do pH do meio aquoso. Além disso, a produção de acetato a partir de propionato e butirato é termodinamicamente dificultada pela presença de altas concentrações de hidrogênio dissolvido e acetato. Assim, as reações acetogênicas somente irão acontecer se forem mantidas baixas concentrações de hidrogênio e acetato, e isso é alcançado através de microrganismos consumidores de acetato e hidrogênio (CHERNICHARO, 1997).

3.1.4. Metanogênese

O metano é gerado pela ação das bactérias metanogênicas acetoclásticas, que utilizam acetato como fonte de carbono e energia gerando gás carbônico e metano, através da redução de ácido acético ou através da redução de dióxido de carbono pela ação das bactérias hidrogenotróficas, que usam o gás carbônico, como fonte de carbono e aceptor final de elétrons, e o hidrogênio, como fonte de energia. Nestas condições, parte do gás carbônico reage com hidrogênio para gerar metano (CHERNICHARO, 1997).

Além dos processos que induzem a geração de biogás, podem ocorrer outros processos no reator anaeróbio. Neste não se acha oxigênio dissolvido, no entanto pode ter oxidantes alternativos, que possibilitam o desenvolvimento de bactérias que utilizam o catabolismo oxidativo. Estes oxidantes são o nitrato e o sulfato. O nitrato pode ser utilizado como oxidante, sendo reduzido para nitrogênio molecular em processo chamado desnitrificação, e o sulfato pode ser reduzido para sulfeto. A sulfetogênese é bastante importante na prática, porque a concentração de nitrato geralmente descoberto nos esgotos sanitários é baixa, porém o sulfato pode estar presente em altas concentrações, ora por sua presença natural na água, ora em virtude de processos industriais que utilizam formas de sulfato, como ácido sulfúrico em destilarias de álcool (CAMPOS, 1999).

3.2. Fatores que influenciam a digestão anaeróbia

No processo de digestão anaeróbia de compostos orgânicos há uma associação entre os microrganismos acidogênicos, acetogênicos e metanogênicos. O equilíbrio dessa associação pode ser verificado pela análise dos ácidos orgânicos, visto que estes ácidos são os principais substratos e produtos dos microrganismos dessa associação. Quando bactérias acetogênicas e arqueas metanogênicas estão presentes em número suficiente, e as condições ambientais dentro do processo de tratamento são favoráveis, estas usam os ácidos intermediários ou ácidos orgânicos ligeiramente quando estes são gerados. Como consequência, os ácidos não se acumulam além da capacidade neutralizadora da alcalinidade no meio, o pH é mantido numa faixa benéfica às metanogênicas e o processo anaeróbio é considerado em equilíbrio. Porém, caso as bactérias acetogênicas e as arqueas metanogênicas não estiverem presentes em quantidades consideráveis, ou se estiverem expostas a condições ambientais desfavoráveis, estas não terão capacidade de usar os ácidos intermediários, na mesma taxa na qual são gerados pelas bactérias acidogênicas, sucedendo numa acumulação de ácidos no sistema. Nessas circunstâncias, a alcalinidade é consumida ligeiramente e os ácidos livres, não neutralizados, ocasionam a redução do pH (CHERNICHARO, 1997).

3.2.1. Aspectos termodinâmicos

As mais importantes reações bioquímicas desenvolvidas no processo de digestão anaeróbia e suas respectivas variações de energia livre, a 298 K, 1 atm e pH=7,0 são mostradas na Tabela 3.1.

Segundo a Tabela 3.1, os microrganismos acidogênicos são os mais beneficiados energeticamente, e como consequência, possuem baixo tempo mínimo de geração e as mais altas taxas de crescimento do consórcio microbiano. As reações acetogênicas não são termodinamicamente favoráveis nas condições padrão ($\Delta G^{\circ} > 0$). No entanto, elas acontecem de forma natural em reatores anaeróbios, e isso somente acontece devido a interação de microrganismos acetogênicos e metanogênicos, como mostrado pela combinação das reações 6, 9 e 10. A reação global (12) comprova que a conversão de propionato na presença de bactérias metanogênicas é termodinamicamente favorável, no entanto, resulta em somente 56,6 kJ/mol de propionato. Essa quantidade de energia tem que ser dividida entre as três espécies de bactérias envolvidas, ou seja, acetogênica (reação 6), metanogênica acetoclástica (reação 9) e metanogênica hidrogenotrófica (reação 10), o que é justificada pela pequena taxa de crescimento de microrganismos (AQUINO e CHERNICHARO, 2005).

Tabela 3.1. Comparação energética de algumas reações comuns na degradação anaeróbia.

Etapa	Reação	ΔG°	Eq.
Acidogênese (I)	$C_6H_{12}O_6 + 2H_2O \rightarrow 2CH_3COO^- + 2CO_2 + 2H^+ + 4H_2$ glicose acetato	-206 kJ/reação	3
	$C_6H_{12}O_6 + 2H_2 \rightarrow 2CH_3CH_2COO^- + 2H_2O + 2H^+$ glicose propionato	-358 kJ/reação	4
	$C_6H_{12}O_6 \rightarrow CH_3CH_2CH_2COO^- + 2CO_2 + H^+ + 2H_2$ glicose butirato	-255 kJ/reação	5
Acetogênese (II)	$CH_3CH_2COO^- + 3H_2O \rightarrow CH_3COO^- + HCO_3^- + H^+ + 3H_2$ propionato acetato	+76,1 kJ/reação	6
	$CH_3CH_2COO^- + 2HCO_3^- \rightarrow CH_3COO^- + H^+ + 3HCOO^-$ propionato acetato	+72,2 kJ/reação	7
	$CH_3CH_2CH_2COO^- + 2H_2O \rightarrow 2CH_3COO^- + H^+ + 2H_2$ butirato acetato	+48,1 kJ/reação	8
Metanogênese (III)	$CH_3COO^- + H_2O \rightarrow CH_4 + HCO_3^-$ acetato metano	-31 kJ/reação	9
	$H_2 + \frac{1}{4} HCO_3^- + \frac{1}{4} H^+ \rightarrow \frac{1}{4} CH_4 + \frac{3}{4} H_2O$ hidrogênio metano	-33,9 kJ/reação	10
	$HCOO^- + \frac{1}{4} H_2O + \frac{1}{4} H^+ \rightarrow \frac{1}{4} CH_4 + \frac{3}{4} HCO_3^-$ formiato metano	-32,6 kJ/reação	11
$CH_3CH_2COO^- + 3H_2O \rightarrow CH_3COO^- + HCO_3^- + H^+ + 3H_2$ (propionato) (acetato)		$\Delta G^{\circ} = +76,1$	(6)
$CH_3COO^- + H_2O \rightarrow CH_4 + HCO_3^-$ (acetato) (metano)		$\Delta G^{\circ} = -31$	(9)
$3H_2 + 0,75 HCO_3^- + 0,75 H^+ \rightarrow 0,75 CH_4 + 2,25 H_2O$ hidrogênio (metano)		$\Delta G^{\circ} = -33,9 \text{ (x 3)} = -101,7$	(10)
$CH_3CH_2COO^- + 1,75 H_2O \rightarrow 1,75 CH_4 + 1,25 HCO_3^- + 0,25 H^+$ (propionato) (metano)		$\Delta G^{\circ} = -56,6 \text{ kJ/reação}$	(12)

Fonte: AQUINO e CHERNICHARO, 2005.

De acordo com ECKE e LAGERKVIST (2000), bactérias sintróficas acetogênicas convertem compostos orgânicos intermediários como propionato e butirato em acetato, hidrogênio e dióxido de carbono e possuem esse nome devido a sua existência depender da atividade de microrganismos consumidores de hidrogênio. Entretanto, sob condições padrão (298 K e 1 atm) as reações intercedidas pelos microrganismos acetogênicos somente tornam-se exergônicas ($\Delta G^{\circ} < 0$), caso o hidrogênio seja removido e sua pressão seja mantida a baixos níveis, entre 10^{-6} e 10^{-4} atm. Para que essas reações aconteçam, é preciso que haja crescimento de bactérias redutoras de prótons, além de dependerem do consumo de hidrogênio por outros microrganismos.

Como o ΔG° das reações acetogênicas é positivo nas condições padrão, as reações acetogênicas somente acontecerão caso a concentração de produtos (hidrogênio e acetato), permanecer em baixas concentrações através dos microrganismos consumidores de acetato e hidrogênio, como mostrado na (equação 12). Em processos de tratamento de esgoto, a remoção de hidrogênio é realizada, sobretudo por microrganismos metanogênicos hidrogenotróficos, e também por bactérias redutoras de sulfato, enquanto que a remoção de acetato somente é realizada pelos metanogênicos acetoclásticos, que se multiplicam vagarosamente (AQUINO e CHERNICHARO, 2005).

Segundo AQUINO e CHERNICHARO (2005), em virtude das reações acetogênicas operarem próximo da condição de equilíbrio (ΔG próximo à zero), a inibição é facilitada pelo acúmulo de produtos (acetato, hidrogênio) no meio líquido, e, logo, provavelmente o acúmulo de propionato e butirato aconteça por causa de limitações termodinâmicas. Contudo, provavelmente por não observarem as condições ótimas de crescimento também comprometa expressivamente os microrganismos acetogênicos, que de forma análoga aos microrganismos metanogênicos, apresentam baixas taxas de crescimento. De acordo com (CHERNICHARO, 1997), a presença de ácidos orgânicos no efluente do reator demonstra uma condição instável, ao invés de uma deficiência proveniente da tecnologia anaeróbia. O acúmulo de acetato, propionato e butirato não pode ser visto como impossível, mas como um sinal de que uma ou mais etapas do consórcio anaeróbio está sendo comprometida.

3.2.2. pH

O pH do meio afeta a taxa de crescimento dos microrganismos, visto que influencia o seu metabolismo, especialmente no que se refere a utilização das fontes de carbono e energia, as reações de síntese e a produção de metabólitos extracelulares (SAKHAROVA e RABOTNOVA, 1976).

As bactérias metanogênicas possuem crescimento ótimo na faixa de pH entre 6,6 e 7,4, ainda que se possa alcançar estabilidade, na geração de metano, numa faixa maior de pH, entre 6,0 e 8,0. Valores de pH menores que 6,0 e maiores que 8,3 precisam ser evitados, visto que estes podem impedir a formação de metano pelos microrganismos. O pH ótimo depende do tipo de microrganismo que participa do processo de digestão, bem como do tipo de substrato (CHERNICHARO, 1997).

Os diferentes grupos de bactérias possuem atividade máxima para valores de pH não muito distintos, as bactérias hidrolíticas e acetogênicas possuem pH ótimo em torno de 7,0 e 7,4, já as bactérias produtoras de ácidos possuem pH ótimo entre 5,0 e 6,0, possuindo uma tolerância maior em valores mais baixos (LEMA e MÉNDEZ, 1988).

3.2.3. Alcalinidade

A importância da alcalinidade é manter o sistema sempre em equilíbrio, para que não haja variação do pH mesmo com a produção de hidrogênio. A alcalinidade total de um sistema (AT) é a soma das alcalinidades devida ao bicarbonato (AB) e aos próprios ácidos voláteis (AV): $AT = AB + 0,85 \times 0,833 \times AV$ onde 0,85 é a porcentagem de ácidos voláteis que são detectados, e 0,833 é o fator de transformação de CH_3COOH para $CaCO_3$. O nitrogênio amoniacal, em concentrações altas, colabora para a formação de alcalinidade, então auxilia também na estabilização do processo. Para o ajuste do pH é preciso que se adicione cal até se alcançar o pH entre 6,7 e 6,8 (SOUZA, 1984).

A alcalinidade do sistema sendo suficientemente alta ocorre o tamponamento do pH no reator, impedindo assim que o acúmulo dos ácidos orgânicos voláteis resulte na redução de pH. Uma faixa de alcalinidade entre 2500 a 5000 mg $CaCO_3/L$ é considerada desejável (SOUZA, 1984).

3.2.4. pH, alcalinidade e ácidos voláteis

Um certo fator, em circunstâncias adversas, ocasiona desequilíbrios no processo em virtude da elevada sensibilidade das bactérias metanogênicas. Nestas condições, os ácidos voláteis continuam a ser gerados e não são adequadamente transformados em metano. O aumento da concentração de ácidos voláteis no material em digestão ocasiona uma redução no pH do meio, quando a alcalinidade não é bastante alta. O grande problema está na redução de pH, a valores abaixo de 6,8, porque isto beneficia as bactérias acidogênicas, cujo pH ótimo está em torno de 5,5 a 6,0, podendo provocar a perda total do reator (SOUZA, 1984).

3.2.5. Temperatura

As bactérias metanogênicas tem grande sensibilidade a mudanças, especialmente, ao aumento de temperatura, logo, precisa ser evitado. O processo de digestão anaeróbia pode acontecer nas faixas mesófila, entre 15 e 45°C, ou termófila, entre 50 e 65°C de temperatura. Na faixa mesófila o processo ocorre bem em temperaturas de 30°C a 40°C (temperatura ótima

entre 30 e 35°C), e na faixa termófila, a temperatura ótima, onde o crescimento é máximo, se encontra entre 57 e 62°C. Mais fundamental do que a operação em temperatura ótima, é a operação sem mudanças expressivas de temperatura (SOUZA, 1984).

3.3. Características dos esgotos

3.3.1. Demanda Bioquímica de Oxigênio (DBO)

Segundo JORDÃO e PESSOA (2011), a maneira mais usual para se estimar a quantidade de matéria orgânica presente é através da determinação da Demanda Bioquímica de Oxigênio (DBO). A DBO estima a quantidade de oxigênio requerida para estabilizar, através de processos bioquímicos, a matéria orgânica presente numa amostra, depois de um determinado período de tempo, para efeito de comparação 5 dias e uma temperatura padrão de 20°C.

De acordo com VON SPERLING (2005), a estabilização completa da matéria orgânica leva muito tempo, em termos práticos, diversos dias (aproximadamente 20 dias ou mais para esgotos domésticos). Esta corresponde à Demanda Última de Oxigênio (DBO_U). Contudo, para impedir que o teste de laboratório fosse demorado, e possibilitar a comparação de vários resultados, convencionou-se realizar a análise no 5º dia, para esgotos domésticos o quinto dia pode ser relacionado ao consumo total final (DBO_U), e à temperatura padrão de 20°C, visto que temperaturas diferentes intervêm na velocidade do metabolismo bacteriano, causando alteração nas relações entre a DBO de 5 dias e a DBO última.

Segundo JORDÃO e PESSOA (2011), a determinação de DBO é fundamental para conhecer o nível de poluição de uma água residuária, para dimensionamento de uma estação de tratamento de esgotos e medição de sua eficiência. Quanto mais alto nível de poluição orgânica, mais alta a DBO do corpo d'água, em paralelo, ao passo que acontece a estabilização da matéria orgânica, a DBO diminui.

3.3.2. Demanda Química de Oxigênio (DQO)

O teste de Demanda Química de Oxigênio mede a quantidade de oxigênio necessária para oxidação química da matéria orgânica. Logo, o valor encontrado indica indiretamente a quantidade de matéria orgânica presente (VON SPERLING, 2005).

O teste de DBO se diferencia do teste de DQO pelo fato de estar relacionado a uma oxidação bioquímica da matéria orgânica, feita completamente pelos microrganismos, enquanto o de DQO está relacionado à oxidação química da matéria orgânica, realizada por

meio de um forte oxidante (dicromato de potássio) em solução ácida (VON SPERLING, 2005). Valores altos da relação de DQO/DBO é uma indicação para tratamento físico-químico, e valores baixos indica maior facilidade para tratamento biológico (JORDÃO E PESSOA, 2011).

Os principais benefícios do teste de DQO residem no fato de ser realizado de 2 a 3 horas e seu resultado sugerir a quantidade de oxigênio necessária para estabilização da matéria orgânica. Contudo, no teste de DQO são oxidadas, tanto a fração biodegradável, quanto a fração inerte da matéria orgânica do efluente. O teste superestima, logo, o oxigênio a ser consumido no tratamento biológico do efluente, o mesmo não informa a taxa de consumo da matéria orgânica no decorrer do tempo e também alguns compostos inorgânicos podem sofrer oxidação e intervir no resultado (VON SPERLING, 2005).

A utilização das análises de DQO tem aumentado cada vez mais em virtude das vantagens de se obter uma resposta mais rápida e por manter uma relação quase constante com a DBO, para um mesmo tipo de água residuária. Alguns instrumentos foram criados recentemente pra medir a DQO, sendo não apenas bastante eficientes, mas também de alto custo, no entanto o teste é feito em torno de 2 minutos, com uma reprodutibilidade de $\pm 3\%$ (JORDÃO E PESSOA, 2011).

3.3.3. Sólidos Totais

Segundo JORDÃO e PESSOA (2011), sólidos totais é a matéria sólida que permanece como resíduo após a evaporação à temperatura de 103°C . Para VON SPERLING (1996), os sólidos podem ser classificados conforme seu tamanho e estado, como sólidos em suspensão e sólidos dissolvidos, conforme suas características químicas, como sólidos voláteis e sólidos fixos e conforme sua decantabilidade, como sólidos em suspensão sedimentáveis e sólidos em suspensão não sedimentáveis.

Os sólidos em suspensão constituem a parte retida, quando uma quantidade de amostra de esgoto é filtrada com auxílio de uma membrana filtrante adequada, geralmente um filtro de fibra de vidro com porosidade de tamanho igual a $1,2\ \mu\text{m}$, e os sólidos que passam pelo filtro constituem a matéria sólida dissolvida que pode estar em solução ou sob a forma coloidal (JORDÃO E PESSOA, 2011).

Quando os sólidos são submetidos à temperatura alta ($500 \pm 50\ ^{\circ}\text{C}$), a parte orgânica sofre oxidação, permanecendo depois da combustão somente a fração inerte, que não sofreu

oxidação. Os sólidos voláteis correspondem uma estimativa da matéria orgânica nos sólidos, já os sólidos não voláteis ou fixos constituem a matéria inorgânica ou mineral (VON SPERLING, 2005).

Os sólidos sedimentáveis são aqueles que possuem a capacidade de sedimentar em 1 hora. O valor é dado em mg/L, medido no cone Imhoff. A parte que não se sedimenta corresponde aos sólidos não sedimentáveis (VON SPERLING, 2005).

3.4. Representação da biomassa e do substrato

Geralmente, a concentração de microrganismos é representada em termos de sólidos em suspensão (SS), visto que a biomassa é composta de sólidos que ficam suspensos no reator quando há crescimento disperso. Entretanto, nem toda massa de sólidos tem participação na conversão do substrato orgânico, existindo uma fração inorgânica que não realiza funções em termos do tratamento biológico. Dessa forma, a biomassa é constantemente expressa em termos de sólidos em suspensão voláteis (SSV). Estes representam a fração orgânica da biomassa, visto que a matéria orgânica pode ser volatilizada, isto é, convertida a gás por combustão (oxidação) (VON SPERLING, 1996).

O substrato considerado é, normalmente, a principal fonte de carbono e energia. Em meios complexos, possuindo grande quantidade de substratos, deve-se considerar o substrato que limita a velocidade de crescimento celular. Pode-se também representar a concentração de substrato em termos de demanda química de oxigênio (DQO) ou demanda bioquímica de oxigênio (DBO) (ZAIAT, 2003).

3.5. Cinética da Digestão Anaeróbia

A cinética bioquímica de um processo corresponde ao estudo da velocidade de crescimento celular seguida do consumo de substrato e da geração de produtos. De acordo com FORESTI *et al.* (1999), as taxas de crescimento precisam ser apresentadas em termos matemáticos por modelos que descrevam de forma clara e eficaz os processos. O conhecimento das variáveis cinéticas é fundamental para modelar um processo bioquímico, possibilitando a avaliação das taxas de remoção de substrato, geração de produtos e de crescimento de biomassa nas condições determinadas (ZAIAT *et al.*, 1997).

Há uma grande dificuldade em se descrever matematicamente as cinéticas de conversão biológica, em virtude da complexidade dos substratos e ao envolvimento de várias

populações bacterianas. Além disso, os parâmetros cinéticos são específicos para um consórcio microbiano crescendo em determinada água residuária sob certas condições ambientais. Esse fato é um dos grandes problemas na modelação dos processos anaeróbios empregados ao tratamento de águas residuárias. Não há parâmetros universais, e quanto mais etapas do processo anaeróbio são usadas no modelo, maior a quantidade de constantes que deverão ser estimadas (ZAIAT, 2003).

3.5.1. Cinética do crescimento de microrganismos

De acordo com CHERNICHARO (1997), apesar do crescimento dos microrganismos ser um processo complexo, acompanhado de forma direta aos requisitos ambientais indispensáveis ao crescimento, geralmente pode ser descrito com auxílio de modelos matemáticos simples. A teoria de crescimento de microrganismos se fundamenta em três relações essenciais como taxa de crescimento, coeficiente de produção celular e relação entre concentração de substrato e taxa de crescimento.

Segundo VON SPERLING (1996), o perfil de crescimento padrão de bactérias, mostrado na Figura 3.2, é dividido em quatro fases: a fase lag, fase de crescimento exponencial, fase estacionária e fase de decaimento bacteriano.

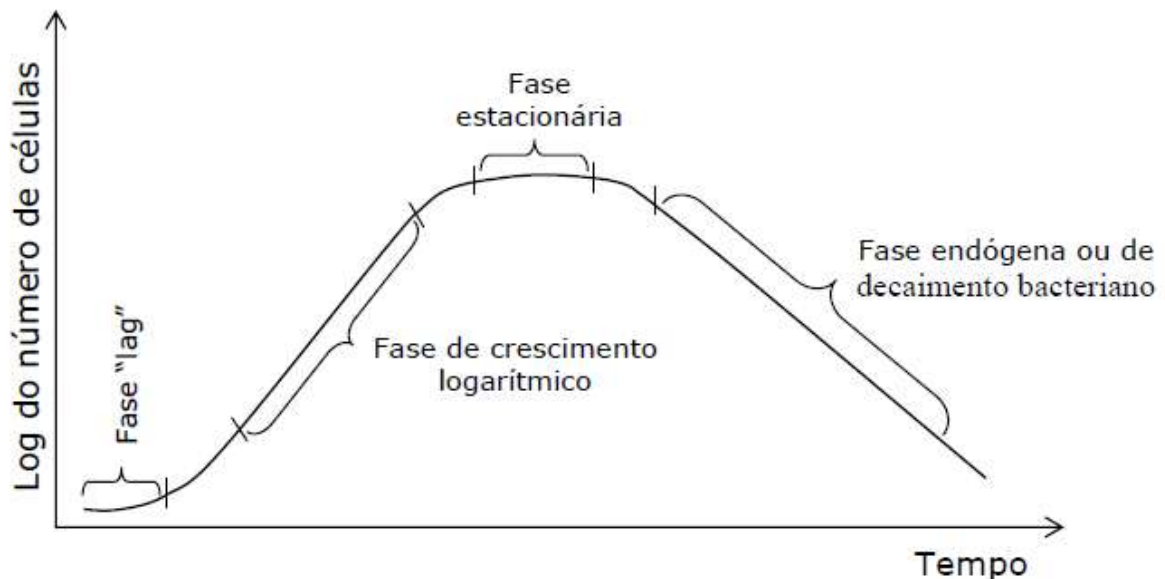


Figura 3.2. Curva de Crescimento Bacteriano (METCALF e EDDY, 2003).

Na fase de retardo ou lag, as células estão se adaptando a seu novo ambiente, ao novo substrato fornecido. Essa fase pode ser encurtada, no caso de despejos domésticos típicos, na qual bactérias já contraíram o imprescindível aparelhamento enzimático.

Durante a fase de crescimento exponencial, as células se dividem numa velocidade constante. O número de células cresce de forma linear, justificando a denominação de fase logarítmica. Existe um excesso de substrato no meio, fazendo com que a velocidade de crescimento seja máxima, limitada somente pela habilidade dos microrganismos de assimilar o substrato. Juntamente com a velocidade máxima de crescimento, há também a velocidade máxima de remoção do substrato.

Na fase estacionária, o substrato começa a ficar escasso no meio e a taxa de crescimento bacteriano é igual à taxa de mortandade. Logo, a quantidade de células permanece temporariamente constante.

Na fase de decaimento bacteriano, a disponibilidade de alimento no meio é diminuída. Neste caso, predominam as características da respiração endógena, na qual as bactérias são obrigadas a usar o seu próprio protoplasma celular como fonte de substrato. Com a morte das células, isso possibilita que os nutrientes se disseminem no meio, sendo utilizado como alimento para outras células.

Segundo METCALF e EDDY (1991), a fase de crescimento exponencial é a mais interessante e essencial no perfil de crescimento de microrganismos. Em virtude da taxa de digestão da matéria orgânica em processos de tratamento biológico de efluentes ser função da quantidade de microrganismos presentes. A fase menos atraente é a fase de retardo, pela taxa de crescimento ser nula.

3.5.2. Crescimento Bruto Específico

Segundo VON SPERLING (1996), o crescimento bacteriano pode ser dado em função da concentração de bactérias em um determinado tempo no reator. Tal relação pode ser definida como:

$$\frac{dC_x}{dt} = \mu \cdot C_x \quad (3.1)$$

em que:

C_x = concentração de microrganismos no reator, SS ou SSV (mg/L)

μ = taxa de crescimento específica (d^{-1})

t = tempo (d)

A equação 3.1 é para o crescimento sem limitação de substrato. A relação entre a taxa de crescimento de microrganismos e o efeito do substrato pode ser expressa através da equação de Monod, como mostrado na equação 3.2:

$$\mu = \mu_{\text{máx}} \cdot \frac{C_S}{K_S + C_S} \quad (3.2)$$

em que:

$\mu_{\text{máx}}$ = taxa de crescimento específico máxima (d^{-1})

C_S = concentração do substrato ou nutriente limitante (mg/L)

K_S = constante de saturação, a qual é definida como a concentração do substrato para a qual $\mu = \mu_{\text{máx}}/2$ (mg/L)

O modelo de Monod é o mais utilizado para representar o crescimento dos microrganismos em um sistema contínuo (ZAIAT, 2003).

A equação 3.2 é empregada somente em condições específicas, principalmente para sistemas com biomassa finamente dispersa e com substratos bastante conhecidos. Nutrientes e micronutrientes também precisam estar presentes (CHERNICHARO, 1997). A Figura 3.3 mostra a representação gráfica desta equação.

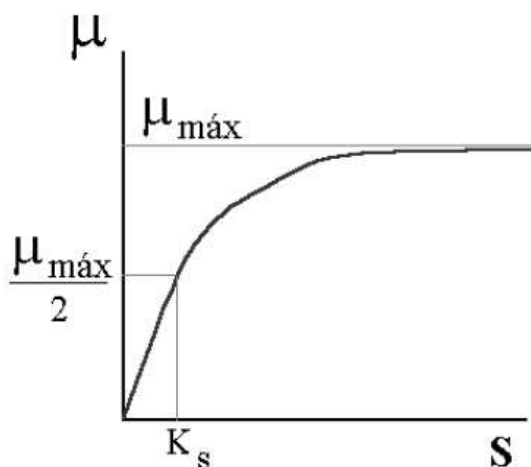


Figura 3.3. Taxa de crescimento específica em função da concentração de substrato limitante (ZAIAT, 2003).

A relação estabelecida pela equação 3.2 apresenta uma cinética de saturação em que todas as substâncias, exceto o substrato limitante, estão presentes em abundância. Além do mais, os produtos formados não se acumulam em concentrações suficientes para haver inibição da reação. No início, o substrato encontra-se em concentrações altas no meio e a taxa de reação encontra-se por volta do seu valor máximo. À medida que o substrato é consumido, a taxa de reação é reduzida gradativamente, proporcionalmente à concentração de substrato, alcançando um valor mínimo, em virtude da baixa disponibilidade de substrato no meio. A constante de saturação (K_s) corresponde ao valor da concentração de substrato, para o qual a taxa de crescimento é a metade da taxa de crescimento máxima ($\mu = \mu_{\text{máx}}/2$). Esta constante indica a não afinidade da biomassa por um certo tipo de substrato. Para se alcançar altas reduções da concentração do substrato no tratamento de esgotos, é preferível que este substrato seja usado por microrganismos que tenham baixos valores de K_s (CHERNICHARO, 1997).

Combinando a equação 3.1 e 3.2 obtêm-se a equação geral que relaciona o crescimento bacteriano e o uso do substrato.

$$\frac{dC_X}{dt} = \mu_{\text{máx}} \cdot \frac{C_S}{K_S + C_S} \cdot C_X \quad (3.3)$$

Segundo VON SPERLING (1996), a maior vantagem da equação de Monod consiste na sua estrutura, que possibilita representar de maneira contínua a faixa de variação entre os extremos de falta e abastamento do nutriente no meio. Logo, dependendo do valor de C_S , a equação pode representar de forma aproximada às cinéticas de ordem zero e as de primeira ordem, e também a transição entre elas.

Quando o valor da concentração de substrato é muito maior que o valor de K_S , K_S pode ser desprezado no denominador da equação 3.4. Logo, esta se reduz a:

$$\mu = \mu_{\text{máx}} \quad (3.4)$$

Neste caso, a taxa de crescimento μ é constante, igual à taxa de crescimento máxima $\mu_{\text{máx}}$. A reação segue uma cinética de ordem zero, na qual a taxa de reação independe da concentração de substrato.

O oposto pode acontecer quando o valor da concentração de substrato é muito menor que o valor de K_S . Nesta situação, C_S pode ser desprezado no denominador da equação 3.5. Consequentemente, se reduz a:

$$\mu = \mu_{m\acute{a}x} \cdot \frac{C_S}{K_S} \quad (3.5)$$

Já que $\mu_{m\acute{a}x}$ e K_S são constantes, o termo $(\mu_{m\acute{a}x}/K_S)$ pode ser considerado uma nova constante, K . Sendo a equação reduzida a:

$$\mu = K \cdot C_S \quad (3.6)$$

Neste caso, a taxa de crescimento é proporcional à concentração de substrato. Assim, a reação segue uma cinética de primeira ordem. Esse caso é tipicamente de tratamento de efluente domésticos em reatores de mistura completa, onde a concentração de substrato no meio é reduzida, em virtude dos requisitos de reduzidos valores para o efluente.

3.5.3. Decaimento Bacteriano

As relações mostradas anteriormente fazem referência ao crescimento bruto da biomassa. Entretanto, como as bactérias ficam nos sistemas de tratamento por mais de um ou dois dias, passa agir também a fase de metabolismo endógeno. Isso implica em que as células vivas sejam destruídas por alguns mecanismos que atuam na fase de respiração endógena (VON SPERLING, 1996). A taxa de decaimento pode ser definida como um processo de primeira ordem, conforme a equação 3.7:

$$\frac{dC_X}{dt} = -K_d \cdot C_X \quad (3.7)$$

em que:

K_d = coeficiente de respiração endógena (d^{-1})

3.5.4. Crescimento Líquido

De acordo com VON SPERLING (1996), o crescimento líquido é encontrado através da soma das equações 3.1 e 3.7:

$$\frac{dC_X}{dt} = \mu \cdot C_X - K_d \cdot C_X \quad (3.8)$$

ou:

$$\frac{dC_X}{dt} = \mu_{\max} \cdot \frac{C_S}{K_S + C_S} \cdot C_X - K_d \cdot C_X \quad (3.9)$$

3.5.5. Produção de sólidos

a) Produção bruta

A produção de biomassa pode ser apresentada também em função do substrato usado. Quanto mais substrato for digerido, maior será a taxa de crescimento de bactérias (VON SPERLING, 1996). Essa relação pode ser definida como:

$$\frac{dC_X}{dt} = Y_{X/S} \cdot \frac{dC_S}{dt} \quad (3.10)$$

em que:

dC_S/dt = taxa de remoção de substrato (mg/L.d)

$Y_{X/S}$ = coeficiente de produção de biomassa (mgSSV/mgDQO_{remov})

b) Produção líquida

A equação 3.10 retrata o crescimento bruto de microrganismos, sem considerar a redução da biomassa em virtude da respiração endógena. Segundo VON SPERLING (1996), ao se introduzir a respiração endógena, a produção líquida de sólidos passa a ser definida como:

$$\frac{dC_X}{dt} = Y_{X/S} \cdot \frac{dC_S}{dt} - K_d \cdot C_X \quad (3.11)$$

c) Taxa de remoção de substrato

Segundo CHERNICHARO (1997), a taxa de remoção de substrato corresponde à capacidade de transformação de substrato pela biomassa, por unidade de tempo, sendo definida pela relação a seguir:

$$\frac{dC_S}{dt} = \frac{1}{Y_{X/S}} \cdot \frac{dC_X}{dt} \quad (3.12)$$

A remoção de substrato está associada ao crescimento bruto da biomassa. Conforme a equação 3.1. Substituindo-se dC_X/dt por $\mu \cdot C_X$ na equação 3.12, tem-se:

$$\frac{dC_S}{dt} = \frac{\mu}{Y_{X/S}} \cdot C_X \quad (3.13)$$

ou:

$$\frac{dC_S}{dt} = \mu_{\max} \cdot \frac{C_S}{K_S + C_S} \cdot \frac{C_X}{Y_{X/S}} \quad (3.14)$$

O uso de substrato (DQO) é acompanhada da produção de biomassa (Y) e metano (1-Y), conforme a equação 3.15:

$$\frac{dC_P}{dt} = (1 - Y_{X/P}) \cdot \frac{dC_S}{dt} \quad (3.15)$$

onde :

dC_P/dt = variação da produção de metano (CH_4), por unidade de tempo ($gDQO_{CH_4}/L.d$)

$Y_{X/P}$ = coeficiente de produção de biomassa ($gSSV/gDQO_{remov}$)

3.6. Modelagem do substrato e da biomassa em um reator de mistura completa

3.6.1. Balanço de massa em um reator

O balanço de massa de reatores anaeróbios compreende a entrada e saída de materiais no reator e reações cinéticas de produção e consumo de substrato e biomassa. Como o balanço de massa fundamenta-se na lei da conservação de massa, a quantidade de material acumulado deve ser igual à quantidade de material que entra menos a quantidade que sai mais a quantidade produzida menos à quantidade consumida dentro de um volume qualquer (TCHOBANOGLIOUS e SCHROEDER, 1985).

$$Acúmulo = Entrada - Saída + Produção - Consumo \quad (3.16)$$

Matematicamente, essa relação pode ser representada como:

$$\frac{d(C \cdot V)}{dt} = Q \cdot C_0 - Q \cdot C + r_p \cdot V - r_c \cdot V \quad (3.17)$$

em que :

C = concentração do composto em um tempo t (mg/L)

C_0 = concentração afluente do composto (mg/L)

V = volume do reator (m^3)

Q = vazão (m^3 /dia)

t = tempo (dia)

r_p = taxa de reação de produção de compostos(mg/m^3 *dia)

r_c = taxa de reação de consumo de compostos (mg/m^3 *dia)

A equação 3.17 pode ser representada também da seguinte forma:

$$C \cdot \frac{dV}{dt} + V \cdot \frac{dC}{dt} = Q \cdot C_0 - Q \cdot C + r_p \cdot V - r_c \cdot V \quad (3.18)$$

Em reatores biológicos, considera-se como constante o volume do reator ($dV/dt=0$), simplificando-se assim a equação 3.18:

$$V \cdot \frac{dC}{dt} = Q \cdot C_0 - Q \cdot C + r_p \cdot V - r_c \cdot V \quad (3.19)$$

3.6.2. Modelagem do substrato e da biomassa em um reator de mistura completa considerando modelo de Monod

As interações que acontecem num reator de fluxo contínuo e mistura completa sem recirculação podem ser representadas na Figura 3.4.

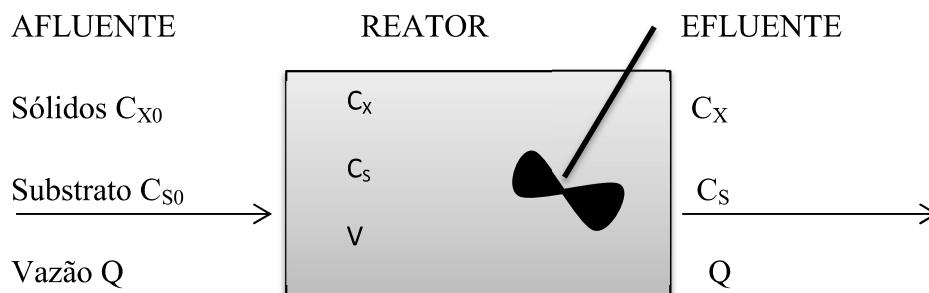


Figura 3.4. Representação esquemática do balanço de massa em um reator de mistura completa sem recirculação (adaptado de VON SPERLING, 1996).

Na Figura 3.4, considera-se:

C_{S0} =concentração de substrato total afluyente (DBO ou DQO) (mg/L ou g/m³)

C_S =concentração de substrato solúvel no efluente (DBO ou DQO) (mg/L ou g/m³)

Q =vazão (m³/d)

C_X =concentração de sólidos em suspensão no reator (mg/L ou g/m³)

C_{X0} =concentração de sólidos em suspensão afluyente (mg/L ou g/m³)

V = volume do reator (m³)

Segundo FOGLER (2002), em um reator de mistura completa o efluente sai com a mesma concentração que o líquido dentro do reator.

A concentração de sólidos (C_X) são especialmente os sólidos biológicos representados pelos microrganismos produzidos no próprio reator, à custa do substrato disponível. Já no afluyente ao reator, os sólidos são aqueles contidos na água residuária, sendo usualmente desprezada a presença dos sólidos biológicos, no balanço de massa geral, sendo $C_{X0}=0$ mg/L. Os balanços de massa para o substrato e para biomassa são realizados, e fundamentais para o dimensionamento e o controle operacional do reator biológico, serão mostrados a seguir (VON SPERLING, 1996). As equações são para um processo constituído somente de um reator, sem decantação final e sem recirculação utilizando modelo de Monod.

Balanço de Substrato utilizando Modelo de Monod:

$$\frac{d(V \cdot C_S)}{dt} = Q \cdot C_{S0} - Q \cdot C_S + 0 - \frac{\mu}{Y_{X/S}} \cdot C_X \cdot V \quad (3.20)$$

$$V \cdot \frac{dC_S}{dt} = Q \cdot C_{S0} - Q \cdot C_S + 0 - \frac{\mu}{Y_{X/S}} \cdot C_X \cdot V \quad (3.21)$$

$$\frac{dC_S}{dt} = \frac{Q}{V} \cdot C_{S0} - \frac{Q}{V} \cdot C_S + 0 - \frac{\mu}{Y_{X/S}} \cdot C_X \quad (3.22)$$

em que:

$$\mu = \mu_{\max} \cdot \frac{C_S}{K_S + C_S} \quad (3.2)$$

ou:

$$\frac{dC_S}{dt} = \frac{Q}{V} \cdot (C_{S0} - C_S) + 0 - \mu_{\max} \cdot \frac{C_S}{K_S + C_S} \cdot \frac{C_X}{Y_{X/S}} \quad (3.23)$$

Balanco de Sólidos utilizando Modelo de Monod:

$$\frac{d(V \cdot C_X)}{dt} = Q \cdot C_{X0} - Q \cdot C_X + \mu \cdot C_X \cdot V - K_d \cdot C_X \cdot V \quad (3.24)$$

$$V \cdot \frac{dC_X}{dt} = Q \cdot C_{X0} - Q \cdot C_X + \mu \cdot C_X \cdot V - K_d \cdot C_X \cdot V \quad (3.25)$$

$$\frac{dC_X}{dt} = \frac{Q}{V} \cdot (C_{X0} - C_X) + C_X(\mu - K_d) \quad (3.26)$$

em que:

$$\mu = \mu_{\max} \cdot \frac{C_S}{K_S + C_S} \quad (3.2)$$

ou:

$$\frac{dC_X}{dt} = \frac{Q}{V} \cdot (C_{X0} - C_X) + \mu_{\max} \cdot \frac{C_S}{K_S + C_S} \cdot C_X - K_d \cdot C_X \quad (3.27)$$

O modelo de Monod pode ser empregado para uma faixa limitada de concentrações de substrato. Para concentrações altas de substrato, outros modelos cinéticos, derivados do modelo de Monod, podem ser empregados com melhores resultados (ZAIAT, 2003).

3.6.3. Modelagem do substrato e da biomassa em um reator de mistura completa considerando modelo de Andrews

Segundo CHERNICHARO (1997), apesar da relação proposta por Monod ter se mostrado válida para uma grande diversidade de microrganismos e substratos limitantes, a mesma não é válida para substratos que sejam limitantes, a pequenas concentrações, e inibidores, a altas concentrações. Determinados substratos, como os ácidos orgânicos, gerados com o decorrer do processo de fermentação da matéria orgânica, são limitantes ao crescimento bacteriano, quando presentes em pequenas concentrações, porém também podem

inibir o processo de digestão anaeróbia, quando se apresentam em altas concentrações. Então, para considerar a probabilidade de que um mesmo substrato aja , tanto como limitante , como inibidor de certo grupo de microrganismos, ANDREWS (1968) modificou a equação para um modelo de inibição por excesso de substrato, derivado da cinética enzimática, passando a ter a seguinte forma:

$$\mu = \mu_{m\acute{a}x} \cdot \frac{C_S}{C_S + K_S + \frac{C_S^2}{K_i}} \quad (3.28)$$

onde:

μ = taxa de crescimento específico (d^{-1});

$\mu_{m\acute{a}x}$ = taxa de crescimento específico máxima (d^{-1});

C_S = concentração de substrato no reator de mistura completa (CSTR) (mg/L);

K_S = constante de saturação (mg/L), numericamente igual a concentração de substrato que reduz em 50% o crescimento na ausência de inibição, isto é quando, $K_i \gg C_S$;

K_i = constante de inibição (mg/L), numericamente igual a concentração de C_S que reduz em 50% o crescimento quando não há limitação por substrato, isto é quando, $C_S \gg K_S$.

A equação 3.28 prevê que elevadas concentrações de substrato, ou seja, quando C_S for muito maior que K_S , ocorrerá diminuição da velocidade específica de crescimento sendo K_i a constante de inibição por excesso de substrato (ZAIAT, 2003).

Andrews considerou a metanogênese a partir do acetato como a etapa limitante do processo, por conter o grupo de bactérias com maior sensibilidade. Somente levava em consideração as reações de consumo de acetato para geração final de metano. Na taxa de crescimento específico, Andrews incluiu também a inibição do crescimento dos microrganismos por excesso de ácido acético (não dissociado), para poder prever instabilidade no processo, em virtude de um pH baixo (AZEITEIRO, CAPELA, DUARTE, 2001).

O modelo é constituído somente por duas equações de balanço de massa, sendo uma para o substrato e outra para biomassa, por considerar somente a suposta etapa limitante

(metanogênese a partir do acetato). Conforme as equações 3.29 e 3.31, mostradas abaixo, o acetato é ao mesmo tempo substrato limitante e agente inibidor (ANDREWS, 1968).

Balanco de Substrato utilizando Modelo de Andrews:

$$\frac{dC_S}{dt} = \frac{Q}{V} \cdot C_{S0} - \frac{Q}{V} \cdot C_S - \mu \cdot C_X \cdot \frac{1}{Y_{X/S}} \quad (3.29)$$

Substituindo o valor de μ da equação 3.28 na 3.29, tem-se:

$$\frac{dC_S}{dt} = \frac{Q}{V} \cdot C_{S0} - \frac{Q}{V} \cdot C_S - \mu_{\max} \cdot \frac{C_S}{C_S + K_S + \frac{C_S^2}{K_i}} \cdot C_X \cdot \frac{1}{Y_{X/S}} \quad (3.30)$$

Balanco de Sólidos utilizando Modelo de Andrews:

$$\frac{dC_X}{dt} = \frac{Q}{V} \cdot C_{X0} - \frac{Q}{V} \cdot C_X + \mu \cdot C_X - K_d \cdot C_X \quad (3.31)$$

Substituindo o valor de μ da equação 3.28 na 3.31, tem-se:

$$\frac{dC_X}{dt} = \frac{Q}{V} \cdot C_{X0} - \frac{Q}{V} \cdot C_X + \mu_{\max} \cdot \frac{C_S}{C_S + K_S + \frac{C_S^2}{K_i}} \cdot C_X - K_d \cdot C_X \quad (3.32)$$

onde:

C_X = concentração de microrganismos no reator (mg/L). Ela é igual à concentração de saída pois o reator suposto como sendo de mistura completa (CSTR).

C_{X0} = concentração de microrganismos na entrada (afluente) do reator (mg/L)

C_S = concentração de substrato (acetato) no reator CSTR (mg/L)

C_{S0} = concentração de substrato (acetato) na entrada do reator (mg/L)

Q = vazão (m³/d).

V = volume do reator (m³)

t = tempo (dia)

K_d =constante de decaimento dos microrganismos

$Y_{X/S}$ =coeficiente de produção de biomassa (gSSV/gDQO_{remov})

μ = taxa de crescimento específico (d⁻¹)

3.7. Software Scilab

Segundo PIRES (2004), o Scilab é um ambiente voltado para desenvolvimento de software com a finalidade de resolver problemas numéricos. Esse ambiente foi criado em 1990 por um grupo de pesquisadores do INRIA-Institut de Recherche en Informatique et en Automatique e do ENPC - École Nationale des Ponts et Chaussées.

O Scilab é um ambiente poderoso para gerar gráficos bi e tridimensionais, até mesmo com animações, manipular matrizes facilmente por várias funções empregadas no toolboxes, trabalhar com polinômios, funções de transferência, sistemas lineares e gráficos. Além disso, define funções de maneira fácil, possibilita acesso a rotinas escritas em FORTRAN e C, pode ser acessado por programas de computação simbólica, como o MuPad e possibilita o desenvolvimento de toolboxes (PIRES, 2004).

4. METODOLOGIA

Neste capítulo é exposta a metodologia experimental para execução do trabalho, os dados utilizados na modelagem e simulação do substrato e biomassa em um reator de mistura completa foram retirados do livro de VON SPERLING (1996).

As Tabelas 4.1, 4.2, 4.3 e 4.4 mostram os dados de volume e número de dias de simulação, variáveis de entrada, valores iniciais das variáveis de estado e coeficientes do modelo.

Tabela 4.1. Valores de volume e número de dias de simulação.

Variáveis	Valor
$V \text{ (m}^3\text{)}$	9000
$N \text{ (dias)}$	20

Tabela 4.2. Valores das variáveis de entrada.

Variáveis	Valor
$Q \text{ (m}^3\text{/d)}$	3000
$C_{S0} \text{ (mg/L)}$	350
$C_{X0} \text{ (mg/L)}$	0*

*desprezada na presente simulação.

Tabela 4.3. Valores iniciais das variáveis de estado ($t=0$).

Variáveis	Valor
$C_S \text{ (mg/L)}$	20
$C_X \text{ (mg/L)}$	100

Tabela 4.4. Valores de coeficiente empregados nas simulações.

Coeficientes	Valor
$\mu_{\max} \text{ (d}^{-1}\text{)}$	3,0
$Y_{X/S} \text{ (mgSSV/mgDBO}_5\text{)}$	0,6
$K_s \text{ (mg/L)}$	60
$K_d \text{ (d}^{-1}\text{)}$	0,06
$K_i \text{ (mg/L)}$	1,0*
	10,0*
	100,0*

* valores de K_i determinados empiricamente.

4.1. Programa utilizado

Para a modelagem e simulação foram utilizados os modelos matemáticos de Monod e de Andrews e o software científico para computação numérica Scilab versão 5.5.2. Neste foi elaborado um programa (no anexo A) para representar o perfil do substrato e da biomassa em um reator de mistura completa sem decantação final e sem recirculação, para um período de 20 dias, pois a estabilização completa da matéria orgânica leva aproximadamente este tempo. As equações representativas utilizadas estão descritas no item revisão bibliográfica (equações 3.2, 3.15, 3.22, 3.26 e 3.28).

5. RESULTADOS E DISCUSSÃO

Utilizando o programa apresentado no anexo A, calculou-se o perfil das concentrações de substrato e biomassa no reator, para um período de 20 dias, assumindo que as variáveis de entrada (Q , C_{S0} e C_{X0}) permanecem constantes nesse período. Os dados utilizados foram mostrados nas tabelas 4.1, 4.2, 4.3 e 4.4.

As Figuras 5.1, 5.2 e 5.3 ilustram o perfil dos dois dados de saída ao longo dos 20 dias de simulação, pois a estabilização completa da matéria orgânica leva aproximadamente este período. Os valores numéricos de concentração de substrato e da biomassa para todas as simulações realizadas são mostrados no anexo B.

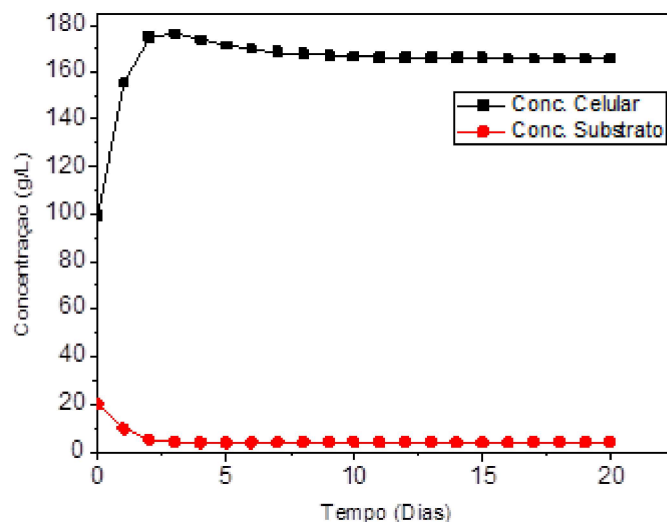


Figura 5.1. Simulação de substrato efluente e biomassa utilizando Modelo de Monod.

Observa-se na Figura 5.1 que os dados de saída tendem a uma nova situação de equilíbrio. A concentração de substrato tende ao valor de 4,1 mg/L, enquanto a concentração de biomassa tende a 165,5 mg/L. Os dados iniciais (C_S e C_X no dia 0) estão relacionados a variáveis de entrada (Q , C_{S0} e C_{X0}), diferentes das que acontecem durante os 20 dias de simulação. Com a alteração nas variáveis de entrada, o sistema procura uma nova condição de equilíbrio e a biomassa cresce em virtude de uma maior carga de efluente, propiciando a diminuição na concentração de substrato efluente.

VON SPERLING (1996) utilizou o programa de computador com estrutura de modelo dinâmico, em linguagem BASIC, modelo de Monod e os dados mostrados nas Tabelas 4.1,

4.2, 4.3 e 4.4 para representar o perfil da biomassa e do substrato em um reator de mistura completa, sem decantação final e sem recirculação. Como resultado obteve que os dados de saída tendem a uma nova condição de equilíbrio. A concentração de substrato tende ao valor de 9,1 mg/L, enquanto a concentração de biomassa tende a 173,3 mg/L.

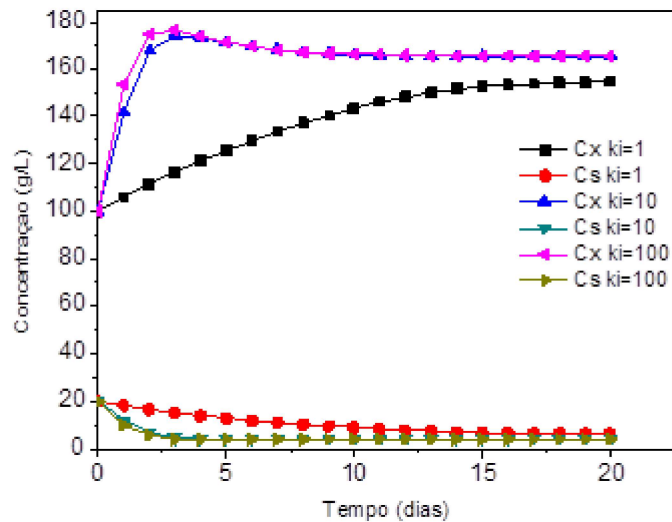


Figura 5.2. Simulação de substrato efluente e biomassa utilizando Modelo de Andrews variando o valor de K_i .

Observa-se na Figura 5.2 que o modelo de Andrews apresenta uma cinética mais lenta quando comparada ao modelo de Monod (Figura 5.1). Esse efeito acontece em virtude da presença do fator de inibição que diminui a velocidade de crescimento celular. Percebe-se também que quanto menor K_i , menor a velocidade de crescimento celular, maior o grau de inibição e quanto maior K_i , maior será a velocidade de crescimento celular. Do mesmo modo, quanto menor o grau de inibição, mais rápido o sistema atinge o estado estacionário onde a concentração de células se mantém temporariamente constante.

Quando K_i é igual a 1 mg/L, a concentração de substrato ($C_s=20$ mg/L) é muito maior que a constante de inibição, a velocidade de crescimento celular diminui, consequentemente o grau de inibição é bem maior, gasta-se mais tempo para atingir o estado estacionário. Já quando K_i é igual a 10 mg/L, a concentração de substrato ($C_s=20$ mg/L) é maior do que a constante de inibição, a velocidade de crescimento diminui, mas não tanto quanto se utiliza K_i igual a 1 mg/L, pois o valor da constante K_i está mais próximo do valor da concentração de

substrato, logo, o termo de inibição (C_S^2/K_i) da equação 3.28, tem menos influência sobre o valor da cinética microbiana.

Quando K_i é igual a 100 mg/L, o comportamento do modelo de Andrews é similar ao modelo de Monod. Isto acontece porque quando a concentração de substrato (C_S) for inferior ao valor da constante K_i , o valor do termo de inibição (C_S^2/K_i) da equação 3.28 tende a zero. Logo, não há influência do termo sobre o valor da cinética microbiana. Quando o termo de inibição é anulado o modelo de Andrews é reduzido ao modelo de Monod. A concentração de substrato tende ao valor de 4,1 mg/L, enquanto a concentração de biomassa tende a 165,5 mg/L, assim como no modelo de Monod. Essa situação pode ser comprovada na Figura 5.3.

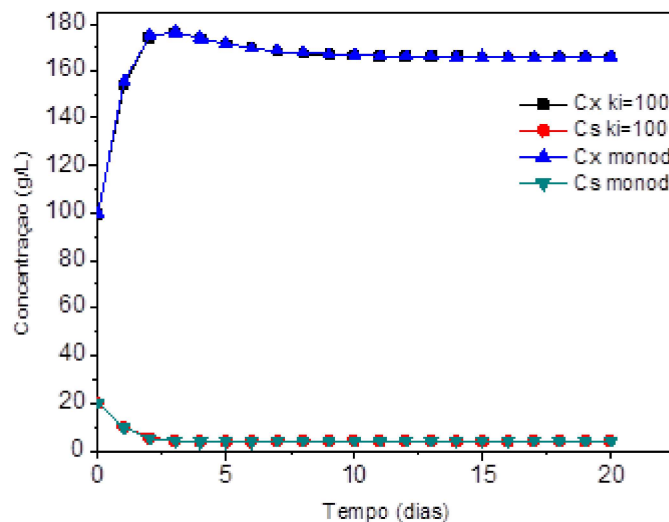


Figura 5.3. Simulação de substrato efluente e biomassa utilizando Modelo de Monod e Modelo de Andrews com valor de K_i igual a 100 mg/L.

Com os dados das Tabelas 4.1, 4.2, 4.3 e 4.4, calculou-se o perfil de C_S e C_X , sabendo-se que a vazão dobra após o dia 10. Os demais dados permanecem como tal: dias 0 a 10 com $Q=3000 \text{ m}^3/\text{d}$ e dias 11 a 20 com $Q=6000 \text{ m}^3/\text{d}$.

Usando o mesmo programa de computador apresentado no anexo A, foram feitas 2 simulações subsequentes de 10 dias cada, tendo como valores iniciais das variáveis de saída os valores obtidos no dia 10 da primeira simulação, alterando a vazão Q de $3000 \text{ m}^3/\text{d}$ para $6000 \text{ m}^3/\text{d}$. Desta maneira, para o modelo de Monod, os valores iniciais de C_S e C_X são: $C_S=4,08 \text{ mg/L}$ e $C_X=166,37 \text{ mg/L}$. As demais simulações com os modelos de Andrews seguiram o mesmo raciocínio. Realizando as simulações obtém-se as Figuras 5.4, 5.5 e 5.6 que ilustram

o perfil das duas variáveis. Os valores numéricos de concentração de substrato e biomassa para todas as simulações realizadas podem ser observados no anexo B.

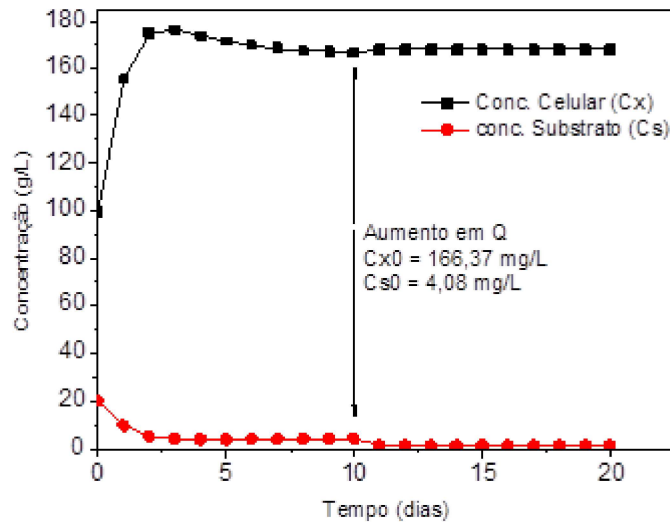


Figura 5.4. Simulação do substrato efluente e da biomassa utilizando modelo de Monod dobrando a vazão no décimo dia.

Na Figura 5.4, observa-se o degrau que acontece em C_s e em C_x , depois de se ter um degrau em Q , a concentração de substrato se reduz ainda mais. Posteriormente ao degrau, o sistema tende a uma nova condição de equilíbrio, diferente da Figura 5.1. Com o aumento da vazão, percebe-se que o sistema atinge o estado estacionário no décimo primeiro dia, onde a concentração de substrato final foi 1,33 mg/L e a concentração de biomassa foi de 167,74 mg/L.

VON SPERLING (1996) realizou o mesmo procedimento utilizando o programa de computador com estrutura de modelo dinâmico, em linguagem BASIC, e o modelo de Monod para representar o perfil da biomassa e do substrato em um reator de mistura completa, sem decantação final e sem recirculação dobrando a vazão no décimo dia. Obteve como resultado um degrau em C_s e em C_x . Posteriormente ao degrau, o sistema tende a uma nova condição de equilíbrio, a concentração de substrato aumentou e a concentração de biomassa também. O sistema alcança o estado estacionário no décimo oitavo dia, onde a concentração de substrato foi 19,2 mg/L e a concentração de biomassa foi de 182,1 mg/L.

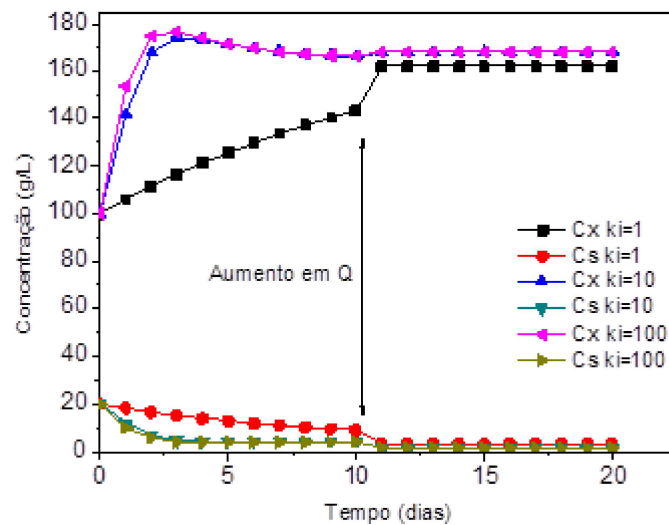


Figura 5.5. Simulação do substrato efluente e da biomassa utilizando modelo de Andrews dobrando a vazão no décimo dia.

Observa-se na Figura 5.5 que quando se utiliza o modelo de Andrews com K_i igual a 1 mg/L, e dobra-se a vazão no décimo dia, acontece um degrau em C_S e C_X , há um grande aumento da concentração de biomassa e redução da concentração de substrato. Após esse degrau, no décimo primeiro dia, o sistema atinge o estado estacionário, onde a concentração de biomassa foi de 161,84 mg/L e a concentração de substrato foi de 3,37 mg/L. Percebe-se que o sistema gasta menos tempo para atingir o estado estacionário, mesmo com o fator de inibição, porque aumentar a vazão é uma forma de reduzir concentrações inibitórias de compostos tóxicos, consequentemente, aumenta-se a velocidade de crescimento celular.

Quando se dobra a vazão no décimo dia, utilizando K_i igual a 10 mg/L, observa-se um degrau em C_S e C_X , a concentração de substrato se reduz ainda mais. Após o degrau, no décimo primeiro dia, o sistema atinge o estado estacionário, onde a concentração de substrato foi de 1,37 mg/L e a concentração de biomassa foi de 167,67 mg/L, próximo dos valores encontrados usando modelo de Monod. Isto porque o valor da constante de inibição está mais próximo do valor da concentração de substrato, logo, há menos influência do termo de inibição (C_S^2/K_i) da equação 3.28 sobre o valor da cinética microbiana.

Quando se dobra a vazão no décimo dia, utilizando K_i igual a 100 mg/L, o comportamento do modelo de Andrews é similar ao modelo de Monod, observa-se um

degrau que acontece em C_S e em C_X , há um grande consumo de substrato. Após o degrau, o sistema tende a uma nova situação de equilíbrio, atinge o estado estacionário no décimo primeiro dia, onde a concentração de substrato foi de 1,34 mg/L e a concentração de biomassa foi de 167,73 mg/L, assim como no modelo de Monod. Essa situação pode ser comprovada na Figura 5.6.

Deste modo, observa-se que a escolha de qual modelo usar é dependente do meio em que a fermentação acontece. Caso a concentração de substrato ou produto usado na fermentação for suficiente para haver inibição, então é preciso optar por um modelo que descreva o efeito da inibição. Caso o modelo selecionado não apresente a constante de inibição, a quantidade de produto gerado não vai corresponder aos dados experimentais e, logo, não será útil para representar o processo.

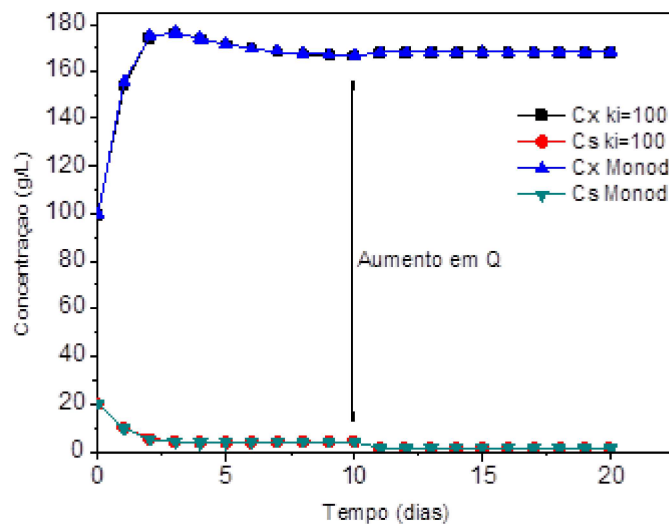


Figura 5.6. Simulação do substrato efluente e da biomassa utilizando modelo de Monod e Andrews com $K_i=100$ mg/L dobrando a vazão no décimo dia.

6. CONCLUSÃO

Neste trabalho foram apresentados dois modelos, o modelo de Monod que não considera o efeito da inibição por concentração de substrato, somente considera o substrato como limitante, o que é pouco comum na prática, especialmente em cultivo descontínuo onde há acúmulo de metabólitos que acabam afetando o metabolismo e o crescimento dos microrganismos. E o modelo de Andrews que considera o substrato como limitante e também como inibidor. Outros modelos para representar o crescimento celular microbiano são apresentados na literatura, porém são pouco empregados no caso de tratamento anaeróbio de águas residuárias.

Os resultados da simulação do substrato e da biomassa em um período de 20 dias, com a vazão igual a $3000 \text{ m}^3/\text{d}$ mostraram que o modelo de Andrews apresenta uma cinética mais lenta quando comparada ao modelo de Monod. Esse efeito acontece em virtude da presença do fator de inibição que diminui a velocidade de crescimento celular. Porém, quando a concentração de substrato (C_S) for inferior ao valor da constante K_i o valor do termo de inibição (C_S^2/K_i) da equação tende a zero. Logo, não há influência do termo sobre o valor da cinética microbiana. O comportamento do modelo de Andrews se torna similar ao modelo de Monod.

Quando se dobra a vazão no décimo dia, empregando o modelo de Monod, observa-se o degrau que acontece em C_S e em C_X . Após o degrau, o sistema tende a uma nova situação de equilíbrio, atinge o estado estacionário no décimo primeiro dia. Já quando se utiliza o modelo de Andrews, com K_i bem menor que a concentração de substrato, observa-se um degrau em C_S e C_X , há um grande aumento da concentração de biomassa e redução da concentração de substrato. Após o degrau, o sistema atinge rapidamente o estado estacionário, também no décimo primeiro dia, mesmo com o fator de inibição, isso acontece porque a diluição de despejos é uma forma de evitar que compostos tóxicos atinjam concentrações inibidoras nos digestores. Já quando a concentração de substrato é menor que K_i , o comportamento do modelo de Andrews é similar ao modelo de Monod. Observa-se um degrau em C_S e C_X , após o degrau, também no décimo primeiro dia, o sistema atinge o estado estacionário. Logo, o aumento da vazão faz a velocidade de crescimento celular aumentar, devido à redução de concentrações inibitórias de compostos tóxicos, consequentemente, o sistema alcança rapidamente o estado estacionário, onde a concentração de células se mantém temporariamente constante.

O Scilab mostrou ser uma ótima ferramenta para geração de gráficos, através deles foi possível realizar a comparação entre os modelos cinéticos.

Realizar a modelagem de processos de digestão anaeróbia é bem complicado devido à complexidade dos substratos e ao envolvimento de várias populações bacterianas. Além disso, os parâmetros cinéticos são específicos para um consórcio microbiano crescendo em determinada água residuária sob certas condições ambientais. Esse fato se constitui em um dos maiores problemas na modelação dos processos anaeróbios empregados ao tratamento de águas residuárias. Não há parâmetros universais, e quanto mais etapas do processo anaeróbio são usadas no modelo, maior a quantidade de constantes que deverão ser estimadas.

7. SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

Para os trabalhos futuros relacionados à modelagem de processos de digestão anaeróbia:

- a) Realização de simulações utilizando outros modelos matemáticos.
- b) Efetuar simulações com todos os dados de entrada variando diariamente, aproximando-se da realidade que ocorre em uma estação de tratamento de esgotos.

8. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ANDREWS, J. F. *Mathematical Model for the Continuous Culture of Microorganisms Utilizing Inhibitory Substrates*. Biotech. and Bioeng, Vol X, 1968.

AQUINO, S. F. d. e C. A. CHERNICHARO (2005). "Acúmulo de ácidos graxos voláteis (AGVs) em reatores anaeróbios sob estresse: causas e estratégias de controle." Eng. sanit. ambient: 152-161.

AZEITEIRO, C.; CAPELA, I. F.; DUARTE, A. C. *Dinamic model simulations as a tool for evaluating the stability of an anaerobic process*. Water SA Vol 27, No 1, 2001.

BORZANI, W.; AQUARONE, E.; LIMA, U.A. e SCHIMIDELL, W.; *Biotecnologia Industrial*; Volume 2; Editora Edgard Blucher LTDA, 2001; 522p

CAMPOS, J. R. (1999). Tratamento de esgotos sanitários por processo anaeróbio e disposição controlada no solo. *Tratamento de esgotos sanitários por processo anaeróbio e disposição controlada no solo*, ABES.

CHERNICHARO, C. Augusto de Lemos. *Princípios do Tratamento Biológico de Águas Residuárias Vol. 5 - Reatores Anaeróbios*. Departamento de Engenharia Sanitária e Ambiental (DESA): UFMG. 2. ed. Belo Horizonte: SEGRAC, 1997.

DUTTA, R. *Fundamentals of Biochemical Engineering*. New Delh: Ane Books India, 2008. ISBN: 3540779000.

ECKE, H.; LAGERKVIST, A. Anaerobic treatment of putrescible refuse (ATPR). Luleå: The Division of Waste Science & Technology of Luleå University of Technology (LTU), 2000, p.47. Disponível em: <<http://pure.ltu.se/ws/fbspretrieve/850245>>. Acesso em 19 abr. 2017.

FOGLER, H. S., F. F. de Moraes, et al. (2002). *Elementos de engenharia das reações químicas*, LTC.

FORESTI, E.; FLORENCIO, L.; VAN HAANDEL, A.; ZAIAT, M.; CAVALCANTI, P.F.F. Fundamentos do Tratamento Anaeróbio. In: CAMPOS, J.R. (Coord.). *Tratamento de Esgotos Sanitários por Processo Anaeróbio e Disposição Controlada no Solo*. Rio de Janeiro: ABES, p.29-52, 1999.

GUIMARÃES, J. R.; NOUR, E. A. A. *Tratando nossos esgotos: processos que imitam a natureza*. Química nova na escola, edição especial, p. 21, maio 2001.

JORDÃO, E.P.; PESSOA, C.A. Tratamento de esgotos domésticos, 6. Edição, Rio de Janeiro: ABES, 2011;

LEMA, J.M., MÉNDEZ, R.J.(1988) “Diseño y operacion de digestores anaerobios basados em conceptos cinéticos.”, in *Actas del 4º Seminario D.A.A.R.*, F. Fdz. Polanco, P. A. Garcia, S. Hernando (Ed.), Univ. Valladolid, 21-39.

LYBERATOS, G., SKIADAS, I. V. *Modelling of Anaerobic Digestion – A Review*. Global Nest: Int. J. Vol.1, No 2, pp 63-76, 1999.

METCALF, E.; EDDY, M. *Wastewater engineering: treatment, disposal, reuse*, 3a ed, Nova York, Estados Unidos: McGraw-Hill, 1991. p.1.334.

METCALF, E.; EDDY, M. *Wastewater engineering: treatment and reuse*. 4ªed. New York: McGraw-Hill, 2003. p.1.820.

PIRES, P. S. d. M. (2004). "Introdução ao Scilab versão 3.0." Departamento de Engenharia de Computação e Automação-Universidade Federal do Rio Grande do Norte Natal-RN.

PROSAB- Programa de Pesquisa em Saneamento Básico. *Tratamento de Esgotos Sanitários por Processo Anaeróbio e Disposição Controlada no Solo*. Projeto PROSAB. 1. ed. Rio de Janeiro: ABES, 1999.435p.

SAKHAROVA, Z.V.; RABOTNOVA, I.L.(1976) “Effects of pH on physiological and biochemical properties of chemostatic of culture of *Bacillus megaterium*.”, *Mikrobiologiya (Engl Transl)*, 46, 15-21.

SIMEONOV, I. *Mathematical modelling and parameters estimation of anaerobic fermentation processes*. Bioprocess Engineering 21, pp 377-381, 1999.

SOUZA, M. E. (1984). "Fatores que influenciam a digestão anaeróbia (")." Revista DAE, São Paulo 44(137): 88-94.

TCHOBANOGLIOUS, G & SCHROEDER, E. D. (1985). *Water quality: characteristics, modeling, modification*. Addison-Wesley, Reading, MA.

VON SPERLING, M. (1996). Princípios básicos do tratamento de esgotos. *Princípios básicos do tratamento de esgotos*: 211-211.

VON SPERLING, M. *Introdução à qualidade das águas e ao tratamento de esgotos*. Departamento de Engenharia Sanitária e Ambiental (DESA). UFMG. 3 ed. Belo Horizonte: SEGRAC, 2005.

ZAIAT, M.; FORESTI, E. *Method for estimating the kinetic of substrate degradation in horizontal-Flow anaerobic immobilized sludge reactor*. Biotechnology Techniques, 11:315, 1997.

ZAIAT, M. (2003). *Desenvolvimento e análise de biorreatores anaeróbios contendo células imobilizadas para tratamento de águas residuárias*. São Paulo, Brasil.

ANEXO A

Programa usado para simulação do substrato e da biomassa utilizando modelos de Monod e Andrews com diferentes valores de K_i .

```
clear
clc

function dy=f(t, y, um, Km, Yxs, kd, V, Q, Ki)
    Cx = y(1);
    Cs = y(2);
    u = um*Cx/(Km+Cx); // modelo de Monod
    //u= um*1/(1+Km/Cs+Cs/Ki) // modelo de Andrews
    dy(1) = (Q*Cx0/V)-(Q*Cx/V)+u*Cx-kd*Cx;
    dy(2) = (Q*Cx0/V)-(Q*Cx/V)-u*Cx/Yxs;
endfunction

n=20
m=10
V=9000 //volume do reator (m3)
um = 3; //d-1
Yxs = 6; // gx/gs
kd=0.06 //d-1
//Cse = 4; //gs/L
Km = 60; // mgs/L
Ki=1;
//Ki= 10;
//Ki=100.0

//D = um*Cse/(Km+Cse);
Cx0 = 100;
Cs0 = 20;

Q=3000 //vazao afluyente m3/d

y0 = [Cx0 ; Cs0];
t0 = 0; //h
t = 0:20; //h

//for t=1:n
    y=ode(y0,t0,t,list(f,um,Km,Yxs,kd,V,Q,Ki))
    plot(t,y(1,:),'-o',t,y(2,:),'-*');
    xtitle(" ", "Tempo (dias)", "Concentração (g/L)")
    //legend('Cx','Cs',' ')
    legend('Cx','Cs')
//end
```

ANEXO B

TABELAS DE DADOS

Tabela B1. Valores de concentração de substrato e de biomassa obtidos através do programa apresentado no anexo A, utilizando modelo de Monod.

Tempo (dia)	Concentração de Substrato (mg/L)	Concentração de Biomassa (mg/L)
0	20	100
1	9,62	155,50
2	5,25	175,05
3	4,16	176,43
4	3,96	173,93
5	3,97	171,43
6	4,00	169,55
7	4,03	168,25
8	4,05	167,37
9	4,07	166,77
10	4,08	166,37
11	4,09	166,11
12	4,09	165,93
13	4,10	165,81
14	4,10	165,74
15	4,10	165,68
16	4,10	165,65
17	4,10	165,62
18	4,10	165,61
19	4,10	165,60
20	4,10	165,59

Tabela B2. Valores de concentração de substrato e de biomassa obtidos através do programa apresentado no anexo A, utilizando modelo de Andrews com $K_i=1$.

Tempo	Concentração de Substrato	Concentração de Biomassa
--------------	----------------------------------	---------------------------------

(dia)	(mg/L)	(mg/L)
0	20	100
1	18,10	106,13
2	16,50	111,64
3	15,13	116,69
4	13,93	121,38
5	12,86	125,75
6	11,89	129,86
7	11,02	133,70
8	10,22	137,28
9	9,50	140,55
10	8,86	143,51
11	8,30	146,09
12	7,82	148,27
13	7,43	150,06
14	7,11	151,45
15	6,86	152,51
16	6,68	153,27
17	6,54	153,81
18	6,44	154,18
19	6,37	154,42
20	6,33	154,57

Tabela B3. Valores de concentração de substrato e de biomassa obtidos através do programa apresentado no anexo A, utilizando modelo de Andrews com $K_i=10$.

Tempo (dia)	Concentração de Substrato (mg/L)	Concentração de Biomassa (mg/L)
0	20	100
1	11,97	141,93
2	6,64	167,61
3	4,66	174,28
4	4,16	173,42

5	4,08	171,24
6	4,1	169,36
7	4,13	167,96
8	4,15	167
9	4,17	166,35
10	4,18	165,91
11	4,19	165,62
12	4,20	165,43
13	4,20	165,30
14	4,20	165,21
15	4,20	165,15
16	4,20	165,12
17	4,21	165,09
18	4,21	165,07
19	4,21	165,06
20	4,21	165,05

Tabela B4. Valores de concentração de substrato e de biomassa obtidos através do programa apresentado no anexo A, utilizando modelo de Andrews com $K_i=100$.

Tempo (dia)	Concentração de Substrato (mg/L)	Concentração de Biomassa (mg/L)
0	20	100
1	9,87	154,08
2	5,37	174,46
3	4,19	176,29
4	3,98	173,9
5	3,99	171,41
6	4,00	169,53
7	4,04	168,22
8	4,06	167,33
9	4,08	166,73
10	4,09	166,33

11	4,10	166,06
12	4,10	165,88
13	4,10	165,76
14	4,11	165,68
15	4,11	165,63
16	4,11	165,60
17	4,11	165,57
18	4,11	165,56
19	4,11	165,55
20	4,11	165,54

Tabela B5. Valores de concentração de substrato e de biomassa obtidos através do programa apresentado no anexo A, utilizando modelo de Monod, dobrando a vazão no décimo dia.

Tempo (dia)	Concentração de Substrato (mg/L)	Concentração de Biomassa (mg/L)
0	20	100
1	9,62	155,51
2	5,25	175,05
3	4,15	176,43
4	3,96	173,93
5	4	171,43
6	4,03	169,56
7	4,05	168,25
8	4,06	167,37
9	4,08	166,78
10	4,08	166,38
11	1,33	167,74
12	1,33	167,74
13	1,33	167,74
14	1,33	167,74
15	1,33	167,74
16	1,33	167,73

17	1,33	167,73
18	1,33	167,73
19	1,33	167,73
20	1,33	167,73

Tabela B6. Valores de concentração de substrato e de biomassa obtidos através do programa apresentado no anexo A, utilizando modelo de Andrews com $K_i=1$, dobrando a vazão no décimo dia.

Tempo (dia)	Concentração de Substrato (mg/L)	Concentração de Biomassa (mg/L)
0	20	100
1	18,1	106,13
2	16,5	111,64
3	15,13	116,69
4	13,93	121,38
5	12,86	125,75
6	11,9	129,86
7	11,02	133,7
8	10,23	137,28
9	9,5	140,55
10	8,86	143,51
11	3,37	161,84
12	3,37	161,84
13	3,37	161,83
14	3,37	161,83
15	3,37	161,83
16	3,37	161,83
17	3,37	161,83
18	3,37	161,83
19	3,37	161,83
20	3,37	161,83

Tabela B7. Valores de concentração de substrato e de biomassa obtidos através do programa apresentado no anexo A, utilizando modelo de Andrews com $K_i=10$, dobrando a vazão no décimo dia.

Tempo (dia)	Concentração de Substrato (mg/L)	Concentração de Biomassa (mg/L)
0	20	100
1	11,97	141,93
2	6,64	167,61
3	4,66	174,28
4	4,16	173,42
5	4,08	171,24
6	4,1	169,36
7	4,13	167,96
8	4,15	167
9	4,17	166,35
10	4,19	165,91
11	1,37	167,67
12	1,37	167,67
13	1,37	167,67
14	1,37	167,67
15	1,37	167,67
16	1,37	167,67
17	1,37	167,67
18	1,37	167,67
19	1,37	167,67
20	1,37	167,67

Tabela B8. Valores de concentração de substrato e de biomassa obtidos através do programa apresentado no anexo A, utilizando modelo de Andrews com $K_i=100$, dobrando a vazão no décimo dia.

Tempo (dia)	Concentração de Substrato (mg/L)	Concentração de Biomassa (mg/L)
------------------------	---	--

0	20	100
1	9,87	154,08
2	5,37	174,46
3	4,19	176,29
4	3,98	173,9
5	3,99	171,41
6	4	169,53
7	4,04	168,22
8	4,06	167,33
9	4,08	166,73
10	4,09	166,33
11	1,34	167,73
12	1,34	167,73
13	1,34	167,73
14	1,34	167,73
15	1,34	167,73
16	1,34	167,73
17	1,34	167,73
18	1,34	167,73
19	1,34	167,73
20	1,34	167,73
